



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**TECNOLOGIA AMBIENTAL**  
**CURSO DE MESTRADO**



**VIDROS BORATOS DE CÁLCIO E SÓDIO: PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES**

BRUNA DA SILVA

Abril/2022

Bruna da Silva

**VIDROS BORATOS DE CÁLCIO E SÓDIO: PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES**

Dissertação apresentada ao Programa de Ciências e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal da Grande Dourados, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de Concentração – Ciência Ambiental

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Seila Rojas De Souza

Dourados - MS

Abril/2022


## Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “**VIDROS BORATOS DE CÁLCIO E SÓDIO: PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES**”, de autoria de **BRUNA DA SILVA**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.



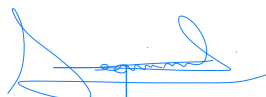
---

Prof.ª. Dra. Seila Rojas de Souza  
Presidente da banca examinadora



---

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero  
Membro Examinador (UFGD)



---

Prof. Dr. Thiago Sequinel  
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 20 de Abril de 2022.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S586v Silva, Bruna Da  
VIDROS BORATOS DE CÁLCIO E SÓDIO: PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES [recurso eletrônico] / Bruna Da Silva. -- 2022.  
Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Seila Rojas De Souza.  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2022.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:  
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Vidros Boratos. 2. Fusão e moldagem. 3. FTIR. 4. Termoluminescência. I. Souza, Seila Rojas De. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

**À minha avó Margarida Farias e a minha mãe Luciana da Silva.  
A determinação dessas grandes mulheres moldou minha perspectiva de vida.**

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Seila Rojas de Souza, minha orientadora, pelos ensinamentos e apoio, por toda dedicação e aconselhamentos, pela paciência e compreensão, os quais foram fundamentais para realização e finalização deste trabalho. Agradeço ao prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero por disponibilizar o equipamento de FT-IR e por todo acolhimento recebido dos integrantes do Grupo de Óptica Aplicada – GOA.

A todos os demais professores do programa de pós-graduação que de forma direta ou indireta contribuíram para que esse trabalho pudesse ser realizado. Em especial ao prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero, por me motivar e inspirar, mesmo que não tenha noção do valor de sua influência.

As agências financiadoras: Capes e Cnpq, pelo apoio financeiro.

Aos técnicos Esmael Prado, Enderson Bannwart, Eliene Santos, Poliane Paixão, e Willian Falco pelo apoio e auxílio durante o desenvolvimento do trabalho, pela amizade e acolhimento, enfim, por toda ajuda prestada. Em especial a Eliene Santos pela convivência e amizade, pelos conselhos e inspirações.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Avançados – LMCA, em especial a Daiane Menezes pelos ensinamentos, ajuda nos momentos necessários, e pelas experiências e conhecimentos compartilhados.

Aos amigos do programa de pós-graduação, em especial ao Carlos Patrick Tomazelli Sorares pela grande parceria na leitura de medidas no equipamento de FT-IR, por todo companheirismo nessa jornada da pós-graduação, pela grande amizade, apoio, convivência e cumplicidade, sendo fundamentais no decorrer desse trabalho.

A todos os demais amigos, agradeço por participarem dessa jornada, com conselhos, apoios e convivência. Tenham certeza que nos mais pequenos detalhes, todos contribuíram de forma direta ou indireta para que fosse possível a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos a todos por estarem ao meu lado, compartilhando grandes momentos.

A toda minha família que de algum modo colaborou na minha jornada, em especial a minha avó, Margarida Farias por acreditar na minha capacidade e sempre me apoiar, sem nunca medir esforços para que eu pudesse alcançar os meus objetivos, ainda sinto sua força e ouço seus conselhos. A minha mãe, Luciana da Silva, por ser minha grande amiga, por me fortalecer diariamente, por continuar abraçando meus sonhos, compartilhando meus anseios, agradeço pela mulher forte que tenho como mãe.

Agradeço a minha amiga, companheira e futura esposa Raynara Fonseca da Silva pelo apoio, amor e pelo incentivo diário para seguir e finalizar este trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com este trabalho, muitas vezes com palavras de incentivo, apoio e conselhos.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Vidros boratos em diferentes composições tem atraído interesse de pesquisadores nas mais diversas áreas de aplicação tecnológica devido ao seu baixo custo, facilidade de preparação, além de suas propriedades térmicas, óticas, elétricas, entre outras. O óxido de boro puro,  $B_2O_3$ , é conhecido por ser um formador vítreo com alta habilidade de formação, porém, sua baixa estabilidade química torna necessária a adição de elementos modificadores para melhorar as propriedades do vidro, principalmente no que diz respeito à adsorção de água. A adição de óxidos de metais alcalinos terrosos como modificadores da rede do vidro  $B_2O_3$  é sabida por melhorar suas propriedades, porém, uma separação de fase líquida dificulta a obtenção de um líquido homogêneo durante o processo de fusão, o que favorece processos de cristalização indesejada, chamados devitrificação. No presente trabalho, foram obtidas matrizes vítreas com alta qualidade (isentas de bolhas, estrias, trincas ou cristalização) no sistema ternário  $66,67B_2O_3 - (33,33 - x)CaO - xNa_2O$ , com  $x$  variando de 0 a 33,33 % em mol, sendo nomeadas por CaNaBO- $x$ . As composições variaram do tetraborato de cálcio, ( $x=0$ )  $CaB_4O_7$ , ao tetraborato de sódio, ( $x=33,33$ )  $Na_2B_4O_7$ . Amostras vítreas foram obtidas pelo método de fusão à 1000 °C em cadinho Pt/Au, e moldagem seguida de recozimento a 500 °C. As propriedades físico-químicas dos vidros foi avaliada por meio de medidas de densidade, absorção na região do infravermelho médio (FTIR) e termoluminescência (TL), com o objetivo de avaliar o potencial dessas matrizes na dosimetria das radiações. Todas as amostras apresentaram intensa emissão termoluminescente, com temperatura de máximo variando entre 116 °C a 176 °C. No entanto, a amostra CaNaBO-5 demonstrou ser a mais interessante para dosimetria das radiações pelo fato de permitir o armadilhamento de um maior número de portadores de carga, com alta intensidade de emissão e temperatura de máximo ainda interessante do ponto de vista da estabilidade TL. A concentração de  $Na_2O$  nessas amostras é suficiente para evitar a separação de fase líquida comumente observada nos sistemas binários contendo metais alcalinos terrosos, sendo esse um fator importantíssimo no processo de preparação de vidros com alta qualidade.

**Palavras-chave:** Vidros Boratos, Fusão e moldagem, FTIR, Termoluminescência.





## ABSTRACT

Borate glasses in different compositions have attracted the interest of researchers in the most diverse areas of technological application due to their low cost, ease preparation, in addition to their thermal, optical, electrical properties, among others. Pure boron oxide,  $B_2O_3$ , is known to be a glass former with high forming ability, however, its low chemical stability makes it necessary to add modifying elements to improve the glass properties, especially regarding to water adsorption. The addition of alkaline earth metal oxides as modifiers to the network of  $B_2O_3$  glass is known to improve its properties, however, a liquid-liquid phase separation makes it difficult to obtain a homogeneous liquid during the melting process, which favors processes of unwanted crystallization, named devitrification. In the present work, high quality glass matrices (free of bubbles, streaks, cracks or crystallization) were obtained in the ternary system  $66.67B_2O_3 - (33.33 - x)CaO - xNa_2O$ , with  $x$  ranging from 0 to 33.33 in mol %, named as CaNaBO- $x$ . The compositions ranged from calcium tetraborate, ( $x = 0$ )  $CaB_4O_7$ , to sodium tetraborate, ( $x = 33.33$ )  $Na_2B_4O_7$ . Glass samples were obtained by the melting method at 1000 °C in a Pt/Au crucible, and molding followed by annealing at 500 °C. The physicochemical properties of glasses were evaluated by density, absorption in the mid-infrared region (FTIR) and thermoluminescence (TL) measurements, in order to evaluate the potential of these matrices in radiation dosimetry. All samples showed intense thermoluminescent emission, with maximum temperature ranging from 116 °C to 176 °C. However, the CaNaBO-5 sample proved to be the most interesting for radiation dosimetry because it allows trapping a greater number of charge carriers, with high TL emission intensity and maximum temperature, which is still interesting from the TL stability point of view. The concentration of  $Na_2O$  in these samples is sufficient to avoid the liquid-liquid phase separation commonly observed in binary systems containing alkaline earth metals, which is a very important factor in the process of high-quality glass preparation.

**Keywords:** Borate glasses, Melting and molding, FTIR, Thermoluminescence.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação bidimensional da estrutura: (a) de um composto cristalino hipotético $A_2O_3$ e, (b) da forma vítrea do mesmo composto.....	23
<b>Figura 2.</b> Representação da variação de volume em função da temperatura.....	24
<b>Figura 3.</b> Unidades básicas e grupos estruturais de boratos: 1. anel boroxol; 2. unidade pentaborato, 3. unidade triborato; 4. unidade diborato; 5. anel metaborato; 6. cadeia metaborato; 7. tetraedro $BO_4$ ; 8. unidade piroborato; 9. unidade ortoborato; 10. tetraedro boro-oxigênio com dois átomos de oxigênio ligantes e dois oxigênios não-ligantes.....	26
<b>Figura 4.</b> Diagrama de fases de equilíbrio do sistema $CaO-B_2O_3$ .....	27
<b>Figura 5.</b> Diagrama de fases de equilíbrio calculado para o sistema $Na_2O-B_2O_3$ .....	29
<b>Figura 6.</b> Representação das transições possíveis em um material isolante ou semicondutor. Os círculos vermelhos simbolizam os elétrons e os brancos, os buracos.....	32
<b>Figura 7.</b> Curvas de emissão TL obtidas a partir do modelo de (I) Randall-Wilkins (1945), cinética de primeira ordem; (II) Garlick e Gibson (1956), cinética de segunda ordem.....	33
<b>Figura 8.</b> Exemplo de uma curva de emissão TL.....	38
<b>Figura 9.</b> Esquema do aparato para a realização das medidas TL.....	39
<b>Figura 10.</b> Leitora TLD Harshaw 3500HT (à esquerda) e porta amostra em platina (à direita) onde as amostras são aquecidas.....	39
<b>Figura 11.</b> Matrizes vítreas da série $CaNaBO-X$ , com x variando entre 5 e 33 % em mol, obtidas por fusão e moldagem.....	41
<b>Figura 12.</b> Amostra vítrea $CaNaBO-10$ após corte de discos finos (1mm de espessura) em serra diamantada (A). (B) Detalhe da face do corte ainda sem polimento (B).....	42
<b>Figura 13.</b> Densidade e volume molar das amostras vítreas.....	43
<b>Figura 14.</b> Espectros de absorção FTIR obtidos para as amostras vítreas $CaNaBO-0$ e $CaNaBO-33$ . A linha tracejada separa as duas regiões de interesse na análise estrutural.....	45
<b>Figura 15.</b> Espectros de absorção FTIR obtidos para todas as amostras vítreas na série $CaNaBO-X$ no intervalo de interesse de $400$ a $1600\text{ cm}^{-1}$ .....	46
<b>Figura 16.</b> Identificação dos comprimentos de onda referentes às principais vibrações observadas nos espectros de vidros $CaNaBO-X$ .....	48

<b>Figura 17.</b> Curvas de emissão TL obtidas para as amostras CaNaBO-X com granulometria de 150 a 250 $\mu\text{m}$ .....	50
<b>Figura 18.</b> Curvas de emissão TL obtidas para as amostras CaNaBO-X, entre 75 e 106 $\mu\text{m}$ .....	50
<b>Figura 19.</b> Temperatura de máximo de emissão TL em função da composição dos vidros CaNaBO-X.....	51
<b>Figura 20.</b> Área sob a curva TL para as amostras vítreas CaNaBO-X.....	52

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Relação das porcentagens dos reagentes utilizados para a obtenção das amostras.....	35
<b>Tabela 2.</b> Valores de densidades obtidos para as amostras vítreas.....	43
<b>Tabela 3.</b> Atribuições IR referentes às bandas de absorção observadas nas amostras.....	47

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
2.	OBJETIVOS.....	21
2.2	OBJETIVOS GERAIS.....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1	VIDROS.....	22
3.2	VIDROS BORATOS.....	25
3.3	COMPOSTOS $\text{CaB}_4\text{O}_7$ E $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .....	26
3.4	TERMOLUMINESCÊNCIA.....	30
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	34
4.2	DENSIDADE E VOLUME MOLAR.....	36
4.3	ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO MÉDIO (FTIR) .....	37
4.4	TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) .....	37
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	MATRIZES VÍTREAS.....	40
5.2	DENSIDADE.....	42
5.3	ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO MÉDIO (FTIR) .....	44
5.4	TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) .....	49
	CONCLUSÃO.....	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais vítreos estão entre os mais antigos materiais fabricados pelo homem. No entanto, até os dias de hoje, o vidro é objeto de estudo com aplicação em vários campos da ciência. Vidros a base de óxidos estão entre os mais produzidos para fins de aplicação industrial e tecnológica, destacando-se os vidros silicatos, boratos, germanatos, entre outros, devido a sua estabilidade térmica e química, assim como a facilidade de preparação pelo processo tradicional de fusão e moldagem [1-3].

Vidros boratos em diferentes composições tem sido alvo de estudos por diferentes pesquisadores devido principalmente as suas características estruturais únicas, propriedades térmicas, elétricas, etc., que são dependentes da composição do vidro devido o fenômeno de anomalia do boro diretamente relacionada às propriedades desses vidros [2,3].

O composto óxido de boro,  $B_2O_3$ , é um típico formador vítreo que pode facilmente formar um vidro com boa estabilidade térmica a uma temperatura de fusão relativamente baixa. Vidros boratos são conhecidos por possuir ordem estrutural significativamente complexas a curto e médio alcances de acordo com o óxido modificador adicionado à composição, tal como óxidos alcalinos monovalentes ou óxidos alcalinos terrosos divalentes. Por esse motivo, várias composições de vidros boratos com a adição de óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos foram amplamente estudados na intenção de entender sua estrutura e correlacionar as características estruturais com as propriedades dos vidros [4-6].

