



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Otimização de Vidros Silicatos para Blindagem de Radiação Ionizante por Inclusão de Óxidos Formadores e Modificadores de Rede

Murilo Aparecido da Silva

Maringá-PR
2023

Murilo Aparecido da Silva

**Otimização de Vidros Silicatos para Blindagem
de Radiação Ionizante por Inclusão de Óxidos
Formadores e Modificadores de Rede**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá-PR

2023

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

S586o

Silva, Murilo Aparecido da

Otimização de vidros silicatos para blindagem de radiação ionizante por inclusão de óxidos formadores e modificadores de rede / Murilo Aparecido da Silva. -- Maringá, PR, 2023.

119 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz.

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Vidro silicato. 2. Radiação ionizante. 3. Óxidos. I. Muniz, Robson Ferrari, orient. II. Medina Neto, Antonio, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 535.3

MURILO APARECIDO DA SILVA

**OTIMIZAÇÃO DE VIDROS SILICATOS PARA
BLINDAGEM DE RADIAÇÃO IONIZANTE:
ESTRATÉGIAS DE APRIMORAMENTO COM
INCLUSÃO DE ÓXIDOS FORMADORES E
MODIFICADORES DE REDE**

Dissertação apresentada à Universidade
Estadual de Maringá, como requisito parcial
para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 04 de dezembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Alysson Steimacher
Universidade Federal do Maranhão – UFMA/Imperatriz

Dr. Vitor Santaella Zanuto
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me abençoado nesta caminhada e por me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo do caminho.

Agradeço a minha esposa Débora, meus pais Marcio e Rosemeire e aos meus irmãos Miguel e Marcos Eduardo, e todos os meus familiares e amigos, por todo apoio, paciência, compreensão, carinho e amor.

Agradeço ao Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz pela orientação, incentivo, paciência e ensinamentos, bem como, pela contribuição com seus conhecimentos e sugestões na orientação deste trabalho. Além de sua dedicação, competência e especial atenção nas revisões e sugestões, fatores essenciais para a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto pela coorientação e por todo auxílio durante a pesquisa.

Agradeço ao Prof. Dr. Vitor Santaella Zanutto pela paciência, ensinamentos e por sempre me ajudar no que precisa-se quando estava “perdido” pelos laboratórios.

Agradeço ao grupo do Prof. Dr. Alysson Steimacher, em especial ao Otávio Silva Neto pelo auxílio nas medidas de DTA.

Agradeço ao grupo da Prof^a. Dr^a. Andressa Novatski, em especial a Jaqueline Valeski Gunha pelo auxílio nas medidas de EDS e microdureza

Ao grupo GEOPT, GEFF e LRMV pelo acolhimento, conversas, ensinamentos e ajuda dentro e fora do laboratório. Em especial, Guilherme, Henrique, José Guilherme “Zé” e Mariana.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UEM e a todos os professores que de alguma forma contribuíram para minha formação. A Mônica, pela ajuda e atenção. A instituição CAPES pelo apoio financeiro.

Por fim, obrigado à todos que por ventura estiveram presentes, contribuindo de forma direta ou indireta, não somente na minha formação acadêmica, mas também, na minha formação pessoal.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”
(Marie Curie)

Resumo

A relevância das questões relacionadas à proteção radiológica é importante, dada a capacidade deletéria das radiações ionizantes. Este estudo emerge da demanda de desenvolver materiais para blindagem contra tais radiações, buscando mitigar o problema generalizado, buscando preparar vidros não plumbíferos que possuam alta transparência. A pesquisa abrangeu a produção e análise de sistemas vítreos de silicato ($50SiO_2 - 6,67CaO - 15,67Na_2O_3 - 16,67CaF_2 - 1Al_2O_3 - 10MO$, $MO = BaO, ZnO, CoO, TeO_2$ e Bi_2O_3 , em mol%), com o propósito de avaliar sua eficácia de blindagem contra radiação. Conduzimos uma análise abrangente das propriedades físicas, ópticas, mecânicas e estruturais dos vidros produzidos. Utilizamos técnicas de caracterização, incluindo Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X, Análise Térmica Diferencial, Espectroscopia UV-VIS-NIR, Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia, Fluorescência de Raios X, Elipsometria e Dureza Vickers-Microdureza. A efetividade de blindagem das amostras foram determinadas teoricamente via simulações via software Phy-X/PSD. Os valores experimentais foram realizados utilizando uma montagem com isótopos de ^{241}Am e ^{57}Co . Os dados provenientes das análises térmicas destacaram a consistente manutenção da estabilidade térmica ($> 100\text{ }^{\circ}C$) para a maioria dos vidros produzidos. Pela espectroscopia UV-VIS-NIR, observa-se que os vidros preparados possuem uma elevada transmitância mantendo-se ($> 80\%$) em todo o espectro medido. As análises de FRX e EDS demonstraram que os elementos modificadores e formadores de rede não foram volatilizados durante a produção dos vidros. Notavelmente, foi possível observar, que todas as adições de óxidos geraram um aumento considerável na dureza. As amostras SCSBi, SCSBa e SCSTe demonstraram as maiores capacidades de blindagem. Especificamente, a amostra SCSBi apresentou atenuações 50 vezes maiores para energias específicas, superando os índices encontrados em vidros comerciais atuais, os quais contém alta concentração de chumbo em suas composições.

Palavras-chave: Vidro silicato, Blindagem de radiação, Coeficiente de atenuação.

Abstract

The undeniable significance of issues surrounding radiological protection in today's world is underscored by the harmful potential of ionizing radiations. This study is driven by the urgent need to pioneer materials for robust shielding against such radiations, with the overarching goal of alleviating the prevalent challenge, seeking to prepare lead-free glasses that have high transparency. The research involved the meticulous production and examination of silicate glass systems, $(50SiO_2 - 6, 67CaO - 15, 67Na_2O_3 - 16, 67CaF_2 - 1Al_2O_3 - 10MO, MO = BaO, ZnO, CoO, TeO_2 \text{ e } Bi_2O_3, \text{ mol}\%)$, aiming to assess their effectiveness as agents for shielding against radiation. In addition to optimizing the glass production process, we conduct a thorough analysis of the physical, optical, mechanical, and structural properties of the fabricated glasses. To achieve this, we employ a suite of advanced characterization techniques, including Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy, Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, Differential Thermal Analysis, UV-VIS-NIR Spectroscopy, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, X-ray Fluorescence, Ellipsometry, and Vickers-Microhardness testing. The shielding effectiveness of the samples was determined theoretically through simulations using the Phy-X/PSD software. Experimental values were obtained using a setup with ^{241}Am and ^{57}Co isotopes. Data from thermal analyses underscored the consistent maintenance of thermal stability ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$) for the majority of produced glasses. UV-VIS-NIR spectroscopy revealed that the prepared glasses exhibited high transmittance, consistently ranging between 80% and 90% across the measured spectrum. XRF and EDS analyses demonstrated that network-forming and modifying elements were not volatilized during glass production. Remarkably, all oxide additions led to a significant increase in mechanical strength. SCSBi, SCSBa, and SCSTe samples exhibited superior shielding capabilities, with SCSBi demonstrating 50 times greater attenuation for specific energies, surpassing current commercial glasses with high lead concentrations.

Keywords: Silicate glass, Radiation shielding. Mass attenuation coefficient.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Vários acessórios para proteção contra raios X da Reiniger, <i>Gebbert & Schall</i> : cabines protegidas contra radiação, telas de proteção contra radiação, aventais e luvas de proteção, estojos de proteção para o tubo, óculos com chumbo, etc., 1905–1910	22
Figura 2 – Espectro eletromagnético.	23
Figura 3 – Tipos de radiações ionizantes e penetração relativa.	24
Figura 4 – Fotografia panorâmica de um ambiente para diagnóstico médico destacando as janelas de vidro para proteção radiológica.	27
Figura 5 – Mapa conceitual produzido no <i>VOSviewer</i> para a identificação geográfica das pesquisas sobre radiação ionizante.	28
Figura 6 – Mapa conceitual produzido no <i>VOSviewer</i> para a identificação dos termos mais correlacionados nas pesquisas sobre radiação ionizante. . . .	29
Figura 7 – Mapa conceitual produzido no <i>VOSviewer</i> para a identificação geográfica das pesquisas sobre radiação ionizante após a inserção do termo " <i>Glass</i> ".	30
Figura 8 – Mapa conceitual produzido no <i>VOSviewer</i> para a identificação dos termos associados à pesquisa sobre radiação ionizante após a inserção do termo " <i>Glass</i> ".	31
Figura 9 – Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico em um átomo.	33
Figura 10 – Diagrama esquemático do espalhamento Compton inelástico.	34
Figura 11 – Diagrama esquemático do processo de produção de pares.	35
Figura 12 – Importância relativa entre o efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares como uma função do número atômico e da energia de fóton incidente.	36
Figura 13 – Fotografia das amostras produzidas, após corte e polimento.	40
Figura 14 – Representação esquemática da montagem experimental utilizada para a fonte de de ^{241}Am	43

Figura 15 – Representação esquemática da montagem experimental utilizada para a fonte de de ^{57}Co	44
Figura 16 – Fotografia da configuração experimental. Do lado esquerdo destacando a amostra na frente da fonte de ^{241}Am e direito para a fonte de ^{57}Co	44
Figura 17 – Curvas de análise térmica diferencial.	46
Figura 18 – Difrátogramas de raios X dos vidros preparados.	48
Figura 19 – Espectros de FTIR-ATR das amostras preparadas.	49
Figura 20 – Espectros Raman das amostras estudadas. Excitação em 532 nm exceto para SCSCo na qual foi utilizado 785nm.	52
Figura 21 – Espectros de Transmitância Óptica na faixa do UV ao IV das matrizes vítreas. Espessura $\sim 2,00$ mm.	54
Figura 22 – Espectros de Reflectância na faixa do UV-VIS das amostras produzidas.	54
Figura 23 – Índice de Refração em função do comprimento de onda medido pela técnica de elipsometria.	55
Figura 24 – Índice de Refração das amostras nos comprimento de onda de 400 e 633 nm.	56
Figura 25 – Composições obtidas via análise EDS, XRF e definidas teoricamente.	59
Figura 26 – Média da dureza Vickers das amostras estudadas.	60
Figura 27 – Dureza Vickers em relação a Densidade de Empacotamento Atômico (C_g) das amostras.	61
Figura 28 – Coeficiente de Atenuação Linear (LAC) obtido via <i>Phy-X/PSD</i>	62
Figura 29 – Coeficiente de Atenuação de Massa (MAC) obtido via <i>Phy-X/PSD</i>	64
Figura 30 – Camada semirredutora das amostras estudadas.	66
Figura 31 – Caminho livre médio das amostras estudadas.	67
Figura 32 – Comparativo dos valores teóricos e experimentais dos parâmetros considerados neste estudo para o isótopo ^{241}Am	68
Figura 33 – Comparativo dos valores teóricos e experimentais dos parâmetros considerados neste estudo para o isótopo ^{57}Co	69
Figura 34 – Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro FTIR.	86
Figura 35 – Representação esquemática do ATR como modo de amostragem para a espectroscopia FTRIR.	86
Figura 36 – Diagrama esquemático dos tipos de espalhamento: Raman Stokes, Rayleigh e Raman anti-Stokes.	88
Figura 37 – (a) Demonstração dos fenômenos de interferência construtiva (a) e destrutiva (b).	89
Figura 38 – A difração de raios-X no ponto de vista de Bragg.	90
Figura 39 – Esquema de funcionamento de um difratômetro de raios X.	91
Figura 40 – (a) Aparelho clássico (S=amostra; R=Referência); (b) Configuração do fluxo de calor.	92

Figura 41 – Curva típica de uma análise térmica diferencial, onde a é a variação da capacidade calorífica, b uma reação exotérmica e c uma reação endotérmica	93
Figura 42 – Absorção, reflexão, espalhamento e transmissão na espectroscopia UV-vis-NIR.	94
Figura 43 – Geração de raios-X - um diagrama simplificado das camadas internas de elétrons atômicos. (A) Geração de raios X característicos, (B) Espectro contínuo de raios X (<i>Bremsstrahlung</i>).	95
Figura 44 – Configuração esquemática de um espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de energia com excitação direta.	96
Figura 45 – Representação esquemática do funcionamento de um elipsômetro. . . .	97
Figura 46 – Representação esquemática do ensaio de dureza Vickers.	98
Figura 47 – Mapa Elemental da amostra SCS	99
Figura 48 – Mapa Elemental Individual da amostra SCS	100
Figura 49 – Mapa Espectral da amostra SCS	101
Figura 50 – Mapa Elemental da amostra SCSBa	101
Figura 51 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSBa	102
Figura 52 – Mapa Espectral da amostra SCSBa	103
Figura 53 – Mapa Elemental da amostra SCSZn	103
Figura 54 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSZn	104
Figura 55 – Mapa Espectral da amostra SCSZn	105
Figura 56 – Mapa Elemental da amostra SCSCo	105
Figura 57 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSCo	106
Figura 58 – Mapa Espectral da amostra SCSCo	107
Figura 59 – Mapa Elemental da amostra SCSTe	107
Figura 60 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSTe	108
Figura 61 – Mapa Espectral da amostra SCSTe	109
Figura 62 – Mapa Elemental da amostra SCSBi	109
Figura 63 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSBi	110
Figura 64 – Mapa Espectral da amostra SCSBi	111
Figura 65 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras	112
Figura 66 – Espectro de Fluorescência da amostra SCS	113
Figura 67 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSBa	114
Figura 68 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSZn	115
Figura 69 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSCo	116
Figura 70 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSTe	117
Figura 71 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSBi	118

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tipos de Detectores	39
Tabela 2 – Composição das amostras vítreas	41
Tabela 3 – Temperaturas características e critério de estabilidade térmica ($^{\circ}\text{C}$) obtidos por meio de DTA dos vidros silicatos com diferentes óxidos formadores e modificadores de rede.	45
Tabela 4 – Unidades estruturais correspondentes às suas bandas FTIR, geralmente observadas em vidros silicatos.	48
Tabela 5 – Unidades estruturais correspondentes às suas bandas de deslocamento Raman, geralmente observadas em vidros silicatos.	51
Tabela 6 – Índice de Refração (n), volume molar (V_m), índice de refração molar (R_m), polarizabilidade molar (α_m), polarizabilidade eletrônica molar (α_{em}) e polarizabilidade eletrônica (α_e)	57
Tabela 7 – Características gerais dos vidros fabricados pela <i>Schott</i>	63
Tabela 8 – Valores de LAC das amostras para as energias de 0,2; 0,662 e 1,25 MeV.	64
Tabela 9 – Valores de LAC e MAC obtidos teoricamente para os isótopos de ^{241}Am e ^{57}Co	65
Tabela 10 – Variação percentual dos parâmetros de blindagem das amostras estu- dadas (%).	70

Lista de siglas

DRX - Difração de Raios X

DTA - Differential Thermal Analysis

EDS - Energy dispersive spectroscopy

FTIR-ATR - Fourier transform infrared-attenuated total reflectance

FRX - Fluorescência de Raios X

HVL - Half-value layer

LAC - Linear attenuation coefficient

MAC - Mass attenuation coefficient

MFP - Mean free path

NBO - Non-Bridging Oxygens

NIST - National Institute of Standards and Technology

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA E CONCEITOS GERAIS . . .	19
2.1	Vidros: História, definição e métodos de obtenção	19
2.1.1	História dos vidros	19
2.1.2	Definições para o Vidro	20
2.1.3	Métodos de Obtenção	21
2.2	Os vidros como meio de blindagem	21
2.3	Materiais de Blindagem contra Radiação	23
2.3.1	Tipos de Radiação	23
2.3.2	Perigos da Radiação e Princípios de proteção	24
2.4	Blindagem de radiação e os vidros	27
2.5	Interação da Radiação com a Matéria	32
2.5.1	Efeito Fotoelétrico	33
2.5.2	Efeito Compton	34
2.5.3	Produção de Pares	35
2.6	Parâmetros de Blindagem	36
2.7	Detectores de Radiação Gama	37
2.7.1	Propriedades dos detectores	38
2.7.2	Classificação e tipos de detectores	38
3	MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	40
3.1	Preparação das Amostras	40
3.2	Técnicas de Caracterização	41
3.2.1	Determinação da densidade das amostras	41
3.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)	41
3.2.3	Espectroscopia Raman	42

3.2.4	Difração de Raios X (DRX)	42
3.2.5	Análise Térmica Diferencial (DTA)	42
3.2.6	Espectroscopia UV-VIS-NIR	42
3.2.7	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)	42
3.2.8	Fluorescência de Raios X (XRF)	42
3.2.9	Elipsometria	42
3.2.10	Dureza Vickers – Microdureza	43
3.2.11	Parâmetros de Blindagem	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Análise Térmica Diferencial	45
4.2	Difratometria de Raios X	47
4.3	Espectroscopia no infravermelho por FTIR-ATR	48
4.4	Espectroscopia Raman	50
4.5	Espectroscopia UV-vis-NIR	53
4.6	Elipsometria	55
4.7	Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS) e Fluorescência de Raios X (FRX)	58
4.8	Dureza Vickers-Microdureza	60
4.9	Medidas Parâmetros de Blindagem	62
5	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS	73

APÊNDICES 84

APÊNDICE A	– DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	85
A.0.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)	85
A.0.2	Espectroscopia Raman	87
A.0.3	Difração de Raios X (DRX)	88
A.0.4	Análise Térmica Diferencial (DTA)	92
A.0.5	Espectroscopia UV-vis-NIR	93
A.0.6	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)	94
A.0.7	Fluorescência de Raios X (XRF)	96
A.0.8	Elipsometria	96
A.0.9	Dureza Vickers – Microdureza	98

APÊNDICE B	–	DADOS BRUTOS EDS	99
B.1		Mapas Elementais e Espectrais das Amostras	99
B.1.1		Amostra SCS	99
B.1.2		Amostra SCSBa	101
B.1.3		Amostra SCSZn	103
B.1.4		Amostra SCSCo	105
B.1.5		Amostra SCSTe	107
B.1.6		Amostra SCSBi	109
B.2		Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	112
APÊNDICE C	–	ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DAS AMOS-	
		TRAS	113
C.1		Amostra SCS	113
C.2		Amostra SCSBa	114
C.3		SCSZn	115
C.4		SCSCo	116
C.5		SCSTe	117
C.6		SCSBi	118
APÊNDICE D	–	CONTRIBUIÇÕES EM PRODUÇÃO BIBLIO-	
		GRÁFICA	119

Introdução

A utilidade dos materiais vítreos nas mais diversas áreas de nosso cotidiano é amplamente reconhecida. Essa versatilidade engloba desde funções mais tradicionais como decoração e utensílios domésticos, até aplicações em equipamentos de alta tecnologia, como fibras ópticas, amplificadores, lâmpadas fluorescentes, meio ativo em laser de estado sólido, e seu emprego na blindagem de radiação ionizante. A disseminação extensiva desses materiais deriva, primordialmente, de suas propriedades singulares, tais como transparência, resistência a ataque ácidos, razoável resistência a choques térmicos, alta resistência mecânica e viabilidade de reciclagem [1]. As características distintivas desses materiais vítreos os colocam em uma posição crucial e imprescindível em diversos setores, gerando benefícios significativos tanto em aspectos funcionais quanto em termos de sustentabilidade.

A radiação ionizante apresenta uma diversidade de aplicações benéficas nos domínios agrícola, industrial, médico, de pesquisa e afins. Entretanto, a incidência potencial de complicações de saúde amplia-se substancialmente na ausência de uma manipulação apropriada de fontes radioativas. A variação da intensidade dos fótons e, conseqüentemente, a exposição à radiação ionizante pode ser predominantemente controlada por meio da manipulação da distância entre a fonte e o alvo, o tempo de exposição e a blindagem, ou seja, o bloqueio parcial ou total da mesma. Dentre estes elementos, a blindagem destaca-se como um método altamente eficaz para mitigar a radiação, proporcionando assim proteção radiológica. A blindagem pode ser definida como uma barreira física usada para fornecer proteção contra a influência de fótons. Um dos maiores desafios enfrentados pelos pesquisadores da área nuclear, e de materiais, reside no desenvolvimento de materiais que sejam simultaneamente ecologicamente corretos, economicamente viáveis e eficazes na redução da radiação ionizante [2].

Dentre os materiais predominantemente empregados na constituição de barreiras de blindagem contra radiação, o concreto figura proeminente, em parte devido à sua simplicidade construtiva e considerações econômicas. No entanto, em virtude da opacidade do concreto à luz, sua aplicação se encontra limitada [3]. Deste modo os vidros se tornam

materiais atrativos devido a sua transparência, bem como, a facilidade de fabricação, o que atraiu a atenção de diversos grupos de pesquisa que atualmente exploram vidros translúcidos que podem ser eficientes na proteção contra radiação [4].

Em uma análise bibliométrica abrangente e contemporânea, Kilicoglu e Mehmetcik [5] investigaram as redes intelectuais e conceituais no que se refere a produção científica e seus impactos no campo da blindagem de radiação ionizante. Entre os resultados mais notáveis da análise estatística descritiva destaca-se a notável adesão de pesquisadores ao domínio, evidenciando um crescimento substancial na pesquisa de proteção contra radiação desde os anos 2000, com repercussões significativas em termos de registros de publicações. Particularmente, intrigante é a identificação de um reduzido grupo de autores (20 autores) que desempenhou um papel proeminente, contribuindo com uma quantidade substancial de artigos, enquanto a maioria dos pesquisadores apresentou uma contribuição relativamente modesta à literatura, com destaque para os autores *Sayyed MI*, *Tekin HO* e *Issa SAM*, que respectivamente publicaram 158, 89 e 53 artigos. É importante ressaltar que esses autores também se destacam como os responsáveis por artigos amplamente citados na área de blindagem de radiação, destacando a relevância de suas contribuições para o avanço do conhecimento nesse domínio. Esses achados apontam para a necessidade premente de ampliar os estudos em áreas onde o tema é menos explorado, promovendo uma abordagem mais abrangente e equitativa no desenvolvimento do conhecimento em proteção contra radiação.

Com base no exposto, este estudo tem como objetivo analisar o impacto de diferentes óxidos na eficácia de blindagem da matriz vítrea silicato de cálcio e sódio (SCS). Em particular, concentramos nossos esforços na preparação e estudo de um novo vidro do tipo soda-lime, variando a proporção de sílica de 70% para 50%. A partir dessa nova composição vítrea, uma série de vidros contendo óxidos de bário, telúrio, zinco, cobalto e bismuto foi preparada. As propriedades estruturais, térmicas, físicas e, crucialmente, as características de blindagem de radiação ionizante desses vidros foram submetidas a uma análise detalhada por via teórica e experimental.

Revisão de Literatura e conceitos gerais

2.1 Vidros: História, definição e métodos de obtenção

2.1.1 História dos vidros

O vidro é um material conhecido e utilizado pela humanidade a milênios nas mais diversas aplicações, basta olharmos a nossa volta e veremos inúmeras aplicações deste material que muitas vezes nos perpassam de forma desapercibida, desde simples copos em nossas casas à poderosas lentes em telescópios.

Historicamente, os primeiros materiais vítreos fabricados por mãos humanas foram obtidos pelos Fenícios, que utilizaram fogões, improvisados, usando blocos de salitre sobre a areia, na qual, após algum tempo, um material líquido escorria destes fogões que logo se solidificavam, conforme descrito por Plínio em sua enciclopédia *Naturalis Historia* [6]. Entretanto, desde os primórdios da humanidade vidros naturais como o vidro de obsidiana vulcânica foram utilizados pelos homens na fabricação de pontas de flechas, facas e outras coisas necessárias a sobrevivência diária [7].

Entre os anos de 27 e 14 d.C., ocorreu um grande avanço na produção de vidros, quando artesãos sírios desenvolveram a técnica de sopragem. Esta técnica consistia em utilizar um tubo de ferro oco de aproximadamente 1 metro (chamado “cana”), introduzido ao material no forno possibilitando assoprar a massa em fusão que era retirada por este tubo do forno, permitindo assim moldar uma peça oca de vidro.

Considerada a “época de ouro” no estudo sobre vidros, os anos 60 revelou desenvolvimentos consideráveis na ciência e tecnologia sobre esses materiais. Mesmo o vidro sendo um dos materiais mais antigos sintetizados pelo homem, inúmeras de suas propriedades ainda são desconhecidas. Isso reflete ao caráter não cristalino da estrutura vítrea, a qual não possui periodicidade espacial de longo alcance. A ciência do vidro teve uma significativa evolução nos últimos anos, sendo empregado em aplicações mais complexas [8]. Os

avanços recentes na ciência do vidro não apenas aprofundaram nosso entendimento desse material antiquíssimo, mas também abriram portas para inovações que estão destinadas a influenciar significativamente o panorama futuro das tecnologias e aplicações relacionadas ao vidro. À medida que nos aprofundamos em novos domínios científicos, a fascinante jornada no estudo do vidro promete desvendar segredos ainda não revelados e incitar descobertas que transformarão fundamentalmente a maneira como interagimos com esse componente essencial em nossa vida cotidiana.

2.1.2 Definições para o Vidro

O vidro é um material rígido, entretanto não possui o estado cristalino perfeitamente organizado de um sólido, mas possui átomos “presos” em um estado de desordem como em semelhança ao estado líquido. Sendo assim podemos dizer que o estado vítreo é um estado que une características do estado sólido e líquido. A seguir delinearemos algumas das propostas interpretativas e conceitos da estrutura dos vidros, que se sucederam ao longo de anos de pesquisa:

Lebedev (1921): propôs a Hipótese do Cristalito que considerava um vidro como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”. Esta hipótese levava em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros. Como foi proposta muito antes dos primeiros métodos de análises estruturais baseados na difração de raios-X, atualmente tal hipótese foi descartada como definição, conservando-se apenas como curiosidade histórica [8, 9].

Shelby (1997): define em seu livro intitulado “*Introduction to Glass Science and Technology*” [10], que um vidro é um sólido amorfo com ausência completa de estrutura periódica de longo alcance, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.

U.S. National Research Council: nos traz uma das definições mais completas presentes na literatura, de que “O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que apresenta uma temperatura de transição. Sendo está definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida revela, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalinas e líquida” [11].

Zanotto e Mauro (2017): de forma mais recente em 2017 Zanotto e Mauro propuseram uma visão acerca do estado vítreo, em seu artigo intitulado de “*The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate*” [12], onde abordaram sua descrição de duas formas sendo uma simplificada e outra com maior grau de complexidade como relataram os autores. Sendo que a abordagem sim-

plificada relata que, “o vidro é um estado de não equilíbrio e não cristalino da matéria que parece sólido em uma escala de tempo curta, mas relaxa continuamente em direção ao estado líquido”. Trazendo agora uma proposta de descrição mais ampla e complexa os autores relatam que “O vidro é um estado de não equilíbrio da matéria condensada, não cristalino que exhibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados (SCL) de origem, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado SCL. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar”.

2.1.3 Métodos de Obtenção

A obtenção de vidros é um processo que pode envolver o uso de diferentes métodos de síntese, a depender do tipo de vidro desejado e das propriedades específicas que se pretende obter.

Um dos métodos mais amplamente utilizado é a fusão-resfriamento, na qual os compostos do vidro são misturados (essa mistura recebe o nome de frit) em proporções adequadas e aquecidos a altas temperaturas até que se fundam completamente. Em seguida, a mistura fundida é resfriada rapidamente, resultando na formação de um vidro, entretanto se esse resfriamento for demasiadamente lento induzirá a formação de um sólido cristalino [13, 14].

Outro método que tem ganhado notoriedade nos últimos anos é o método sol-gel, por permitir a síntese de materiais vítreos, vitrocerâmicos e cerâmicos a temperaturas relativamente mais baixas que as utilizadas nos processos convencionais. Este processo envolve a formação de uma suspensão coloidal, o sol, seguida de sua geleificação, formando uma rede em uma fase líquida contínua, conhecida como gel [15].

Adicionalmente, é válido o método de sinterização. A sinterização é definida por German [16], como sendo a união de partículas em temperaturas elevadas, mas ainda abaixo do ponto de fusão das mesmas. Durante a sinterização, um material particulado é convertido em um corpo compacto sólido. No nível macroscópico, pode-se observar uma mudança nas propriedades mecânicas (um material adquire uma certa resistência mecânica), uma mudança de geometria e volume (encolhimento) e um aumento da densidade aparente (devido ao encolhimento) [17].

2.2 Os vidros como meio de blindagem

Os meses que sucederam o anúncio histórico da descoberta dos raios X em 1895 por Roentgen foram marcados pela profunda atividade no estudo desse fenômeno recém descoberto e em sua aplicação na medicina e demais campos. Os cientistas e a sociedade em geral estavam cativados pelos raios enigmáticos que poderiam penetrar na carne humana e revelar a estrutura interna do corpo [18].

No entanto, inicialmente não era de conhecimento de ambos os efeitos nocivos dos raios X, Thomas Edison em março de 1896 relatou irritação ocular relacionada ao uso contínuo de raios X. Clarence Madison Dally, seu assistente, mais tarde desenvolveu dermatite aguda por raios X e morreu de metástase carcinoma em 1904, aos 39 anos, talvez o primeiro a morrer como resultado da exposição excessiva aos raios X [19].

Em 1902 William Rollins, considerado o principal pioneiro na proteção radiológica nos Estados Unidos, pois com base em suas investigações sobre lesões biológicas causadas por raios X, incluindo estudos em animais observou que as lesões não se limitavam somente à pele, mas também aconteciam em profundidade dentro dos corpos dos animais. Posteriormente ele propôs o uso de vidros de chumbo em óculos (com 1 cm de espessura), carcaças protetoras para os tubos de raios X, tubos colimados e protegidos, proteção para partes do corpo que não estavam sendo expostas (a Figura 1 apresenta alguns acessórios produzidos no início do século 20), sendo um dos primeiros a defender o uso de vidros e demais materiais de blindagem de forma sistematizada visando mitigar os efeitos malefícios decorrentes do uso dos raios X [18, 19].