Alguns vidros boratos tem demonstrado interessantes características para aplicação em dosimetria das radiações por apresentarem o fenômeno da termoluminescência (TL) [4-6]. Por definição, a termoluminescência é o fenômeno de emissão de luz por um determinado material (isolante ou semicondutor) ao ser aquecido, após ter sido exposto a algum tipo de radiação, e foi relatada pela primeira vez à Royal Society em 1663 por Robert Boyle, que observou que um diamante brilhava no escuro após ser aquecido [7]. Nesse intuito, vidros boratos com alta estabilidade térmica, baixa higroscopicidade e que apresentem emissão TL tem despertado interesse de vários pesquisadores, pelo fato de apresentarem também um número atômico efetivo próximo à do tecido humano ( $Z_{\text{eff}} = 7,4$ ) ou próximo à do tecido ósseo ( $Z_{\text{eff}} = 14$ ), sendo considerados materiais tecido equivalentes e ideal para uso na dosimetria das radiações [4-7].

No presente trabalho, a síntese de matrizes vítreas em um sistema ternário contendo óxido de boro como formador e dois modificadores, sendo um óxido alcalino e um óxido alcalino terroso, é proposta no sistema  $66,67B_2O_3 - (33,33 - x)CaO - xNa_2O$  para  $x$  variando de 0 a

33,33 % em mol. As amostras devem variar em composição do tetraborato de cálcio,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  ( $x = 0$ ), até o tetraborato de sódio,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $x = 33,33$ ). O sistema binário  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  é conhecido por apresentar uma separação de fase líquida no diagrama de fases, que dificulta a obtenção de um líquido homogêneo necessário à preparação de vidros, mas pode resultar em amostras com baixa higroscopicidade. Já o composto  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ , assim como vários boratos de metais alcalinos, apresenta certa facilidade de preparação, porém resulta em amostras com baixa estabilidade química, ou seja, amostras com alta higroscopicidade [4,6].

Deste modo, a determinação dos parâmetros necessários à fabricação de amostras de alta qualidade (vidros transparentes, homogêneos, isentos de bolhas ou cristalização), deverão ser definidos no método de fusão e moldagem. Um intuito é avaliar se a substituição gradual de óxido de cálcio por óxido de sódio pode evitar a separação de fase líquida no fundido e garantir a obtenção de amostras com boa estabilidade vítrea e baixa higroscopicidade.

A caracterização das amostras será feita por meio de medidas de densidade pelo princípio de Arquimedes, análise estrutural por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) e as características termo-ópticas por meio da termoluminescência, de modo a avaliar a potencialidade dessas matrizes para aplicação em dosimetria das radiações.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOS GERAIS**

Este trabalho visa a preparação de vidros borato de cálcio e sódio com alta qualidade e com potencial aplicação em dosimetria das radiações, em composições que variam do tetraborato de cálcio  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  ao tetraborato de sódio  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Preparar amostras vítreas no sistema ternário  $66,67\text{B}_2\text{O}_3 - (33,33 - x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O}$ , com  $x$  variando entre 0 a 33,33 em mol%, de modo a obter matrizes vítreas com alta qualidade (transparentes e isentas de bolhas ou outras imperfeições), evitando a separação de fase líquida comumente vista no sistema binário  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . As caracterizações básicas referentes às propriedades físico-químicas foram feitas por meio das medidas de densidade, espectroscopia de absorção da região do infravermelho médio (FTIR), e termoluminescência (TL), no intuito de avaliar o potencial dessas matrizes em dosimetria das radiações.



### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será feita uma apresentação dos conceitos e termos utilizados ao longo desta dissertação. A partir de uma breve revisão da história do vidro seguido da definição de transição vítrea relacionada com a estrutura vítrea abordada. Os vidros boratos serão descritos com relação a sua estrutura, e, por fim, algumas características do vidro borato de cálcio e sódio (CaNaBO) serão apresentadas.

#### 3.1 VIDROS

Vidros podem ser formados na natureza a partir de descargas elétricas na areia do deserto, no resfriamento de lava vulcânica ou ainda da queda de alguns meteoritos no solo terrestre, sendo estes vidros denominados por fulguritas, obsidianas e tectitas [1-3]. O homem também desenvolveu técnicas para produzir vidro artificialmente, como por exemplo a milenar técnica do sopro, além de vários outros processos desenvolvidos ao longo dos anos, fusão em moldagem, fabricação de vidro plano, etc.

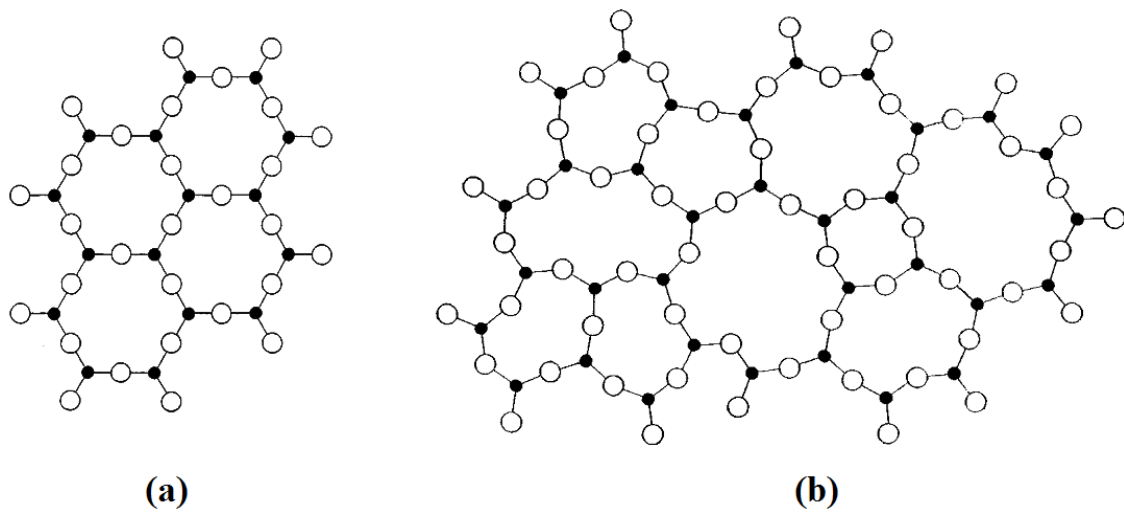
Do ponto de vista científico, a definição do vidro permanece em aberto até hoje, sendo este um objeto de estudos por diferentes pesquisadores [1,8]. Várias definições por diferentes autores com base em estudos realizados a respeito de sua estrutura e arranjo atômico. Uma definição mais completa que adotaremos nesse trabalho foi dada por Shelby [1,2].

“Vidro é um sólido amorfo com ausência de ordem à longo alcance, estrutura atômica periódica e exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico, ou metálico, formado por qualquer técnica, e que exiba transição vítrea, é um vidro.”

Para avaliar se um material pode ser considerado um vidro, duas características são essenciais: a ausência de periodicidade estrutural a longo alcance e a transição vítrea ( $T_g$  – do inglês *glass transition*). A transição vítrea ocorre em um intervalo de temperatura conhecida como região de transformação do vidro, e esse comportamento adicionado a estrutura não cristalina é o que diferencia os vidros dos cristais [1,2].

Na Figura 1 é apresentada uma representação da estrutura de um vidro e de um cristal de composição  $A_2O_3$ , evidenciando a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede, este fator que difere o cristal de um vidro, foi dada por Zachariasen em 1932 [9].

**Figura 3.** Representação bidimensional da estrutura: (a) de um composto cristalino hipotético  $A_2O_3$  e, (b) da forma vítrea do mesmo composto.



**Fonte:** Extraído da Ref. [10].

Nota-se da Figura 1 que a unidade básica  $A_2O_3$  é a mesma no vidro e no cristal. O que difere as duas estruturas é a falta de periodicidade a longo alcance na estrutura vítrea e a nítida variação nos ângulos de ligação. Diferente da estrutura cristalina que é perfeita organizada ao longo de todo o sólido.

Com base nessa organização atômica, os materiais sólidos são classificados em cristalinos ou amorfos. Nos materiais cristalinos, a estrutura interna é, então, caracterizada pela existência de uma célula unitária e por ser possível por operações de simetria gerar a estrutura cristalina a longo alcance. A ausência desta ordem de longo alcance caracteriza os materiais não cristalinos (amorfos), que podem apresentar ordens locais, representadas por unidades estruturais dentro da célula unitária, e ordem de médio alcance, caracterizada pela própria célula unitária [1-3,7-9].

O método tradicionalmente mais utilizado para a preparação de vidros é o de fusão e moldagem, onde os reagentes são fundidos até se obter um líquido homogêneo e depois resfriados rapidamente até a obtenção de um sólido rígido não-cristalino [1-3].

No processo de fabricação de um vidro, duas transições características podem ocorrer, sendo do tipo líquido/vidro ou líquido/cristal, dependendo da taxa de resfriamento, que altera o arranjo atômico do material fundido, e caracteriza a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do fundido [2,3,11].

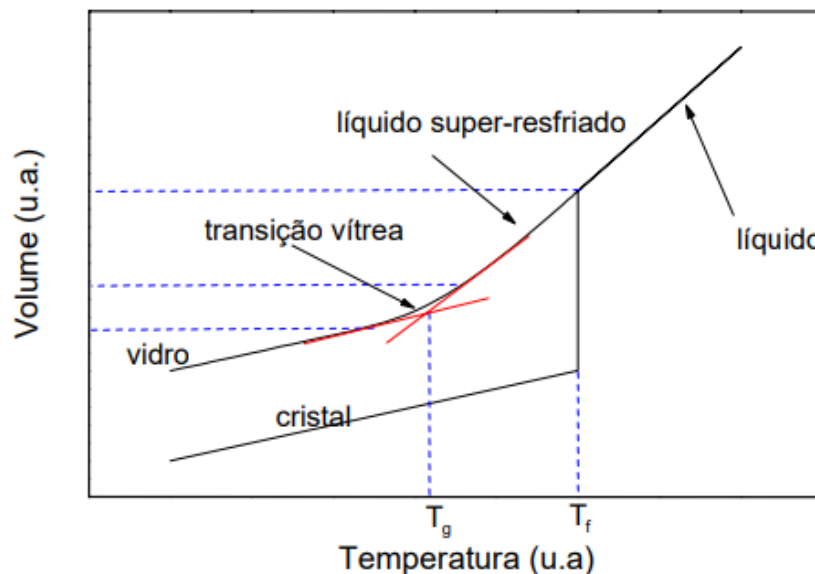
Com o resfriamento rápido, o movimento molecular tende a diminuir, evitando a cristalização (organização da rede cristalina). Esta mudança do estado de equilíbrio ocorre

através de um intervalo de transformação onde o tempo de relaxação molecular característico é da ordem de 100 segundos e o volume (ou entalpia) com relação a temperatura diminui abruptamente ao valor comparável ao de um sólido cristalino, resultando em um material vítreo. Deste modo, a taxa de resfriamento é um parâmetro cinético importante para a formação de um material vítreo [2,3,11].

Taxas de resfriamento diferentes, levam a valores diferentes de transição vítrea, ou seja, a uma diferente história térmica do vidro. Por isso, a técnica e detalhes da preparação utilizada são fatores importantes nas características do vidro. Se a taxa de resfriamento for alta, o pouco tempo para acomodação molecular leva a uma maior transição vítrea. Taxas mais lentas permitem um maior rearranjo, provocando uma maior redução de volume, e um valor menor para  $T_g$  [3].

A Figura 2 ilustra a variação de volume em função da temperatura entre um vidro e um cristal de mesma composição química.

**Figura 4.** Representação da variação de volume em função da temperatura.



**Fonte:** Extraído da Ref. [11].

Se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, o volume do líquido sofrerá um decréscimo contínuo, impedindo assim a ordenação do material, passando para um estado de líquido super-resfriado (transição líquido/vidro) até alcançar a “região” ou a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Ocorrerá assim, nesta região, uma redução considerável na mobilidade atômica do líquido, não havendo mais possibilidades de rearranjos atômicos, apenas a contração

resultante de pequenas vibrações térmicas subsistir, originando um material rígido no estado vítreo caracterizado pela ausência de periodicidade e de ordenação de longo alcance [3,11].

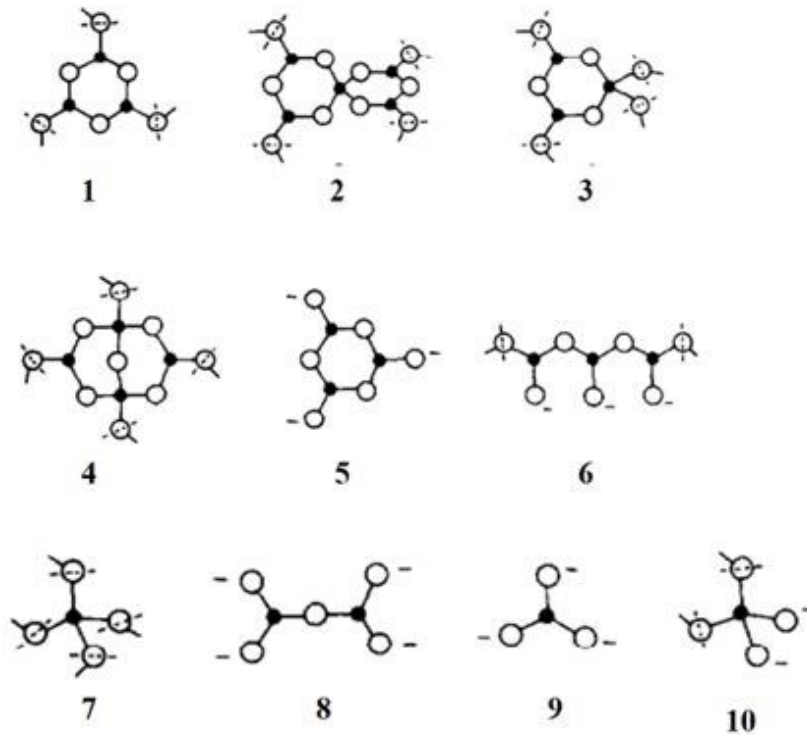
### 3.2 VIDROS BORATOS

O óxido de boro,  $B_2O_3$ , é um típico formador vítreo que, sozinho, pode facilmente formar um vidro a uma temperatura de fusão relativamente baixa, uma vez que o  $B_2O_3$  não cristaliza mesmo quando resfriado a taxas lentas. No entanto, a baixa estabilidade química do vidro  $B_2O_3$ , principalmente quanto à sua higroscopicidade, torna necessária a adição de compostos modificadores à rede vítrea, de modo a melhorar as propriedades do vidro final [2,3].

A estrutura não cristalina formada no vidro  $B_2O_3$  é composta por triângulos planares  $BO_3$ , nos quais cada elemento boro está conectado a três oxigênios em grupos chamados anéis boroxol. A adição de óxidos modificadores torna a estrutura vítrea mais complexa por formar inicialmente, além dos triângulos  $BO_3$ , tetraedros  $BO_4$ , nos quais cada boro está ligado a quatro oxigênios. A medida que a adição de modificadores aumenta, há a possibilidade da formação de unidades  $BO_2O^-$ , nos quais um dos oxigênios está ligado somente ao boro, sendo chamados de oxigênios “soltos”, denominados por  $O^-$  = oxigênio não ligantes [2,3].

Sabe-se ainda que a concentração das unidades básicas,  $BO_3$ ,  $BO_4$  e  $BO_2O^-$  são dependentes da composição do vidro. As unidades  $BO_3$  são inicialmente convertidas em  $BO_4$  com a adição dos modificadores, o que aumenta a conectividade da rede não cristalina, chegando a um ponto de máxima concentração de  $BO_4$  com cerca de ~33 % em mol de modificador [2,3]. No entanto, antes que as unidades  $BO_4$  atinjam uma concentração máxima, dá-se início à formação das unidades  $BO_2O^-$ , o que novamente diminui a conectividade da estrutura vítrea tornando a rede mais aberta. Este é o conhecido fenômeno da anomalia do boro em vidros [2,3]. Deste modo compreender a estrutura amorfa em boratos é algo bastante complexo, podendo esta ser constituída a partir da combinação dessas unidades básicas ( $BO_3$ ,  $BO_4$  e  $BO_2O^-$ ) nas chamadas unidades superestruturais do tipo anéis, cadeias, etc. A Figura 3 apresenta algumas unidades superestruturais que podem ser formadas em vidros boratos.

**Figura 3.** Unidades básicas e grupos estruturais de boratos: 1. anel boroxol; 2. unidade pentaborato, 3. unidade triborato; 4. unidade diborato; 5. anel metaborato; 6. cadeia metaborato; 7. tetraedro  $\text{BO}_4$ ; 8. unidade piroborato; 9. unidade ortoborato; 10. tetraedro boro-oxigênio com dois átomos de oxigênio ligantes e dois oxigênios não-ligantes.



**Fonte:** Extraída de [10].

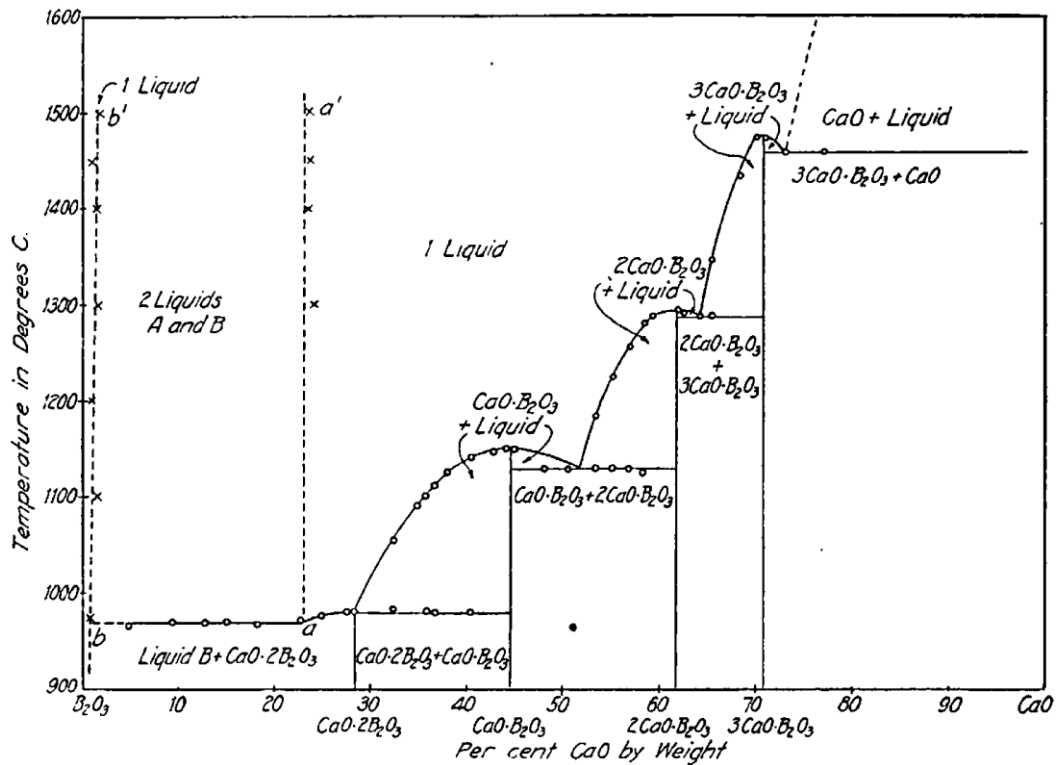
### 3.3 COMPOSTOS $\text{CaB}_4\text{O}_7$ E $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

O interesse científico acerca dos boratos surgiu da descoberta de cristais como o beta borato de bário ( $\text{BBO} - \beta\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) e triborato de lítio ( $\text{LBO} - \text{LiB}_3\text{O}_5$ ) [12]. No entanto, o estudo de diagrama de fases de boratos é um desafio não somente pelas dificuldades experimentais, mas também pelas complexas propriedades físicas e químicas de sistemas boratos. Dados sobre fases de equilíbrio e informações termoquímicas envolvendo boratos são limitados e dispersos na literatura [12].

A Figura 4 apresenta o diagrama de fases de equilíbrio do sistema  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  que foi estudado por Carlson, em 1932 [11,13], definido para a intervalo de 0 a 100 % em massa de  $\text{CaO}$ . Observam-se algumas linhas ainda pontilhadas que significam que esses limites ainda não estão definidos com certeza. Nota-se uma linha pontilhada na vertical na composição com

aproximadamente 23 % em massa de CaO. É importante observar que a direita da linha vertical pontilhada, observa-se um único líquido acima da linha liquidus do digrama, enquanto à esquerda dessa mesma linha, dois líquidos A e B coexistem até cerca de 1500 °C.

**Figura 4.** Diagrama de fases de equilíbrio do sistema CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fonte:** Extraída de [13].

Segundo a literatura, vidros boratos de cálcio podem ser obtidos no sistema binário  $x\text{CaO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  no intervalo de  $33 \leq x < 50$  mol%. O limite inferior para o composto CaO é determinado pela existência de uma separação de fase líquida identificada no diagrama de fases de equilíbrio do sistema CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O limite superior é definido pela cristalização provocada por grandes frações de oxigênios não ligantes (O<sup>-</sup>) degradantes da rede vítrea [6].

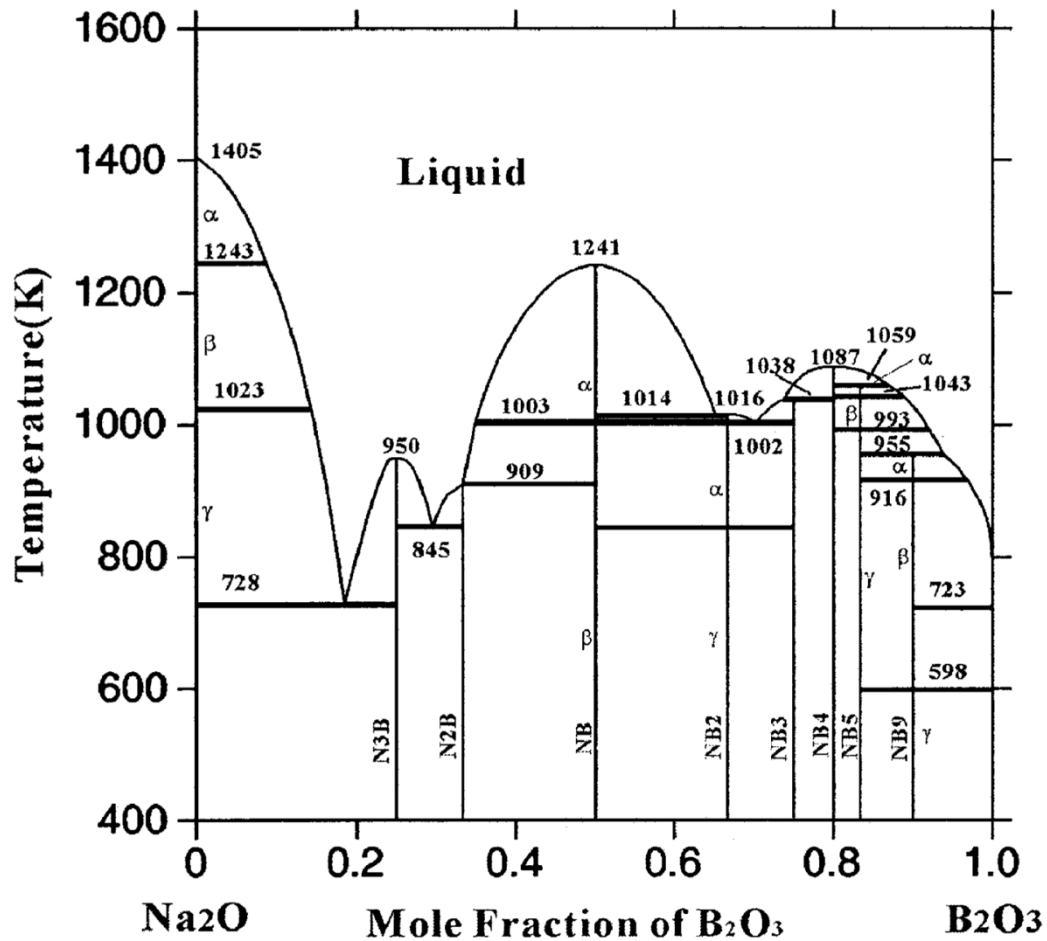
Rojas S. S. [11], em 2005, estudou o sistema  $x\text{CaO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  com x variando entre 33,33 e 50 % em mol, no intuito de obter amostras vítreas entre as composições tetraborato de cálcio, CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e metaborato de cálcio, CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nesse trabalho foi observada a separação de fase líquida, devido a presença de dois líquidos imiscíveis, um transparente e outro branco

leitoso, formados para as composições com  $x$  entre 33,33 e 40 % em mol, o que impedia a obtenção do vidro, devido ao processo de cristalização indesejada (devitrificação) durante o resfriamento do fundido. Amostras vítreas só puderam ser obtidas para  $x$  até 40 % em mol, para fusões realizadas a 1450 °C, pois a alta temperatura permite atingir a região do diagrama de fases na qual somente um líquido é observado. Esse resultado indica que a linha pontilhada no diagrama de fases deve se deslocar até  $x = 40$  % em mol para temperaturas até ~1400 °C. Para concentrações maiores de CaO ( $x > 40$ ), a separação de fase líquida não acontece, porém, a cristalização devido a formação da fase  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ , não pode ser evitada nas condições adotadas para o resfriamento, o que não permitiu a obtenção de vidros [4].

Um trabalho prévio do grupo de pesquisa LMCA – UFGD mostrou que a substituição de CaO por  $\text{Li}_2\text{O}$  no sistema  $(33,33-x)\text{CaO}-(x)\text{Li}_2\text{O}-66,67\text{B}_2\text{O}_3$  para  $x$  variando entre 0 e 33,33 % em mol, inibiu a separação de fase líquida nos fundidos, permitindo a obtenção de amostras vítreas à temperatura de 1000 °C, isentas de cristalização [6]. Isso está associado ao fato de os boratos de metais alcalinos não apresentarem separação de fase líquida em seus diagramas de fase de equilíbrio.

No caso do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , Morey e Merwin, em 1963, foram os primeiros a relatar cinco compostos formados para composições ricas em  $\text{B}_2\text{O}_3$ :  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  [12]. Até meados da década de 90, vários outros pesquisadores contribuíram com estudos das fases formadas nesse sistema, por meio de análise térmica para diferentes intervalos de composição. Em 2003, Wang C. e colaboradores apresentaram o diagrama de fases do sistema binário  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , calculado a partir dos resultados experimentais de vários pesquisadores que estudaram esse sistema anteriormente [12]. O diagrama de fases obtido é apresentado na Figura 5.

**Figura 5.** Diagrama de fases de equilíbrio calculado para o sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ .



**Fonte:** Extraída de [12].

O composto  $\text{Na}_2\text{O}$  vem sendo utilizado em muitos vidros boratos multicomponentes para evitar separação de fases em intervalos de imiscibilidade metaestável bem definidos, quando o fundido precisa ser resfriado a partir de uma alta temperatura [12]. Assim, considerando além desse fato, os resultados prévios alcançados com a adição de  $\text{Li}_2\text{O}$  ao sistema binário  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , o composto  $\text{Na}_2\text{O}$  também se apresenta como um bom candidato para inibição da separação de fase líquida em um novo sistema ternário  $66,67\text{B}_2\text{O}_3 - (33,33 - x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O}$ .



### 3.4 TERMOLUMINESCÊNCIA

A Termoluminescência (TL) ou luminescência termicamente estimulada em sólidos (isolantes ou semicondutores) é um fenômeno físico, que envolve a emissão, principalmente de luz visível, quando esses sólidos são aquecidos depois de terem sido previamente irradiados com algum tipo de radiação, tal como, radiação nuclear (raios D, E, J), raios X, luz ultravioleta (UV) e, às vezes, luz visível [7,11,14-17].

Uma característica particular da termoluminescência é que uma vez aquecido para excitar a emissão de luz, o material não pode novamente emitir termoluminescência pelo simples resfriamento e reaquecimento. Para uma nova emissão TL o material deve ser reexposto à radiação e, em seguida, aquecido [7,11].

As pesquisas e as descobertas sucederam-se e, desde então, surgiram inúmeras aplicações a partir das propriedades da radiação em prol da humanidade [14]. Diante disto surgiu a necessidade de um constante aperfeiçoamento na área de radioproteção, com a principal finalidade de garantir uma dose de exposição confiável aos indivíduos, em especial àqueles que estão ocupacionalmente expostos, a partir de limites previamente estabelecidos de modo a evitar riscos à saúde [7,14].