Figura 1 – Vários acessórios para proteção contra raios X da Reiniger, Gebbert & Schall: cabines protegidas contra radiação, telas de proteção contra radiação, aventais e luvas de proteção, estojos de proteção para o tubo, óculos com chumbo, etc., 1905–1910

Fonte: Disponível em <https://www.medmuseum.siemens-healthineers.com/en/stories-from-the-museum/radiation-protection>

2.3 Materiais de Blindagem contra Radiação

2.3.1 Tipos de Radiação

O campo de blindagem contra radiação é de grande importância para muitos setores, tais como: Saúde e imagem diagnóstico até energia nuclear, medicina nuclear e de testes não destrutivos. As fontes de radiação podem ser categorizadas em dois tipos: Naturais e Artificiais:

Naturais: Radioatividade de materiais, responsável pela emissão de partículas α , β e raios gama. Raios Cósmicos, responsáveis pela emissão de nêutrons, prótons, elétrons, fótons, etc.

Artificiais: Reatores Nucleares, são responsáveis pela emissão de nêutrons, raios gama e radioatividade residual. Temos também os aceleradores de partículas, que são responsáveis pela emissão de elétrons, prótons, raios X, nêutrons, etc.

É sabido que a radiação é dividida em duas categorias, a radiação ionizante e a radiação não ionizante. A radiação não ionizante é a radiação eletromagnética que compreende comprimentos de onda a partir de 10nm (e acima), dentro do espectro eletromagnético. Figura 2, essa região inclui “Ondas de rádio, Micro-Ondas, Infravermelho, Luz Visível e o Ultravioleta.” Já a radiação ionizante compreende espectros de 10nm (e abaixo), a radiação ionizante compreende todo o resto do espectro eletromagnético, como, “Raios X, Raios Gama, bem como partículas atômicas e subatômicas, tais como partículas α , partículas β , pósitron, próton, nêutron, íons pesados e mésons [20].

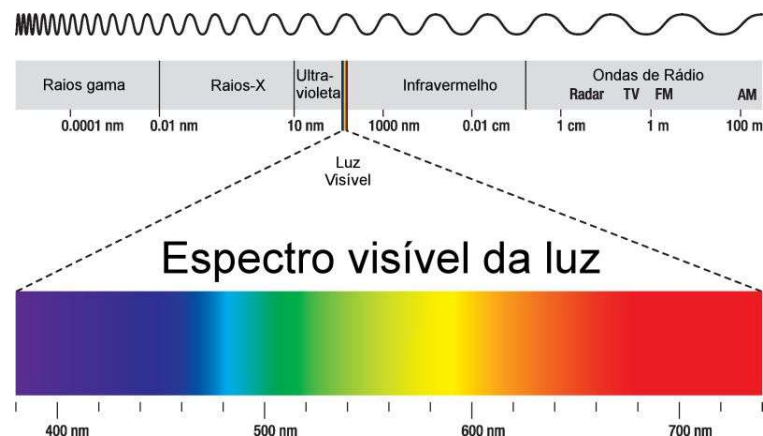


Figura 2 – Espectro eletromagnético.

Fonte: [21]

A radiação ionizante pode ser separada em dois tipos, com base em recomendação da ICRU (International Commission on Radiation Units and Measurements 1971), é dividida

entre radiação diretamente ionizante e indiretamente ionizante, tais terminologias, foram recomendadas com o intuito de se enfatizar as grandes diferenças entre interações de partículas eletricamente carregadas e não carregadas com a matéria [20].

A radiação diretamente ionizante é aquela gerada, por partículas carregadas que entregam sua energia à matéria diretamente, por meio de muitas e pequenas interações de força de Coulomb ao longo de sua trajetória, como partículas α e β , prótons e íons pesados. Radiação indiretamente ionizante refere-se, a Raios X ou Gama, fótons ou nêutrons (ou seja, partículas não carregadas), que primeiramente transferem sua energia para partículas carregadas na matéria pela qual passam, em grandes interações que ocorrem em número relativamente pequeno. Como resultado às partículas são rapidamente carregadas, e por sua vez entregam energia a matéria como no caso anterior [20, 22].

Interações entre a radiação diretamente ionizante e os materiais de blindagem são muito fortes, portanto, podem ser interrompidas facilmente. Entretanto, a radiação indiretamente ionizante pode penetrar muito facilmente, assim fazendo-se necessário o uso de uma blindagem massiva e, portanto, mais cara (à Figura 3 esboça esses conceitos). Devido a esses fatores a blindagem de nêutrons e fótons, que são os tipos mais frequentemente encontrados de radiação ionizante atrai a atenção atualmente [23]. Pois, qualquer meio que possa parar raios gamas e nêutrons por exemplo, podem eficientemente parar qualquer outro tipo de radiação nuclear [20].

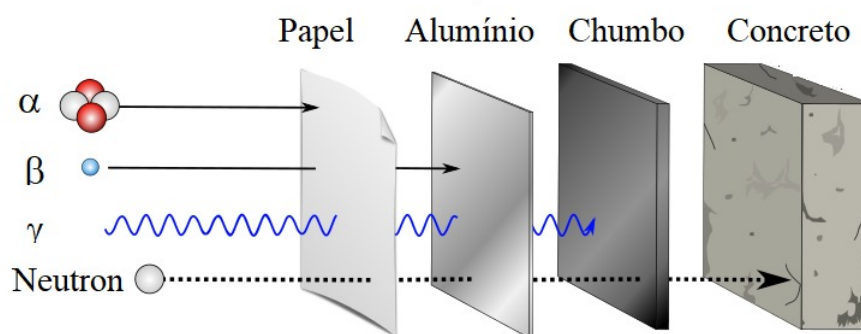


Figura 3 – Tipos de radiações ionizantes e penetração relativa.

Fonte: Adaptado de <https://www.osha.gov/ionizing-radiation/background>.

2.3.2 Perigos da Radiação e Princípios de proteção

O perigo das radiações ionizantes para a saúde humana é bem conhecido desde o século passado. Há um consenso geral de que altas doses de radiação ionizante representam uma grande ameaça à saúde humana [24]. Tudo isso deve-se ao fato de que a radiação ionizante ao contrário da não ionizante possui a capacidade de ionizar átomos e moléculas, ou seja,

torna eletricamente carregado o meio físico que ela penetra, pois possuem energias altas o suficiente para provocar este fenômeno. Seus efeitos podem ser danosos para as células, afetando o material genético e causando doenças graves como o câncer.

Atividades envolvendo o uso de radiação ionizantes estão, mais do que nunca, presentes em nosso dia a dia. Tendo em vista os possíveis efeitos nocivos à saúde humana devido a exposição a altas doses de radiação, surgiram os princípios de proteção radiológica, que objetiva equilibrar os riscos e benefícios das atividades que envolvem o uso de radiação. Pois, se os padrões de proteção forem demasiadamente negligenciados, podem ocasionar grandes riscos, por outro se tais padrões forem extremamente rigorosos, as atividades podem tornar-se custosas e impraticáveis, em ambos os casos iram ocorrer danos para a sociedade [25].

Os princípios de proteção radiológica, tomam como base três fatores fundamentais, para a diminuição da exposição, são eles o tempo, distância e blindagem [26]:

Tempo: O tempo de exposição dever ser considerado pois a radiação pode acumular-se ao longo do tempo de exposição, ou seja, quanto mais tempo exposto maior a exposição à radiação, maior será a dose de radiação recebida [26, 27].

Distância: A quantidade de radiação que um indivíduo recebe depende de quão perto eles estão da fonte. Conhecendo a intensidade a uma distância, também é possível determinar a intensidade a qualquer outra distância. A lei do inverso do quadrado afirma que a exposição à radiação e a distância estão inversamente relacionadas - o que significa que a força da radiação ionizante de uma fonte pontual diminuirá com o quadrado da distância percorrida. Podendo ser escrita da seguinte forma [28, 29]:

$$D_1 r_1^2 = D_2 r_2^2 \quad (1)$$

onde D_1 é a dose a uma distância r_1 da fonte, e D_2 é a dose a uma distância r_2 da fonte.

Blindagem: Embora os fatores de distância e tempo possam ser empregados vantajosamente na proteção externa contra radiação, a blindagem fornece uma maneira mais confiável de limitar a exposição, limitando a dose. Em princípio, a blindagem sozinha pode ser usada para reduzir as doses para os níveis desejados. Na prática, no entanto, a quantidade de blindagem empregada dependerá de um equilíbrio entre necessidades práticas, como custo e benefício esperado [25].

Portanto, podemos observar que, juntamente com a compreensão das características e potenciais benefícios dos diferentes tipos de radiação veio a consciência de seus danos potenciais, portanto, surgiu a necessidade de proteção contra radiação, trazendo assim

esses três fatores, dentre eles destacamos o nascimento de projetos e a análise da blindagem contra radiação [20].

A fim de preservar o ser humano e seus arredores de efeitos nocivos da radiação diferentes materiais de proteção foram produzidos [30]. Havendo uma grande quantidade de materiais, que podem ser utilizados para blindagem contra radiação, entretanto a escolha de um material apropriado deve-se levar em conta alguns fatores: o tipo de radiação que será blindada, sua energia e o nível de redução de dose necessário. Materiais com alto número atômico e elementos de alta densidade impõem alta probabilidade de interações e maior transferência de energia com raios gama, sendo assim considerados como uma boa escolha para escudos gama eficazes [31].

Entretanto, quando o foco é a blindagem de nêutrons, alguns princípios distintos se aplicam à seleção de materiais de blindagem de nêutrons, quando comparadas com as blindagens de raios gama. Sendo muito importante moderar rapidamente o nêutron para baixas energias, onde possa ser facilmente capturado em materiais com seções transversais de alta absorção. Os moderadores mais eficazes são elementos com baixo número atômico e, portanto, contêm hidrogênio, materiais de revestimento são o principal componente da maioria dos escudos de nêutrons. Nesta aplicação, água, concreto, e parafina são fontes baratas de blindagem em massa. Porque os caminhos livres médios de nêutrons rápidos normalmente são dezenas de centímetros em tais materiais, espessuras de 1 m ou mais são necessárias para moderação efetiva de quase todos os nêutrons rápidos incidentes. Quando as restrições de espaço ou peso limitam a quantidade de moderador que pode ser usada, uma forma de polietileno conhecida como "polietileno de alta densidade (HDPE)" fornece a melhor moderação por unidade de peso de materiais comumente disponíveis [32].

As diretrizes que orientam a segurança dos pacientes, profissionais e ambientes adjacentes nos serviços de medicina que fazem o uso de radiação ionizante são de vital importância e devem ser estritamente seguidas. Especificamente, as orientações relacionadas aos materiais utilizados para blindagem têm sido uma preocupação constante na comunidade científica. Entre as diversas propriedades necessárias, é essencial que esses materiais possuam alta densidade. Atualmente, diversas opções de materiais comerciais estão disponíveis no mercado para esse fim, como a argamassa baritada, o lençol de chumbo, as portas radiológicas e os vidros plumbíferos. No entanto, como já enfatizamos, é importante destacar que alguns desses materiais são tóxicos e opacos, o que inviabiliza sua utilização em situações onde a visibilidade é crucial. A Figura 4 exemplifica uma aplicação em que a visibilidade (transparência do material) desempenha um papel crucial. Por outro lado, o concreto, outro material amplamente empregado em blindagens, apresenta diversas limitações em sua aplicação. Devido à sua opacidade, não é possível observar ou monitorar o ambiente interno. Além disso, a quantidade variável de água presente no concreto pode resultar em flutuações indesejadas nos coeficientes de atenuação e, conseqüentemente, na efetividade média de bloqueio da radiação.



Figura 4 – Fotografia panorâmica de um ambiente para diagnóstico médico destacando as janelas de vidro para proteção radiológica.

Fonte: Disponível em <https://rayonscsr.com.br/vidro-plumbifero/>

2.4 Blindagem de radiação e os vidros

Com o propósito de delinear um panorama abrangente da pesquisa voltada aos vidros destinados à aplicação em blindagem de radiação, empregamos o banco de dados da base Scopus, aliado ao software *VOSviewer*. Inicialmente, a pesquisa foi conduzida mediante o emprego do termo "radiation AND shielding" no intervalo temporal de 2020 a 2024, resultando na identificação de 6777 artigos pertinentes. Esses dados propiciaram uma compreensão substancial acerca do comprometimento dos pesquisadores na investigação de materiais destinados à proteção contra radiação, independentemente de sua natureza vítrea, ou seja, qualquer material utilizado na proteção radiológica foi considerado. Os 6777 artigos foram submetidos a uma análise metódica no *VOSviewer*, estabelecendo-se um critério de ocorrências mínimas, sendo selecionados apenas os países que registraram a publicação de, no mínimo, 90 artigos. Este critério culminou na identificação de 24 entidades, considerando o conjunto de 154 países que figuraram na lista dos 6777 artigos. É digno de nota o Brasil, cuja contribuição foi de 99 documentos neste cenário específico. As inter-relações estabelecidas com o Brasil são objetivamente representadas no gráfico, oferecendo uma compreensão visual e analítica das dinâmicas de colaboração e das contribuições brasileiras no âmbito da pesquisa acerca de materiais para a blindagem de radiação.

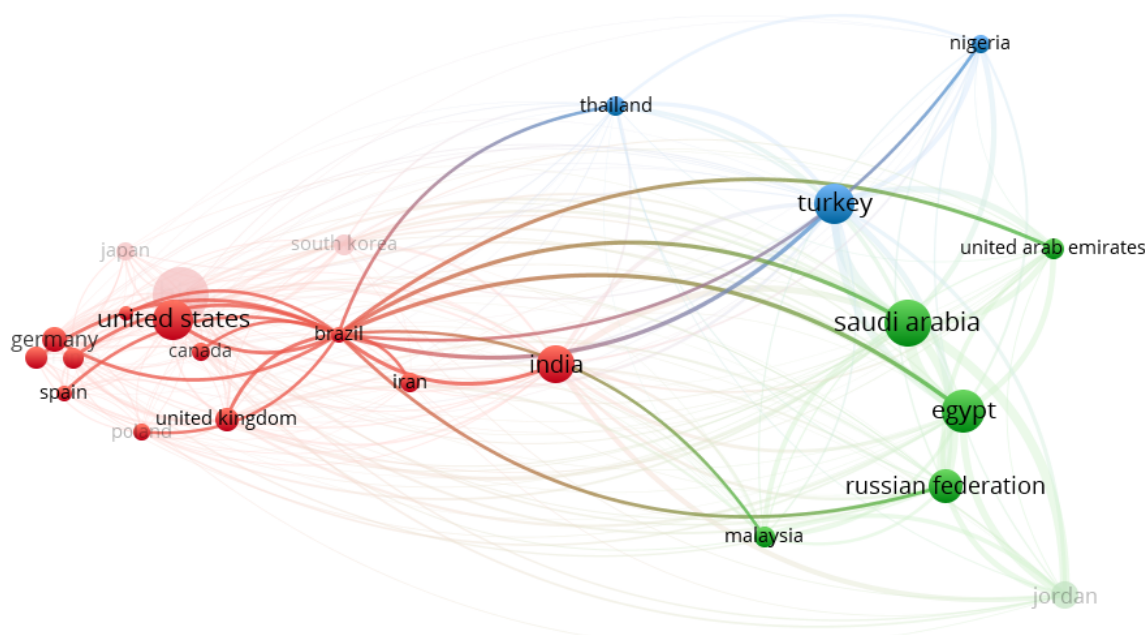


Figura 5 – Mapa conceitual produzido no *VOSviewer* para a identificação geográfica das pesquisas sobre radiação ionizante.

Fonte: autores

O domínio na área de estudo destaca-se, principalmente, em alguns países do Oriente Médio, além dos Estados Unidos, como evidenciado pelo mapa bibliográfico que elaboramos (Figura 5). No entanto, observa-se que o Brasil, apesar de apresentar interações com diversas nações, contribui de forma proporcionalmente modesta em termos numéricos. A análise do cenário revela que o epicentro da pesquisa em vidros para aplicação em blindagem de radiação concentra-se em países do Oriente Médio e nos Estados Unidos. Este fenômeno é perceptível na representação cartográfica que construímos, evidenciando a intensidade das colaborações e atividades de pesquisa nesses locais.

A fim de refinar a especificidade do estudo sobre blindagem de radiação, elaboramos um mapa conceitual considerando as palavras-chave presentes nos artigos selecionados. Para avaliar a frequência das palavras-chave, estabelecemos um critério mínimo de 300 ocorrências no conjunto total de documentos, resultando na criação do gráfico apresentado. É notável que os termos mais diretamente relacionados à blindagem se destacam, contudo, observa-se a presença de outros termos, tais como "vidros", "humanos", "exposição à radiação" e "compostos de bismuto", entre outros. Destaca-se que o elemento "vidro" emerge como uma componente significativa no contexto, no entanto, as especificidades acerca dos tipos de vidros utilizados ainda não se evidenciam de maneira clara. Este dado sugere a necessidade de uma investigação mais aprofundada para compreender as nuances associadas aos diferentes tipos de vidros empregados na blindagem de radiação,

a fim de promover uma análise mais detalhada e informada no âmbito da pesquisa em questão.

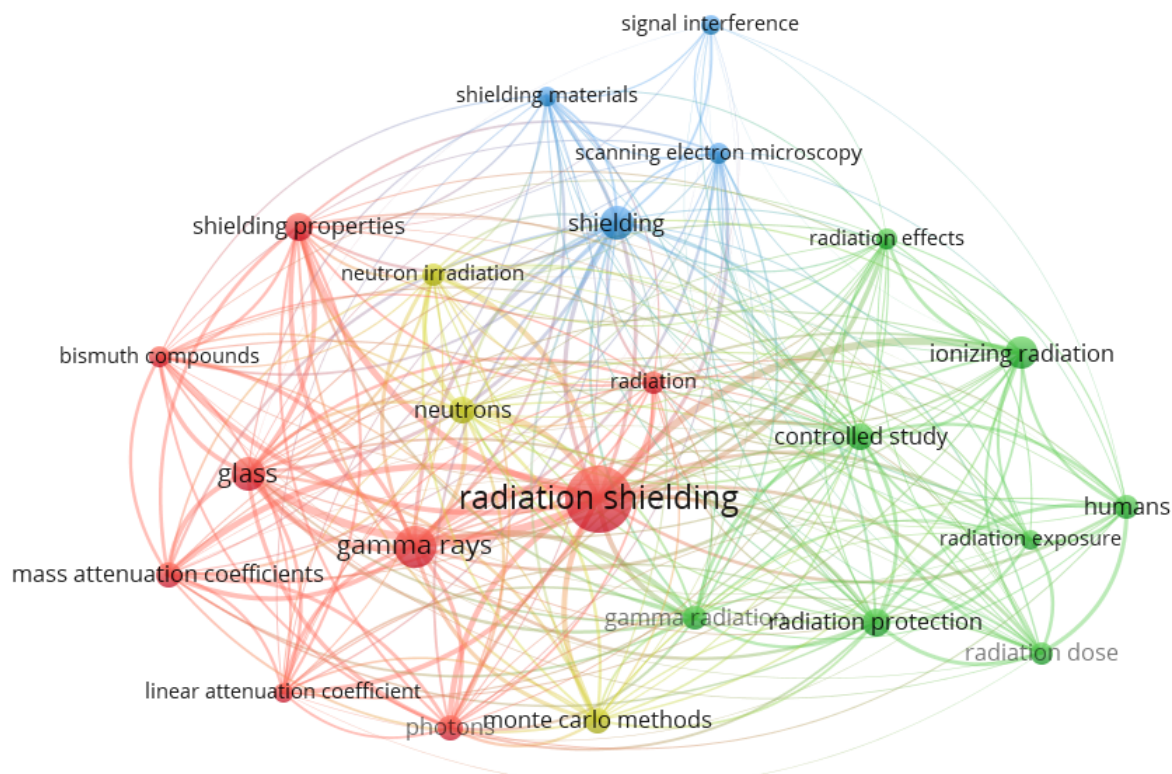


Figura 6 – Mapa conceitual produzido no *VOSviewer* para a identificação dos termos mais correlacionados nas pesquisas sobre radiação ionizante.

Fonte: autores

Num segundo momento, visando aprofundar a compreensão da importância dos vidros na blindagem de radiação, recorreremos novamente à base de dados Scopus. Dessa vez, incorporamos a palavra-chave "glass" à pesquisa, resultando em "radiation AND shielding AND glass". Sob essa configuração, a plataforma revelou a existência de 1310 documentos relevantes. Esses dados foram submetidos à análise no VOSviewer, que delineou as relações identificadas, conforme apresentado na Figura 7. Este procedimento permite uma abordagem mais específica e detalhada sobre a interseção entre a radiação, a blindagem e o papel crucial desempenhado pelos vidros nesse contexto.

Após a inclusão da palavra "glass", torna-se evidente o destaque dos países do Oriente Médio nesse contexto, com especial ênfase na Arábia Saudita e Turquia. As relações estabelecidas com esses países são notáveis e, em algumas instâncias, são influenciadas por outros países, como é o caso da Nigéria. Essa dinâmica territorial ressalta a importância regional no estudo da relação entre radiação, blindagem e vidros, destacando nuances específicas nas colaborações e interações entre os países envolvidos.

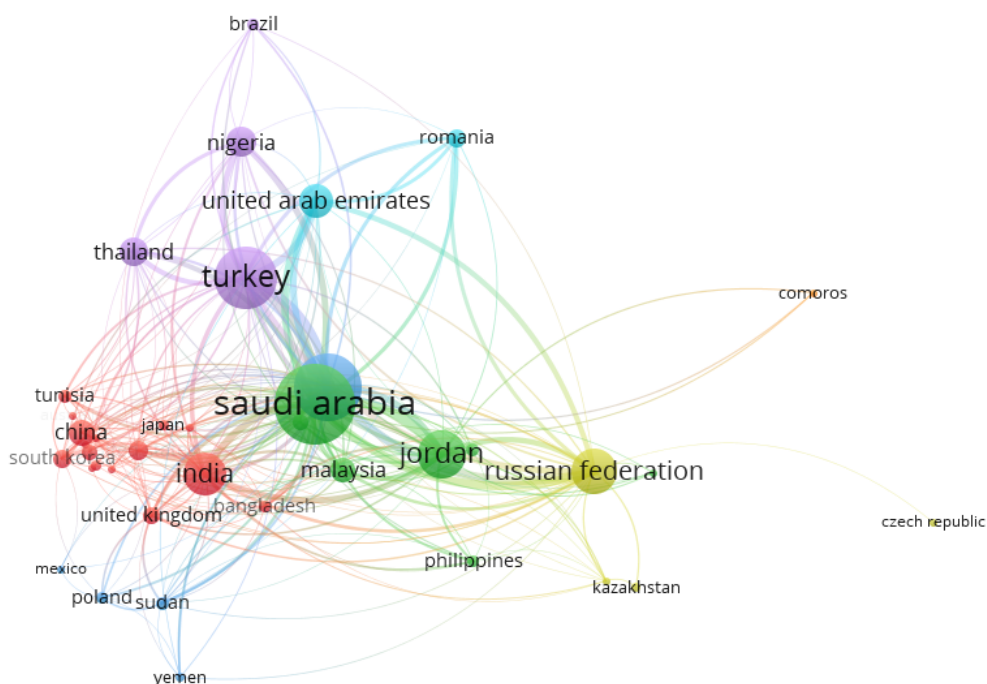


Figura 7 – Mapa conceitual produzido no VOSviewer para a identificação geográfica das pesquisas sobre radiação ionizante após a inserção do termo "Glass".

Fonte: autores

Este exemplo de colaboração é notável, como evidenciado nos artigos recentemente publicados *"Design, synthesis, and characterization of Pb-free tellurite glasses for radiation shielding applications"* e *"A synergistic effect of heavy metal oxides to enhance the physical, optical, and radiation-absorption properties of TeO₂-Li₂O-BaO glasses"*. Ambos os trabalhos destacam uma colaboração entre o Brasil, Arábia Saudita, Turquia e Nigéria, sublinhando a natureza internacional e diversificada das parcerias na pesquisa em vidros para aplicações em blindagem de radiação.

No que diz respeito aos termos mais associados à pesquisa, o mapa conceitual na Figura 8 apresenta uma representação significativa do termo "glass", o que é esperado, dado que este termo foi incluído na pesquisa durante a coleta de dados. No entanto, o ponto notável agora é que as famílias de vidros começam a se destacar em clusters distintos. Observa-se uma ênfase especial nos vidros teluretos, boratos e de lítio. Os silicatos, embora menos proeminentes, estão diretamente conectados a aspectos importantes, como índice de refração e a adição de bário. Este delineamento mais refinado destaca a diversidade e especificidade dos tipos de vidros relevantes para a pesquisa em blindagem de radiação, proporcionando insights valiosos sobre as características e propriedades associadas a cada família de vidros.

Diversos materiais à base de vidro têm sido processados para a inibição e bloqueio de

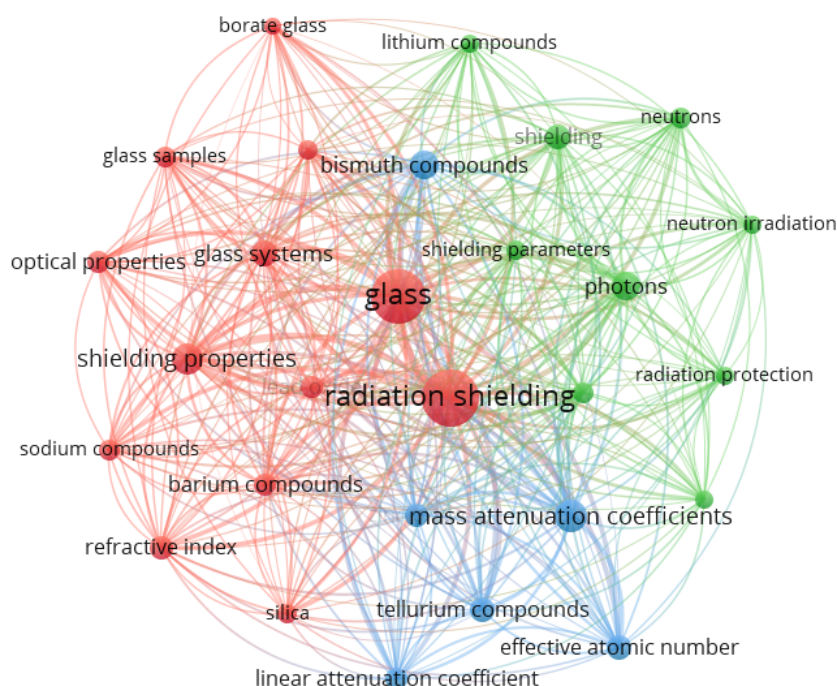


Figura 8 – Mapa conceitual produzido no VOSviewer para a identificação dos termos associados à pesquisa sobre radiação ionizante após a inserção do termo "Glass".

Fonte: autores

radiações ionizantes. Em virtude de sua translucidez à luz visível, as propriedades desses materiais podem ser ajustadas mediante a alteração dos componentes constituintes e dos métodos de preparação. Em decorrência desse potencial, uma variedade de vidros, notadamente aqueles incorporando elementos como bismuto [33], bário [34], zinco [35], molibdênio [36], cobalto [37], entre outros, tem sido objeto de extensiva pesquisa. Estudos dedicados à investigação dos parâmetros de atenuação de raios gama e raios X têm sido conduzidos, com o intuito de aprimorar as características desses materiais no que tange à absorção de radiações em ambientes nucleares.

Óxidos de alta densidade representam um avanço significativo nas aplicações para proteção contra radiação. Isso se deve aos seus valores de densidade consideravelmente elevados e às boas propriedades térmicas quando integrados ao sistema de vidro. Por essa razão, óxidos com alta densidade, como o Bi_2O_3 (óxido de bismuto), têm a capacidade de aprimorar efetivamente as características de proteção contra radiação [38][40]. No entanto, a eficácia na blindagem nem sempre está diretamente relacionada ao uso de precursores com maior densidade. Em um estudo conduzido por Khodadadi et al. [39], foram exploradas as potencialidades de vidros silicatos de chumbo com diferentes concentrações de ZnO e BaO . Contrariando expectativas, o aumento na quantidade desses óxidos resultou em um incremento nos parâmetros de blindagem. A densidade do vidro

bárico, por conta do BaO com densidade de 5.72 g/cm^3 , supera a do vidro à base de zinco, cuja densidade é de 5.606 g/cm^3 . No entanto, uma observação intrigante surgiu quando se constatou que o coeficiente de atenuação de massa (energia absorvida) foi menor no caso do vidro adicionado de BaO. Essa aparente contradição pode ser atribuída ao fato de que o óxido de bário atua como um modificador de rede, reduzindo a interconectividade da mesma e promovendo mudanças estruturais que resultam no aumento das vacâncias da rede. Portanto, ao invés de absorver efetivamente a radiação, o vidro com BaO tende a refletir, espalhar ou transmitir os fótons (partículas), para o caso da matriz vítrea em questão. Por outro lado, o ZnO, sendo um óxido intermediário, desempenha um papel distinto. Ele participa da rede, substituindo formadores e aumentando o número de NBOs (*Non-Bridging Oxygen*), promovendo a polimerização do vidro e mantendo a rede vítrea mais "conectada". Esses resultados indicam que a escolha cuidadosa dos componentes na formulação do vidro é crucial para otimizar a eficácia da blindagem, indo além da consideração simplificada da densidade. Portanto, entender melhor e analisar minuciosamente, considerando a produção de uma diversa gama de vidros a serem sintetizados, é de extrema importância para compreender como o vidro pode bloquear radiação efetivamente.

No cenário comercial dos vidros destinados à aplicação em blindagem, observa-se a predominância dos vidros pertencentes à família RS, fabricados pela renomada empresa alemã SCHOTT AG. Destacam-se, entre esses, os vidros RS253, RS360 e RS520, caracterizados por densidades distintas de 2.53 , 3.60 e 5.18 g/cm^3 , respectivamente. Notavelmente, o vidro RS253 se destaca por não conter chumbo em sua composição, diferenciando-se assim dos vidros plumbíferos. Os vidros RS360 e RS520, por sua vez, compreendem em suas formulações 45% e 71% (em massa) de óxido de chumbo, respectivamente. Essa presença significativa de óxido de chumbo confere propriedades específicas a esses materiais. Em termos quantitativos, os coeficientes de atenuação linear desses vidros para a energia de 662 KeV (proveniente de ^{137}Cs) são de 0.32 e 0.50 cm^{-1} , respectivamente. Esses valores são indicativos da capacidade desses materiais em reduzir a intensidade da radiação incidente, tornando-os relevantes para aplicações que demandam eficácia na blindagem radiológica.

2.5 Interação da Radiação com a Matéria

A radiação eletromagnética possui maior poder de penetração do que outras radiações nucleares, exceto nêutrons. Quando a radiação gama atravessa a matéria, sua intensidade diminui devido às interações com a matéria, como efeito fotoelétrico, efeito Compton, produção de pares e reações fotonucleares. Uso da matéria para reduzir a intensidade da radiação gama é conhecida como blindagem. A eficácia do escudo depende a energia da radiação, espessura e tipo de material de blindagem. Quanto mais alto o número atômico e a densidade do material de blindagem mais eficaz é em reduzir a intensidade da radiação gama [40].

Tomaremos como foco a interação dos raios X e gama com a matéria, tendo isso em mente temos cinco principais tipos de interação, sendo elas:

1. Efeito Fotoelétrico
2. Efeito Compton
3. Produção de Pares
4. Espalhamento Rayleigh Coerente
5. Interações Fotonucleares

Destes, os três primeiros são os mais importantes, pois resultam na transferência de energia para os elétrons, que então transmitem essa energia para a matéria em muitas (pequenas) interações Coulombianas ao longo de seus caminhos. No espalhamento Rayleigh é elástico; o fóton é meramente redirecionado através de um pequeno ângulo sem perda de energia. As interações fotonucleares são significativas apenas para energias de fótons acima de alguns MeV, onde elas podem criar problemas de proteção contra radiação através da produção de nêutrons e consequente radio ativação [22].

2.5.1 Efeito Fotoelétrico

Para fótons de baixa energia, isto é, inferiores a aproximadamente 0,1 MeV (em cenário mais comum nesta faixa de energia), ao interagirem com meios absorvedores de número atômico Z médio ou elevado, predomina o processo de interação denominado fotoelétrico [41]. No efeito fotoelétrico, toda a energia de um fóton é transferida para um elétron atômico, que é ejetado de seu átomo hospedeiro (Figura 9). O fóton é, neste caso, completamente absorvido [29].

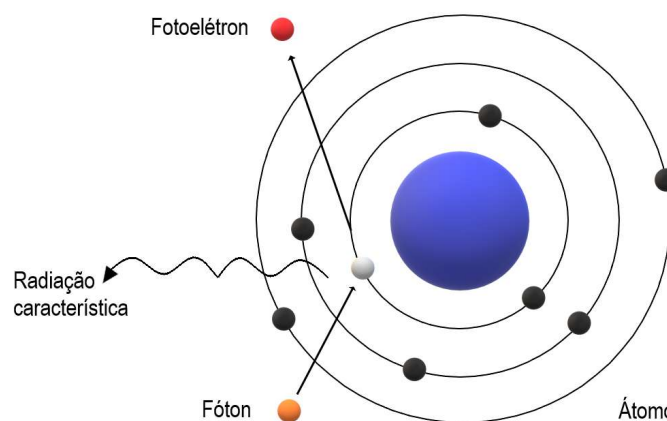


Figura 9 – Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico em um átomo.

Fonte: Adaptado de [42]

O elétron ejetado, ou fotoelétron, emerge com energia cinética transferida do fóton,

de tal maneira que [43]:

$$E_C = h\nu - E_L \quad (2)$$

na qual, E_C é a energia cinética do elétron ejetado, $h\nu$ é a energia do fóton incidente e E_L é a energia de ligação do elétron.

Portanto, podemos observar, a partir da relação 2, que para o efeito fotoelétrico ocorrer a energia do fóton incidente tem que ser maior que a energia de ligação do elétron. Um ponto que deve ser destacado, e que diferente do efeito fotoelétrico normalmente abordado, o efeito fotoelétrico provocado por raios X e gama possui um alto nível de penetração e por isso ionizam não só a superfície do material, mas também seu interior, sendo este composto de qualquer elemento (não apenas metálico). Além disso, afeta também os elétrons ligados pertencentes a camadas mais internas dos átomos que compõe o meio. Esses elétrons também são caracterizados com radiação ionizante [42].

2.5.2 Efeito Compton

O processo de interação do espalhamento Compton ocorre entre o fóton incidente e um elétron no material absorvedor. É o mecanismo de interação mais comum para as energias de raios gama típicas de fontes de radioisótopos. No espalhamento Compton, o fóton de raios gama incidente é desviado por um ângulo ϕ em relação à sua direção original (Figura 10). O fóton transfere uma parte de sua energia para o elétron (suposto inicialmente em repouso), que é então conhecido como elétron de recuo. Porque todos os ângulos de espalhamento são possíveis, a energia transferida para o elétron pode variar de zero a uma grande fração da energia dos raios gama [32].

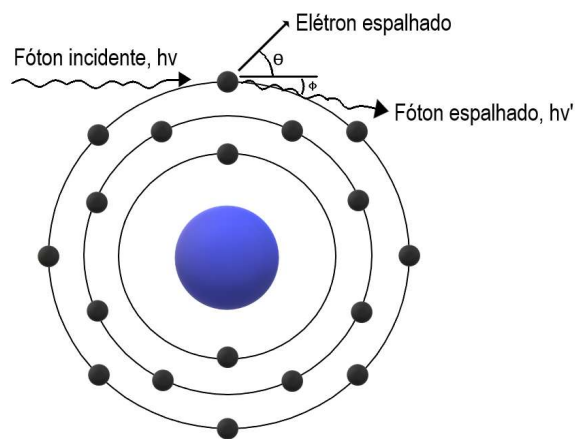


Figura 10 – Diagrama esquemático do espalhamento Compton inelástico.

Fonte: Adaptado de [44]

A energia do fóton espalhado é dada seguinte relação [45]:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \quad (3)$$

onde $\alpha = \frac{h\nu}{m_o C}$ sendo $m_o C$ a energia da massa restante, 0,511 MeV, de um elétron. O espalhamento Compton é tipicamente o processo dominante quando a energia do fóton está entre 0,1 - 6 MeV [46].

2.5.3 Produção de Pares

A produção de pares, conforme esboça a Figura 11, ocorre quando um fóton com energia mínima de 1,022 MeV colide com um núcleo, cedendo toda sua energia para o núcleo e dando origem a um par de partículas, o par elétron-pósitron.

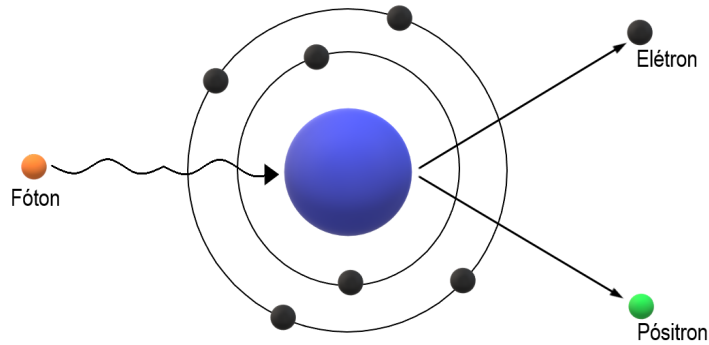


Figura 11 – Diagrama esquemático do processo de produção de pares.

Fonte: Adaptado de [47]

O pósitron é uma partícula bastante especial que foi descoberta décadas depois do elétron, sendo a antipartícula do elétron, possuindo a mesma massa e carga, porém com sinal oposto sendo positiva. Qualquer excesso de energia além da energia mínima, aparece como energia cinética do par produzido [48]. O pósitron, após transmitir por colisões sua energia cinética ao meio, volta a se combinar com um elétron e dá origem a dois fótons. A produção de par é predominante para energias elevadas e para elementos de grande número atômico [49].

A Figura 12, ilustra a importância relativa entre o efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares, em relação ao número atômico (Z) e a energia do fóton incidente, complementando de forma visual em quais faixas de energia que cada fenômeno predomina.

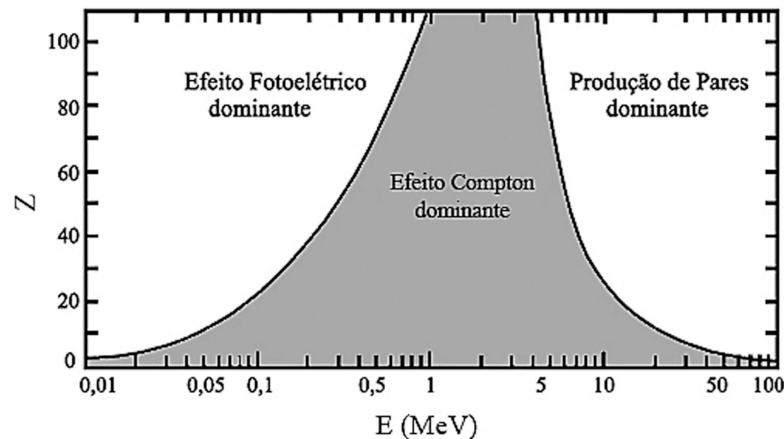


Figura 12 – Importância relativa entre o efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares como uma função do número atômico e da energia de fóton incidente.

Fonte: Adaptado de [50]

2.6 Parâmetros de Blindagem

A obtenção de uma blindagem eficiente contra radiação requer a compreensão e o uso de diversos parâmetros que descrevem as propriedades de atenuação da radiação. Esses parâmetros são fundamentais para a seleção adequada de materiais de blindagem e a garantia da segurança radiológica em diferentes aplicações. Entre esses parâmetros podemos destacar o coeficiente de atenuação linear (μ)¹, o coeficiente de atenuação de massa (μ_m)², a camada semi-redutora (HVL)³ e o caminho livre médio (MFP)⁴.

Quando um feixe estreito de raios gama, ou qualquer radiação monoenergética, passa através de uma amostra de espessura x (cm), os fótons são transmitidos através da blindagem dos materiais de acordo com [51].

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (4)$$

em que I_0 e I são a intensidade de fótons incidente e transmitida, respectivamente. O termo μ (cm^{-1}) é um parâmetro que mede a probabilidade de interação da radiação com o material de blindagem por unidade de distância percorrida [25]. Em geral, o coeficiente de atenuação linear, aumenta com o aumento da densidade e do número atômico, à medida que a energia dos fótons aumenta μ diminui, entretanto a uma exceção na borda K, na qual o aumento na energia dos fótons aumenta acentuadamente μ [52]. O coeficiente de atenuação linear de uma blindagem pode ser obtido através da seguinte relação.

¹ Também denominado LAC, do inglês: *Linear attenuation coefficient*.

² Também denominado MAC, do inglês: *Mass attenuation coefficient*.

³ Do inglês: *Half-Value Layer*.

⁴ Do inglês: *Mean Free Path*.

$$\mu = \ln \frac{\left(\frac{I_0}{I}\right)}{x} \quad (5)$$

O coeficiente de atenuação de massa μ_m (cm^2/g) é outro parâmetro importante que leva em consideração a densidade do material. Ele representa a fração de fótons atenuados por unidade de massa de um absorvedor. Desse modo, o coeficiente de atenuação de massa é definido para um composto e mistura como [53, 54]:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} = \sum w_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (6)$$

em que μ , como sabemos é o coeficiente de atenuação linear, ρ é a densidade do material de blindagem e w_i é a fração de massa de cada componente que o constitui.

O HVL é o parâmetro que descreve a espessura necessária de um material (cm), para reduzir pela metade a intensidade da radiação incidente [55]. Sendo assim é um parâmetro que mensura a capacidade de um material em atenuar a radiação nos retornando um valor com base em uma grandeza macroscópica, materiais com um HVL menor são mais eficazes na absorção de radiação e oferecem melhor proteção. Ele é inversamente proporcional à μ , sendo representado pela seguinte relação [56].

$$HVL = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (7)$$

O MFP é outro parâmetro relevante, que representa a distância média que um fóton percorre entre duas interações sucessivas, materiais com um MFP menor têm uma maior probabilidade de interagir e absorver a radiação [57, 58]. O MFP é descrito pela seguinte equação.

$$MFP = \frac{1}{\mu} \quad (8)$$

A otimização e determinação precisa dos parâmetros, seja por meio de abordagens teóricas ou experimentais, desempenham um papel crucial na avaliação da eficácia de um material como bloqueador de radiação. A análise rigorosa desses parâmetros é fundamental para uma compreensão aprofundada das propriedades do material em questão, possibilitando uma avaliação mais precisa de sua capacidade de bloqueio de radiação.

2.7 Detectores de Radiação Gama

Os detectores de radiação desempenham amplas aplicações no mundo contemporâneo, que incluem desde aplicações em pesquisa científica, em física de altas energias, astrofísica, radio química, física nuclear e pesquisa médica, dentre outras ciências. Além disso, também são utilizados em instalações industriais que usam raios X, nêutrons, feixes de elétrons ou feixe de íons para diagnósticos ou caracterização, e são extensivamente utilizados no setor comercial de energia nuclear [59].

As aplicações envolvendo radiação ionizante quase sempre requerem o uso de um detector de radiação, ou seja, um equipamento que tenha sensibilidade para detectar a presença da radiação, ou mesmo para quantificá-la [60].

2.7.1 Propriedades dos detectores

Para que um dispositivo seja classificado como um detector apropriado é necessário que, além de ser adequado para a medição do mensurando, apresente nas suas sequências de medição algumas características, tais como [61]:

- a. *Repetitividade*, definida pelo grau de concordância dos resultados obtidos sob as mesmas condições de medição;
- b. *Reprodutibilidade*, grau de concordância dos resultados obtidos em diferentes condições de medição;
- c. *Estabilidade*, aptidão do instrumento conservar constantes suas características de medição ao longo do tempo;
- d. *Exatidão*, grau de concordância dos resultados com o “valor verdadeiro” ou valor de referência a ser determinado;
- e. *Precisão*, grau de concordância dos resultados entre si, normalmente expresso pelo desvio padrão em relação à média;
- f. *Sensibilidade*, razão entre a variação da resposta de um instrumento e a correspondente variação do estímulo; e
- g. *Eficiência*, capacidade de converter em sinais de medição os estímulos recebidos.

Quando se estabelecem as condições de medição incluem-se a manutenção do mesmo método, procedimento experimental, instrumento, condições de operação, local, condições ambientais e a repetição em curto período de tempo.

2.7.2 Classificação e tipos de detectores

Os sistemas de contagem de radiação (detectores) são classificados em dois tipos, de acordo com o método de operação dado abaixo [62]:

1. Sistemas do tipo pulso: A saída consiste em pulsos de tensão, um pulso por partícula detectada.
2. Sistemas do tipo corrente: A saída é um valor médio, resultante da detecção de muitas partículas. Os tipos de detectores comumente utilizados podem ser categorizados como [20]:

Tabela 1 – Tipos de Detectores

Detectors Preenchidos com Gás	Detectors de estado sólido	Dosímetros Pessoais
-Câmaras de ionização	<i>Detectors de Cintilação</i>	-Câmara Iônica de Bolso
-Contadores Geiger	-Detectors de NaI(Tl)	-Emblema de Filme
-Contadores Proporcionais	-Cintiladores de plástico	-Dosímetro Termoluminescente
	<i>Detectors de Semicondutores</i>	
	-Detectors de Ge(Si)	
	-Detectors de Si(Li)	

Métodos e Técnicas Experimentais

3.1 Preparação das Amostras

Neste trabalho, foi produzida uma série de seis amostras, seguindo a relação, em % de mol, $(50SiO_2 - 6,67CaO - 15,67Na_2O_3 - 16,67CaF_2 - 1Al_2O_3 - 10MO)$, em que $MO = BaO, ZnO, CoO, TeO_2$ e Bi_2O_3 .

O processo de síntese dos vidros deu-se em um forno de alta temperatura da marca JUNG, modelo LF0061401, capaz de atingir temperaturas de até 1400 °C, utilizando o método de *melting-quenching*. Durante esse processo, os reagentes foram fundidos a aproximadamente 1200 °C por 1 hora em um cadinho de platina e ródio (90/10%). O material fundido foi, então, vertido em um molde de aço previamente aquecido a uma temperatura de tratamento térmico de cerca de 400, 440 e 460 °C⁵. O resfriamento rápido, ou choque térmico, ocorreu no momento do despejo do material fundido, seguido por um tratamento térmico adicional, mantendo a temperatura a 400, 440 e 460 °C a depender do óxido inserido por um intervalo de 6 horas, em um forno EDG 3000. Após o tratamento térmico, a amostra foi gradualmente resfriada (inércia térmica) no forno até atingir a temperatura ambiente.

As amostras foram adequadamente cortadas e, quando necessário, polidas, conforme ilustrado na fotografia da Figura 13.



Figura 13 – Fotografia das amostras produzidas, após corte e polimento.

Fonte: Autores

⁵ A temperatura de choque térmico, bem como tratamento isotérmico variou de acordo com o óxido adicionado, devido às pequenas diferenças em suas transições vítreas.

Tabela 2 – Composição das amostras vítreas

Composição em mol%										
Amostra	SiO ₂	CaO	Na ₂ O ₃	CaF ₂	Al ₂ O ₃	BaO	ZnO	CoO	TeO ₂	Bi ₂ O ₃
SCS	50	10	19	20	1	-	-	-	-	-
SCSBa	50	6,67	15,67	16,67	1	10	-	-	-	-
SCSZn	50	6,67	15,67	16,67	1	-	10	-	-	-
SCSCo	50	6,67	15,67	16,67	1	-	-	10	-	-
SCSTe	50	6,67	15,67	16,67	1	-	-	-	10	-
SCSBi	50	6,67	15,67	16,67	1	-	-	-	-	10
Composição em % (em massa)										
SCS	46,9	8,7	18,4	24,4	1,6	-	-	-	-	-
SCSBa	41,2	5,1	13,3	17,9	1,4	21,0	-	-	-	-
SCSZn	45,7	5,7	14,8	19,8	1,5	-	12,4	-	-	-
SCSCo	46,2	5,7	14,9	20,0	1,6	-	-	11,5	-	-
SCSTe	40,9	5,1	13,2	17,7	1,4	-	-	-	21,7	-
SCSBi	28,8	3,6	9,3	12,5	0,98	-	-	-	-	44,7

3.2 Técnicas de Caracterização

Nesta seção, são apresentadas as técnicas de caracterização empregadas no desenvolvimento deste trabalho, incluindo as especificações dos equipamentos e os parâmetros das medidas realizadas. Informações mais detalhadas sobre cada técnica estão descritas no Apêndice A.1.

3.2.1 Determinação da densidade das amostras

As densidades das amostras foram obtidas pelo método de Arquimedes. Primeiramente, medimos a massa da amostra no ar (m_{ar}) e na sequência, medimos a massa aparente da amostra quando imersa em água destilada ($m_{água}$). Com estes valores a densidade foi determinada, de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{(m_{ar} - m_{água})} \rho_{água} \quad (9)$$

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

As medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas nos vidros na forma de pó, por reflexão total atenuada. O equipamento utilizado foi o modelo Vertex 70V, da BRUKER. Todas as medidas foram realizadas em vácuo, minimizando as contribuições atmosféricas e de umidade, em uma faixa de 400 a 1400 cm⁻¹.

3.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram efetuadas utilizando um espectrômetro micro-Raman confocal (Bruker, Senterra), em uma faixa de 200 a 1400 cm^{-1} . Os comprimentos de ondas utilizados na excitação foram 532 e 785 nm.

3.2.4 Difração de Raios X (DRX)

O equipamento utilizado para obtenção dos difratogramas foi um difratômetro do fabricante Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação Cu - $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa angular de 10 a 80°, incrementos de 0.01°.

3.2.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

O equipamento utilizado para as análises de DTA, foi o analisador térmico da fabricante Shimadzu, modelo DTG-60, as medidas foram efetuadas até 900°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2.6 Espectroscopia UV-VIS-NIR

Os valores de transmitância e reflectância das amostras foram obtidos através do espectrômetro Shimadzu, modelo UV-3600i plus.

3.2.7 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

As imagens de EDS foram adquiridas através do equipamento Tescan, modelo VEGA3, que está equipado com um detector EDS da Oxford Instruments para análise química. As imagens foram capturadas com um aumento de 1000 vezes, uma potência de 20 kV e uma distância de trabalho (WD) de 15. Para melhorar a condutividade, foi aplicado um recobrimento de paládio por 60 segundos, utilizando uma corrente de 15 mA e uma voltagem de 20 kV.

3.2.8 Fluorescência de Raios X (XRF)

As composições a partir da análise XRF foram obtidas através do equipamento Malvern Panalytical modelo Epsilon 1.

3.2.9 Elipsometria

O índice de refração foi obtido diretamente utilizando um Elipsômetro Espectroscópico (HORIBA-UVISEL Plus). As medidas foram realizadas com um ângulo de incidência de 55° em um intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

3.2.10 Dureza Vickers – Microdureza

As medidas de microdureza foram Vicker foram efetuados, utilizando um microdurômetro comercial da fabricante Leica, modelo VM HT MOT, pertencente a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus de Ponta Grossa. Foi efetuada uma série de 3 medidas de 15 segundos, sob carga de 3N para cada amostra estimando-se a média de dureza das amostras.

3.2.11 Parâmetros de Blindagem

As medidas experimentais para obtenção dos parâmetros de blindagem de radiação ionizante foram efetuados usando-se como fontes de radiação os isótopos ^{241}Am e ^{57}Co . Os detectores utilizados foram cintiladores de iodeto de sódio (NaI(Tl)) modelos 1.125W1.75 fabricado pela Bicron Corp e Ludlum modelo 44-2, conectado ao contador/monitor de fótons Ludlum modelo 2000. A Figura 14 apresenta o esquema da montagem experimental utilizada para a fonte colimada de ^{241}Am e a Figura 15 a utilizada para a fonte não colimada de ^{57}Co . As colimações foram realizadas utilizando espessuras significativas de chumbo para reduzir os efeitos da radiação de fundo, bem como para minimizar qualquer interferência externa nas medidas.

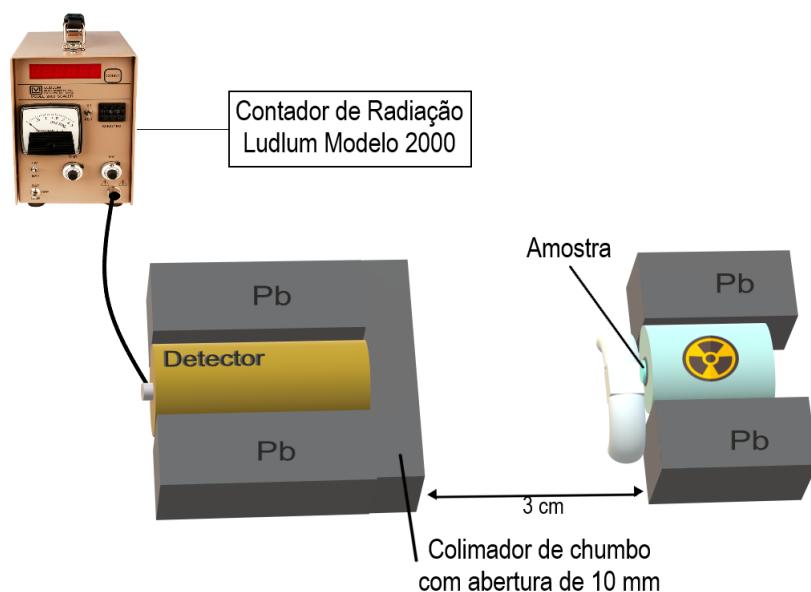


Figura 14 – Representação esquemática da montagem experimental utilizada para a fonte de ^{241}Am .

Fonte: Autores

Para a fonte colimada foi utilizada um colimador de chumbo com abertura de 10 mm sobre a região de detecção do cintilador, já para a fonte não colimada esse colimador foi utilizado sobre a fonte. Foram efetuadas para cada fonte cinco medidas do número

de fótons que passavam na presença das amostras, antes das medidas era determinado a quantidade de fótons que o cintilador detectava no ambiente (“background”) e a seguir a quantidade fótons emitidos pelas fontes de radiação sob a ausência das amostras.

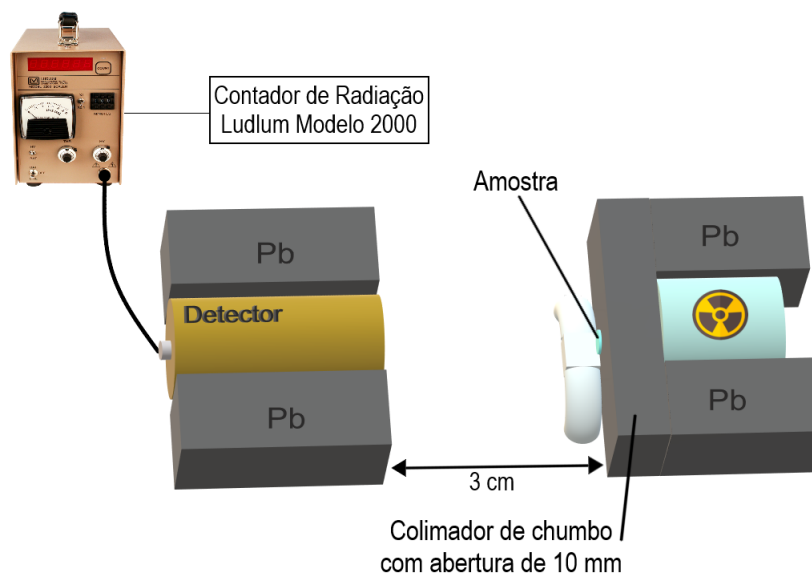


Figura 15 – Representação esquemática da montagem experimental utilizada para a fonte de de ^{57}Co .

Fonte: Autores



Figura 16 – Fotografia da configuração experimental. Do lado esquerdo destacando a amostra na frente da fonte de ^{241}Am e direito para a fonte de ^{57}Co .

Resultados e discussões

Este capítulo apresenta os resultados derivados da aplicação das amostras às técnicas mencionadas no capítulo anterior. Para cada técnica, iniciaremos com uma análise descritiva dos dados obtidos, destacando os pontos relevantes a serem considerados. Posteriormente, será conduzida uma discussão detalhada sobre os comportamentos observados.

4.1 Análise Térmica Diferencial

Em todas as análises dos vidros preparados nesse trabalho é crucial levar em consideração um fator muito importante: a substituição de diferentes óxidos modificadores em sua composição, que podem causar inúmeras mudanças nas propriedades dos vidros. Os resultados obtidos pela análise térmica dos vidros estudados, durante seu aquecimento, podem ser observados na Figura 17. Determinamos as temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x) e os valores das temperaturas dos picos de cristalização (T_{C1} , T_{C2} e T_{C3}) pela interseção entre a linha de base e a linha tangente no ponto de inflexão na mudança dessa linha. Além disso, calculamos o critério de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$). Os valores estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Temperaturas características e critério de estabilidade térmica ($^{\circ}\text{C}$) obtidos por meio de DTA dos vidros silicatos com diferentes óxidos formadores e modificadores de rede.

Amostra	$T_g (\pm 5)$	$T_x (\pm 5)$	$T_{C1}(\pm 5)$	$T_{C2}(\pm 5)$	$T_{C3}(\pm 5)$	ΔT
SCS	448	547	576	639	-	99
SCSTe	438	488	514	628	718	50
SCSZn	498	593	625	692	-	95
SCSBa	460	610	716	826	-	150
SCSCo	478	662	722	-	-	184
SCSBi	446	508	528	592	743	62

A amostra base, desprovida da introdução de elementos destinados à alteração dos parâmetros de blindagem, manifestou a transição vítrea em aproximadamente 450°C . Com

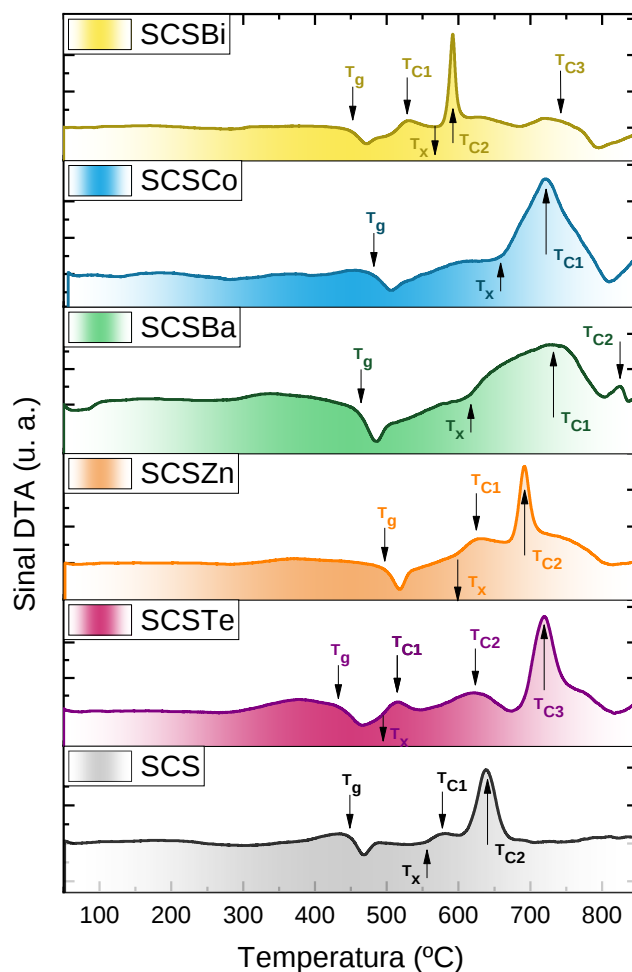


Figura 17 – Curvas de análise térmica diferencial.

exceção da amostra contendo telúrio, todas as demais demonstraram um incremento nesse parâmetro. O maior valor corresponde a amostra com zinco, chegando a aproximadamente 500 °C. A redução de T_g para a amostra com telúrio está em consonância com trabalhos já reportados [63]. Esse comportamento não é exclusivo de vidros silicatos quando acrescidos por telúrio, mas também foi verificado para vidros boratos [64]. Essa redução pode estar relacionada as entalpias das ligações⁶ Si-O (798 KJ/mol) e Te-O (391 KJ/mol) [65]. A menor energia para a ligação causa uma redução na T_g . A redução também deve estar relacionada a alterações da conectividade da rede, que pode ser discutido adiante, com os resultados de espectroscopia no IV e Raman. O aumento observado para as demais amostras pode estar relacionado a intensificação da densidade de ligações cruzadas. Além disso, a maior massa dos óxidos substituintes condensa o volume livre, requerendo mais

⁶ Ou energia de dissociação de ligações. Ver tabela em <https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11-bonddissociationenergy.pdf>

energia externa para mobilidade de carga, assim aumento a temperatura de transição vítrea.