Contudo, a necessidade do controle das doses de radiação, seja em ambientes controlados ou não, implica na necessidade de dispositivos que possam ser utilizados como sensores de radiação, os quais permitem avaliar, monitorar e quantificar a energia incorporada pela matéria (dose absorvida) quando exposta a um tipo de radiação. Esses dispositivos são usualmente denominados dosímetros [7].

Existe uma grande variedade e/ou tipos de dosímetros, tais como, filmes fotográficos, canetas dosimétricas, dosímetros termoluminescentes, denotados pela sigla TLD, do inglês termoluminescent dosimeters, entre outros. Em geral, a diferença básica entre os diferentes tipos de dosímetros está relacionada, basicamente, com a faixa de energia e o tipo de radiação que se deseja medir, bem como a resolução, a precisão e a eficiência que se deseja obter. Cada tipo de detector possui uma aplicação onde sua eficiência será melhor e sua precisão maior [7,15].

No caso específico dos TLD's, quando comparados a outros dosímetros, apresentam algumas vantagens como o fato de cobrir um amplo intervalo de dose de exposição. Muitos são capazes de detectar doses da ordem de algumas centenas de nGy [15]. Devido ao seu tamanho reduzido, geralmente, em formas de pastilha, podem ser utilizados de maneira robusta no

monitoramento pessoal, na dosimetria in-vivo, etc. Permitem rápida leitura da dose absorvida. Podem ser aplicados na dosimetria de raios alfa, beta, prótons e, em alguns casos, de nêutrons. Exibem alta reprodutibilidade desde que as condições de análises sejam uniformes e constantes [15].

Os materiais com os quais os TLD's são confeccionados são, na sua maioria, inertes, pois, comumente, tratam-se de cristais de óxidos metálicos ou sais [15]. As análises dosimétricas não geram subprodutos ou descartes químicos. Vale destacar também que os TLD's, em geral, têm custos relativamente baixos e, na maior parte dos casos, são fáceis de serem obtidos [7,15].

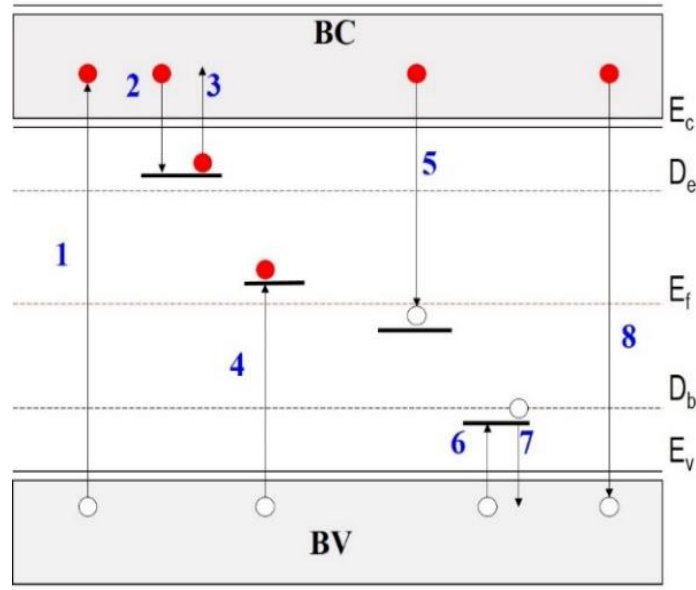
Durante a escolha de um material para a utilização como um dosímetro termoluminescente vários fatores importantes devem ser avaliados, não é suficiente apenas que ele apresente um sinal de TL. O material deve possuir algumas características específicas, como: estabilidade de armadilhamento dos elétrons ou buracos nas armadilhas à temperatura em que o material será utilizado (decaimento térmico); uma resposta que varie linearmente para um amplo intervalo de dose absorvida; baixo custo e facilidade de obtenção, entre outras [15,16].

A motivação para a utilização de UV como fonte de irradiação das amostras, foi devido a pesquisas relatadas na literatura no sentido de caracterizar TLD's comerciais, com o objetivo de obter materiais dosimétricas para a detecção desta radiação, uma vez que a radiação ultravioleta tem sido utilizada nos mais diferentes campos como medicina, odontologia e pesquisas. Além disso, medidas de radiação UV durante monitoramento ambiental são feitas por meio de radiômetros, que são instrumentos muito caros [15,16].

Em materiais cristalinos semicondutores ou isolantes, os elétrons ocupam inicialmente a banda de valência (BV), sendo a banda de condução (BC) a próxima banda que os elétrons podem ocupar. A banda de condução está separada da banda de valência pela banda proibida, que é uma faixa energética não permitida, onde encontram-se as armadilhas e os centros de recombinação, representados por  $D_e$  (nível que separa os centros TL e os centros de recombinação de elétrons),  $D_b$  (nível que separa os centros TL dos centros de buracos)  $E_f$ , a energia de Fermi,  $E_v$  é o topo da banda de valência e  $E_c$  a parte inferior da banda de condução [7]. Ao irradiar um determinado material, os elétrons deslocam-se do estado fundamental (banda de valência) para um estado excitado (banda de condução), deixando uma lacuna (buraco). Este primeiro processo está representado na Figura 6 pelo número 1. Ao retornar para o estado fundamental, os elétrons podem ficar aprisionados em estados metaestáveis, denominados de armadilhas (2), sendo necessário fornecer energia térmica para que os mesmos sejam liberados (3) e retornem para o estado fundamental (8), ou recombinem-se com as lacunas

(buracos) deixadas (5), emitindo fótons. O mesmo processo acontece para os buracos, que podem ser capturados pelas armadilhas presentes nos centros de buracos (6) sendo necessário fornecer energia para que este seja liberado (7) ou recombinar-se com os elétrons (4) [7].

**Figura 6.** Representação das transições possíveis em um material isolante ou semiconductor. Os círculos vermelhos simbolizam os elétrons e os brancos, os buracos.



**Fonte:** Extraído da Ref. [10].

O fenômeno da termoluminescência ocorre sempre que for necessário aquecer o material para que o elétron seja desarmadilhado, ou seja, para que volte para o estado excitado e, posteriormente, decaia para o estado fundamental. A energia liberada na forma de luz, constitui uma curva de emissão, na qual a posição, a forma e intensidade dos picos estão diretamente relacionadas à vários parâmetros [10].

Dois modelos matemáticos podem ser definidos com relação a cinética termoluminescente. O primeiro modelo, conhecido como cinética de primeira ordem, traz a ideia de que a probabilidade de rearmadilhamento de um elétron é desprezível, e que o tempo de vida na banda de condução é pequeno. Sendo assim, todos os elétrons desarmadilhados poderão recombinar-se nos centros de luminescência, provocando a emissão de luz. A intensidade de emissão para este modelo é dada por

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

sendo  $n$  a concentração inicial de elétrons armadilhados [7].

O segundo modelo considera que a probabilidade de rearmadilhamento é muito maior que a de recombinação, de maneira que os elétrons termicamente estimulados podem ser rearmadilhados várias vezes antes da recombinação nos centros de luminescência. Este modelo é representado pela Equação 2, que é conhecida como equação cinética de segunda ordem:

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = sn^2 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2)$$

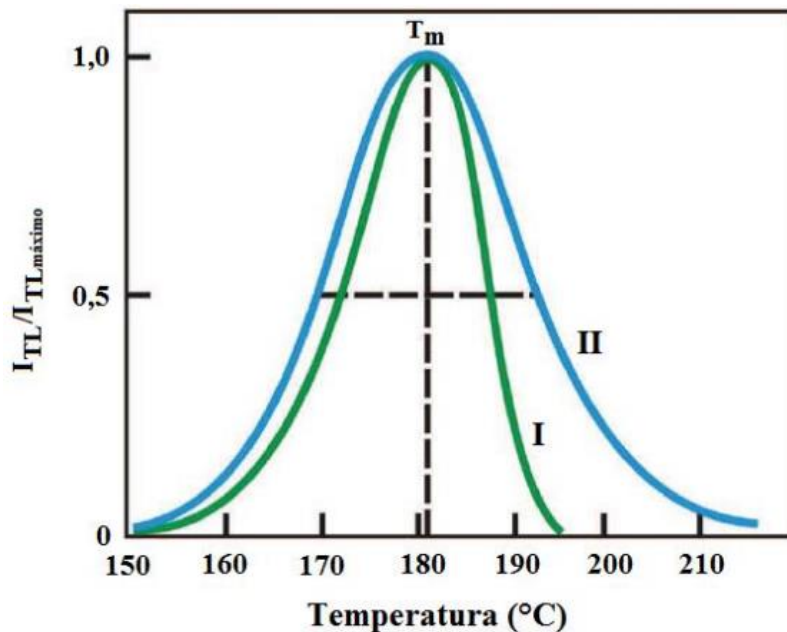
Várias hipóteses foram levantadas por outros pesquisadores, considerando as probabilidades de rearmadilhamento e recombinação dos elétrons. Alguns trabalhos relatam que a curva de emissão não segue nenhuma das duas ordens cinéticas, chegando-se então, a uma ordem cinética geral, descrita segundo a equação

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = sn^b \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

onde  $s$  é um fator pré-exponencial, e  $b$ , a ordem cinética, sendo  $1 < b < 2$  [7].

O gráfico intensidade luminescente versus temperatura é conhecido como curva de emissão TL. A Figura 7 mostra duas curvas de emissão TL hipotéticas, uma obtida a partir do modelo cinético de primeira ordem de Randall-Wilkins (em verde), outra obtida a partir do modelo de segunda ordem de Garlick e Gibson (em azul).

**Figura 7.** Curvas de emissão TL obtidas a partir do modelo de (I) Randall-Wilkins (1945), cinética de primeira ordem; (II) Garlick e Gibson (1956), cinética de segunda ordem.



**Fonte:** Extraído da Ref. [14].

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão serão descritos detalhes experimentais das técnicas de preparação e caracterização utilizadas.

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras vítreas foram preparadas pelo método de fusão e moldagem no Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados - LMCA (FACET/UFGD), utilizando-se ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 61,83 g.mol<sup>-1</sup>, PA), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$  – 100,09 g.mol<sup>-1</sup>, PA) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 105,99 g.mol<sup>-1</sup>, PA, 99,5%).

O ácido bórico foi utilizado com precursor para a obtenção do composto óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), enquanto os carbonatos se decompõem formando os óxidos CaO e Na<sub>2</sub>O. No entanto, um ponto importante a ser destacado é a decomposição do ácido bórico, que ainda é controversa na literatura, sendo objeto de estudos por diferentes pesquisadores até os dias atuais [18,19]. Segundo alguns trabalhos a decomposição do ácido bórico acontece em duas etapas, enquanto outros explicam esse processo em três estágios. Para Sevim e colaboradores, a decomposição do  $\text{H}_3\text{BO}_3$  acontece em 2 etapas, sendo que no segundo estágio há formação do  $\text{B}_2\text{O}_3$  em temperaturas entre 160 °C até 450 °C, conforme mostra a reação 1 a seguir.



Já o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), é decomposto ao ser aquecido a aproximadamente 800 °C, eliminando  $\text{CO}_2$  e formando o óxido de cálcio (CaO), segundo a reação:



O carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) é decomposto ao ser aquecido a aproximadamente 800 °C, eliminando  $\text{CO}_2$  e formando o óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), segundo a reação:



Com base no trabalho de Sevim e colaboradores, além de referências para a preparação de vidros boratos a partir do ácido bórico [10,19], foi adotado o procedimento de tratamento térmico prévio dos reagentes a 150 °C por 3 horas, para eliminação de água adsorvida. Considerando que a conversão em B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainda não é iniciada nessa temperatura, a pesagem do H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> foi feita de modo que a reação 1 seja completada durante o processo de fusão. As massas dos reagentes foram medidas em balança analítica *Bioprecisa* (modelo *FA2104N*) após o tratamento a 150 °C, garantindo a estequiometria desejada, conforme apresentado na Tabela 1. As massas dos reagentes para cada composição foram calculadas com o objetivo de preparar 25 g de vidro.

Foram preparadas 8 amostras, segundo o sistema ternário 66,67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (33,33 - x)CaO – xNa<sub>2</sub>O, para  $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$  e 33,33 em mol%. Os limites ( $x=0$  e  $x=33,33$  % em mol) referem-se ao tetraborato de cálcio, CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, e tetraborato de sódio, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

**Tabela 4.** Relação das porcentagens dos reagentes utilizados para a obtenção das amostras.

Amostra	CaO (% em mol)	Na <sub>2</sub> O (% em mol)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% em mol)
CaNaBO-0	33,33	0	66,67
CaNaBO-5	28,33	5	66,67
CaNaBO-10	23,33	10	66,67
CaNaBO-15	18,33	15	66,67
CaNaBO-20	13,33	20	66,67
CaNaBO-25	8,33	25	66,67
CaNaBO-30	3,33	30	66,67
CaNaBO-33	0	33,33	66,67

**Fonte:** Elaborado pela autora.

Antes da fusão, os reagentes foram misturados em almofariz de ágata a fim de promover a completa homogeneização dos componentes. A fusão ocorreu em forno EDG (modelo 3000) previamente aquecido a 1000 °C. A fusão de cada amostra foi realizada em 4 etapas, adicionando-se frações iguais dos precursores a um cadinho aberto de Pt/Au, para o controle da formação de espuma (*foam*) do fundido proveniente da eliminação do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, mantendo o volume de material adequado às dimensões do cadinho. Cada uma das quatro frações foi fundida por 10 minutos, sendo que, entre cada etapa, o cadinho foi retirado do forno para que

pudesse resfriar e uma nova porção de pó pudesse ser adicionada. Após a fusão completa dos reagentes, várias homogeneizações da massa fundida foram realizadas por meio de movimentos circulares do cadinho para garantir a eliminação completa de bolhas e a homogeneidade completa do líquido, durante um tempo de 40 minutos à 1000 °C.

Os vidros foram vertidos em moldes de aço pré-aquecidos e o estresse térmico residual diminuído por tratamento térmico à temperatura de 500 °C por 10 horas. Somente um das oito amostras, a CaNaBO-0, não foi possível obter por esse procedimento de moldagem, pois a mesma sofreu devitrificação (cristalização indesejada), sendo necessário um resfriamento mais rápido com o uso do molde frio, o que permitiu a obtenção do vidro, porém, não foi possível evitar trincas devido ao maior choque térmico na moldagem. Todas as demais composições resultaram em vidros isentos de bolhas e cristalização, em uma peça única com geometria bem definida.