A análise da Tabela 3 evidencia que o critério de estabilidade térmica da amostra SCS é qualificado como positivo, situando-se em torno de 100 °C. Notavelmente, a amostra adicionada de Zn não manifesta alterações substanciais, enquanto as amostras SCSCo e SCSBa apresentam aumentos significativos, atingindo valores tão notáveis quanto 184 °C. Por fim, constata-se uma redução significativa na estabilidade térmica das amostras contendo Te e Bi. Enquanto as primeiras revelam uma excelente resistência à cristalização, as amostras com Te e Bi demonstram uma marcada dificuldade em vitrificar, corroborando as observações realizadas durante a produção, onde essas amostras se revelaram mais intrinsecamente desafiadoras no processo de síntese. Um alto valor de ΔT , indica-nos também que algumas das amostras possuem unidades estruturais com baixa tendência de cristalização, e vice versa [66].

É possível observar também que as amostras, em sua maioria, apresentam dois picos de cristalização, excluindo-se as amostras SCSCo e SCSTe, que apresentam respectivamente dois e três picos de cristalização. Esses picos destacam várias fases ou eventos térmicos distintos. A presença desses picos indica uma complexidade intrínseca, possivelmente relacionada a fases polimórficas ou transições térmicas específicas. A ocorrência de múltiplos picos de cristalização pode sugerir interações entre elementos químicos, formação de compostos intermediários ou processos de cristalização únicos.

4.2 Difratometria de Raios X

Os vidros estudados neste trabalho foram, também, caracterizados pela técnica de difração de raios X com o objetivo de verificar o estado vítreo. A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X das amostras preparadas.

O amplo halo no padrão DRX indica que as amostras são de natureza amorfa. No entanto, alguns picos agudos foram detectados nas regiões de 28° e 47°, no difratograma da amostra de vidro SCSTe, conforme observado por HAO *et al* são picos característicos de CaF₂ [67], o que foi também evidenciado pelo software *Xpert Highscore*, o que confirma que esta amostra não é totalmente vítrea, e que contém fases cristalinas.

A presença desse pico, mesmo que sutil, pode estar relacionada ao baixo valor de T_g , conforme observado na seção anterior. Devido ao baixo valor de T_g no vidro com telúrio, assim como sua estabilidade térmica, a execução eficiente do processo de choque térmico pode ser comprometida. Além disso, o tratamento térmico para alívio de tensões pode estar contribuindo para uma pequena precipitação de fase cristalina.

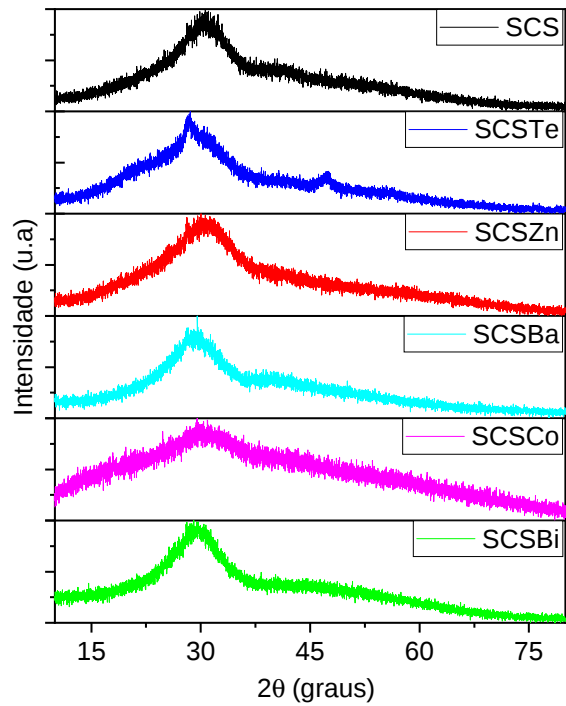


Figura 18 – Difratomogramas de raios X dos vidros preparados.

4.3 Espectroscopia no infravermelho por FTIR-ATR

A Figura 19 apresenta os espectros FTIR-ATR entre o intervalo espectral de 400 a 1400 cm^{-1} . Em um contexto geral vidros silicatos apresentam três regiões de predominância no espectro infra vermelho, conforme apresentando na Tabela 4. Sendo isso o observado para nossa amostra base SCS.

Tabela 4 – Unidades estruturais correspondentes às suas bandas FTIR, geralmente observadas em vidros silicatos.

Número de Onda (cm^{-1})	Unidade Estrutural
400-600	São geralmente correlacionadas com os modos de dobramento de Si – O – Si e O – Si – O
$\sim 770-820$	São atribuídas ao estiramento simétrico de Si – O – Si da ponte de oxigênio entre o tetraedro
$\sim 970-1095$	É relacionada ao estiramento antissimétrico de Si – O – Si da ponte de oxigênio com o tetraedro

:

Fontes: [68, 69, 70]

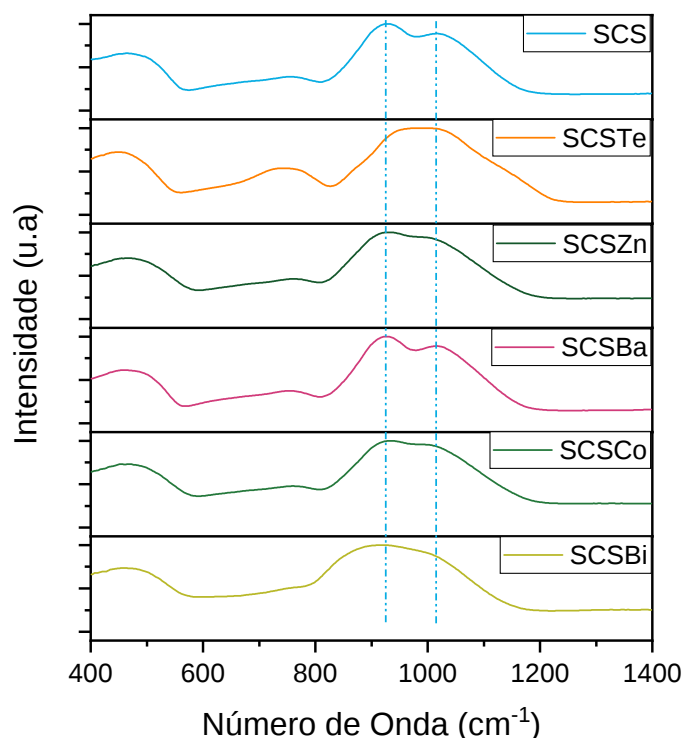


Figura 19 – Espectros de FTIR-ATR das amostras preparadas.

Observa-se, para a amostra SCSTe, que com o incremento de TeO_2 houve um acréscimo na intensidade da região centrada entre $680\text{--}820\text{ cm}^{-1}$, tal acréscimo ocorre devido o surgimento de modos vibracionais de ligações de Te - O em unidades TeO_4 e ligação Te-O em unidades TeO_3 , respectivamente presentes nesta região [71, 72, 73]. Na região de alta frequência, é notável que a banda exibe um único pico, destacando-se da amostra base SCS, que apresenta essa banda como a sobreposição de dois ombros bem marcados. Este fenômeno decorre da inserção do telúrio, que forma unidades de ligação concorrentes com as unidades estruturais do SiO_4 . Essa competição intrínseca altera a quantidade relativa de NBOs, promovendo uma modificação na curva por meio da interação entre as unidades Q^3 e Q^2 nas ligações Si-O.

Para amostra SCSZn nota-se um aumento da intensidade próximo a região de 950 cm^{-1} , que quando comparado com a amostra base nos mostra um ligeiro desvio para um número de onda inferior, que pode indicar que a adição de ZnO pode promover a despolimerização da unidade tetraédrica (SiO_4) [74, 75].

Quando analisamos a amostra contendo BaO, nota-se que a adição de BaO não altera significativamente a estrutura vítrea, uma vez que não há o surgimento de nenhuma nova banda no espectro FTIR quando comparada a amostra base. No entanto, foi possível visualizar um pequeno desvio nos números de onda das bandas situadas entre 800 e 1200

cm^{-1} , o que indica a despolimerização da rede vítrea. [76, 77].

A amostra SCSCo apresenta um espectro semelhante a amostra SCSZn, como acontece para a amostra contendo zinco, observa-se também um aumento da intensidade na região próxima a 950 cm^{-1} , e possível observar também um desvio do número de onda para um valor ligeiramente menor, bem como para a região situada próxima à 480 cm^{-1} , esse aumento é devido à quebra da rede Si–O–Si sendo assim a adição de CoO aumenta a quantidade de NBOs presentes na rede vítrea [78].

Analisando a amostra SCSBi é possível evidenciar um desvio para números de onda inferiores, assim como, um tênue aumento de intensidade na bandas situadas entre 400 e 550 cm^{-1} , e entre 800 à 900 cm^{-1} , possivelmente devido a vibração de ligações Bi–O em unidades octaédricas $[\text{BiO}_6]$ [79, 80].

4.4 Espectroscopia Raman

A Figura 20 apresenta o espectro de deslocamento Raman das amostras estudadas. A região espectral analisada abrange de 200 a 1400 cm^{-1} . As amostras foram submetidas a uma análise individualizada, e, quando possível e pertinente, comparações foram efetuadas. Apresentamos a seguir na Tabela 5 as principais bandas de deslocamento Raman encontradas em vidros silicatos, em especial para a amostras SCS.

A partir das análises da amostra de SCS pura, discutimos individualmente as alterações provocadas na estrutura pela inserção dos óxidos propostos. Mesmo com uma sobreposição considerável de bandas, é possível compreender como esses modificadores e formadores de rede estão influenciando a estrutura, seja fortalecendo-a ou depolimerizando-a.

Na amostra de SCSZn é visível o decréscimo relativo da intensidade da banda de baixa frequência, costumeiramente associadas as ligações do Si. Do contrário, a banda em $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$ experimenta um leve aumento em sua intensidade. Em relação a suas posições algumas bandas apresentam um ligeiro desvio para números de onda superiores, inicialmente centradas em aproximadamente 345 , 460 e 872 cm^{-1} , se deslocam para aproximadamente 350 , 465 e 878 cm^{-1} , respectivamente. Do ponto de vista estrutural, esses deslocamentos estão associados a alterações no número de NBOs, possíveis modificações nos comprimentos das ligações e distorções da ligação Si–O–Si, ou ainda a mudanças no ângulo intertetraédrico da unidade de SiO_2 . Além disso, já é conhecido que a estrutura da rede do vidro à base de sílica e zinco, com diferentes teores de ZnO, quando experimenta um aumento no teor desse óxido pode criar unidades tetraédricas $[\text{ZnO}_4]$. Adicionalmente, há o surgimento de ligações do tipo Si–O–Zn, evidenciadas nos espectros Raman por meio de bandas bem definidas que se sobrepõem às relacionadas ao silício gerando essas mudanças na forma e picos observados [74]. Para as bandas de alta frequência foi possível notar um tênue decréscimo de intensidade próximas à 960 e 1080 cm^{-1} associadas a unidades Q^2 e Q^3 de Si, por outro lado a banda situada em aproximadamente 860 cm^{-1} associada

Tabela 5 – Unidades estruturais correspondentes às suas bandas de deslocamento Raman, geralmente observadas em vidros silicatos.

Número de Onda (cm^{-1})	Unidade Estrutural
340	Ligação Ca-O
460	Modos de dobramento de Si-O
620	Modos vibracionais de dobramento de Si-O-Si em unidades estruturais despolimerizadas
~ 780	Corresponde aos movimentos de Si em sua "gaiola" tetraédrica de oxigênio
~ 855	Vibração de estiramento assimétrico de Si-O das unidades Q^0 (Si)
960	Vibração de estiramento simétrico de Si-O das unidades Q^2 (Si)
1080	Vibração de estiramento simétrico de Si-O das unidades Q^3 (Si)

:

Fontes: [81, 82, 83, 84, 85, 86, 87]

a unidades Q^0 (Si), sofreu um ligeiro aumento de intensidade, tal comportamento pode estar associado a depolimerização da rede.

Para a amostra SCSTe, pode-se observar uma importante redução da intensidade das bandas características dos vidros silicatos (ligações Si-O e Si-O-Si), O espectro Raman desta amostra é notadamente influenciado por uma banda intensa que surge em torno de 800 cm^{-1} , sobrepondo-se à banda da estrutura tetraédrica do silício, que se situa em aproximadamente 780 cm^{-1} . Esta banda intensa é atribuída a vibração de Te-O em unidades piramidais trigonais (tp) TeO_3 [88, 89, 90]. Observa-se também um desvio na maioria das bandas, para números de onda superiores, ou seja, maiores valores de frequência das bandas associadas a matriz base, que estavam situadas em 345, 460, 620, 860, 960 e 1088 cm^{-1} , e passaram a estar presentes nas seguintes regiões, 350, 465, 558, 944, 987 e 1093 cm^{-1} .

A amostra SCSBa exibiu discretos desvios para valores superiores de número de onda, acompanhados por uma leve diminuição da intensidade, com exceção da região em torno de 780 cm^{-1} , na qual foi observado um pequeno aumento. Além disso, destaca-se que o pico associado à vibração de estiramento simétrico de Si-O das unidades Q^2 (Si) torna-se mais proeminente em comparação com a banda de energia mais alta, indicando uma

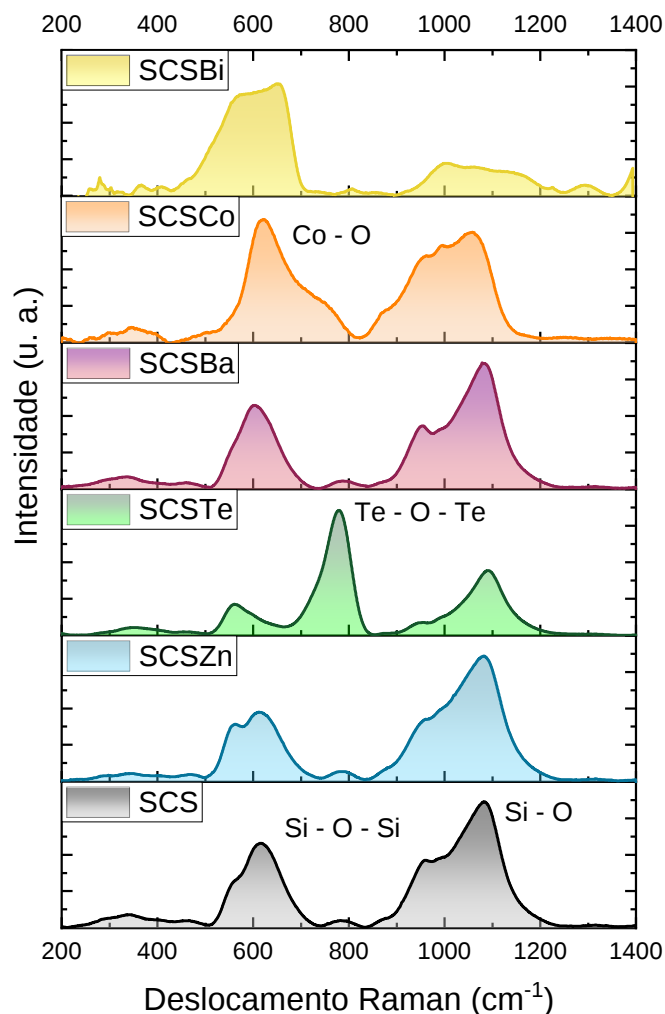


Figura 20 – Espectros Raman das amostras estudadas. Excitação em 532 nm exceto para SCSCo na qual foi utilizado 785nm.

redução na polimerização do vidro devido à formação de NBOs.

A amostra SCSCo exibe uma distinção notável em sua banda de frequência média em comparação com as demais amostras. Destaca-se a presença significativa de um ombro pronunciado em 750 cm^{-1} , resultando em uma banda assimétrica e intensa nessa faixa específica. Além disso, é importante salientar que o pico desta banda supera, em intensidade, o pico correspondente na região de alta frequência. Globalmente, comparativamente, o espectro revela bandas intensas e amplas. A sobreposição observada entre a banda de silício e as novas faixas emergentes em aproximadamente 673 e 750 cm^{-1} pode ser atribuída, provavelmente, à influência de grupos Co-O [91].

Finalmente, na amostra contendo bismuto, SCSBi, a alteração mais evidente é o domínio da banda de baixa frequência em comparação com a de frequência mais alta. Isso pode ser atribuído à possível presença da vibração de estiramento das ligações Bi-O nos

grupos $[\text{BiO}_6]$, observada em outros trabalhos em 575 cm^{-1} . É importante notar a complexidade da real importância dessas unidades na intensidade do espectro, uma vez que elas se sobrepõem exatamente à banda do Si. No entanto, a compreensão dessa intensidade pronunciada no espectro sugere a soma das contribuições dessas duas fontes. Além disso, a significativa redução da banda entre 900 e 1200 cm^{-1} é uma forte indicação de que as unidades do tipo Si-O estão diminuindo em detrimento da formação de unidades com a participação do bismuto [92, 93].

A integração das técnicas de Espectroscopia FTIR e Raman proporcionou uma avaliação efetiva das alterações estruturais na matriz vítrea induzidas pela incorporação de óxidos. De maneira abrangente, evidenciamos a formação de NBOs, bem como modificações nas distâncias e ângulos das ligações de silício. Em situações específicas, notadamente nos elementos Bi, Co, e de forma proeminente, no telúrio - reconhecido como um formador de rede eficiente - emergem novas estruturas, exercendo um impacto substancial em diversas propriedades dos vidros.

4.5 Espectroscopia UV-vis-NIR

A Figura 21 apresenta os espectros de transmitância UV-VIS-NIR dos vidros estudados. As amostras SCS, SCSTe, SCSZn e SCSBa revelam elevada transmitância, situando-se entre 80% e 90% em todo o espectro, abrangendo desde o ultravioleta até o infravermelho.

Para a amostra contendo bismuto, conforme antecipado e em conformidade com a representação visual na Figura 13, observa-se uma significativa diminuição na transmitância. No espectro infravermelho, a amostra exibe aproximadamente 60% de transmitância em torno de 1500 nm , decrescendo progressivamente para comprimentos de onda menores, atingindo um limiar no qual quase 80% da luz é absorvida, começando no início da faixa visível, em torno de $\sim 700 \text{ nm}$.

No caso da amostra SCSCo, a inclusão de cobalto na percentagem indicada resulta em uma opacidade tão elevada que a medida de transmitância não pode ser adequadamente observada devido à absorção intensa. A presença de cobalto na amostra confere uma opacidade substancial, tornando difícil a avaliação da transmitância, para a espessura de amostra medida (média de $\sim 1,85 \text{ mm}$).

Do ponto de vista da aplicabilidade, a notável transparência observada nos vidros SCSBa, SCSZn e SCSTe, além do vidro SCS base, os posiciona como materiais altamente promissores para aplicações de blindagem contra radiações em ambientes onde a observação é crucial. No entanto, no caso dos vidros contendo bismuto e cobalto, a formação de estados de valência desses íons que resultam na geração de centros de cor inviabiliza essa aplicação.

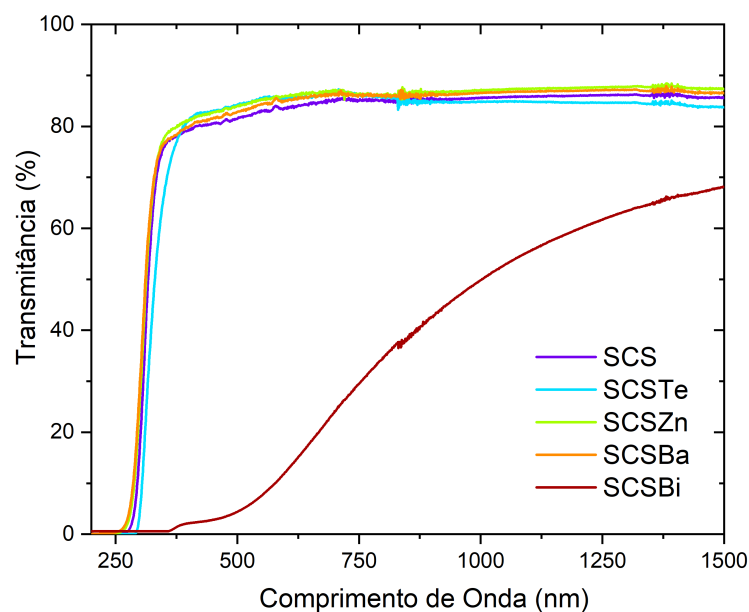


Figura 21 – Espectros de Transmissão Óptica na faixa do UV ao IV das matrizes vítreas. Espessura $\sim 2,00$ mm.

A seguir, a Figura 22 apresenta os valores de reflectância para as matrizes vítreas estudadas, na região do UV-VIS.

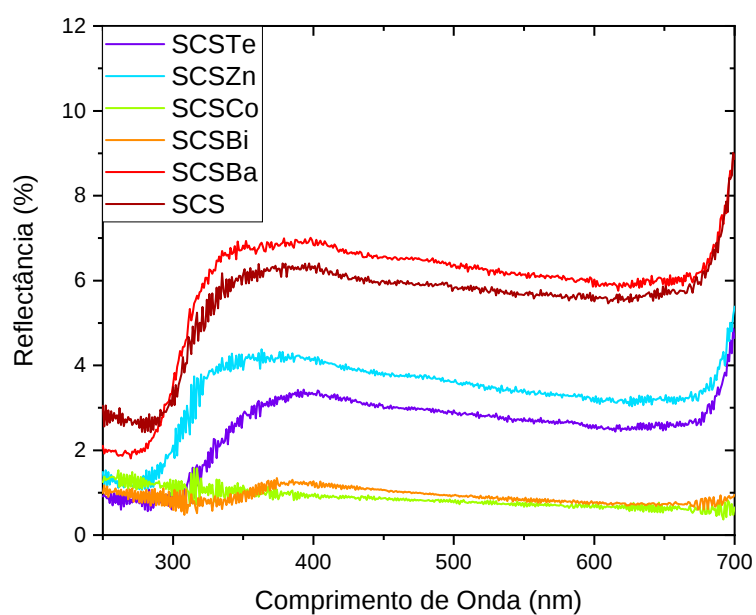


Figura 22 – Espectros de Reflectância na faixa do UV-VIS das amostras produzidas.

Destaca-se que as amostras SCS e SCSBa exibiram valores de reflectância ao longo de todo o espectro visível, aproximando-se de 6%, enquanto as amostras SCSTe e SCSZn apresentaram reflectância em torno de 3%. Em contrapartida, as amostras SCSCo e SCSBi revelaram valores mais modestos, em torno de 1%, o que está em consonância com sua alta absorção, conforme verificado nas medidas de transmitância direta.

4.6 Elipsometria

A seguir, a Figura 23 apresenta os dados de índice de refração, em função do comprimento de onda, para as amostras estudadas, no intervalo de 200 à 800 nm.

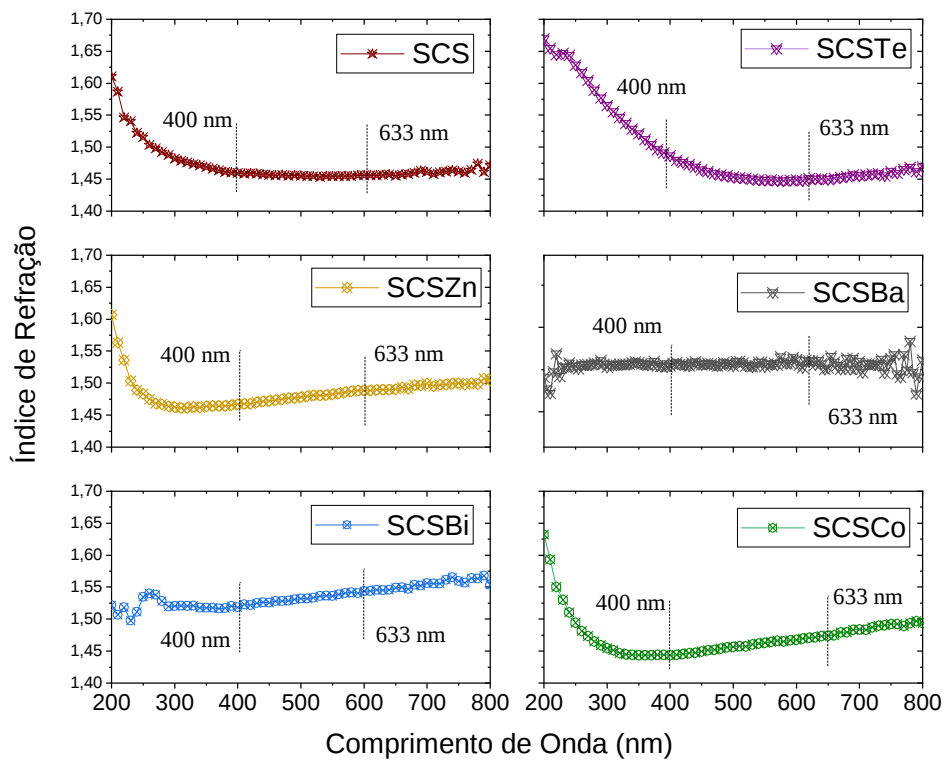


Figura 23 – Índice de Refração em função do comprimento de onda medido pela técnica de elipsometria.

É possível observar na Figura 23 que todas as amostras apresentaram um índice de refração superior a 1,4 por todo o espectro, com a mostra SCSTe apresentando o maior índice de refração inicial 1,65 em 200 nm e a amostra SCSBa apresentando o menor de $\sim 1,42$.

Para uma análise mais detalhada do índice de refração, especificamos os valores em dois comprimentos de onda distintos. Um deles está na região inicial do espectro ele-

tromagnético visível, a saber 400 nm, enquanto o outro é fixado em 633 nm, conforme frequentemente documentado na literatura. Essa escolha é justificada pelo fato de que o índice de refração nessa faixa é rotineiramente determinado pelo método de Brewster. Os resultados dessas medidas estão representados graficamente na Figura 24.

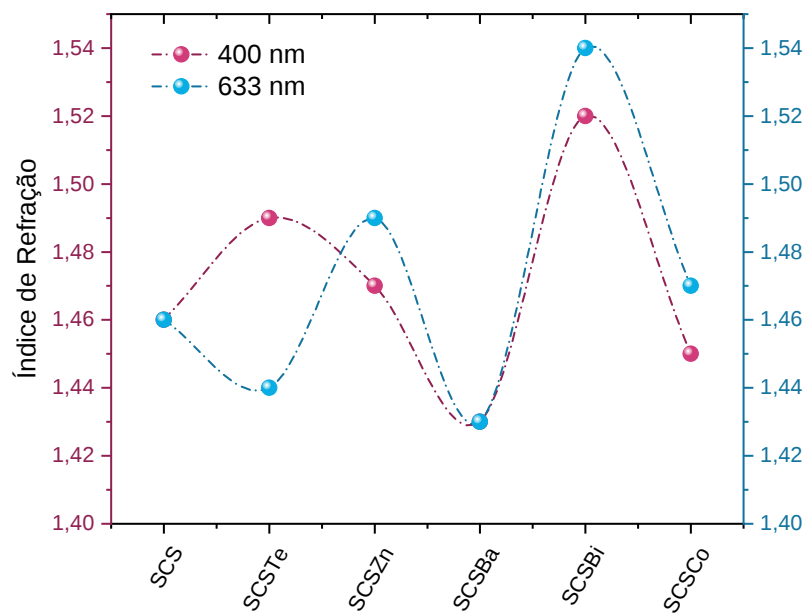


Figura 24 – Índice de Refração das amostras nos comprimentos de onda de 400 e 633 nm.

Notamos que, com a exceção das amostras que contêm telúrio, não há uma diferença significativa no índice de refração nos dois comprimentos de onda especificados, sendo levemente inferior para a região do ultravioleta. Essa tendência é claramente evidenciada pela quase sobreposição dos valores na Figura 24, além da semelhança na inclinação do comportamento, conforme ilustrado na Figura 23. Especificamente, para a mostra de bário nota-se uma constância em n em toda a faixa analisada. O valor expressivo para o índice de refração da amostra SCSTe na região do UV é devido exatamente a presença de telúrio na matriz, que já é bem conhecido por apresentar altos índices de refração ($n > 2$) [94, 95].

Com base nos dados obtidos por elipsometria, com referência no índice de refração (n) para todas as amostras para o comprimento de onda de 633 nm, assim calculou-se as seguintes propriedades, Volume molar (V_m), Índice de refração molar (R_m), Polarizabilidade molar (α_m), Polarizabilidade eletrônica molar (α_{em}), Polarizabilidade eletrônica (α_e). Os dados estão dispostos na Tabela 6 e foram obtidos por meio das relações especificadas em literatura [90, 91, 96, 97].

O aumento no índice de refração molar e na polarizabilidade eletrônica molar na maioria das amostras estudadas, quando comparadas a amostra SCS está diretamente re-

Tabela 6 – Índice de Refração (n), volume molar (V_m), índice de refração molar (R_m), polarizabilidade molar (α_m), polarizabilidade eletrônica molar (α_{em}) e polarizabilidade eletrônica (α_e)

Amostra	n (g/cm ³)	ρ (cm ³ /mol)	V_m (cm ³ /mol)	R_m	α_m	α_{em}	α_e
SCS	1,46	2,73	23,5	6,44	2,55	2,55	0,45
SCSTe	1,45	2,90	25,32	6,80	2,70	2,70	0,44
SCSZn	1,49	2,87	22,89	6,62	2,62	2,63	0,48
SCSBa	1,43	3,06	23,84	6,16	2,44	2,44	0,41
SCSBi	1,55	3,95	26,36	8,40	3,33	3,33	0,55
SCSCo	1,40	2,84	22,87	5,54	2,20	2,20	0,38

lacionado a quantidade de NBOs na matriz vítrea, pois os NBOs possuem alta tendência a polarizar em comparação aos “*Bridging Oxygens*” (BO) [98, 99]. Com base na composição das amostras foi determinado o número de NBOs por cátion tetraédrico (T), através da Equação 10, uma desvantagem de usar $\frac{NBO}{T}$ é que não há possibilidade de diferenciar entre os efeitos de diferentes cátions modificadores de rede [100].

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2(X_{MO} + X_{M_2O} + 3f_{M_2O_3} - X_{Al_2O_3} - (1-f)X_{M_2O_3})}{X_{SiO_2} + 2X_{Al_2O_3} + 2(1-f)X_{M_2O_3}} \quad (10)$$

onde X = fração molar, $MO = CaO, MgO, FeO$, etc; $M_2O = Na_2O, K_2O$, etc; $M_2O_3 = Al_2O_3, Fe_2O_3$, etc., e f = a fração de M_2O_3 atuando como um modificador de rede.

As amostras SCS, SCSTe, SCSZn, SCSBa, SCSBi e SCSCo, apresentaram respectivamente os seguintes valores de $\frac{NBO}{T}$, 1,08; 0,688; 1,205; 1,205; 0,481 e 1,205. Altos valores correspondem a mais estruturas despolimerizadas de vidro e/ou menores valores estão ligados a mais estruturas polimerizadas [101, 102].

As amostras contendo zinco, bário e cobalto exibiram a mais elevada proporção de oxigênio não ligado em configuração tetraédrica. Essa observação indica um significativo grau de despolimerização na estrutura da rede vítrea, corroborando os resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman. Tal constatação evidencia a eficácia desses elementos como modificadores, influenciando de maneira expressiva na despolimerização da matriz vítrea durante o processo de produção, conforme demonstrado de forma consistente pelas análises realizadas. Contrariamente, as amostras contendo telúrio e bismuto manifestaram uma significativa queda na razão de oxigênio não ligado em configuração tetraédrica. Este fenômeno sugere um fortalecimento da rede vítrea por meio da formação de novas estruturas e unidades, notadamente Te-O-Te e Bi-O nos grupos $[BiO_6]$, conforme corroborado pelos resultados da espectroscopia Raman.

4.7 Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS) e Fluorescência de Raios X (FRX)

Nesta seção, apresentaremos os dados obtidos por meio das técnicas de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e Fluorescência de Raios X (XRF), juntamente com os valores teóricos de composição das amostras de vidro investigadas. A Figura 25 oferece uma comparação direta dos dados obtidos por ambos os métodos. A principal motivação por trás dessa análise é avaliar a composição relativa dos constituintes e determinar se o processo de preparação das amostras foi eficaz em preservar todos os componentes presentes nas matrizes. Isso é crucial para a amostra SCSTe, devido à probabilidade de volatilização, decorrente das diferenças nas temperaturas características entre o silício (Si) e o telúrio (Te).

Os Mapas Elementais e Espectrais das amostras, juntamente com as Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), estão disponíveis no Apêndice para uma análise mais detalhada.

É preciso reconhecer, em primeiro lugar, a limitação técnica inerente ao equipamento de XRF, na qual a detecção de elementos com número atômico inferior ao do flúor é impraticável. Consequentemente, a ausência de oxigênio observada nas medidas é uma característica já esperada e estabelecida que demanda cuidadosa consideração nas análises, dada sua relevância em diversas aplicações. Em especial, para nossa amostra a quantidade teórica desse elemento é algo em torno de 30 %, resultando em uma superestimação nos valores absolutos dos outros componentes. Esse fenômeno é facilmente identificado para o Na, que aparece em predominância para todas as amostras.

É possível verificar uma ótima concordância entre os valores observados no XRF e os teóricos. No caso específico do Te, elemento que havíamos interesse especial, o valor ficou dentro do limite de supervalorização em 10 % de diferença, provavelmente devido à ausência do oxigênio. O mesmo acontece com os demais óxidos inseridos, exceto pelo bismuto que apresentou valor quase que equivalente para o experimental e teórico.

No contexto do EDS, que, ao contrário, incorpora a consideração do oxigênio, observamos uma semiquantificação mais precisa entre os valores experimentais e teóricos. O silício, que é o principal componente formador de rede inicial dos vidros preparados mostra uma ótima estabilização com valores próximos a 20 %.

Ao examinar as composições de telúrio, bário e zinco, os resultados da análise por EDS revelam uma discreta diminuição nas quantidades em relação às previsões teóricas. Essa disparidade pode ser atribuída a sutis inomogeneidades elementais na amostra, onde concentrações variáveis desses elementos estão presentes. Vale ressaltar que o EDS é uma técnica microscópica, e as medições são realizadas em pontos específicos (300 micrômetros). Para uma melhor compreensão dessas inomogeneidades, consultar as micrografias no apêndice (B.1). As amostras contendo bismuto e cobalto, por outro lado, apresentaram

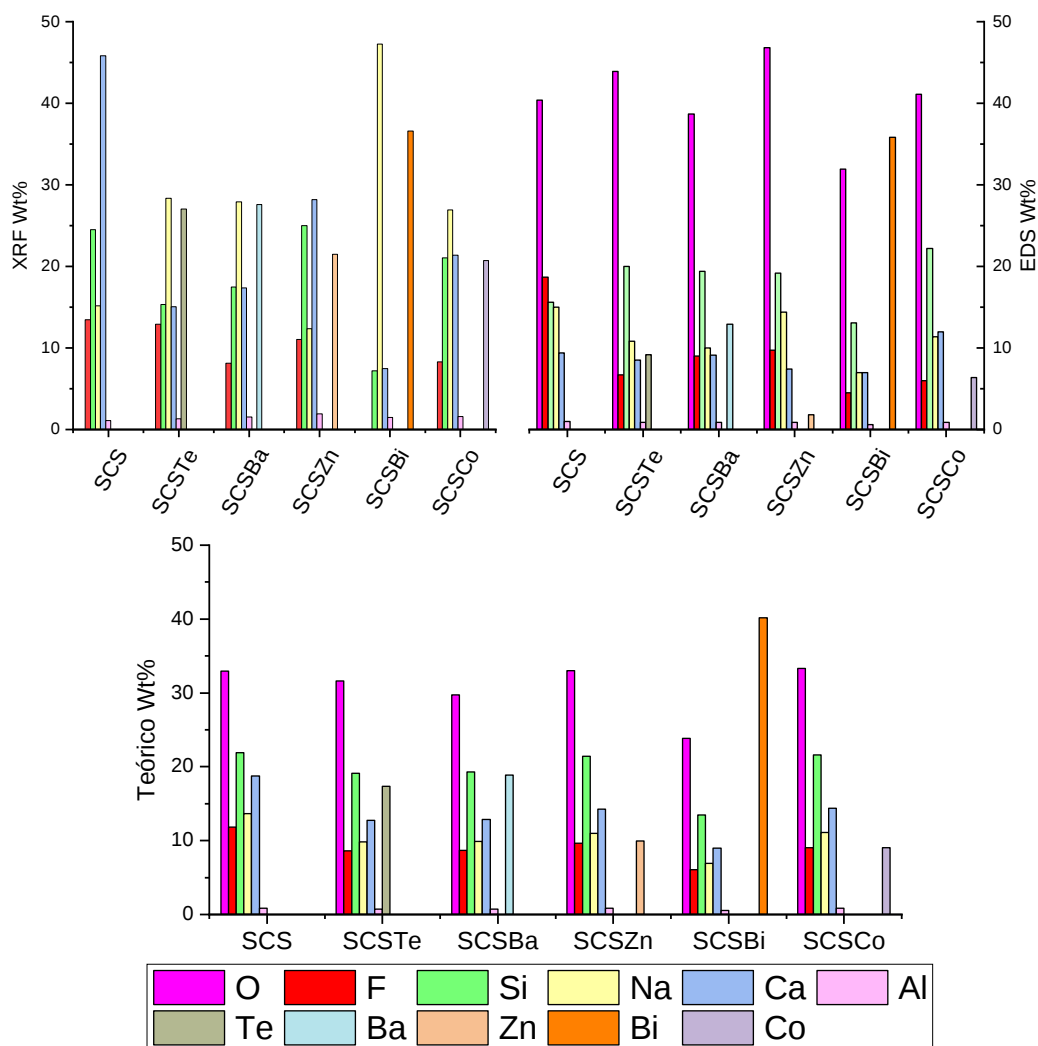


Figura 25 – Composições obtidas via análise EDS, XRF e definidas teoricamente.

uma significativa concordância entre os resultados experimentais e teóricos.

A análise por FRX e EDS demonstraram efetivamente que o telúrio e outros elementos modificadores e formadores de rede não foram volatilizados durante a produção dos vidros. A técnica ofereceu uma possibilidade de destacar discrepâncias sutis nas quantidades de telúrio, bário e zinco em relação às previsões teóricas, atribuindo essas diferenças a irregularidades na amostra. Mesmo em uma escala microscópica, com medidas específicas de 300 micrômetros, a análise por EDS proporcionou uma compreensão detalhada das composições, evidenciando uma notável concordância entre os resultados experimentais e teóricos, especialmente nas amostras com bismuto e cobalto.

4.8 Dureza Vickers-Microdureza

Além das propriedades ópticas e estruturais, realizamos uma avaliação das modificações induzidas nas propriedades mecânicas das amostras pela introdução dos óxidos propostos. Em particular, conduzimos análises de dureza do material utilizando uma ponta Vickers, cujos resultados são apresentados na Figura 26. Cada amostra foi submetida a testes em pontos distintos, permitindo também a avaliação da incerteza da medida e, conseqüentemente, a irregularidade da superfície.

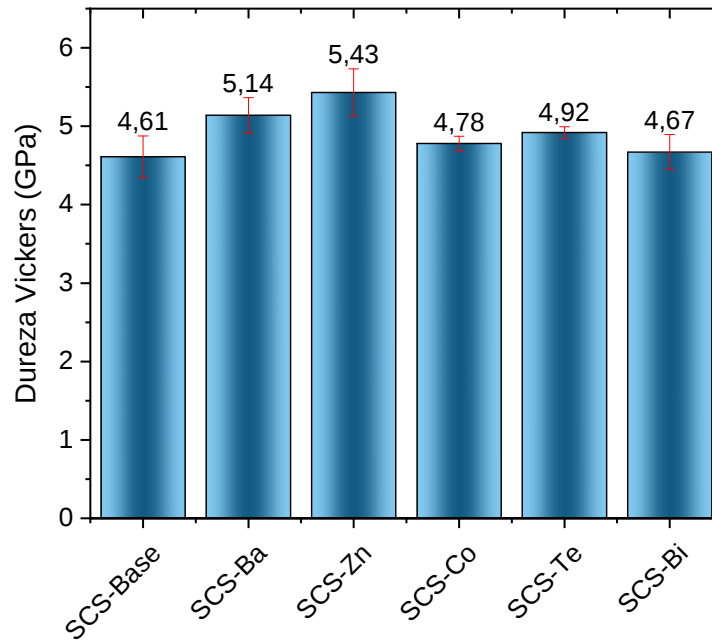


Figura 26 – Média da dureza Vickers das amostras estudadas.

É possível observar que em valores absolutos as amostras SCSZn, SCSBa e SCSTe, essa última em menor importância, apresentam os maiores valores de dureza, indicando que esses vidros são difíceis de se deformar e experimentar transformações plásticas [103]. É digno de nota que, em relação à amostra base, todas as adições dos óxidos provocaram um aumento significativo na resistência mecânica. Este resultado é promissor do ponto de vista de aplicação, indicando uma aprimorada capacidade dos materiais em resistir a solicitações mecânicas. Foi sugerido por Smedskjaer *et al.* [104], que os valores de dureza Vickers diminuem com a criação de NBOs.

Foram determinadas, também, as densidades de empacotamento atômico (C_g) das amostras, de acordo com [105, 106, 107]:

$$C_g = \frac{\rho}{M} \sum_i (x_i V_i) \quad (11)$$

em que ρ é a densidade da amostra, M é a massa molecular da amostra, x_i é a fração molar do óxido i e V_i é o volume iônico do óxido i dado por,

$$V_i = N_A \left(\frac{4}{3} \right) \pi (mr_A^3 + nr_O^3) \quad (12)$$

sendo N_A o número de Avogadro, r_A o raio iônico do cátion, r_O o raio iônico do oxigênio e m e n o número de átomos no óxido A_mO_n . O volume das espécies iônicas foi calculado através dos raios iônicos dados por Shannon [108].

O empacotamento aumenta com o conteúdo de Ca e a diminuição de oxigênios ligados, ou seja, aumenta com a quantidade de NBOs, atuando assim como métrica para verificar o quão depolimerizada está a amostra, uma vez que a dureza geralmente diminui com a depolimerização da rede pela conversão de BOs em NBOs [105].

A Figura 27 apresenta os valores da dureza Vickers e os valores de C_g .

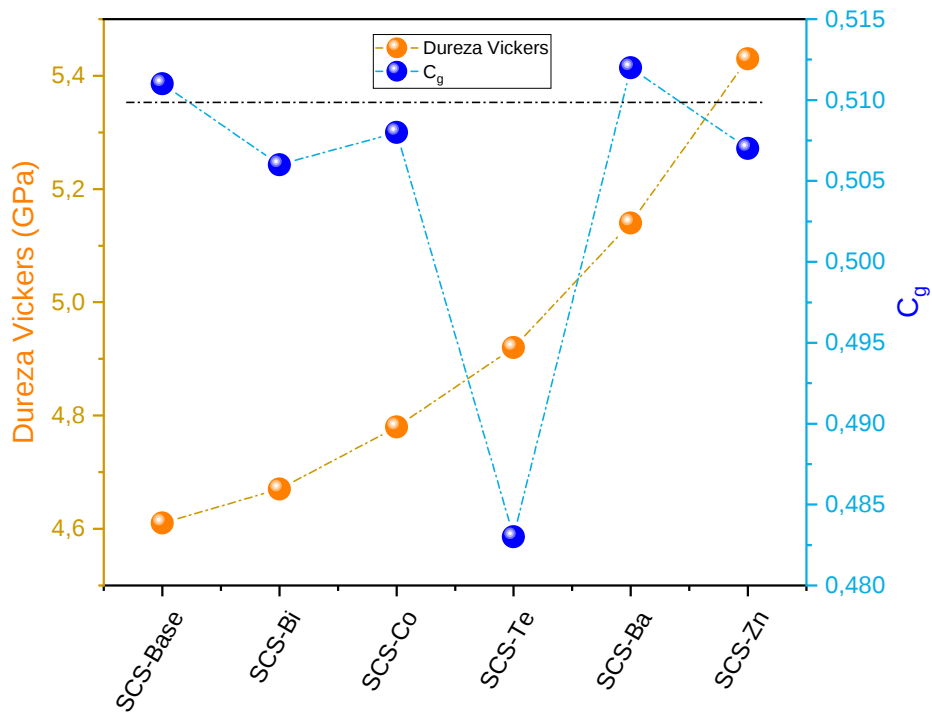


Figura 27 – Dureza Vickers em relação a Densidade de Empacotamento Atômico (C_g) das amostras.

Nota-se que as amostras que possuem maiores valores de dureza, SCSZn e SCSBa, apresentam valores de C_g igual a 0,507 e 0,512, indicando que há uma quantidade de espécies de NBOs importante. O valor de 0,511 para amostra SCS deve-se ao maior teor Ca, já o valor observado de C_g para a amostra SCSTe de 0,483 indica uma baixa quantidade espécies de NBOs em concordância com os dados da espectroscopia Raman.

4.9 Medidas Parâmetros de Blindagem

Apresentaremos agora a seção central de resultados deste trabalho. Como destacado desde o título e introdução, o principal propósito foi a elaboração de novas matrizes vítreas voltadas para aplicação em sistemas de blindagem de radiação. Nessa seção, apresentaremos as medidas dos parâmetros de blindagem de radiação ionizante. Os valores teóricos foram obtidos via simulação de Monte Carlo pelo software *Phy-X/PSD* [109], e as medidas efetuadas experimentalmente, utilizando as fontes radioativas com os isótopos ^{241}Am e ^{57}Co .

A Figura 28 e Figura 29 apresentam respectivamente o coeficiente de atenuação linear (LAC) e o coeficiente de atenuação de massa (MAC) das amostras estudadas, no intervalo de energia de 0,01 a 10 MeV simulados pelo *Phy-X/PSD*. No caso do MAC, adicionamos os parâmetros atribuídos ao concreto (do banco de dados da NIST⁷), para comparação.

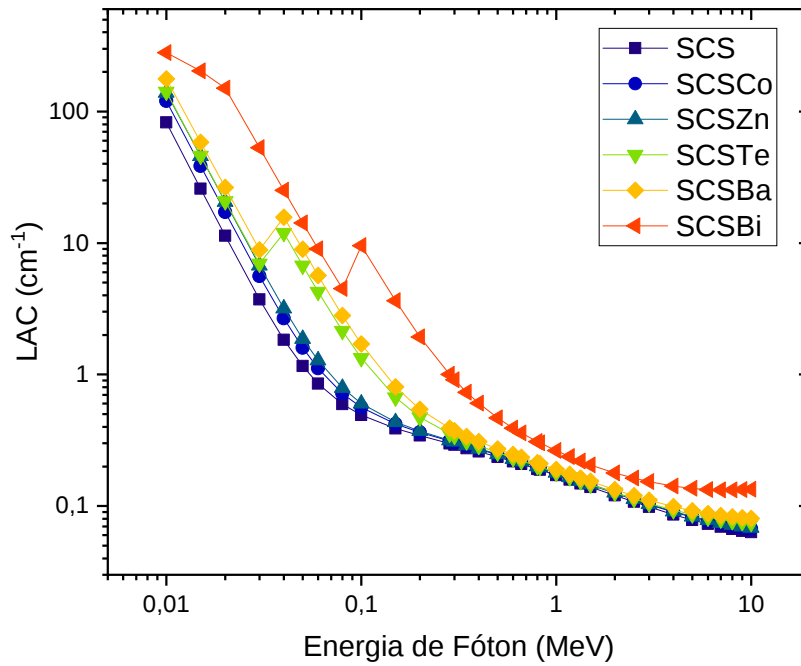


Figura 28 – Coeficiente de Atenuação Linear (LAC) obtido via *Phy-X/PSD*.

A variação do comportamento em relação aos valores de LAC em função da energia segue o padrão esperado, apresentando um decaimento exponencial. Isso ocorre ao transitar de energias em que o efeito fotoelétrico é dominante para energias mais elevadas, onde prevalece o efeito de produção de pares.

⁷ National Institute of Standards and Technology: <https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database>

A amostra SCSBi revela, notavelmente, os valores mais elevados de coeficiente de atenuação linear, uma característica esperada e atribuída à sua maior densidade e elevado número atômico, em comparação com as amostras correspondentes. Adicionalmente, observa-se uma transição abrupta na faixa de energia entre 80 e 100 keV, diretamente correlacionada à borda de absorção K do bismuto, cuja energia é de 90,53 keV. De maneira equivalente, as amostras SCSBa e SCSTe apresentam transições abruptas na faixa de 30 a 40 keV, associadas às bordas de absorção K do bário (37,44 keV) e do telúrio (31,81 keV), respectivamente⁸.

A proposta de incorporação dos óxidos revela de maneira inequívoca um aumento notável na eficácia do material em bloquear radiação. É notável que a amostra de bismuto, por exemplo, apresentou um incremento de 15 vezes na efetividade de bloqueio de radiação de baixa energia, especificamente a 40 keV. Para níveis mais elevados de energia, exemplificados pela radiação gama proveniente do isótopo de césio-137 (662 keV), a probabilidade praticamente duplica, passando de 0,20 para 0,36 cm⁻¹. Uma informação relevante é que, na faixa de absorção K do bismuto, o aumento em relação à amostra base é de 20 vezes o poder de atenuação.

Por exemplo, os valores registrados de LAC a 80 keV para os vidros comerciais RS-253, RS-360, os quais possuem altas quantidade de chumbo, e são 1,15 e 7,13 cm⁻¹, respectivamente [110]. O vidro SCSBi produzido nesse trabalho possui um LAC de 4,50 cm⁻¹ nessa energia, mostrando-se superior ao vidro RS-253, e não muito aquém do vidro RS-360, que contem 45% de chumbo em sua composição. Um elemento de considerável relevância é a atenuação do Cs-137. No cenário industrial e comercial contemporâneo, duas proeminentes corporações multinacionais, a *Corning Incorporated* e a *Schott*, são responsáveis pelo desenvolvimento e comercialização de vidros destinados à radioproteção. Na Tabela 7, são apresentados os coeficientes de atenuação linear dos vidros fabricados pela *Schott*, específicos para as energias associadas ao cobalto e césio, relevantes em procedimentos médicos.

Tabela 7 – Características gerais dos vidros fabricados pela *Schott*.

	RS 323 G19	RS 360
Densidade ρ [g/cm ³]	3,26	3,6
PbO-teor [peso-%]	33	45
CeO ₂ -teor[peso-%]	1,8	0
Coeficientes de atenuação linear [cm⁻¹]		
E = 0,2 MeV	1,25	1,72
E = 0,662 MeV (¹²⁷ Cs)	0,28	0,32
E = 1,25 MeV (⁶⁰ Co)	0,18	0,21

É crucial notar que, para garantir uma proteção eficaz contra radiação, os fabricantes desses vidros incorporam uma quantidade significativa de chumbo em sua composição,

⁸ Ver a tabela em <http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/ASperiodic.html>

como especificado detalhadamente na Tabela 7, com valores situados na faixa de 30% a 45% de Pb. Considerando as três energias destacadas na tabela, a Tabela 8 apresenta os resultados para os vidros desse trabalho.

Tabela 8 – Valores de LAC das amostras para as energias de 0,2; 0,662 e 1,25 MeV.

Coeficientes de atenuação linear [cm^{-1}]						
	SCS	SCSTe	SCSCo	SCSBi	SCSBa	SCSZn
E = 0,2 MeV	0,34	0,47	0,36	1,94	0,54	0,37
E = 0,662 MeV (^{127}Cs)	0,21	0,22	0,22	0,36	0,23	0,22
E = 1,25 MeV (^{60}Co)	0,15	0,16	0,16	0,23	0,17	0,17

Uma análise comparativa entre as Tabelas 7 e 8 revela que a amostra de bismuto demonstra consistentemente valores superiores aos observados nos vidros comerciais em todas as energias consideradas. Além disso, os produtos comerciais apresentam uma desvantagem substancial devido à sua menor transparência e à presença de chumbo em suas formulações. Esse cenário sublinha a relevância do avanço no desenvolvimento dos novos vidros silicatos modificados, os quais não apenas exibem um coeficiente de atenuação promissor, mas também conferem uma vantagem crucial em termos de transparência e isenção de chumbo.

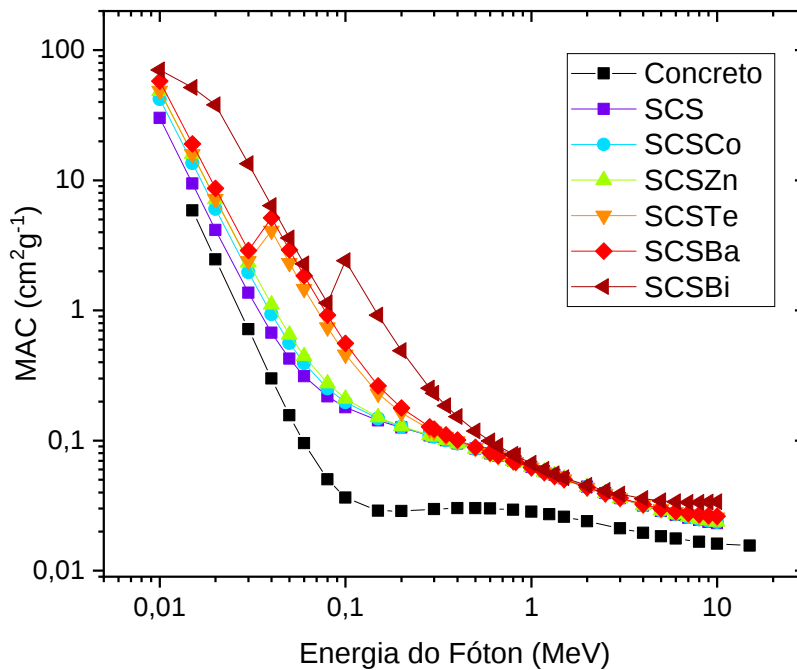


Figura 29 – Coeficiente de Atenuação de Massa (MAC) obtido via *Phy-X/PSD*.

Seguindo as expectativas, a análise destaca que a amostra SCSBi exibe os valores mais substanciais de MAC, em comparação com as demais amostras investigadas. A compa-

ração meticulosa com os parâmetros do concreto enfatiza de modo significativo a eficácia aprimorada dos vidros produzidos na capacidade de atenuar radiação ao longo de todo o espectro visível. Este discernimento sugere que, independentemente dos mecanismos de interação, como os efeitos fotoelétricos, o espalhamento Compton ou a produção de pares, esses vidros demonstram uma notável competência na atenuação de radiação.

O LAC e o MAC para valores pontuais de energia foram obtidos teoricamente observando os valores de energia específicos dos isótopos que utilizamos experimentalmente, a saber ^{241}Am e ^{57}Co , que possuem uma energia de emissão específica de aproximadamente 59,3 e 122 keV, respectivamente. Os dados são apresentados na Tabela 9 (os dados experimentais serão apresentados posteriormente).

Tabela 9 – Valores de LAC e MAC obtidos teoricamente para os isótopos de ^{241}Am e ^{57}Co .

Amostra	^{241}Am		^{57}Co	
	LAC	MAC	LAC	MAC
SCS	0,852	0,313	0,438	0,161
SCSCo	1,116	0,393	0,486	0,171
SCSZn	1,316	0,459	0,513	0,179
SCSTe	4,262	1,469	0,947	0,326
SCSBa	5,648	1,848	1,176	0,385
SCSBi	8,995	2,277	5,854	1,482

A análise tabular revela de maneira perceptível o substancial aumento de ambos os parâmetros, LAC e MAC, em ambas as energias consideradas. É digno de nota que as contribuições do cobalto e zinco se manifestaram de forma mais sutil no aprimoramento da capacidade de blindagem. Em contraste, as presenças de telúrio e bário demonstraram um incremento considerável, enquanto a incorporação de bismuto destacou-se de maneira notável, superando um aumento superior a 10 vezes o LAC, em comparação com a amostra base SCS. Os valores de MAC também evoluíram progressivamente atingindo um aumento de 7-9 vezes a depender da energia.

Por fim, em comparação com o concreto, material referência em tal aplicação, para a energia do amerício, o fator de blindagem com a amostra de bismuto atinge um aumento de 25 vezes. No caso na energia do cobalto, o aumento é supera 50 vezes, em especial devido a absorção da banda K do bismuto nessa região e abaixa eficiência do concreto absorver fótons por espalhamento Compton.

A seguir a Figura 30 e a Figura 31 apresentam os valores da camada semirredutora (HVL) e o caminho livre médio (MFP) no intervalo de energia 0 a 10 MeV em conjunto com os valores obtidos para os isótopos utilizados, obtidos via *Phy-X/PSD*. Para valores de HVL e MFP quanto menor for o seu valor, maior será habilidade de blindagem do material analisado.

A consequência das implicações dos valores de LAC e MAC reflete-se nos valores da camada HVL para as amostras, evidenciando uma redução progressiva na seguinte

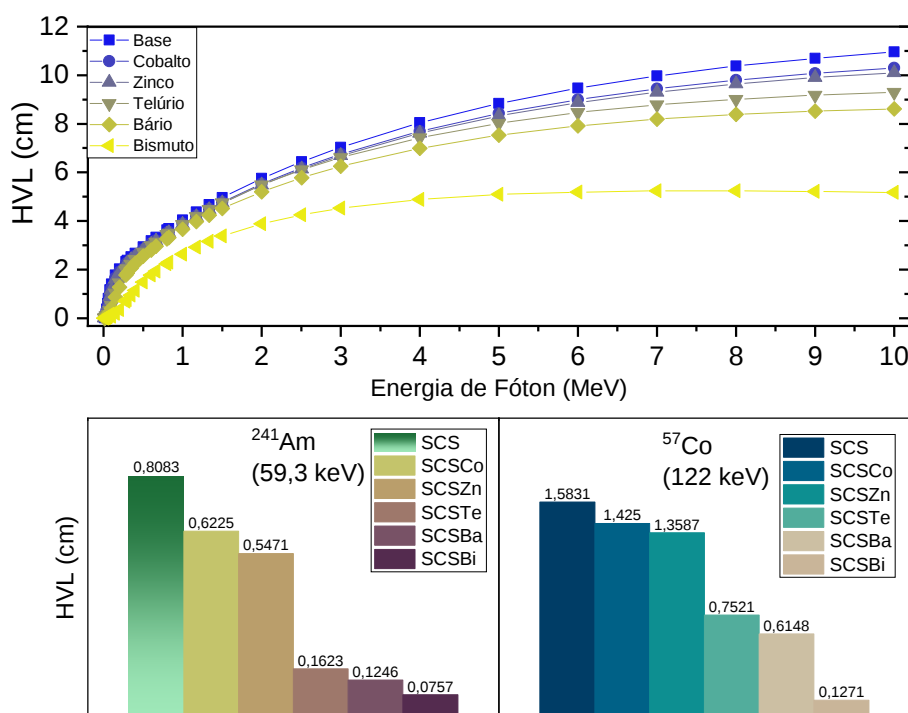


Figura 30 – Camada semirredutora das amostras estudadas.

sequência, ordenada do maior para o menor: SCS, SCSCo, SCZn, SCSTe, SCSBa e SCSBi. Essas reduções são notáveis em ambas as energias destacadas. Por exemplo, para bloquear 50% da radiação emitida pelo amerício, que se situa na faixa de energia dos raios X usados na prática médica, a espessura necessária do vidro SCS seria de 8 mm. Contudo, para a amostra SCSBa, precisaríamos apenas de 1,2 mm, e para a amostra com bismuto, somente 0,75 mm. Isso representa uma redução significativa na espessura, aproximadamente 10 vezes mais fina, para alcançar o mesmo nível de bloqueio. No caso da emissão do isótopo de cobalto radiativo, a redução é ainda mais importante, aproximadamente 13 vezes mais fina.