#### 4.2 DENSIDADE E VOLUME MOLAR

As medidas de densidade foram realizadas de acordo com o Princípio de Arquimedes, na qual o volume de um sólido pode ser determinado medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida.

Assim, a densidade pode ser calculada segundo a equação

$$\rho = \frac{M_{sec}}{M_{sec} - M_{sub}} \rho_0 \quad (4)$$

sendo  $M_{sec}$  a massa seca,  $M_{sub}$  a massa submersa e  $\rho_0$  a densidade do líquido de imersão, no caso, a água. Medidas de massa foram feitas por utilização de uma balança analítica Metler Toledo, modelo ME204 (precisão de  $\pm 0,0001$  g) e água destilada como líquido de imersão, com  $\rho_0 = 0,9973$  g/cm<sup>3</sup> à temperatura ambiente (24°C).

O volume molar,  $V_m$ , pode ser obtido, permitindo avaliar a densidade de empacotamento das amostras, independente da variação da sua massa molar,  $MM$ . Para o cálculo do volume molar, utilizou-se a equação

$$V_m = \frac{MM}{\rho} \quad (5)$$

### 4.3 ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO MÉDIO (FTIR)

Para a caracterização da estrutura amorfa a curto e médio alcance, espectros de absorção na região do infravermelho médio foram coletados com aplicação do método de pastilhas de KBr (brometo de potássio). As amostras foram maceradas cuidadosamente, em almofariz de ágata, até a forma de pó, e, posteriormente, homogeneizadas com o KBr, previamente tratado a 400 °C por 1 h para eliminação de água absorvida. A desidratação do KBr antes da caracterização é de extrema importância, pois os vapores de água apresentam absorção na radiação infravermelha, podendo causar interferências nos espectros. A conformação desejada na forma de pastilha foi obtida por uso de um pastilhador uniaxial. As massas das pastilhas foram padronizadas em 0,05 g, utilizando uma concentração de 5 % em massa de cada amostra em KBr. Durante a realização das medidas foi feito o procedimento de purga do equipamento com N<sub>2</sub> para reduzir efeitos de CO<sub>2</sub> e vapor de água presentes na atmosfera ambiente.

Os espectros vibracionais das amostras foram obtidos por utilização de um espectrofotômetro de absorção por Transformada de Fourier de marca Jasco (modelo FTIR 4100) com varredura de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, e resolução de 1 cm<sup>-1</sup>, instalado no Grupo de Óptica Aplicada - GOA (FACET/UFGD).

### 4.4 TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

Para a caracterização através da técnica de termoluminescência as amostras vítreas foram maceradas em almofariz de ágata até a forma de pó e, posteriormente, foram selecionados os tamanhos de partículas utilizando peneiras da marca Bertel, para duas granulometrias: uma menor, entre 75 e 106 µm (pó fino), e outra maior, entre 150 e 250 µm (pó grosso).

Como um procedimento padrão, de modo a inibir qualquer sinal espúrio (emissão que não é decorrente da irradiação), o gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi utilizado como gás de arraste durante as medidas, com uma vazão fixa de 2,5 L/min. Posteriormente, as amostras vítreas foram irradiadas por 15 minutos com uso de uma câmara de irradiação UV *home-made*, composta de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W de potência, que emite no intervalo de 250 nm a 365 nm.

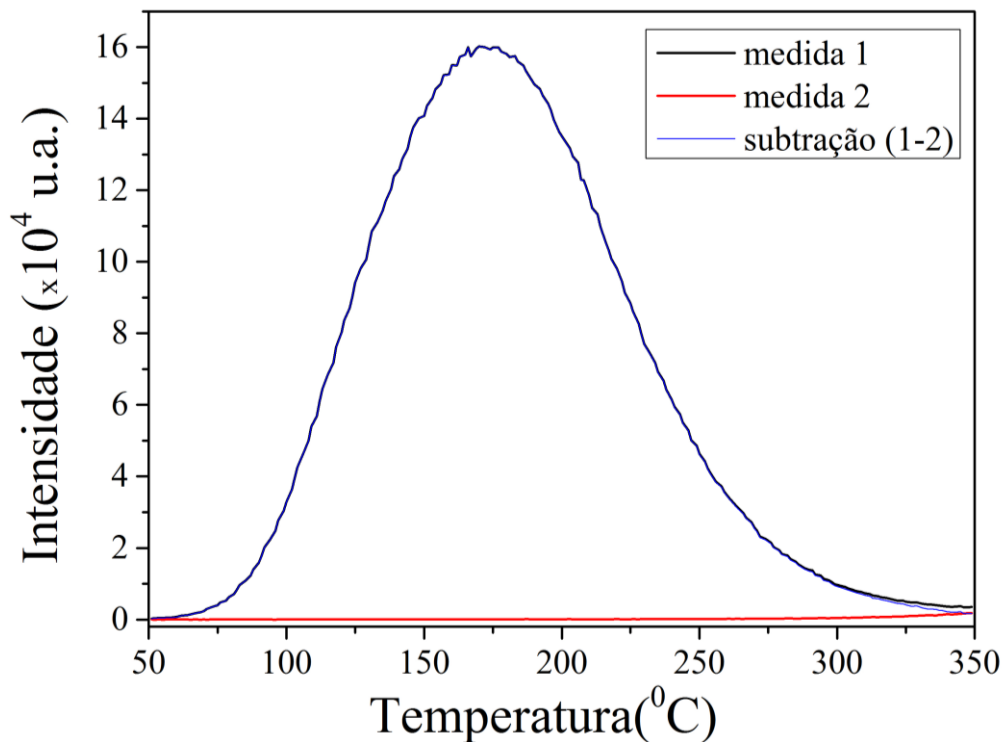
Medidas de termoluminescência foram realizadas em triplicata com um equipamento Harshaw TLD 3500HT instalado no Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados - LMCA (FACET/UFGD). Todas as curvas foram coletadas com auxílio do software *WinREMS*, em um



intervalo de temperatura de 50 °C a 350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/s. Uma tensão de 704 V foi aplicada à fotomultiplicadora (PMT) para amplificação do sinal.

Após a primeira leitura do TLD, é feita uma segunda medida com a amostra mantida dentro do compartimento de medida. Isso é necessário para discriminar a resposta TL da incandescência do material somada à incandescência da placa de platina (suporte da amostra). Este sinal foi então subtraído da curva de emissão TL, fornecendo-se assim somente a emissão proveniente da termoluminescência de cada material. A Figura 8 apresenta uma curva de emissão TL de uma amostra CaNaBO (primeiro sinal medido), o sinal de incandescência (segundo sinal medido) e o sinal TL resultante da subtração entre o primeiro e o segundo sinal.

**Figura 8.** Exemplo de uma curva de emissão TL.



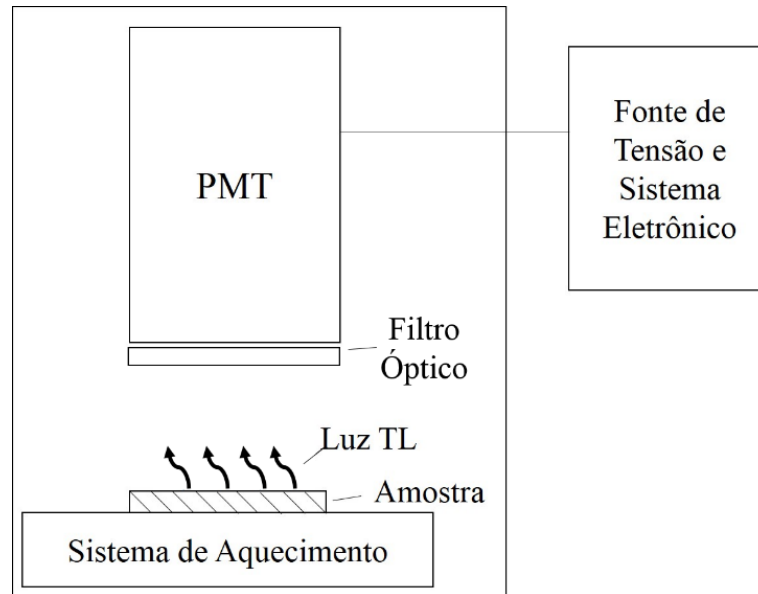
**Fonte:** Elaborado pela autora.

Devido a alta intensidade TL da amostra CaNaBO, a subtração da incandescência não representa uma alteração significativa no sinal resultante. Porém, para amostras com menor intensidade esse procedimento é essencial para eliminar a influência da incandescência da resposta TL.

O aparato experimental para a realização das medidas de termoluminescência consiste em um dispositivo para o aquecimento do material, uma fotomultiplicadora (PMT) para captar a luz emitida, e um filtro óptico, que permite a discriminação da luz infravermelha em altas

temperaturas. A Figura 9 apresenta uma representação esquemática do aparato utilizado na realização das medidas TL.

**Figura 9.** Esquema do aparato para a realização das medidas TL.



**Fonte:** Extraído da Ref. [11].

O aquecimento do material ocorre por efeito Joule, a partir da passagem de corrente elétrica por uma lâmina de platina, onde é depositada a amostra. A Figura 10 apresenta a leitora Harshaw TLD 3500 HT e uma fotografia da lâmina de Pt onde as amostras são colocadas para medida.

**Figura 10.** Leitora TLD Harshaw 3500HT (à esquerda) e porta amostra em platina (à direita) onde as amostras são aquecidas.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos do estudo de vidros boratos de cálcio e sódio. Inicia-se com as características das amostras obtidas do processo de preparação adotado e, posteriormente, relatamos os resultados obtidos da caracterização das amostras pelas técnicas utilizadas, finalizando com os resultados obtidos da caracterização termoluminescente das amostras vítreas.

### 5.1 MATRIZES VÍTREAS

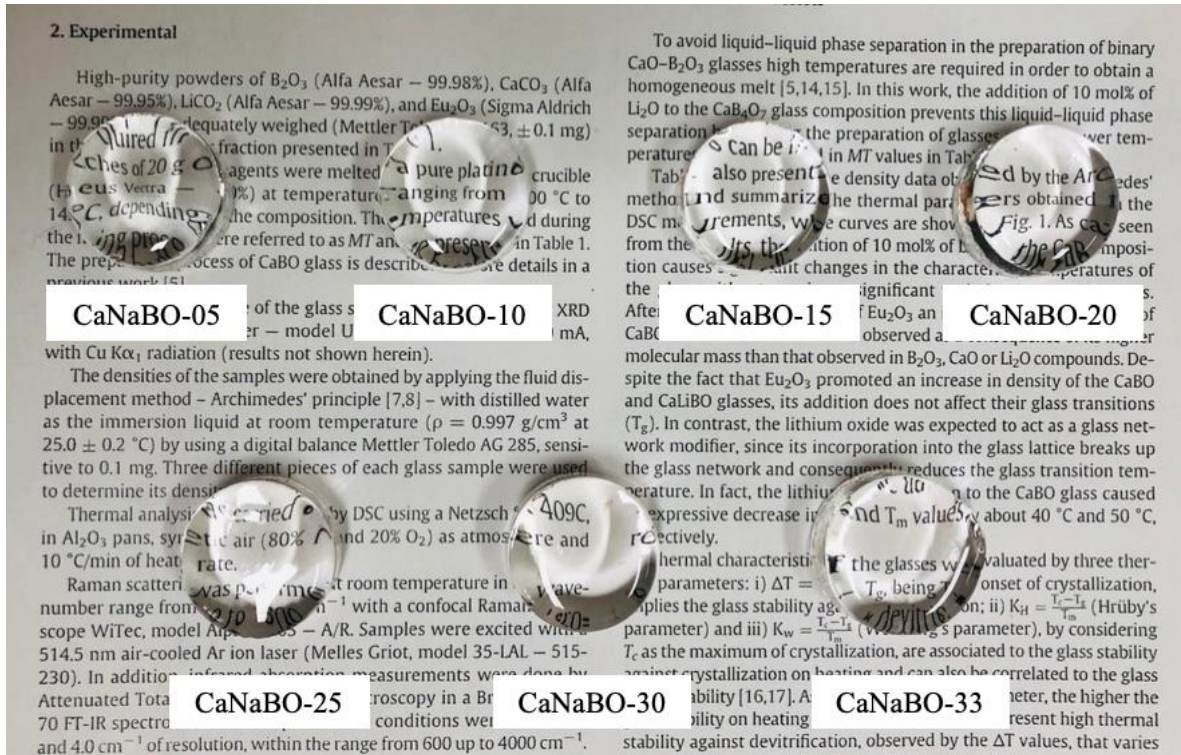
Amostras vítreas no sistema ternário  $66,67\text{B}_2\text{O}_3 - (33,33 - x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O}$ , para  $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$  e  $33,33$  em mol% (série CaNaBO) foram preparadas pelo método de fusão e moldagem. Com exceção da amostra CaNaBO-0 (isenta de  $\text{Na}_2\text{O}$ ), todas as demais amostras foram obtidas na forma vítrea, sendo fundidas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , moldadas em anel de latão pré-aquecido ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), e recozidas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 10h. As amostras vítreas são altamente transparentes, isentas de bolhas ou estrias e sem qualquer sinal de cristalização.

No caso da amostra CaNaBO-0, a separação de fase líquida (dois líquidos imiscíveis, um transparente e outro leitoso), começava a ser observada logo após o cadinho de Pt/Au ser retirado do forno, o que exigiu que essa amostra fosse resfriada com uma taxa mais alta que as demais. Para isso o molde de aço inox com o anel de latão foi resfriado para receber o líquido a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Esse procedimento foi suficiente para obter a amostra na forma vítrea, porém, não foi possível evitar trincas de modo a obter uma peça única como no caso das demais composições.

Um fato importante a ser destacado é que a adição de 5 % em mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  já se mostrou suficiente para evitar a separação de fase líquida do sistema binário  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  [11]. Resultado similar foi observado no sistema ternário  $66,67\text{B}_2\text{O}_3 - (33,33 - x)\text{CaO} - x\text{Li}_2\text{O}$  (CaLiBO) também realizado pelo grupo de pesquisa LMCA-UFGD [6].

A Figura 11 apresenta fotografias das amostras vítreas, na qual se observa os aspectos visuais já citados.

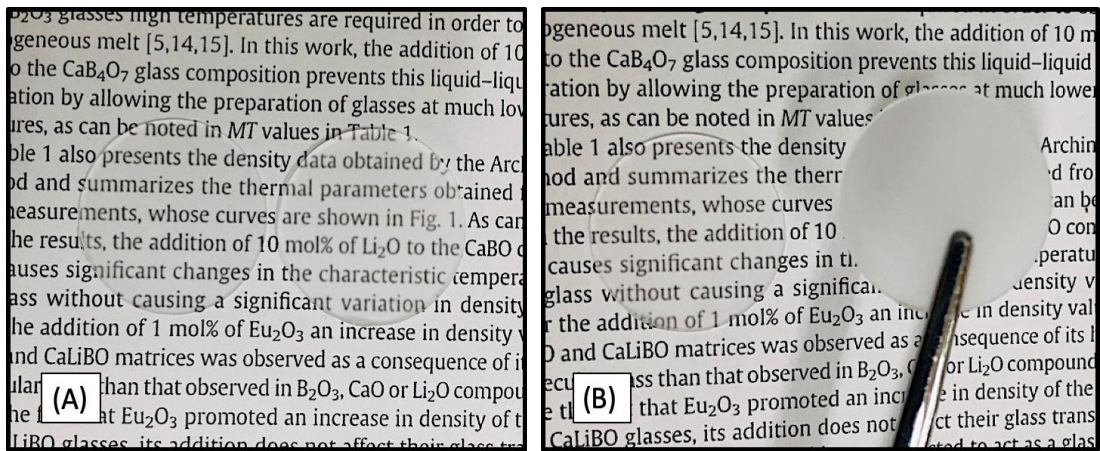
**Figura 11.** Matrizes vítreas da série CaNaBO-X, com x variando entre 5 e 33 % em mol, obtidas por fusão e moldagem.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

Na Figura 12 são apresentadas, em fotografia, dois discos da amostra CaNaBO-10 após corte em serra com disco diamantado, ao longo do diâmetro da amostra, com espessura de 1mm. O corte ocorreu sem qualquer problema para todas as amostras, demonstrando que o processo de recozimento a 500 °C foi eficiente para o alívio de tensão residual decorrente do processo de super resfriamento.

**Figura 12.** Amostra vítrea CaNaBO-10 após corte de discos finos (1mm de espessura) em serra diamantada (A). (B) Detalhe da face do corte ainda sem polimento (B).



**Fonte:** Elaborado pela autora.

A opacidade da amostra observada na Figura 9B é devido ao atrito da superfície do vidro com a serra durante o corte. Nenhuma das amostras apresentadas nessa fotografia passou pelo processo de polimento.

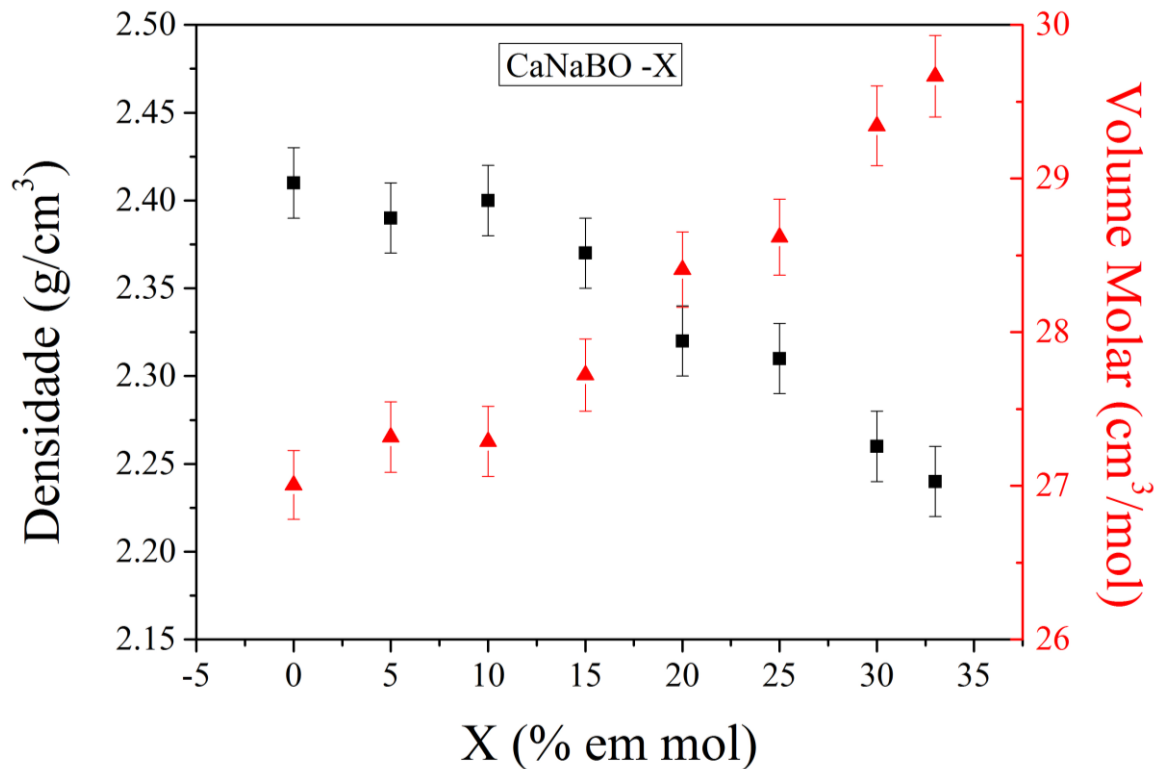
## 5.2 DENSIDADE

A densidade dos vidros foi determinada segundo o princípio de Arquimedes, utilizando-se água como líquido de imersão, com densidade de  $0,997 \text{ g/cm}^3$  à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados obtidos para a densidade e volume molar dos vidros são apresentados na Tabela 2. Para uma melhor visualização, a Figura 13 apresenta a relação entre os dados obtidos para a densidade e para o volume molar com relação a composição (percentual molar de  $\text{Li}_2\text{O}$  na amostra).

**Tabela 5.** Valores de densidades obtidos para as amostras vítreas.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
CaNaBO-0	2,41 ± 0,02
CaNaBO-5	2,39 ± 0,02
CaNaBO-10	2,40 ± 0,02
CaNaBO-15	2,37 ± 0,02
CaNaBO-20	2,32 ± 0,02
CaNaBO-25	2,31 ± 0,02
CaNaBO-30	2,26 ± 0,02
CaNaBO-33	2,24 ± 0,02

**Fonte:** Elaborado pela autora.

**Figura 13.** Densidade e volume molar das amostras vítreas.

**Fonte:** Elaborado pela autora.

Da Figura 13 observa-se um valor praticamente constante de densidade ( $x < 10$ ) e um decréscimo linear evidente a partir da composição CaNaBO-10, à medida que o elemento cálcio

é substituído por sódio. Para entender essa diminuição é importante avaliar a diferença de massa atômica entre cálcio e sódio, sendo 40,078 u e 22,989769 u, respectivamente, bem como o raio atômico, sendo  $231 \times 10^{-12}$  m para o cálcio e  $227 \times 10^{-12}$  m para o sódio. A diferença mais significativa está na massa atômica. No entanto, para que a estabilidade do sólido seja mantida, para cada cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) substituído, dois sódios ( $\text{Na}^+$ ) passam a ocupar o novo sítio.

O gráfico do volume molar ajuda a entender melhor a influência da composição vítrea. Nota-se ainda da Figura 13 que o volume molar inicialmente se altera muito pouco, enquanto a densidade não se altera ( $x < 10$  % em mol), o que pode ser entendido como um efeito da massa molecular do vidro que praticamente não se altera com a substituição de um cálcio por dois sódios.

Para valores maiores ( $x > 10$  % em mol), o volume molar passa a aumentar linearmente com a composição, em um efeito oposto ao observado para a densidade. Logo, para  $x > 10$ , se a densidade diminui e o volume aumenta, esse resultado pode ser entendido em termos da estrutura não cristalina formada no vidro  $\text{CaNaBO}$ . É possível supor aqui que o elemento sódio entra na rede vítrea provocando uma mudança estrutural nos grupamentos formados pela rede boro-oxigênio (B-O) por formar uma estrutura mais aberta, por isso a densidade diminui, visto que a massa molecular do vidro não é alterada significativamente ao longo de toda a série de amostras preparadas, sendo menor que 1,5 g/mol entre as amostras  $\text{CaNaBO-0}$  e  $\text{CaNaBO-33}$ .

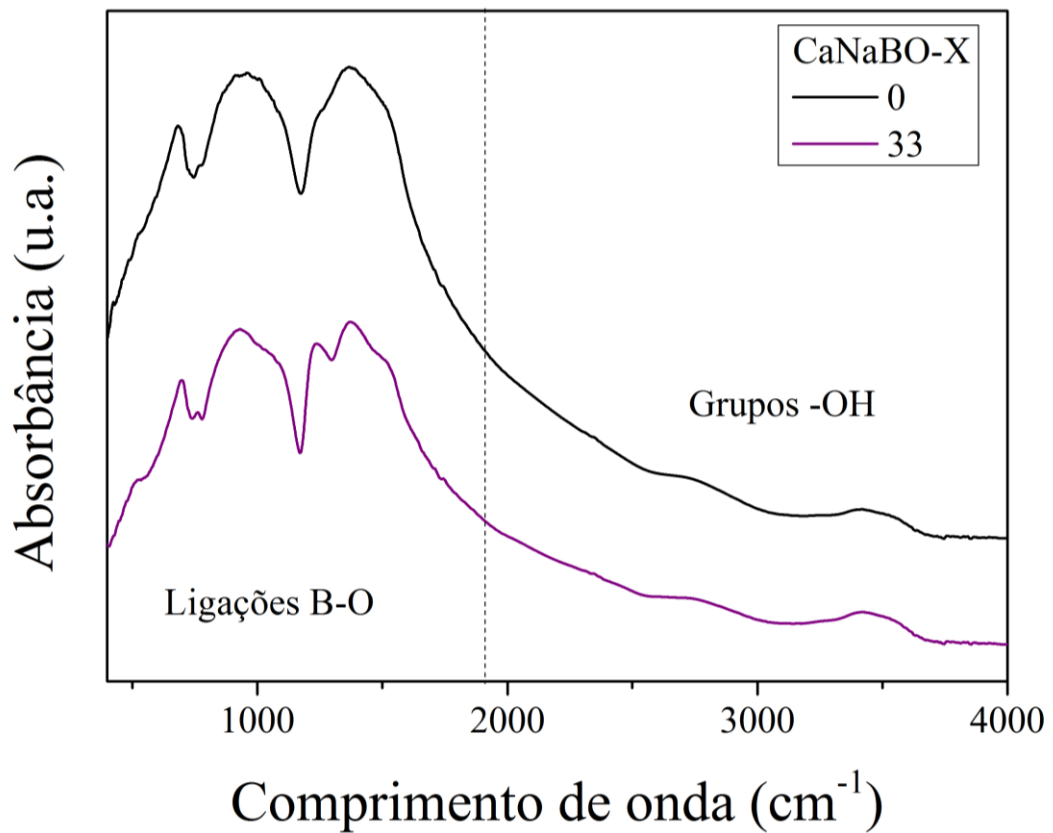
### **5.3 ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO MÉDIO (FTIR)**

Com o aumento no volume molar e diminuição na densidade das amostras vítreas, tem-se a necessidade de uma análise estrutural mais avançada. Medidas a partir da técnica de espectroscopia por Transformada de Fourier na região do Infravermelho Médio foram realizadas no intuito de observar os diferentes grupos boratos constituintes das amostras vítreas.

Na Figura 11 são apresentados os espectros de absorção FTIR para as amostras vítreas  $\text{CaNaBO-0}$  e  $\text{CaNaBO-33}$ , o que permite uma comparação das medidas para os extremos das composições preparadas. A linha pontilhada, na Figura 14, divide a região de interesse para a análise da estrutura vítrea formada pela rede B-O, da região com comprimentos de onda acima de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , onde observa-se principalmente vibrações relacionadas aos grupos hidroxilas (OH) que definem a estabilidade química da amostra frente a absorção de água.

Observa-se que as bandas dos grupamentos OH tem intensidade muito baixas quando comparadas às bandas de absorção referentes aos grupamentos B–O. Esse resultado demonstra uma boa estabilidade dos vidros, baixa higroscopicidade, validando todas as etapas adotadas no processo de preparação, que se mostraram bastante eficazes para a eliminação de água dos reagentes de partida, principalmente do ácido bórico.