É importante ressaltar que em situações em que a transparência é um fator crucial, a escolha da amostra SCSBa apresenta uma vantagem significativa. Isso se deve à sua elevada transmitância, ao mesmo tempo em que proporciona um bloqueio expressivo da radiação ionizante.

Assim como observado para o HVL, verifica-se uma redução nos parâmetros de MFP para todas as amostras adicionadas dos óxidos propostos. Essa diminuição indica que o trajeto percorrido pela radiação dentro do material (neste caso, as estruturas organizacionais dos vidros) torna-se mais robusto, resultando em interações e colisões mais frequentes, o que reduz a probabilidade de a radiação atravessar o material. A amostra SCSBi destaca-se ao apresentar os menores valores de MFP entre as amostras estudadas, seguida pelas amostras SCSBa e SCSTe, em conformidade com os demais parâmetros

obtidos anteriormente.

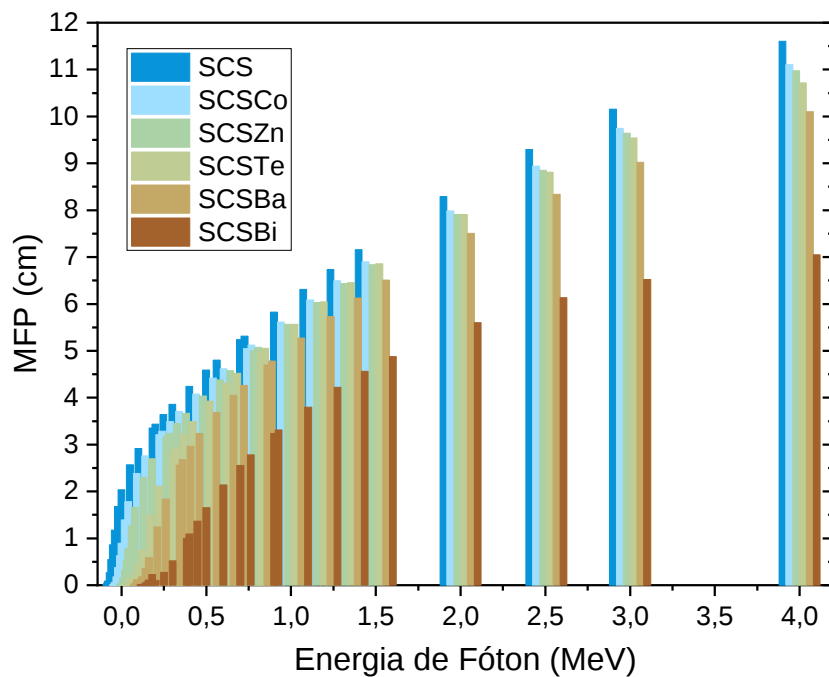


Figura 31 – Caminho livre médio das amostras estudadas.

Nota-se que para valores pontuais de energia, relativos aos valores emitidos pelos isótopos utilizados ^{241}Am e ^{57}Co , as amostras SCSBi, SCSBa e SCSTe apresentam os menores os valores de MFP, notadamente possuindo as maiores habilidades de blindagem, enquanto as demais amostras apresentam maiores valores indicando-nos que possuem habilidades de blindagem inferiores.

A seguir apresentamos um comparativo dos valores obtidos desses parâmetros experimentalmente e teoricamente, para os isótopos de ^{241}Am e ^{57}Co .

Para respaldar os dados teóricos, procedemos com medidas de atenuação utilizando duas fontes específicas. Vale ressaltar que essas medições representam uma iniciativa pioneira do grupo, e o aparato experimental foi montado e otimizado pela primeira vez. Em virtude disso, empreendemos uma série de medidas sistemáticas com o objetivo de comparar os resultados das simulações com as observações experimentais obtidas. É conveniente destacar que a condução destas medidas abre um amplo espectro de oportunidades para a investigação de materiais voltados à blindagem. As simulações dos parâmetros teóricos, ao considerarem exclusivamente a composição e densidade dos materiais, negligenciam a possibilidade de modificar as propriedades de um material mediante solicitações térmicas e de pressão, preservando, contudo, a integridade da composição. Reconhecemos que essas alterações se refletiriam em modificações na eficácia da blindagem. Contrariamente,

a teoria carece da capacidade de antecipar tais respostas, em contraste com as medidas experimentais que oferecem valores tangíveis do bloqueio da radiação.

A Figura 32 exhibe os valores dos parâmetros considerados neste estudo para o isótopo ^{241}Am e a Figura 33 para o isótopo de ^{57}Co . Para cada isótopo, o valor medido experimentalmente é representado ao lado do seu correspondente calculado teoricamente, destacado no gráfico de barras.

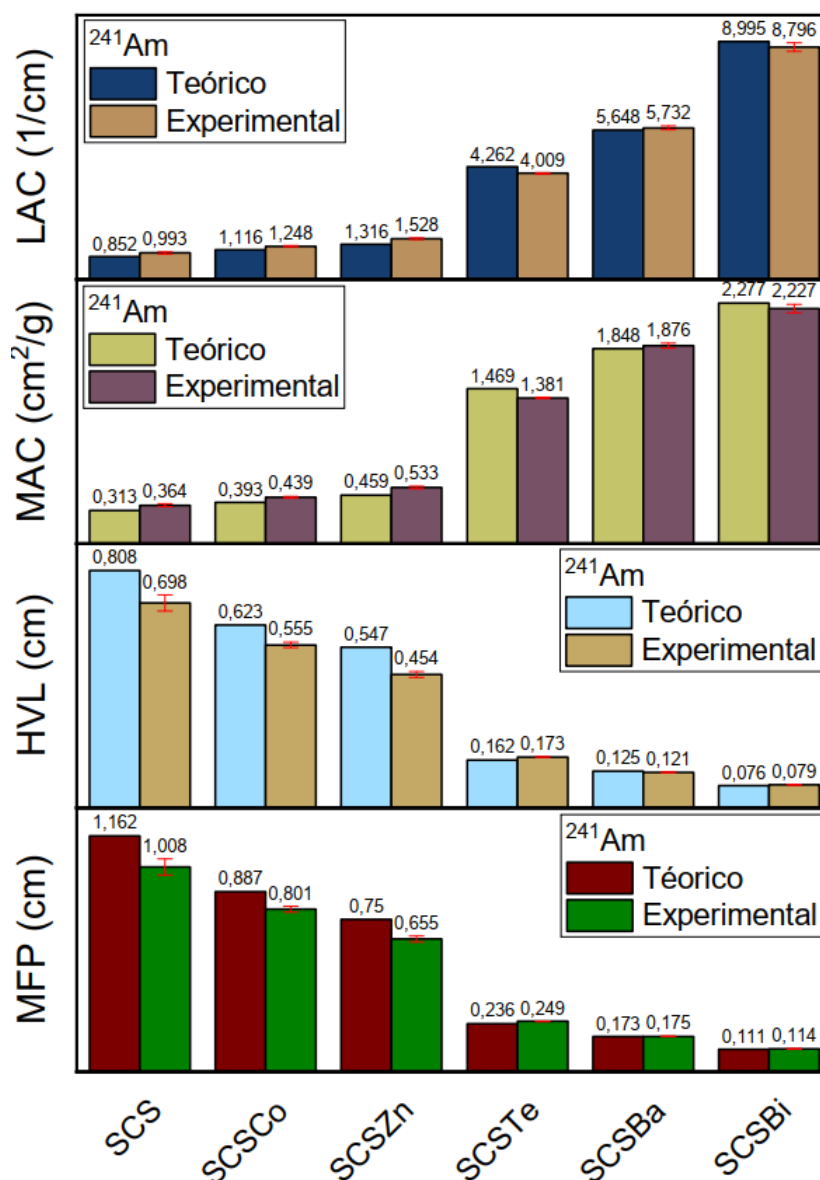


Figura 32 – Comparativo dos valores teóricos e experimentais dos parâmetros considerados neste estudo para o isótopo ^{241}Am .

Globalmente, podemos observar uma correspondência significativa entre os valores medidos e os previstos teoricamente.

Foram identificadas variações percentuais nas propriedades de blindagem conforme Tabela 10. A amostra SCS apresentou a maior variação de LAC para o isótopo ^{241}Am ,

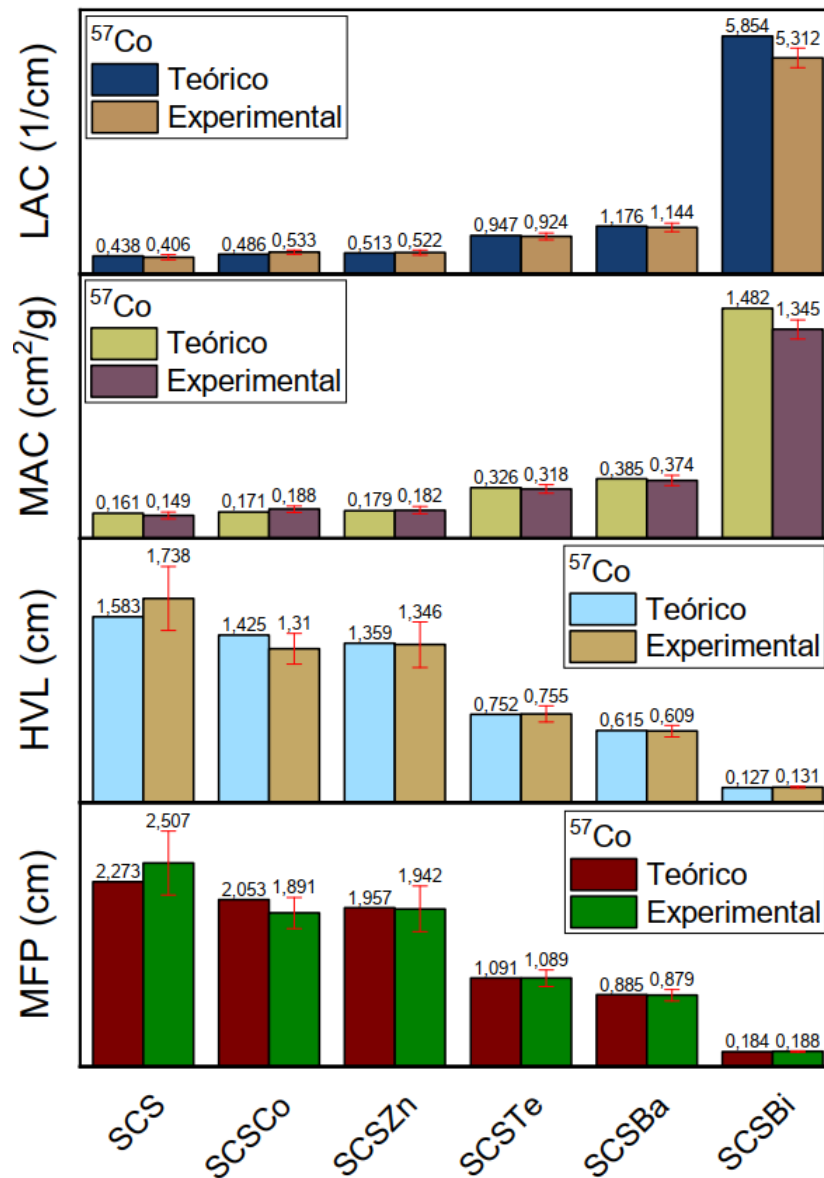


Figura 33 – Comparativo dos valores teóricos e experimentais dos parâmetros considerados neste estudo para o isótopo ^{57}Co .

enquanto a amostra SCSBa exibiu a menor variação. No caso do MAC, a amostra SCS mostrou a maior variação para o isótopo ^{241}Am , com a amostra SCSBa registrando a menor variação.

As variações máximas e mínimas foram observadas nas amostras SCSZn e SCSTe, respectivamente, para as propriedades HVL. Quanto ao MFP, a amostra SCS demonstrou a maior variação para o isótopo ^{241}Am , enquanto a amostra SCSTe exibiu a menor variação para o isótopo ^{57}Co . A Tabela 10 detalha as variações percentuais das propriedades de blindagem para as amostras analisadas.

Verificamos que a disparidade entre os valores teóricos e experimentais diminui em amostras que demonstram maior eficácia na atenuação da radiação. Esse fenômeno é es-

Tabela 10 – Variação percentual dos parâmetros de blindagem das amostras estudadas (%).

Amostra	²⁴¹ Am				⁵⁷ Co			
	LAC	MAC	HVL	MFP	LAC	MAC	HVL	MFP
SCS	16,5	16,3	13,6	13,3	7,3	7,4	9,8	10,3
SCSCo	11,8	11,7	10,9	9,7	9,7	9,9	8,1	7,9
SCSZn	16,1	16,1	17	12,7	1,7	1,7	0,96	0,8
SCSTe	5,9	6	6,8	5,5	2,4	2,4	0,4	0,2
SCSBa	1,5	1,5	3,2	1,2	2,7	2,8	0,98	0,7
SCSBi	2,2	2,2	3,9	2,7	9,3	9,2	3,2	2,2

perado, uma vez que tais amostras exibem valores notavelmente distintos de I (contagem de fótons transmitidos) e I_0 (fótons incidentes), reduzindo a relevância dos erros decorrentes das radiações de fundo (background). Essa constatação sublinha a importância de amostras com propriedades distintivas na minimização das incertezas associadas às medições experimentais, contribuindo assim para uma avaliação mais precisa e confiável da capacidade de blindagem desses materiais em relação à radiação.

Por fim, o aparato experimental montado e executado nesta pesquisa, demonstrou uma notável eficiência na determinação de diversos parâmetros relacionados à blindagem contra radiação.

Conclusão

Em suma, os resultados obtidos neste trabalho revelam avanços no desenvolvimento de vidros silicatos modificados para aplicações em proteção radiológica. De maneira específica, alcançamos êxito no desenvolvimento das matrizes vítreas contendo diferentes óxidos, com a composição de $(50SiO_2 - 6,67CaO - 15,67Na_2O_3 - 16,67CaF_2 - 1Al_2O_3 - 10MO)$, em que $MO = BaO, ZnO, CoO, TeO_2$ e Bi_2O_3 em mol%). Entre os resultados de destaque, não apenas obtivemos vidros com elevada aplicabilidade em blindagem contra radiação, mas também logramos sucesso na implementação de um aparato experimental contendo fontes de isótopos radiativos devidamente blindadas. Esse aparato foi empregado para a aquisição de dados experimentais, uma faceta frequentemente negligenciada na literatura devido à notável complexidade associada à sua obtenção.

Os vidros preparados, notadamente as amostras SCSBi, SCSBa e SCSTe, demonstraram uma elevada transmitância ($>80\%$) em toda a faixa do espectro UV-VIS-NIR, indicando sua adequação para aplicações onde a transparência é essencial. Além disso, as análises de FRX e EDS confirmaram a estabilidade da composição dos vidros, com os elementos modificadores e formadores de rede permanecendo na matriz vítrea.

No que diz respeito à propriedade mecânica, todas as adições de óxidos resultaram em um aumento considerável na dureza das amostras. A amostra SCSZn destacou-se, apresentando uma dureza significativamente superior, indicando sua resistência à deformação e transformações plásticas.

A avaliação quantitativa da efetividade de blindagem das amostras contra radiação, por meio dos coeficientes de atenuação linear e de massa, revelou um desempenho excepcional. A amostra SCSBi, em particular, demonstrou aumentos notáveis, superando até mesmo os vidros comerciais atuais que contêm altas concentrações de chumbo em suas composições. Essa amostra apresentou um notável aumento de 15 vezes na eficácia de bloqueio de radiação de baixa energia a 40 keV. Para radiação gama de maior energia, como a proveniente do isótopo de cério-137 (662 keV), a probabilidade praticamente dobrou, passando de 0,20 para 0,36 cm^{-1} . Destaca-se que, na faixa de absorção K do bismuto, houve um aumento de 20 vezes no poder de atenuação em relação à amostra

base. Em comparação, os valores registrados a 80 keV para vidros comerciais RS-253 e RS-360, ricos em chumbo ($1,15$ e $7,13\text{ cm}^{-1}$, respectivamente), o vidro SCSBi produzido neste estudo apresentou um LAC de $4,50\text{ cm}^{-1}$ nessa energia, superando o vidro RS-253 e aproximando-se do desempenho do vidro RS-360, que contém 45% de chumbo.

A análise dos parâmetros de camada semirredutora (HVL) e caminho livre médio (MFP) corroborou a eficácia das amostras na redução da penetração da radiação. Reduções significativas na espessura necessária para bloquear determinada quantidade de radiação foram observadas, enfatizando a vantagem desses vidros em termos de economia de material e peso, especialmente notável nas amostras contendo bismuto, porém todas as demais.

Os resultados experimentais apresentaram uma notável concordância com as simulações teóricas, validando a robustez do conjunto experimental. Essa consistência é particularmente evidente ao considerarmos as simulações Phy-X/PSD, as quais se mostraram bastante precisas na antecipação do desempenho de blindagem dos vidros silicatos modificados.

Em conclusão, os vidros silicatos modificados desenvolvidos neste estudo não apenas superaram os vidros comerciais existentes em termos de eficácia de blindagem, mas também apresentaram propriedades adicionais vantajosas, como alta transmitância e dureza aprimorada. Esses avanços têm implicações significativas para diversas aplicações, desde a indústria médica até setores industriais que requerem materiais transparentes e eficientes na proteção radiológica.

Referências

- 1 KURTULUS, R.; KURTULUS, C.; KAVAS, T. Nuclear radiation shielding characteristics and physical, optical, mechanical, and thermal properties of lithium-borotellurite glass doped with Rb_2O . **Progress in Nuclear Energy**, Elsevier, v. 141, p.103961, 2021.
- 2 SAYYED, M. et al. Effect of ZnO on radiation shielding competence of $TeO_2 - ZnO - Fe_2O_3$ glass system. **Optik**, Elsevier, v. 249, p. 168270, 2022.
- 3 AKTAS, B. et al. The role of TeO_2 insertion on the radiation shielding, structural and physical properties of borosilicate glasses. **Journal of Nuclear Materials**, Elsevier, v. 563, p. 153619, 2022.
- 4 SAYYED, M. et al. Impact of modifier oxides on mechanical and radiation shielding properties of $B_2O_3 - SrO - TeO_2 - RO$ glasses (where $RO = TiO_2, ZnO, BaO, and PbO$). **Applied Sciences**, MDPI, v. 11, n. 22, p.10904, 2021.
- 5 KILICOGLU, O.; MEHMETCIK, H. Science mapping for radiation shielding research. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 189, p. 109721, 2021.
- 6 VELHO, P. o. *Naturalis historia*.
- 7 BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M. D. Ionic glasses: History and challenges. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 105, n. 1-4, p. 1-13, 1998.
- 8 ALANIS, D. **Investigação dos processos de absorção de estado excitado em vidros dopados com Tb^{3+} por Espectroscopia de Espelho Térmico**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade de Maringá, 2014.
- 9 FARIAS, A. M. **Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com $Er:Yb$** . Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade de Maringá, 2010.
- 10 SHELBY, J. E.; SCHUBERT, U. Introduction to glass science and technology. **Angewandte Chemie-English Edition**, Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie; New York: Academic Press, c1962, v. 36, n. 20, p. 2248-2248, 1997.
- 11 NOVATSKI, A. **Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente**. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2009. Disponível em: <http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2015/11/andressa_novatski_2009.pdf>.

- 12 ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 471, p. 490–495, 2017.
- 13 MUNIZ, R. F. **ESTUDO DOS PARÂMETROS E MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM Nd³⁺**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade de Maringá, 2012.
- 14 ALVES, O.; GIMENEZ, I. d. F.; MAZALI, I. Cadernos temáticos—química nova na escola. **Edição especial**, 2001.
- 15 GOMES, D. M. **Síntese e caracterização de vidros antimicrobianos pelo método sol-gel**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade de Aveiro, 2014.
- 16 GERMAN, R. M. Powder metallurgy science. 1984.
- 17 ROJEK, J. et al. Modeling of a sintering process at various scales. **Procedia Engineering**, Elsevier, v. 177, p. 263–270, 2017.
- 18 BRODSKY, A.; KATHREN, R. L. Historical development of radiation safety practices in radiology. **Radiographics**, v. 9, n. 6, p. 1267–1275, 1989.
- 19 JR, J. B. et al. Evolution of radiation protection for medical workers. **The British Journal of Radiology**, The British Institute of Radiology., v. 93, n. 1112, p. 20200282, 2020.
- 20 ABDALLAH, A. A. S. **Development of Glassy System as A Shielding for Nuclear Radiation**. Tese (Doutorado) — Al Azhar University.
- 21 CARVALHO, T. **Espectro Eletromagnético - Info Escola**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/>>.
- 22 ATTIX, F. H. **Introduction to radiological physics and radiation dosimetry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- 23 GÖKMEN, U. Gamma and neutron shielding properties of b4c particle reinforced inconel 718 composites. **Nuclear Engineering and Technology**, Elsevier, v. 54, n. 3, p. 1049–1061, 2022.
- 24 BURGIO, E.; PISCITELLI, P.; MIGLIORE, L. Ionizing radiation and human health: Reviewing models of exposure and mechanisms of cellular damage. an epigenetic perspective. **International journal of environmental research and public health**, MDPI, v. 15, n. 9, p. 1971, 2018.
- 25 TURNER, J. E. 3. ed. [S.l.]: WILEY-VHC Verlag GmbH Co. KGaA, 2007.
- 26 KIM, J. H. Three principles for radiation safety: time, distance, and shielding. **The Korean journal of pain**, The Korean Pain Society, v. 31, n. 3, p. 145–146, 2018.
- 27 MINIMIZE Your Exposure. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/about-nrc/radiation/protects-you/protection-principles.html>>.
- 28 PIKE, S. **The role of time, distance shielding in radiation safety training**. Disponível em: <<https://www.argonelectronics.com/blog/time-distance-shielding-radiation-safety-training>>.

- 29 MARTIN, A. et al. **An introduction to radiation protection**. 7. ed. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2019.
- 30 OTO, B. et al. Investigation of gamma radiation shielding properties of various ores. **Progress in Nuclear Energy**, Elsevier, v. 85, p. 391–403, 2015.
- 31 ABUALROOS, N. J.; AMIN, N. A. B.; ZAINON, R. Conventional and new lead-free radiation shielding materials for radiation protection in nuclear medicine: A review. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 165, p. 108439, 2019.
- 32 KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurement**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- 33 FONG, W. et al. Influence of Bi_2O_3 content on structural, optical and radiation shielding properties of transparent $Bi_2O_3 - Na_2O - TiO_2 - ZnO - TeO_2$ glass ceramics. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 200, p. 110289, 2022.
- 34 SRINIVAS, B. et al. Fabrication, optical and radiation shielding properties of BaO- $TeO_2 - B_2O_3 - Cr_2O_3$ glass system. **Optik, Elsevier**, v. 258, p.168877, 2022.
- 35 ALHARSHAN, G. A. et al. Charged and uncharged radiation shielding performance of $CaO + ZnO + Na_2B_2O_7$ glass system. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 205, p. 110673, 2023.
- 36 ALHARSHAN, G. A. et al. Optical borophosphate glass system with excellent properties for radiation shielding applications. **Optik, Elsevier**, v. 266, p. 169568, 2022.
- 37 MOHAMED, S. A. et al. Analysing the role of CoO in enhancing the radiation shielding properties of $ZnO-P_2O_5-Al_2O_3-PbO$ glasses using FTIR and ultrasound techniques. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 212, p. 111113, nov. 2023.
- 38 KURTULUS, R. et al. An experimental study and winxcom calculations on x-ray photon characteristics of Bi_2O_3 - and Sb_2O_3 - added waste soda-lime-silica glass. **Ceramics International**, Elsevier, v. 46, n. 13, p. 21120–21127, 2020.
- 39 KHODADADI, A.; TAHERIAN, R. Investigation on the radiation shielding properties of lead silicate glasses modified by ZnO and BaO. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 251, p. 123136, 2020.
- 40 ZEB, J.; ARSHED, W.; AHMAD, S. S. Radiation dose reduction by water shield. 2007.
- 41 ALBUQUERQUE, S. M. de. **ESTUDO PARA O DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CONCRETOS DE MASSA ESPECÍFICA ELE-VADA PARA PROTEÇÃO ÀS RADIAÇÕES GAMA E X**. Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, SP, 2014. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-06102014-090452/publico/2014AlbuquerqueEstudo.pdf>>.
- 42 GONDIM, B. A. M. Interação da radiação ionizante com a matéria e seus efeitos no corpo humano. 2016.

- 43 GONDIM, P. C. A. **Desenvolvimento de bloco de vedação com barita na composição de partida para blindagem de radiação X**. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFRN, Natal, RN, 2009. Disponível em: <<https://memoria.ifrn.edu.br/bitstream/handle/1044/794/Desenvolvimento%20de%20bloco%20de%20veda%E7%E3o%20com%20barita%20na.pdf?sequence=1>>.
- 44 OLDHAM, M. Radiation physics and applications in therapeutic medicine. **Physics Education**, IOP Publishing, v. 36, n. 6, p. 460, 2001.
- 45 BAYENS, K. E. **RADIATION SHIELDING AND PROTECTION BY MCP-200 ALLOY**. Dissertação (Mestrado) — Ball State University, 2015.
- 46 DAVIS, A. **Radiation shielding of fusion systems**. Tese (Doutorado) — University of Birmingham, 2010.
- 47 QUOIRIN, N. S. R. **Raios X**. Disponível em: <<https://www.oocities.org/tomografiademadeira/interacao.html>>.
- 48 CHOPPIN, G.; LILJENZIN, J.-O.; RYDBERG, J. **Radiochemistry and nuclear chemistry**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2002.
- 49 CHIES, R. P. **CÁLCULO DA ESPESSURA DE BLINDAGEM PELA COMBINAÇÃO DOS MÉTODOS LTS_N E DECOMPOSIÇÃO**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.
- 50 TANNY, S. M. **Investigation of radiation protection methodologies for radiation therapy shielding using Monte Carlo simulation and measurement**. Tese (Doutorado) — University of Toledo, 2015.
- 51 ABDELMONEM, A. Gamma rays and thermal neutron attenuation studies of special composite mixes for using in different applications. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 186, p. 109541, 2021.
- 52 HUDA, W. **Review of Radiologic Physics**. Lippincott Williams & Wilkins, 2010. (LWW medical book collection). ISBN 9780781785693. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=qCKui9Y2X9kC>>.
- 53 KUMAR, A. et al. Experimental studies and monte carlo simulations on gamma ray shielding competence of $(30 + x)PbO - 10WO_3 - 10Na_2O - 10MgO - (40 - x)B_2O_3$ glasses. **Progress in Nuclear Energy**, Elsevier, v. 119, p. 103047, 2020.
- 54 DONG, M. et al. A comparative study on gamma photon shielding features of various germanate glass systems. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 165, p. 636–647, 2019.
- 55 TEKIN, H. et al. Characterization of $SiO_2 - PbO - CdO - Ga_2O_3$ glasses for comprehensive nuclear shielding performance: Alpha, proton, gamma, neutron radiation. **Ceramics International**, Elsevier, v. 45, n. 15, p. 19206–19222, 2019.
- 56 AGAR, O. et al. An extensive investigation on gamma ray shielding features of Pd/Ag -based alloys. **Nuclear Engineering and Technology**, Elsevier, v. 51, n. 3, p. 853–859, 2019.

- 57 EID, M. S. et al. Implementation of waste silicate glass into composition of ordinary cement for radiation shielding applications. **Nuclear Engineering and Technology**, Elsevier, v. 54, n. 4, p. 1456–1463, 2022.
- 58 AL-HADEETHI, Y.; SAYYED, M. Correlation between the concentration of TeO_2 and the radiation shielding properties in the $TeO_2 - MoO_3 - V_2O_5$ glass system. **Nuclear Engineering and Technology**, Elsevier, v. 55, n. 4, p. 1218–1224, 2023.
- 59 MILBRATH, B. D. et al. Radiation detector materials: An overview. **Journal of Materials Research**, Cambridge University Press, v. 23, n. 10, p. 2561–2581, 2008.
- 60 OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. **Física das radiações**. [S.l.]: Oficina de Textos, 2016.
- 61 TAUHATA, L. et al. **Radioproteção e dosimetria: Fundamentos**. [S.l.]: IRD/CNEN, 2014.
- 62 BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy. **Photosynthesis research**, Springer, v. 101, p. 157–170, 2009.
- 63 XU, T. et al. Effect of SiO_2 content on the thermal stability and spectroscopic properties of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped tellurite borate glasses. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 389, n. 2, p. 242–247, 2007.
- 64 PAZ, E. et al. Physical, thermal and structural properties of calcium borotellurite glass system. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 178, p. 133–138, 2016.
- 65 MADHU, A. et al. Structural, optical and luminescence properties of Nd^{3+} ions in $B_2O_3 + SiO_2 + TeO + Na_2O$ glasses. **Optical Materials**, Elsevier, v. 136, p. 113436, 2023.
- 66 SAFFARINI, G.; SAITER, J.; MATTHIESEN, J. Thermal stability and percolation threshold of ge–se–fe glasses. **Materials Letters**, Elsevier, v. 61, n. 2, p. 432–436, 2007.
- 67 HAO, Y. et al. Understanding differences in $Er^{3+} - Yb^{3+}$ codoped glass and glass ceramic based on upconversion luminescence for optical thermometry. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 22, p. 12165–12172, 2018.
- 68 KHALIL, E. et al. Infrared absorption spectra of transition metals-doped soda lime silica glasses. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 405, n. 5, p. 1294–1300, 2010.
- 69 CLAYDEN, N. et al. Solid state ^{27}Al nmr and ftir study of lanthanum aluminosilicate glasses. **Journal of non-crystalline solids**, Elsevier, v. 258, n. 1-3, p. 11–19, 1999.
- 70 KUMAR, S.; KUMAR, D.; SINGH, K. Modification of silicate structural units by K_2O for enhancing automobile windshield glass properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 181, p. 111523, 2023.
- 71 TIRUPATAIAH, C. et al. Influence of valence state of copper ions on structural and spectroscopic properties of multi-component $PbO - Al_2O_3 - TeO_2 - GeO_2 - SiO_2$ glass ceramic system-a possible material for memory switching devices. **Optical Materials**, Elsevier, v. 73, p. 7–15, 2017.

- 72 KASHIF, I.; RATEP, A. Cool white light emission from Dy^{3+} -doped $SiO_2 - Bi_2O_3 - Ga_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2 - TeO_2$ glasses: Structural and spectroscopic properties. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 275, p. 115488, 2022.
- 73 SELVARAJU, K.; MARIMUTHU, K. Structural and spectroscopic studies on concentration dependent Sm^{3+} doped boro-tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 553, p. 273–281, 2013.
- 74 LI, Z. et al. Effect of ZnO on the crystallization behavior and properties of $SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ glass-ceramics prepared from simulated secondary slag after reduction of copper slag. **Ceramics International**, Elsevier, v. 48, n. 15, p. 21245–21257, 2022.
- 75 PARTYKA, J.; LEŚNIAK, M. Preparation of glass-ceramic glazes in the $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO - K_2O - Na_2O - ZnO$ system by variable content of ZnO . **Ceramics International**, Elsevier, v. 42, n. 7, p. 8513–8524, 2016.
- 76 EDATHAZHE, A. B.; SHASHIKALA, H. Effect of boro addition on the structural and mechanical properties of soda lime phosphate glasses. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 184, p. 146–154, 2016.
- 77 KHOEINI, M.; HESARAKI, S.; KOLAH, A. Effect of BaO substitution for CaO on the structural and thermal properties of $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O - P_2O_5$ bioactive glass system used for implant coating applications. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 22, p. 31666–31680, 2021.
- 78 CHA, J. et al. Compositional dependence of structure and wetting properties of co-doped silicate glass for porcelain enamel. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, The Ceramic Society of Japan, v. 126, n. 6, p. 469–474, 2018.
- 79 FAN, H. et al. Infrared, raman and xps spectroscopic studies of $Bi_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2$ glasses. **Solid state sciences**, Elsevier, v. 12, n. 4, p. 541–545, 2010.
- 80 VASANTHARANI, P.; SANKEEDA, I. Physical and structural properties of bismuth silicate glasses. **Int. J. Recent Sci. Res**, v. 4, n. 1, p. 61, 2013.
- 81 PENA, R. et al. High-pressure plastic deformation of lead metasilicate glass accessed by raman spectroscopy: Insights into the q^n distribution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 567, p. 120930, 2021.
- 82 ZHANG, R. et al. Quantitative insight into aluminum structures in $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ system via raman and ^{27}Al mas-nmr spectroscopies. **Journal of Non-crystalline Solids**, Elsevier, v. 573, p. 121116, 2021.
- 83 PARTYKA, J. Effect of boro ratio on the structure of glass-ceramic composite materials from the $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - K_2O - CaO$ system. **Ceramics International**, Elsevier, v. 41, n. 8, p. 9337–9343, 2015.
- 84 YADAV, A. K.; SINGH, P. A review of the structures of oxide glasses by raman spectroscopy. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 83, p. 67583–67609, 2015.

- 85 TSUNAWAKI, Y. et al. Analysis of $CaOSiO_2$ and $CaOSiO_2CaF_2$ glasses by raman spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 44, n. 2-3, p. 369–378, 1981.
- 86 YOSHIDA, S. et al. In-situ raman measurements of silicate glasses during vickers indentation. **Materials transactions**, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 60, n. 8, p. 1428–1432, 2019.
- 87 DESCHAMPS, T. et al. Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation: a micro-raman study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 23, n. 3, p. 035402, 2011.
- 88 FONG, W. et al. Thermal, structural and optical properties of $Bi_2O_3 - Na_2O - TiO_2 - ZnO - TeO_2$ glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 555, p. 120621, 2021.
- 89 MURUGAN, G. S.; OHISHI, Y. $TeO_2 - BaO - SrO - Nb_2O_5$ glasses: a new glass system for waveguide devices applications. **Journal of non-crystalline solids**, Elsevier, v. 341, n. 1-3, p. 86–92, 2004.
- 90 HU, X. et al. Influence of Bi_2O_3 content on the crystallization behavior of $TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO$ glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 358, n. 5, p. 952–958, 2012.
- 91 SATYANARAYANA, T. et al. Structural investigations on $PbO - Sb_2O_3 - B_2O_3$: Coo glass ceramics by means of spectroscopic and dielectric studies. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 24, p. 245104, 2009.
- 92 ZHU, X.; MAI, C.; LI, M. Effects of B_2O_3 content variation on the Bi ions in $Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ glass structure. **Journal of non-crystalline solids**, Elsevier, v. 388, p. 55–61, 2014.
- 93 LAI, Y.-S. et al. Investigation of $SiO_2 - B_2O_3 - ZnO - Bi_2O_3$ glass frits on the interface reaction of silver front contacts. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 858, p. 157646, 2021.
- 94 CAPANEMA, W. et al. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. **Optical Materials**, Elsevier, v. 33, n. 11, p. 1569–1572, 2011.
- 95 EL-MALLAWANY, R. et al. Refractive index behavior of tellurite glasses. **Optical Materials**, Elsevier, v. 112, p. 110810, 2021.
- 96 UMAR, S. et al. Polarizability, optical basicity and electric susceptibility of Er^{3+} doped silicate borotellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 471, p. 101–109, 2017.
- 97 BHATIA, B. et al. Optical basicity and polarizability of Nd^{3+} -doped bismuth borate glasses. **New Journal of Glass and Ceramics**, Scientific Research Publishing, v. 5, n. 03, p. 44, 2015.
- 98 HALIMAH, M. et al. Optical basicity and electronic polarizability of zinc borotellurite glass doped La^{3+} ions. **Results in physics**, Elsevier, v. 7, p. 581–589, 2017.

- 99 AZLAN, M. et al. Electronic polarizability of zinc borotellurite glass system containing erbium nanoparticles. **Materials Express**, American Scientific Publishers, v. 5, n. 3, p. 211–218, 2015.
- 100 SREENIVASAN, H. et al. Towards designing reactive glasses for alkali activation: Understanding the origins of alkaline reactivity of na-mg aluminosilicate glasses. **Plos one**, Public Library of Science San Francisco, CA USA, v. 15, n. 12, p. e0244621, 2020.
- 101 DURDZIŃSKI, P. T. et al. Fly ash as an assemblage of model ca-mg-na-aluminosilicate glasses. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 78, p. 263–272, 2015.
- 102 HAMDAN, A. et al. The intrinsic role of network modifiers (ca versus mg) in the reaction kinetics and microstructure of sodium silicate-activated $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ glasses. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 164, p. 107058, 2023.
- 103 KAKY, K. M. et al. Physical, structural, mechanical, and various radiation shielding properties of $TeO_2 - GeO_2 - ZnO - Al_2O_3 - Li_2O - M$ (m= $wo_3, moo_3, pbo, and cuo$) glasses. **Optical Materials**, Elsevier, v. 145, p. 114370, 2023.
- 104 SMEDSKJAER, M. M. et al. Impact of network topology on cationic diffusion and hardness of borate glass surfaces. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 133, n. 15, 2010.
- 105 ALI, S. Impact of the atomic packing density on the properties of nitrogen-rich calcium silicate oxynitride glasses. **Materials**, MDPI, v. 15, n. 17, p. 6054, 2022.
- 106 ROUXEL, T. Elastic properties and short-to medium-range order in glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 90, n. 10, p. 3019–3039, 2007.
- 107 ACIKGOZ, A. et al. Structural, mechanical, radiation shielding properties and albedo parameters of alumina borate glasses: Role of CeO_2 and Er_2O_3 . **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 276, p. 115519, 2022.
- 108 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- 109 ŞAKAR, E. et al. Phy-x/psd: development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 166, p. 108496, 2020.
- 110 HUSSEIN, K. I. et al. The effect of ZnO , MgO , TiO_2 , and Na_2O modifiers on the physical, optical, and radiation shielding properties of a tetanb glass system. **Materials**, MDPI, v. 15, n. 5, p. 1844, 2022.
- 111 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. [S.l.]: Editora UNESP, 2008.
- 112 TAVARES, W. L. F. **Uso de espectrofotometria FTIR (Fourier Transform Infrared) e mineração de dados para a detecção e identificação de adulterantes no leite CRU**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

- 113 LIMA, C. A. **Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de fourier**. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2015.
- 114 ABDURAZIK, D. **Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of silicon carbide nanowires**. Dissertação (Mestrado) — Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- 115 SILVA, L. G. d. **Deteção do vírus HIV em plasma sanguíneo de gestantes por espectroscopia ATR-FTIR e análise multivariada**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2021.
- 116 BAKER, M. J. et al. Using fourier transform ir spectroscopy to analyze biological materials. **Nature protocols**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 8, p. 1771–1791, 2014.
- 117 RAMER, G.; LENDL, B. Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy. In: . [s.n.], 2013. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:86859202>>.
- 118 PALÁCIOS, R. da S. **Estudo do aminoácido Glicina em função do pH por espectroscopia Raman**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Maringá.
- 119 NASCIMENTO, A. do. **Estudo de transição de fase no aminoácido L-Leucina por espectroscopia Raman**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Maringá.
- 120 CHALMERS, J. M.; GRIFFITHS, P. R. Handbook of vibrational spectroscopy. In: . [s.n.], 2002. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93347115>>.
- 121 OLIVEIRA, L. D. Espectroscopia molecular. **Cadernos temáticos de química nova na escola**, v. 4, p. 24–30, 2001.
- 122 BAKER, M. J. et al. Developing and understanding biofluid vibrational spectroscopy: a critical review. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 7, p. 1803–1818, 2016.
- 123 CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 8. ed. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2012.
- 124 CULLITY, B. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. (Addison-Wesley series in metallurgy and materials). ISBN 9780201011746. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=WpxpAAAAMAAJ>>.
- 125 AMORIM, C. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X**. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ, 2007.
- 126 MENESES, C. T. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X**. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado em Física - Universidade Federal do Ceará, 2007.
- 127 PADILHA, A. F. Microestrutura e propriedades. **São Paulo: Hemus**, 1997.

- 128 SILVA, R. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE MALEATO DE GLICINA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, 2019.
- 129 BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. [S.l.]: Springer, 2001.
- 130 LUCAS, E. F. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. [S.l.]: E-papers, 2001.
- 131 MACHADO, M. E. S. **Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica**. [S.l.]: Artigo, 2008.
- 132 WECKHUYSSEN, B. M. **Ultraviolet-visible spectroscopy**. American Scientific Publishers, 2004.
- 133 COLES, D. **Raios X**. Disponível em: <<https://www.ossila.com/pages/optical-spectroscopy>>.
- 134 BROWN, C. W. Ultraviolet, visible, and near-infrared spectrophotometers. **Applied Spectroscopy Reviews**, Taylor Francis, v. 35, n. 3, p. 151–173, 2000.
- 135 KANYATHARE, B. et al. Optical transmission spectra study in visible and near-infrared spectral range for identification of rough transparent plastics in aquatic environments. **Chemosphere**, Elsevier, v. 248, p. 126071, 2020.
- 136 POGGEL, C. **UV-Vis-NIR spectroscopy for nanomaterials research**. 1. ed. [S.l.]: John Wiley Sons, 2021.
- 137 HANKE, L. D. **Handbook of analytical methods for materials. Materials Evaluation and Engineering Inc., Plymouth**, 2001.
- 138 KALIŃSKI, K. et al. An application of scanning electron microscopy combined with roentgen microanalysis (sem–eds) in canine urolithiasis. **Journal of electron microscopy**, Oxford University Press, v. 61, n. 1, p. 47–55, 2012.
- 139 DUARTE, L. d. C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (mev) e sistema de energia dispersiva (eds) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 3-15.**, 2003.
- 140 WYROBA, E. et al. Biomedical and agricultural applications of energy dispersive x-ray spectroscopy in electron microscopy. **Cellular and Molecular Biology Letters**, De Gruyter Open, v. 20, n. 3, p. 488–509, 2015.
- 141 ACQUAFREDDA, P. Xrf technique. **Physical Sciences Reviews**, De Gruyter, v. 4, n. 8, p. 20180171, 2019.
- 142 SCHRAMM, R. Use of x-ray fluorescence analysis for the determination of rare earth elements. **Physical Sciences Reviews**, De Gruyter, v. 1, n. 9, p. 20160061, 2016.
- 143 CARVALHO, R. P. **UM ESTUDO SOBRE A ELIPSOMETRIA COM APLICACAO NA CARACTERIZACAO DE AMOSTRAS DE SI, SIO2, SNO2: F, WO3 E DLC**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Bahia, 2016.

-
- 144 GARCIA, M. T. D. **CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS E VIDROS POR ELIPSOMETRIA**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Fluminense, 2016.
- 145 CIPRIANO, J. D. P. **ESTUDO DE MULTICAMADAS DE POLIELETRÓLITOS VIA ELIPSOMETRIA**. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE, 2019.
- 146 TOMPKINS, H. G.; HILFIKER, J. N. **Spectroscopic ellipsometry: practical application to thin film characterization**. [S.l.]: Momentum Press, 2015.
- 147 VIEIRA, A. de A. P. **MICRODUREZA APLICADA AO ESTUDO DO DANO EM REVESTIMENTOS COMPÓSITOS PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Paraíba, 2010.
- 148 GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos. **Ensaio dos materiais**. [S.l.]: Livros Técnicos e científicos, 2000.
- 149 SOUZA, S. A. D. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: Fundamentos teóricos e práticos**. [S.l.]: Editora Blucher, 1982.

Apêndices

Descrição das Técnicas Experimentais

A.0.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Técnicas de espectroscopia consideram a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. A espectroscopia infravermelha (IV) sonda as vibrações moleculares. Os grupos funcionais podem ser associados a bandas de absorção infravermelha características, que correspondem às vibrações fundamentais dos grupos funcionais [62]. O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação IV através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração da molécula da amostra.

Classicamente a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida a uma variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à oscilação do dipolo. Assim se o momento de dipolo μ (ou uma de suas três componentes) oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação [111]. Os espectros fornecem as transições (diferenças de energia entre os níveis) e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais [112].

A Figura 34 ilustra o funcionamento dos espectrofotômetros com transformada de Fourier. A radiação emitida por uma fonte no infravermelho passa por um interferômetro antes de incidir na amostra. A radiação não absorvida pela amostra incide em um detector, e é gerado um interferograma que mostra a intensidade da radiação detectada em função do deslocamento “x” do espelho móvel [113][114].

A Reflectância Total Atenuada (ATR) é uma técnica de amostragem na qual o feixe de radiação é conduzido por meio de um elemento de reflexão interno (IRE) - um cristal com alto índice de refração que pode ser de diamante, silício, seleneto de zinco e germânio

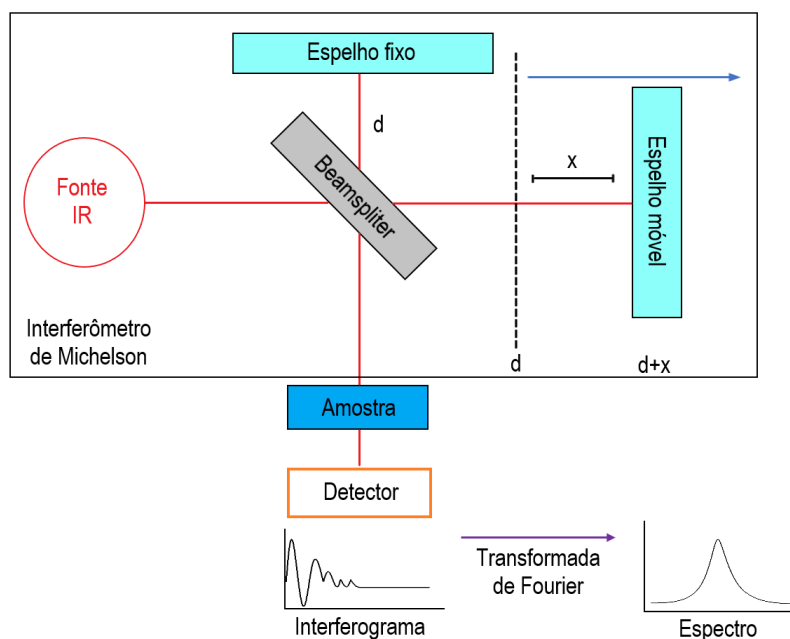


Figura 34 – Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro FTIR.

Fonte: [113]

- originando uma onda evanescente que se estende além da superfície do IRE e interage com a amostra que está em contato direto com o cristal de ATR (Figura 35) [115, 116].

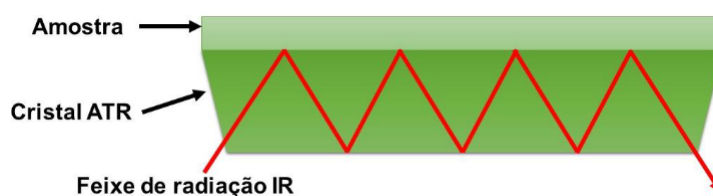


Figura 35 – Representação esquemática do ATR como modo de amostragem para a espectroscopia FTRIR.

Fonte: [115]

Essa técnica é uma das mais utilizada na espectroscopia de infravermelho, pois permite a análise de amostras sólidas e líquidas; dispensando, geralmente, o pré-tratamento da amostra, diminuindo o tempo da análise [117].

A.0.2 Espectroscopia Raman

Além da FTIR-ATR, temos a espectroscopia Raman. Tal técnica também está dentro do grupo da espectroscopia vibracional que monitora a região do infravermelho do espectro da radiação eletromagnética, permitindo avaliar as transições entre os níveis vibracionais de moléculas. Se estas transições vibracionais satisfizerem a regra de seleção para o acontecimento do efeito Raman, ou seja, a variação da polarizabilidade da molécula, os modos de vibração das moléculas de interesse podem ser interpretados em forma de espectro, e assim possibilitar as atribuições de grupos químicos referentes a cada modo vibracional Raman ativo [118].

A dispersão inelástica de fótons de luz, chamada de efeito Raman em homenagem ao seu descobridor experimental, Chandrasekhara Venkata Raman que recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1930, devido à sua descoberta de espalhamento da luz ao atravessar determinados materiais [119], fornece um segundo método para estudar as faixas de frequência associadas às vibrações e rotações moleculares [120].

Quando um fóton de determinado comprimento de onda atinge a matéria, ele poderá ser espalhado, desde que não seja absorvido. Se esse fóton for espalhado com o mesmo valor de comprimento de onda, ou seja, se a energia do fóton for a mesma antes e depois da interação com a matéria, teremos o chamado espalhamento elástico (Rayleigh), no qual o princípio da conservação de energia é restritamente seguido, ou seja, a energia do fóton é a mesma antes e depois da interação com a matéria. Entretanto, existirão casos em que a energia desse fóton não será a mesma (espalhamento inelástico), e este fato curioso explica a existência do chamado efeito Raman [121]. Quando os fótons transferem energia para as moléculas na forma de energia vibracional, a perda de energia dos fótons dispersos corresponde aos níveis de energia vibracional das moléculas. Isso é conhecido como espalhamento Raman-Stokes. No entanto, os fótons incidentes podem, por sua vez, receber energia de moléculas vibrantes e, portanto, suas frequências aumentam, sendo chamado de espalhamento Raman anti-Stokes. A Figura 36 esboça as transições envolvidas durante esses três processos. No espalhamento Raman espontâneo, o espalhamento Stokes é geralmente utilizado, devido à sua maior sensibilidade [122].

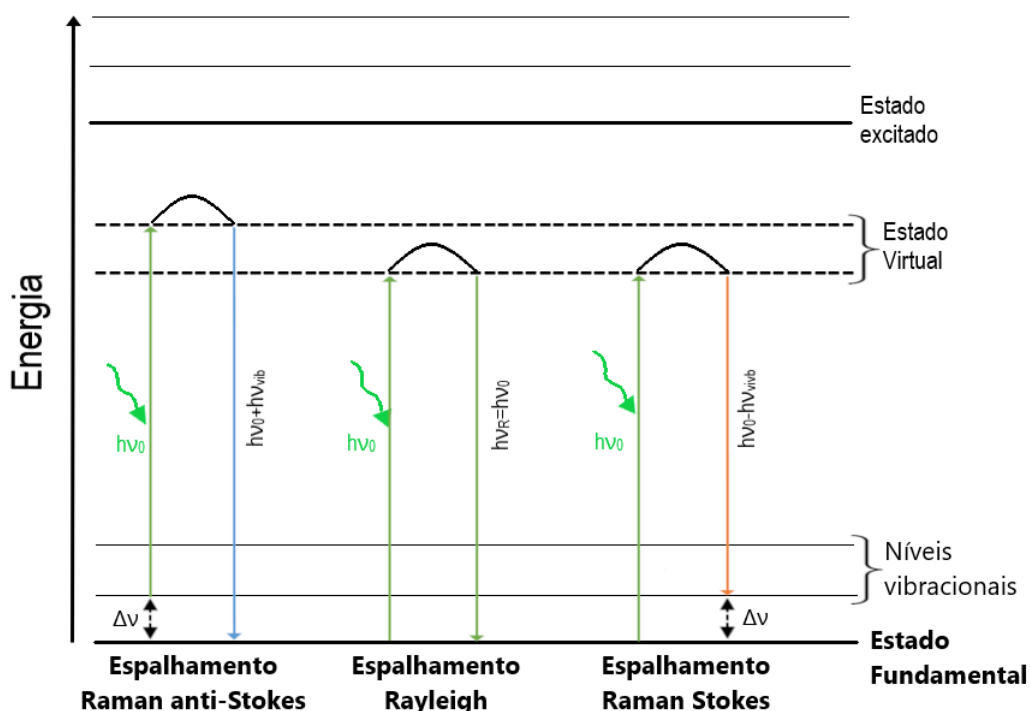


Figura 36 – Diagrama esquemático dos tipos de espalhamento: Raman Stokes, Rayleigh e Raman anti-Stokes.

Fonte: Adaptado de [122]

A.0.3 Difração de Raios X (DRX)

O fenômeno de difração de raios X ocorre quando uma onda de radiação eletromagnética (raios X) encontra uma série de obstáculos (elétrons) separados que (a) são capazes de dispersar a onda e (b) possuem espaçamentos em magnitude ao comprimento de onda. Além de que, a difração é fruto de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos. [123, 124].

Para entender melhor esse processo observe a Figura 37, que mostra as ondas 1 e 2, que possuem o mesmo comprimento de onda (λ) e que estão em fase no ponto 0-0'. Sendo assim, suponhamos que ambas as ondas sejam dispersas de forma que elas percorram trajetórias diferentes. A relação de fase entre as ondas dispersas, que irá depender da diferença nos comprimentos das trajetórias, é importante. Uma possibilidade surge quando essa diferença no comprimento das trajetórias é um número inteiro de comprimentos de onda. Como mostra a Figura 37.a essas ondas agora dispersas (identificadas a partir deste momento respectivamente como 1' e 2'), ainda estão em fase. Dizemos então que elas se reforçam mutuamente, ou seja, ambas se interferem de maneira construtiva. Quando as amplitudes são somadas, o resultado é a onda que está mostrada ao lado direito da figura. Isto é uma demonstração da difração, podemos nos referir a um feixe difratado como aquele composto por um grande número de ondas dispersas que se interferem de

maneira construtiva [123]. Entretanto outras relações são possíveis, como a expressa na Figura 37.b, que é o posto do que foi expresso anteriormente, aqui a diferença entre os comprimentos das trajetórias após a dispersão é algum número inteiro de meios comprimentos de onda. As ondas dispersas estão fora de fase, assim as amplitudes se cancelam ou se anulam mutuamente. Temos, portanto, uma interferência destrutiva entre as ondas, ou seja, a onda resultante possui uma amplitude nula. Claramente entre esses dois limiares, existem relações de fase intermediárias que originam apenas um reforço parcial [123].

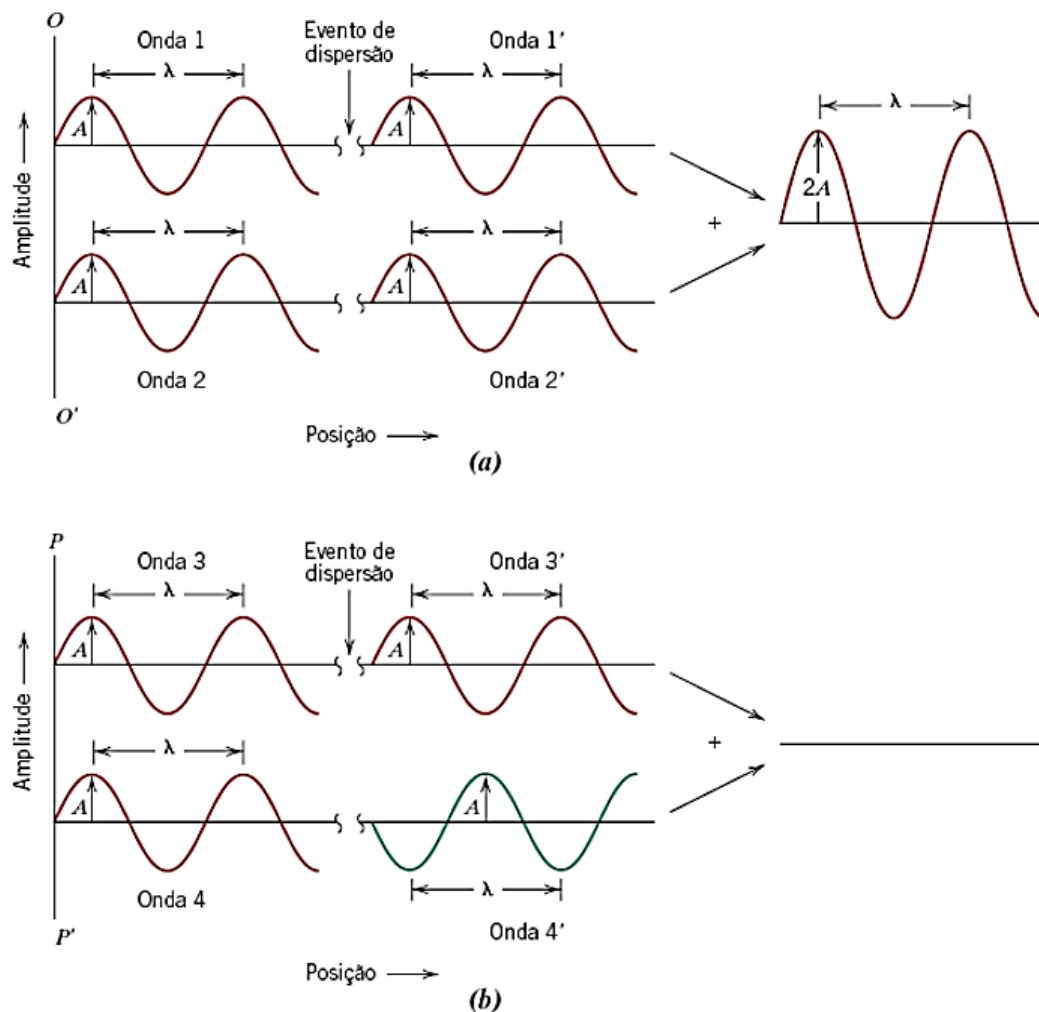


Figura 37 – (a) Demonstração dos fenômenos de interferência construtiva (a) e destrutiva (b).

Fonte: [123]

A primeira relação formulada para a difração de raios X foi a proposta por W. L. Bragg, com está sendo conhecida atualmente como a Lei de Bragg. Para descrever esta relação, Bragg induziu que o feixe incidente normal ao plano de difração produz um feixe difratado que é sempre coplanar e que o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é

sempre duas vezes o ângulo incidente normal a superfície [125]. Na Figura 38 é possível observar melhor sua dedução. Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias (ou seja, $\overline{12} + \overline{23}$) for igual a um número inteiro, n , de comprimentos de onda [123].

Assim,

$$n\lambda = \overline{12} + \overline{23} \quad (13)$$

Como $\overline{12} = \overline{23}$, temos que $\overline{12} = \overline{23} = 2d \sin \theta$, portanto:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

Está equação é conhecida como lei de Bragg, onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios difratados, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência.

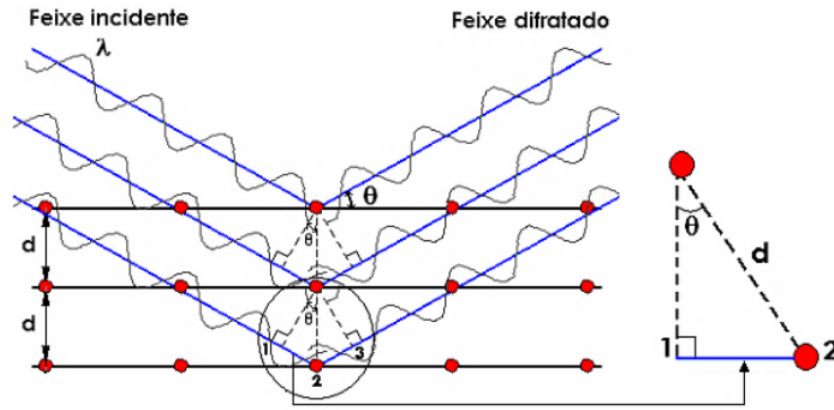


Figura 38 – A difração de raios-X no ponto de vista de Bragg.