**Figura 14.** Espectros de absorção FTIR obtidos para as amostras vítreas CaNaBO-0 e CaNaBO-33. A linha tracejada separa as duas regiões de interesse na análise estrutural.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

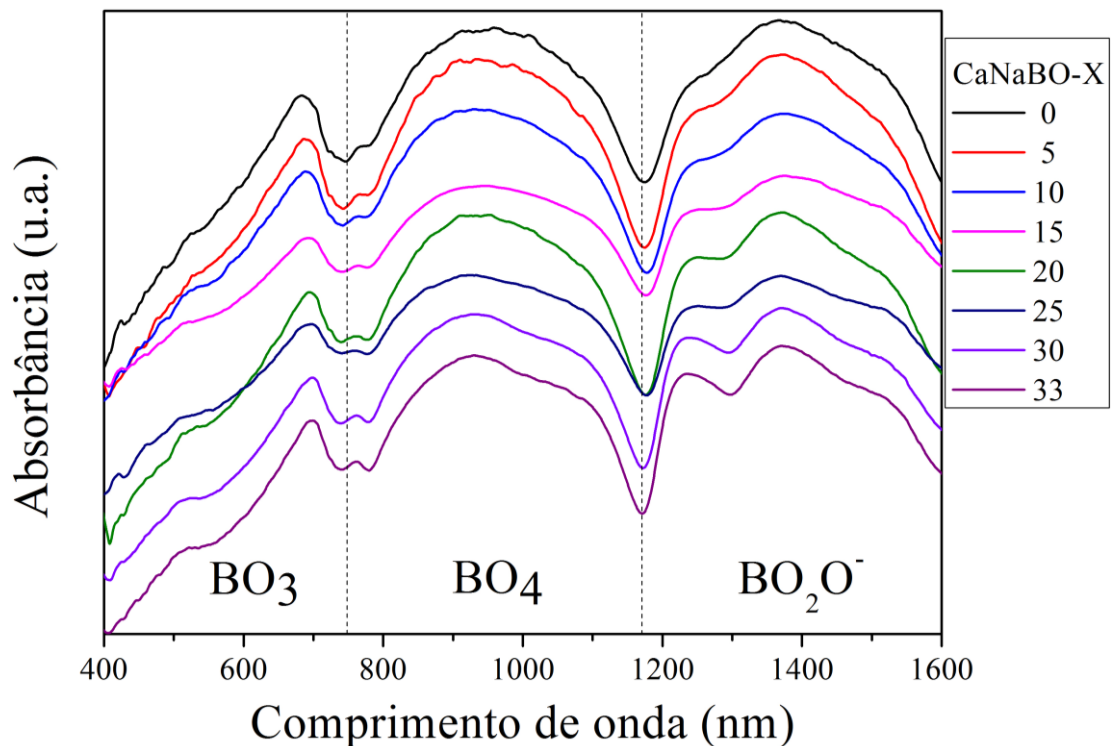
Para melhor entender os diferentes grupamentos formados na rede de vidros boratos nomeia-se oxigênios ligantes por O e oxigênios não ligantes por O<sup>-</sup>, sabendo-se ainda que o elemento boro pode se ligar ao oxigênio em unidades BO<sub>4</sub>, BO<sub>3</sub> ou BO<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Espectros de absorção na região do infravermelho médio de diferentes vidros boratos são tipicamente observados em três regiões características de comprimentos de onda. Uma banda centrada em ~700 cm<sup>-1</sup> é relacionada à vibração angular da ligação B-O-B na rede borato. Vibrações entre 800 a 1150 cm<sup>-1</sup> são devidas aos grupos formados por unidades BO<sub>3</sub> e BO<sub>4</sub> sem a formação de



oxigênios não ligantes, e finalmente, entre 1150 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  são vibrações devidas ao estiramento das unidades básicas B–O e B–O<sup>-</sup> em  $\text{BO}_3$  e  $\text{BO}_2\text{O}^-$ , respectivamente [5]. A partir dessas unidades básicas, novas unidades chamadas superestruturais são formadas a partir da combinação de unidades básicas, tornando a rede amorfa em vidros boratos bastante complexas.

A Figura 15 apresenta os espectros FTIR obtidos para todas as amostras vítreas preparadas. As curvas foram apresentadas no intervalo de interesse de 400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  para uma melhor visualização a identificação das bandas de absorção características das unidades B-O formadas na rede amorfa.

**Figura 15.** Espectros de absorção FTIR obtidos para todas as amostras vítreas na série CaNaBO-X no intervalo de interesse de 400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fonte:** Elaborado pela autora.

Da Figura 15 observa-se a presença de bandas de absorção nas três regiões características já descritas para vidros boratos, confirmando que a rede, que constitui a estrutura amorfa na série CaNaBO-X, conta com a presença de grupamentos formados a partir das unidades básicas  $\text{BO}_3$  e  $\text{BO}_4$ , além da presença de unidades superestruturais contendo oxigênios não ligantes,  $\text{BO}_2\text{O}^-$ .

A Tabela 3 traz as principais atribuições baseadas em espectros já reportados em literatura por trabalhos executados nesse grupo de pesquisa [4-6].

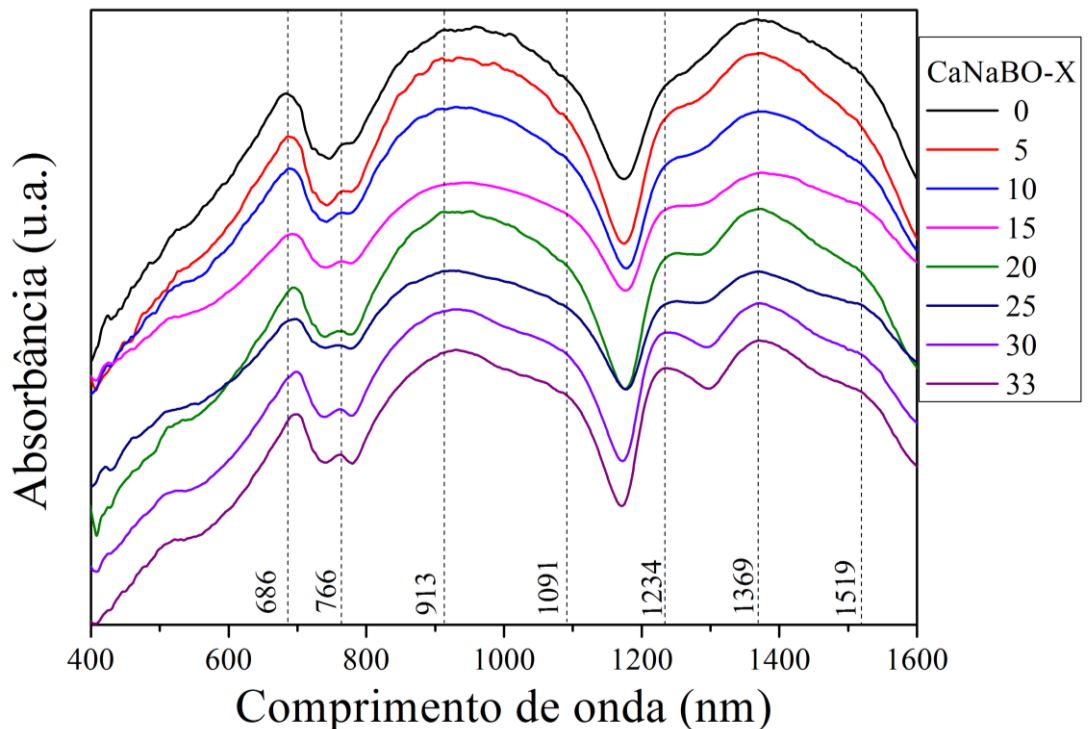
**Tabela 6.** Atribuições IR referentes às bandas de absorção observadas nas amostras.

<b>Observação (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições IR</b>
~ 693	Vibração angular B–O–B (BO <sub>3</sub> ) na rede borato
~ 760	Respiração simétrica de anéis de seis membros onde uma unidade BO <sub>3</sub> é substituída por uma unidade BO <sub>4</sub>
~ 852	Estiramento B–O de unidades BO <sub>4</sub> em grupos tri-, tetra- e pentaboratos
~ 940	Estiramento B–O de unidades BO <sub>4</sub> em grupos diboratos
~ 1059	Estiramento B–O de unidades BO <sub>4</sub> em grupos pentaboratos
~ 1229	Estiramento B–O <sup>-</sup> de grupos BO <sub>2</sub> O <sup>-</sup> em cadeias de metaboratos
~ 1329	Estiramento B–O <sup>-</sup> de grupos BO <sub>2</sub> O <sup>-</sup> em anéis metaboratos
~ 1468	Estiramento B – O <sup>-</sup> em [BO <sub>2</sub> O <sup>-</sup> ] <sub>n</sub> de cadeias de metaboratos ligados a uma unidade BO <sub>4</sub>

**Fonte:** Traduzido de [6]

A Figura 16 apresenta a indexação das principais vibrações identificadas nos espectros dos vidros CaNaBO-X com base na observação dos pontos máximos de bandas e ombros de absorção.

**Figura 16.** Identificação dos comprimentos de onda referentes às principais vibrações observadas nos espectros de vidros CaNaBO-X.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

Observa-se um pequeno deslocamento da banda centrada em  $\sim 686 \text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração angular B–O–B ( $\text{BO}_3$ ) na rede borato. Esse deslocamento se deve simplesmente a alteração de cálcio por sódio, que pode enfraquecer as ligações químicas na rede vítrea necessitando de uma energia menor (comprimento de onda maior) para que estas moléculas apresentem a vibração.

Na região intermediária referente às vibrações associadas aos grupos  $\text{BO}_4$ , observa-se que duas vibrações características centradas em  $\sim 913 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1091 \text{ cm}^{-1}$  tornam-se mais definidas à medida que o cálcio é substituído por sódio. Essas vibrações podem ser atribuídas ao estiramento B–O de unidades  $\text{BO}_4$  em grupos diboratos e pentaboratos.

No entanto, é na terceira região referente às vibrações das unidades  $\text{BO}_2\text{O}^-$  que se observa as maiores variações com relação à definição das bandas de vibração. Três ombros podem ser identificados, centrados em  $\sim 1234 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1369 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1519 \text{ cm}^{-1}$ . Essas vibrações podem ser explicadas em termos de estiramentos B–O- de grupos  $\text{BO}_2\text{O}^-$  em cadeias e anéis de

metaboratos, além do estiramento B – O<sup>-</sup> em [BO<sub>2</sub>O<sup>-</sup>]<sub>n</sub> de cadeias de metaboratos ligados a uma unidade BO<sub>4</sub>.

#### 5.4 TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

Medidas de termoluminescência foram realizadas com a finalidade de observar a interação da radiação ultravioleta (UV) com as amostras vítreas da série CaNaBO-X.

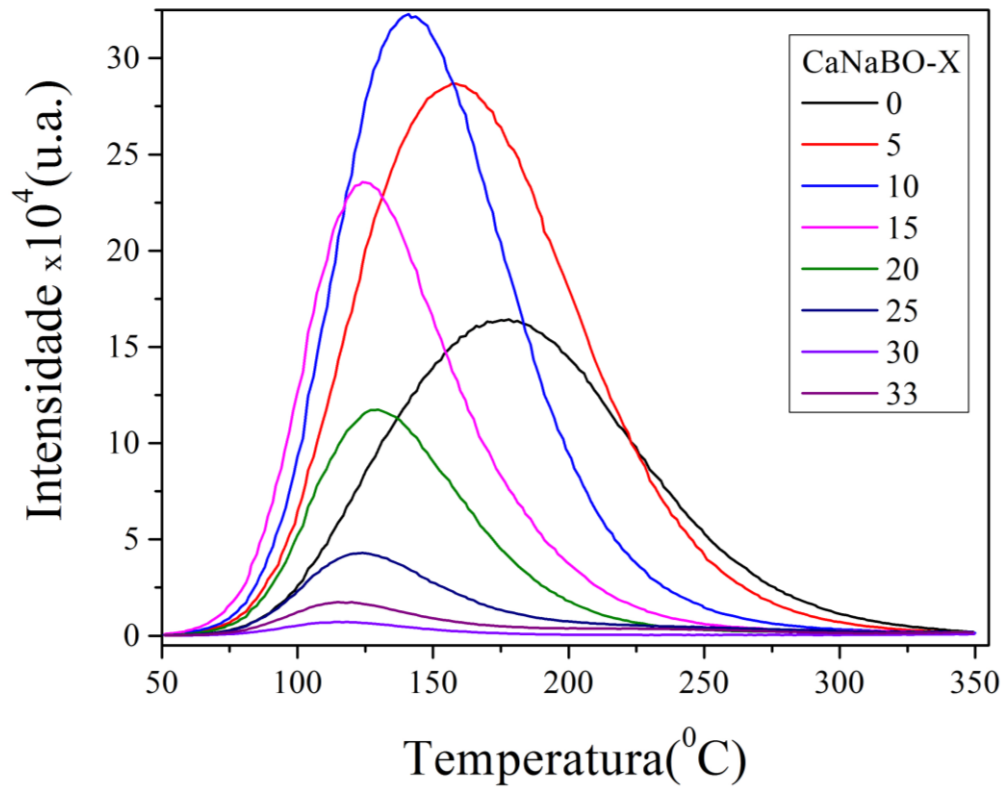
Duas granulometrias foram adotadas para a caracterização, sendo o tamanho de partículas selecionados entre 150 e 250 µm e outras selecionadas entre 75 e 106 µm. Todas as amostras foram submetidas ao mesmo tempo de 15 min de irradiação por luz UV sem uso de qualquer filtro. As medidas foram coletadas em uma leitora Harshaw TLD 3500, no intervalo de 50 a 350 °C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/s.

A Figura 17 apresenta as curvas obtidas para as amostras CaNaBO-X na maior granulometria, (150 < x < 250 µm). As intensidades de emissão estão normalizadas pelo valor médio de massa utilizada nas medidas em triplicata, que foi de aproximadamente 14 ± 2 mg.

Na Figura 18 são apresentadas as curvas de emissão TL obtidas das amostras com granulometria menor (75 < x < 106 µm). A intensidade de emissão TL para todas as medidas está normalizada pelo valor médio de massa utilizada nas medidas em triplicata, que foi de aproximadamente 11 ± 1 mg.

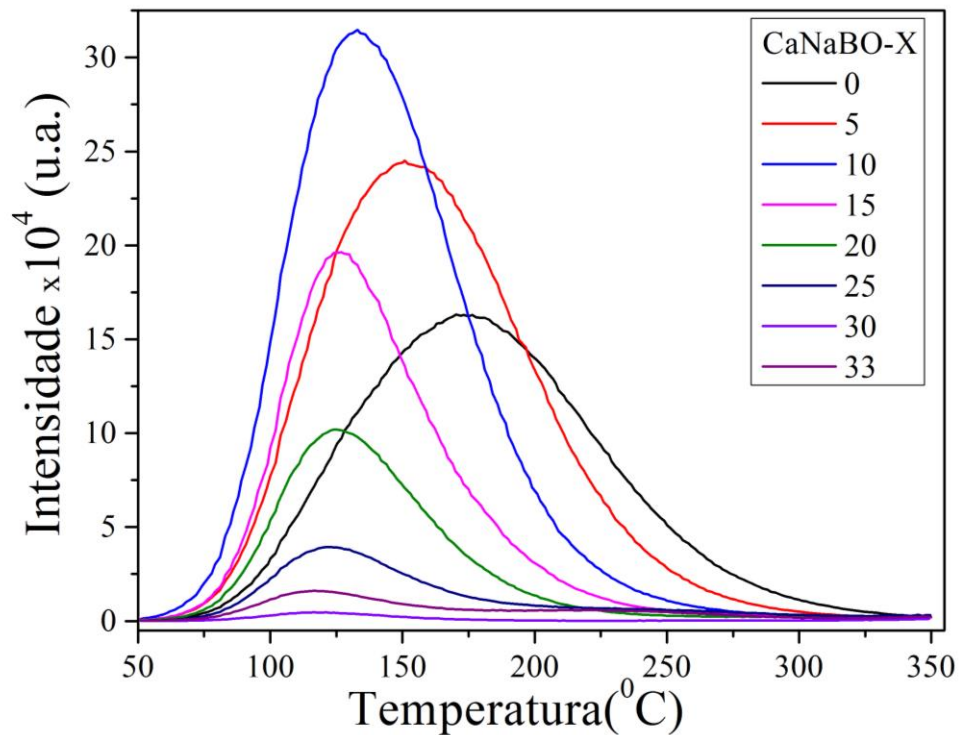
Nota-se das Figuras 13 e 14, que as todas as amostras apresentam um único pico de emissão no intervalo de temperatura medido, sendo estes picos bem definidos e simétricos. A similaridade entre as medidas para as duas granulometrias diferentes, mostra que a emissão TL das amostras CaNaBO-X não apresenta dependência com as granulometrias testadas.

**Figura 17.** Curvas de emissão TL obtidas para as amostras CaNaBO-X com granulometria de 150 a 250  $\mu\text{m}$ .



**Fonte:** Elaborado pela autora.

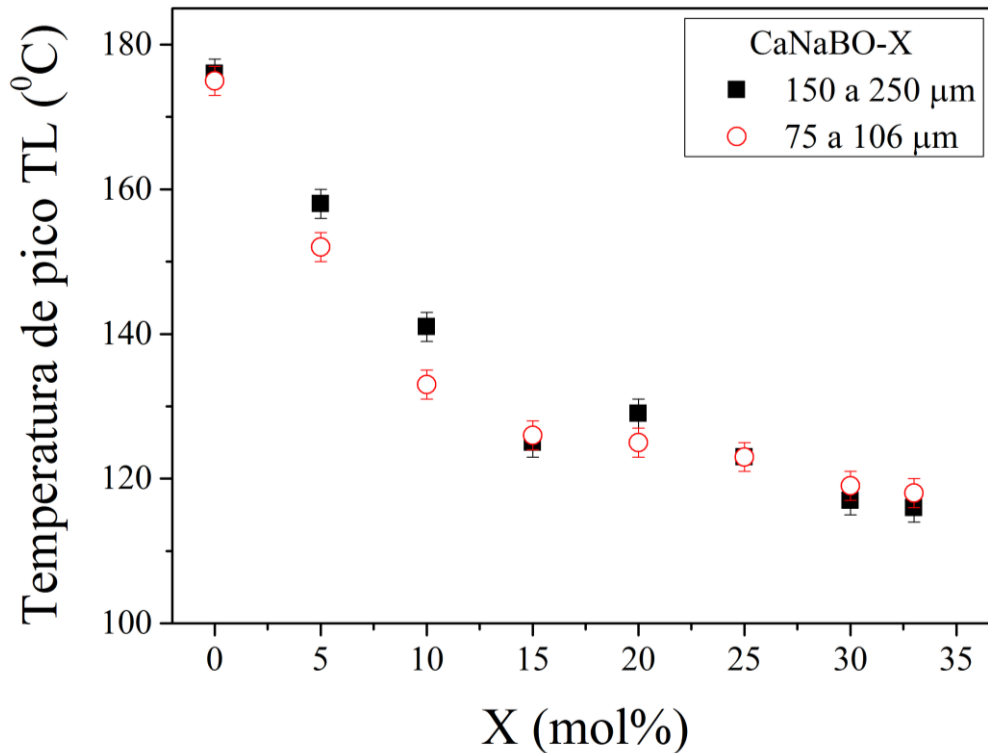
**Figura 18.** Curvas de emissão TL obtidas para as amostras CaNaBO-X, entre 75 e 106  $\mu\text{m}$ .



**Fonte:** Elaborado pela autora.

É possível observar ainda que a intensidade de emissão TL e temperatura de máximo de emissão variam de acordo com a composição. Com relação à variação da temperatura de máximo, um gráfico desse parâmetro como função da composição é apresentado na Figura 19.

**Figura 19.** Temperatura de máximo de emissão TL em função da composição dos vidros CaNaBO-X.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

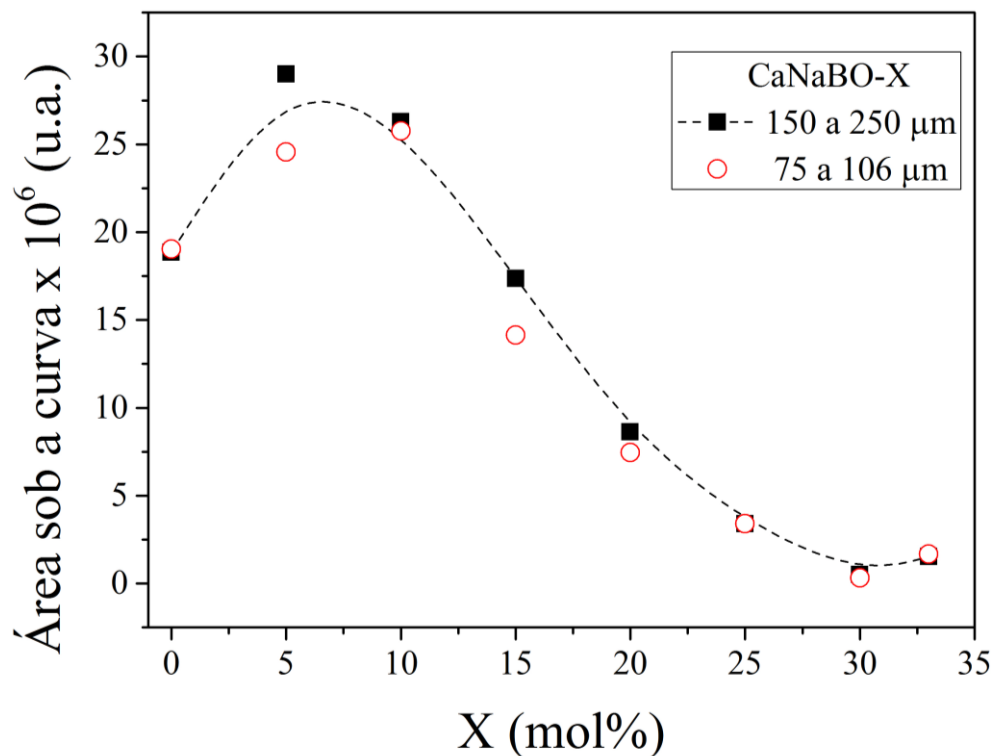
Da Figura 15 observa-se uma diminuição inicialmente linear da temperatura de pico de emissão TL ( $T_P$ ) para as composições, sendo  $T_P = 176$  °C para  $x = 0$  % em mol e  $T_P = 125$  °C para  $x = 15$  % em mol. Para maiores valores de  $x$ , a diminuição na temperatura ainda é evidente, porém, não segue o mesmo comportamento linear inicial, até que se estabiliza em torno de 117 °C para as amostras com  $x = 30$  e  $x = 33$  % em mol. Essa diminuição de  $T_P$  está relacionada a uma diminuição na energia de ativação  $E_a$ , para o armadilhamento dos portadores de carga, ou em outras palavras, a substituição de cálcio por sódio torna as armadilhas mais rasas no sistema CaNaBO-X, o que pode provocar uma diminuição na estabilidade do sinal, visto que, uma das principais características para que um material possa ser aplicado como dosímetro termoluminescente, é a estabilidade do sinal, que está diretamente relacionado à temperatura de máximo de emissão. No entanto, sinais com emissão máxima acima de 150 °C ainda podem ser

de grande interesse para a caracterização dosimétrica. Por isso, vale aqui um destaque para a amostra CaNaBO-5 dentre a série CaNaBO-X, pois a mesma apresenta sinal com temperatura de máximo de emissão interessante, além de apresentar uma facilidade de preparação pela ausência da separação de fase líquida durante a fusão.

Nesse ponto é importante relembrar a equação (3),  $I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = sn^b \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$  que deixa evidente que a intensidade de emissão TL,  $I(t)$ , é proporcional à exponencial de  $-\frac{E_a}{k_B T}$  sendo  $E_a$  a energia de ativação dos centros armadilhadores e  $T$  a temperatura.

Ainda da equação (3), é possível observar que para se obter uma informação mais precisa acerca do número de armadilhas,  $n$ , é possível fazer a integração dessa equação ao longo de todo o intervalo de temperatura na qual a emissão é observada. Desse modo, na Figura 20 apresenta-se a integral da curva TL, ou seja, a área sob a curva TL para todas as amostras analisadas no intervalo de 50 a 350 °C.

**Figura 20.** Área sob a curva TL para as amostras vítreas CaNaBO-X.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

Sabendo que a área sob a curva TL é proporcional ao número de portadores de carga,  $n$ , podemos afirmar que as amostras CaNaBO-5 e CaNaBO-10 apresentam maior número de armadilhas em comparação a amostra CaNaBO-0, o que justifica as maiores intensidades de emissão observadas para essas amostras. Para valores de  $x$  maior que 15 % em mol a uma diminuição do número de armadilhas até que se estabiliza para  $x = 30$  e  $x = 33$  % em mol.

De maneira geral, as amostras vítreas CaNaBO- $X$  apresentaram intensa emissão TL, com um único pico bem simétrico, com temperatura de máximo de emissão e área sob a curva interessantes, porém o melhor resultado foi observado para a amostra CaNaBO-5 no ponto de vista da dosimetria das radiações e também quanto à facilidade de preparação.



## CONCLUSÃO

Amostras vítreas com alta qualidade foram obtidas por fusão e moldagem no sistema ternário  $66,67\text{B}_2\text{O}_3 - (33,33 - x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O}$ , com  $x$  variando de 0 a 33,33 % em mol, sendo nomeadas por  $\text{CaNaBO-}x$ . As composições variaram entre duas composições de interesse, o tetraborato de cálcio, ( $x=0$ )  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ , e o tetraborato de sódio, ( $x=33,33$ )  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . A dificuldade de se obter a amostra vítrea  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ , aqui nomeada por  $\text{CaNaBO-0}$ , foi superada com a substituição gradual de cálcio por sódio na estrutura vítrea. Mesmo 5 % em mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  em substituição ao  $\text{CaO}$ , já se mostrou eficiente para evitar a separação de fase líquida característica da composição  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ .

Medidas de densidade e o cálculo de volume molar deixaram evidente que a troca de cálcio por sódio torna a rede do vidro mais aberta (maior volume molar), provocando uma diminuição na densidade das matrizes vítreas.

A avaliação estrutural por meio da espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho médio, mostrou que a rede amorfa que compõe os vidros  $\text{CaNaBO}$  é complexa e formada por unidades superestruturais constituídas por unidades  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$  e  $\text{BO}_2\text{O}^-$ , em grupos como pentaboratos, diboratos e principalmente metaboratos do tipo anel e cadeia.

Com relação à termoluminescência, todas amostras apresentaram emissão intrínseca frente a luz UV, com um único pico de emissão, bastante simétrico e intenso. Porém, a amostra  $\text{CaNaBO-5}$  demonstrou ser a mais interessante do ponto de vista da dosimetria das radiações por apresentar temperatura de máximo interessante ( $T_p = 158\text{ }^\circ\text{C}$ ), alta concentração de armadilhas, além da facilidade de preparação. Portanto, a amostra  $\text{CaNaBO-5}$  torna-se uma grande candidata a receber dopantes para a caracterização dosimétrica em trabalhos futuros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Edição especial, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 13-24, 2001.
- [2] SHELBY, J. E. Introduction to Glass Science and Technology. 2nd ed. New York: TL International Ltd, 2005.
- [3] VARSHNEYA, A. K. Fundamentals of Inorganic Glasses. San Diego: Academic Press, Inc, 1994.
- [4] ROJAS, S. S.; YUKIMITO, K.; HERNANDES, A. C. Dosimetric properties of UV irradiated calcium co-doped borate glass-ceramic. Nuclear instruments and methods in physics research B, 266, 653-657, 2008.
- [5] ROJAS, S. S.; SOUZA, J. E. de; YUKIMITU, K.; HERNANDES, A. C. Structural, Thermal and Optical Properties of CaBO and CaLiBO Glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$ . Journal of Non-Crystalline Solids, 398-399, 57-61, 2014.
- [6] PIMENTEL N. B., MASTELARO V. R., M'PEKO J.-C., MARTIN S. W., ROJAS S. S., De SOUZA J. E. Structural and electrical characterization of glasses in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  system. Journal of Non-Crystalline Solids, 499, 272-277, 2018.
- [7] MCKEEVER, S. W. S. Thermoluminescence of Solids. New York: Cambridge University Press, 1985.
- [8] ZANOTTO E., MAURO J. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. Journal of Non-Crystalline Solids 471, 490-495, 2017.
- [9] ZACHARIASEN, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. Journal of the American Chemical Society, 54, 3841-3851, 1932.
- [10] MENEZES, D. L. A. Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros boratos de lítio. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Dourados/MS, 2019.
- [11] ROJAS, S. S. Propriedades térmicas e estruturais do sistema  $\text{CaB}_4\text{O}_7-\text{CaB}_2\text{O}_4$  visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente. Dissertação de mestrado. Instituto de Física de São Carlos, São Carlos/SP, 2005.
- [12] WANG C., YU H., LIU H., JIN Z. Thermodynamic Optimization of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  Pseudo-Binary System. Journal of Phase Equilibria 24 (1), 12-20, 2003
- [13] PIMENTEL, N. B. Síntese e Caracterização Estrutural e Elétrica de Vidros Borato do Sistema  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Li}_2\text{O}$ . Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Dourados/MS, 2016.
- [14] BANNWART, E. S. Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e lítio puros e dopados com  $\text{Dy}^{3+}$  com potencial para dosímetros termoluminescentes. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Dourados/MS, 2019.
- [15] MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M. e TOWNSEND, P. D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. Nuclear Technology Publishing, 1995.
- [16] CAMPOS, L. L. Thermoluminescence of materials and its application on radiation dosimetry. Cerâmica, 44, 290, 1998.
- [17] SANGEETA, SARBHARWAL S. C. Thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates. Journal of Luminescence, 109, 69-74, 2004.

[18] HUBER C. et al. The multistep decomposition of boric acid. *Energy Science and Engineering*. 00, 1–17, 2020.

[19] SEVİM F., DEMİR F., BİLEN M., OKUR H. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data. *Korean Journal of Chemistry and Engineering* 23(5), 736-740, 2006.