Fonte: [126]

As descrições efetuadas, foram expressadas tendo como base a difração de raios X para um arranjo periódico de átomos, pois a Lei de Bragg é baseada em distâncias interplanares informes. Assim, se o espaçamento entre os planos paralelos for irregular, os perfis de difração obtidos não serão bem definidos. Isto ocorre nos líquidos e em materiais amorfos como os vidros [125].

Na Figura 39 temos o esquema de funcionamento de um difratômetro de raios X e de seus principais componentes. Seu funcionamento pode ser resumido do seguinte modo, um feixe de raios x é gerado pela fonte **S**, passa pelo colimador **A** e incide na amostra **C**, a qual é fixada sobre o suporte **H**. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo **O**, perpendicular ao plano do papel. O feixe difratado passa pelos colimadores **B** e **F** e incide no detector de raios X **G**, o qual está sobre o suporte **E**. Os suportes **E** e **H** são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de 2 x graus do detector é acompanhado pela rotação de x graus da amostra. Este acoplamento assegura que o

ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração 2θ . O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo detector, o qual pode ser um contador proporcional, um Geiger, um detector do tipo cintilação ou ainda um detector de estado sólido (semicondutor). A amostra deve ter uma superfície plana. No caso de pós, deve-se utilizar um aglomerante amorfo [127].

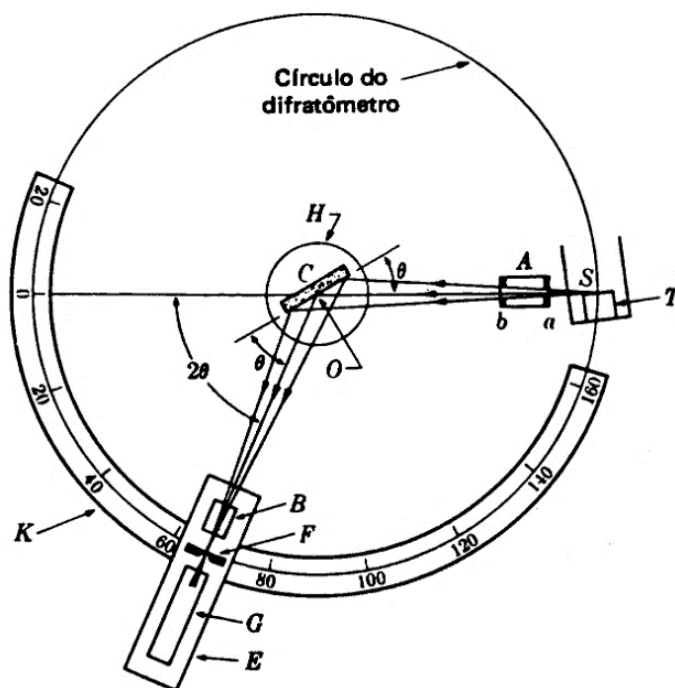


Figura 39 – Esquema de funcionamento de um difratômetro de raios X.

Fonte: [125]

A.0.4 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise Térmica Diferencial (DTA) baseia-se na medição da temperatura da amostra e de um material inerte de referência e, posteriormente, o cálculo da diferença de temperatura entre elas. Esta análise é classificada como diferencial tendo em vista que a taxa de variação da diferença de temperatura em função do tempo ou da temperatura é registrada em uma razão de aquecimento constante [128]. Nos instrumentos DTA 'clássicos', representados esquematicamente na Figura 40., um único bloco com cavidades simétricas para amostra e para a referência é aquecido no forno [129].

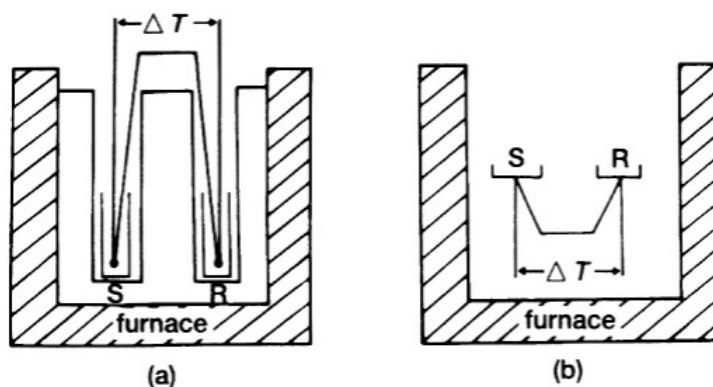


Figura 40 – (a) Aparelho clássico (S=amostra; R=Referência); (b) Configuração do fluxo de calor.

Fonte: [129]

A amostra é aquecida a uma velocidade de aquecimento uniforme. A temperatura da amostra é monitorada por meio de um termopar e comparada com a da referência inerte, ao qual está submetida ao mesmo programa de aquecimento. À medida que a temperatura do local onde estão é elevado, a temperatura da amostra e da referência irão manter-se igualadas até que aconteça alguma alteração física ou química na amostra [130]. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos (como esboça a Figura 41), sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base [131].

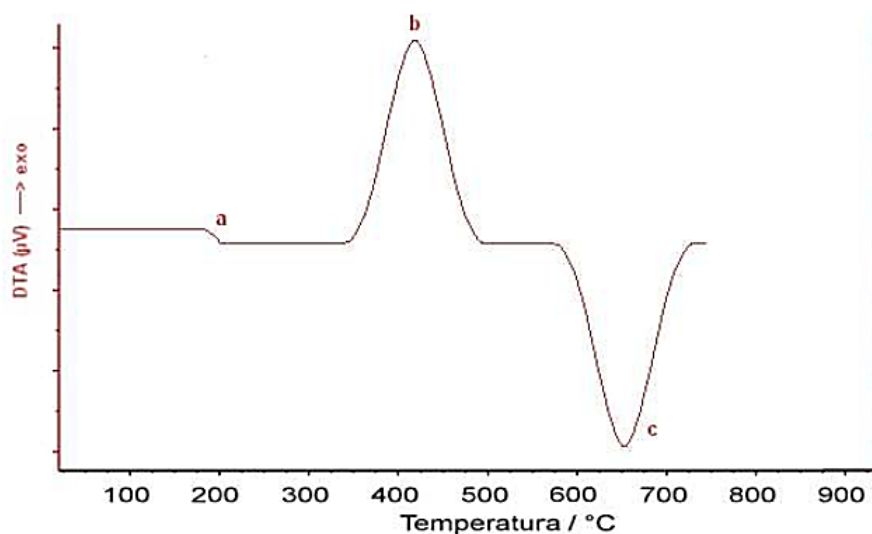


Figura 41 – Curva típica de uma análise térmica diferencial, onde **a** é a variação da capacidade calorífica, **b** uma reação exotérmica e **c** uma reação endotérmica

Fonte: [131]

A.0.5 Espectroscopia UV-vis-NIR

Frequentemente chamada de espectroscopia eletrônica, a espectroscopia na região do ultra violeta (UV), visível (vis) e infravermelho próximo (NIR), recebe essa denominação porque os elétrons são transferidos de átomos ou orbitais moleculares de baixa energia para alta energia, quando os materiais são irradiados com luz [132], as regiões ultra violeta, visível e infravermelho próximo são comumente associadas aos respectivos comprimentos de onda 190 à 250nm, 350 à 800nm e 800 à 2500nm. Técnicas de espectroscopia óptica (como UV-vis-NIR) não são destrutivas, sendo muito versáteis na análise de uma ampla gama de materiais, os principais tipos de espectroscopia óptica são de luminescência, absorvância e reflectância, que medem como uma amostra emite, absorve e reflete luz respectivamente [133].

A absorvância em qualquer região espectral depende da expressão de Beer – Lambert – Bouguer comumente conhecida como Lei de Beer:

$$A = abc \quad (15)$$

onde A é a absorvância, a é a absortividade ou coeficiente de extinção molar, b é o comprimento do caminho, e c é a concentração da substância absorvente. Tanto a absorvância quanto a absortividade dependem do comprimento de onda [134]. Muitos equipamentos atualmente não medem diretamente a absorvância, mas sim a transmitância do material analisado e obtém a absorvância seguindo a expressão:

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (16)$$

onde $T = \frac{I}{I_0}$ sendo T a transmitância do material, I_0 a intensidade da luz incidente sobre a amostra e I a intensidade da luz ao passar pela amostra [135].

A espectroscopia UV-Vis-NIR funciona iluminando um material com diversos comprimentos de onda e registrando a intensidade da luz que atinge um detector atrás dele, determinando sua transmitância, ou seja, a fração de luz que atravessa a amostra. Qualquer perda de intensidade registrada pelo detector, comparado com o feixe original, significa que parte da luz desse comprimento de onda específico foi absorvido, refletido ou espalhado pela amostra, conhecidas coletivamente “como extinção” [136], Figura 42. Isso permite que um espectro de transmissão ou absorção seja construído, o que revela os comprimentos de onda de luz que são mais efetivamente transmitidos ou absorvidos pela amostra.

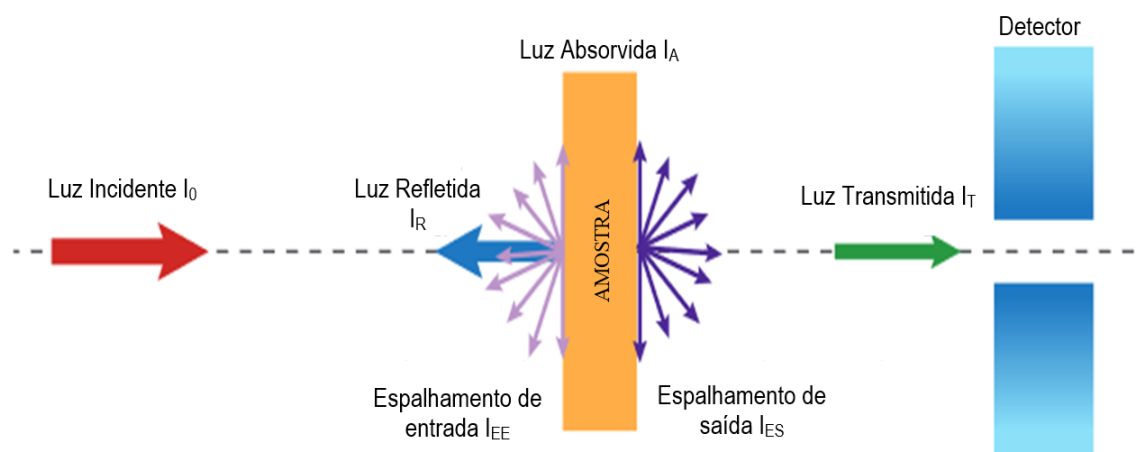


Figura 42 – Absorção, reflexão, espalhamento e transmissão na espectroscopia UV-vis-NIR.

Fonte: [136]

A.0.6 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS ou EDX) é uma técnica de microanálise química usada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (SEM). A técnica EDS detecta os raios X emitidos da amostra durante o bombardeamento por um feixe de elétrons para caracterizar a composição elementar do volume analisado. Características ou fases tão pequenas quanto $1\ \mu\text{m}$ ou menos podem ser analisadas [137]. Isso permite que a composição elementar da matéria orgânica e inorgânica em vários estados da matéria seja obtida [138], possibilitando a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos, no entanto, uma desvantagem da EDS é a limitação da análise pelo Z médio da região ionizada, pois apenas elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados [139].

A geração de raios X característicos e raios X contínuos é ilustrado na Figura 43.

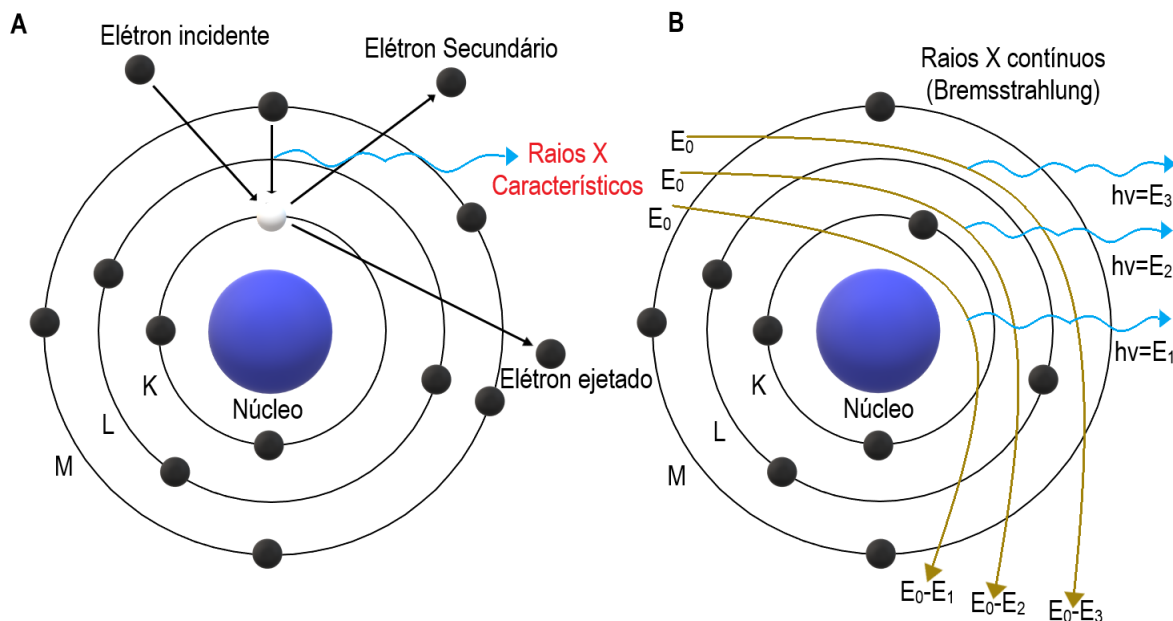


Figura 43 – Geração de raios-X - um diagrama simplificado das camadas internas de elétrons atômicos. (A) Geração de raios X característicos, (B) Espectro contínuo de raios X (*Bremsstrahlung*).

Fonte: [140]

O mecanismo de geração de raios X característicos é baseado nas interações entre os elétrons emitidos do cátodo do microscópio e os elétrons presentes nas camadas atômicas do elemento na sonda. A quantidade de energia do elétron produzida pelo microscópio é suficiente para remover elétrons das camadas atômicas da sonda (A) e depende: de qual camada um elétron será removido e de qual camada outro elétron sairá para substituição. Como resultado, raios-X diferentes e únicos são gerados. Por exemplo: a linha K será criada por um elétron da camada L, que substituiu um elétron removido da camada K. No caso de $K\beta$, um novo elétron virá do M-shell. Após esse evento ocorre a desexcitação do átomo, resultando na emissão de raios X característicos (Figura 43.A). É possível reconhecer elementos dentro do espécime a partir de picos de energia em espectros. Um espectro contínuo de raios-X é gerado por elétrons que são desacelerados (Figura 43.B). Dentro do espécime existe um campo eletrostático gerado por núcleos atômicos. Este campo interage com os elétrons, alterando sua direção de movimento e energia. Todos os fótons de raios-X gerados a partir dessas colisões entre elétrons e átomos-alvo formam um espectro contínuo de raios-X (*Bremsstrahlung*) [140].

A.0.7 Fluorescência de Raios X (XRF)

A fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica espectroquímica que permite a determinação da composição elementar, bem como a análise quantitativa de uma ampla gama de materiais inorgânicos. Os resultados podem ser expressos como porcentagem de átomos ou porcentagem em peso. Muitas vezes, por costume, especialmente na análise de minerais e rochas, os dados são expressos como óxidos, ligando estequiometricamente o oxigênio ao cátion dosado. Análise espectrométrica XRF pode ser realizada em dispersão de comprimento de onda (WD) ou em dispersão de energia (ED) [141].

Sendo o método empregado na EDXRF, a amostra é excitada diretamente pelo tubo de raios X ou através de um filtro (Figura 44). Um semiconductor detector (por exemplo, semiconductor de silício-lítio, diodo de pino ou câmara de deriva de silício) analisa a fluorescência de raios X radiação que vem diretamente da amostra [142].

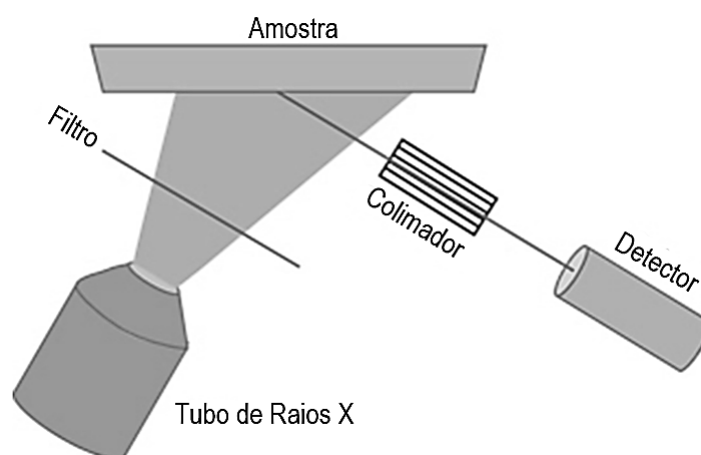


Figura 44 – Configuração esquemática de um espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de energia com excitação direta.

Fonte: [142]

Aqui, o detector, juntamente com a eletrônica associada, conta e classifica, de acordo com a energia, todos os fótons que o alcançam. Um espectro de altura de pulso é estabelecido, indicando o número de fótons ou impulsos para uma determinada energia [142].

A.0.8 Elipsometria

A elipsometria é uma técnica de medidas ópticas baseada na luz refletida em amostras. Seu nome deriva do fato de que a luz natural ao sofrer reflexão em uma superfície tem seu estado de polarização alterado, assumindo uma forma elíptica. O coração da técnica

reside em medir a mudança na polarização de um feixe luminoso que foi refletido ao incidir obliquamente em uma amostra [143].

A elipsometria atualmente é uma técnica muito atraente e altamente promissora, pois oferece uma alta precisão de medida de espessura que praticamente não pode ser encontrada em nenhuma outra técnica não destrutiva. Além disto, a obtenção de propriedades ópticas como índice de refração e coeficiente de extinção são possíveis [144].

A Figura 45 descreve o funcionamento de um elipsômetro. Assim, uma fonte de luz emite luz colimada e com comprimento de onda de 200 a 1000nm, que passa através de um polarizador linear. Permitindo controlar o estado de polarização inicial que incidirá no sistema a ser estudado. Em seguida o feixe de luz interage com o sistema em análise, e reflete a partir da amostra, alterando a polarização para um estado geralmente elíptico, mudando seu estado de polarização inicial. Então a luz passa através de um polarizador/analizador e chega ao fotodetector. O sinal detectado é modulado e considera-se que a interação da luz com o material é linear e mantém a frequência [145, 146].

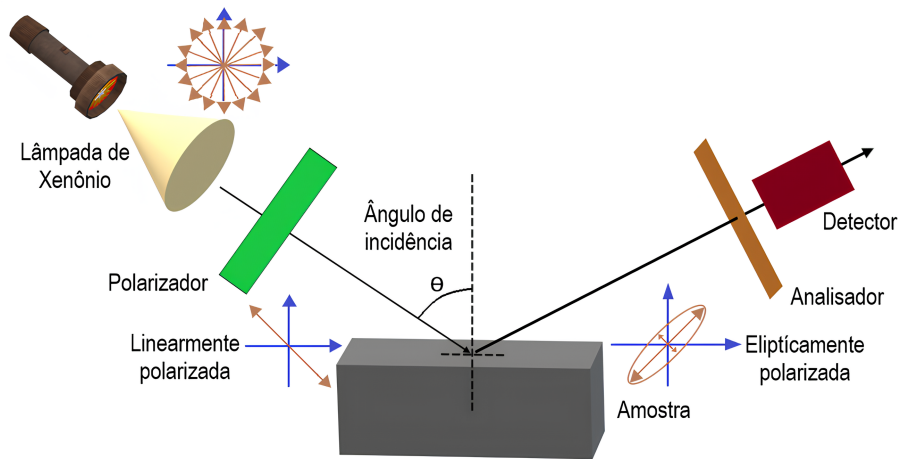


Figura 45 – Representação esquemática do funcionamento de um elipsômetro.

Fonte: [145]

Como já mencionado o princípio da técnica de elipsometria consiste em medir a mudança da polarização de um feixe luminoso, com os dados podendo ser obtidos através dos parâmetros elipsométricos Ψ e Δ , onde o primeiro representa o ângulo determinado a partir da razão entre r_p e r_s (que são os coeficientes complexos de reflexão de Fresnel, para a luz polarizada paralelamente (**p**) e perpendicularmente (**s**) respectivamente), que são originalmente definidos pelas razões entre os campos elétricos refletidos e campos elétricos incidentes. O segundo representa a diferença de fase entre as polarizações **p** e **s**, onde ambos obedecem às seguintes relações [145]:

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (17)$$

e

$$\Delta = \delta_{r_p} - \delta_{r_s} \quad (18)$$

A.0.9 Dureza Vickers – Microdureza

A dureza (H) de um material é definida pela sua habilidade em resistir a uma deformação local permanente. O ensaio para a determinação desta propriedade consiste na produção de indentações (deformações plásticas), em pequenas áreas da superfície de interesse no material analisado, pela aplicação de pressão, estática ou dinâmica, utilizando-se um indentador de geometria e propriedades mecânicas conhecidas [147].

O Método de dureza Vickers, foi introduzido em 1925 por Smith e Sandland, e recebeu esse nome porque foi a Companhia Vickers-Armstrong Ltda. que fabricou as máquinas para operar esse tipo de dureza. O ensaio de dureza Vickers consiste na aplicação de força em um indentador de diamante com formato piramidal, base quadrada e ângulo entre faces opostas de 136° , sob a superfície do material. Devido à forma do penetrador, esse teste é também conhecido como teste de dureza de pirâmide de diamante [148]. A Figura 46 esboça a esquematização do método de Vickers.

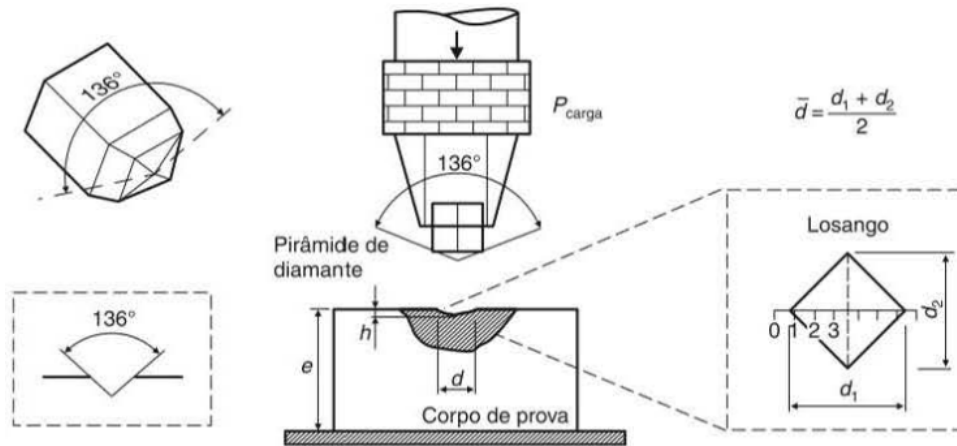


Figura 46 – Representação esquemática do ensaio de dureza Vickers.

Fonte: [148]

A forma da impressão depois de retirada da carga é a de um losango regular, cujas diagonais devem ser medidas por um microscópio acoplado à máquina de teste (com exatidão de medição de 0,001 mm) e a média dessas duas medidas utilizada para a determinação da dureza Vickers, dada pela seguinte expressão [149]:

$$H_v = \frac{2P}{d^2} \left(\frac{\alpha}{2} \right) \quad (19)$$

onde $\alpha = 136^\circ$, P é a carga (força) do ensaio em Newtons (N) e H_v é a dureza Vickers em Pascal (Pa).

APÊNDICE **B**

Dados brutos EDS

B.1 Mapas Elementais e Espectrais das Amostras

B.1.1 Amostra SCS

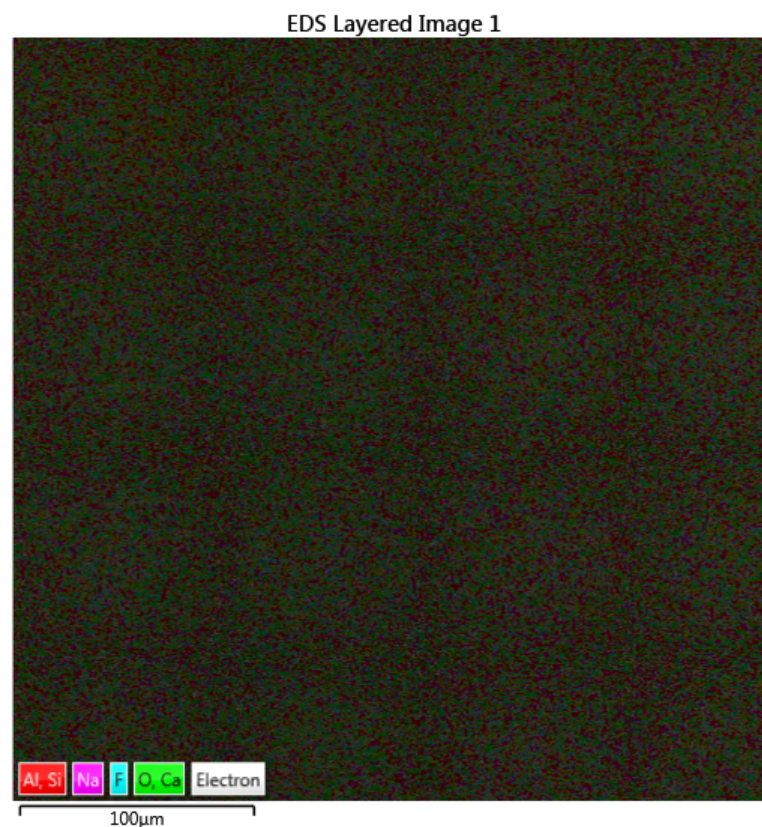


Figura 47 – Mapa Elemental da amostra SCS

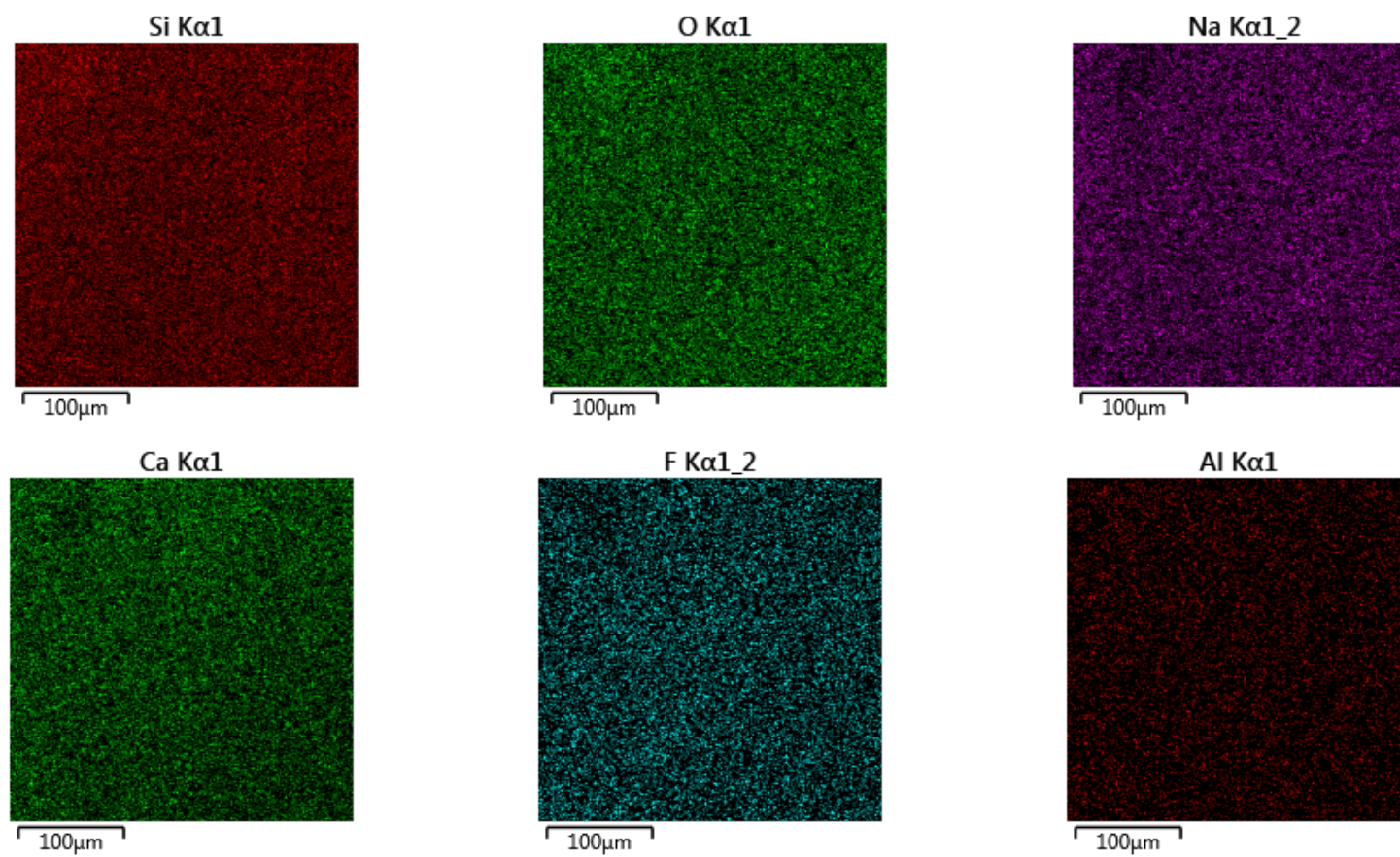


Figura 48 – Mapa Elemental Individual da amostra SCS

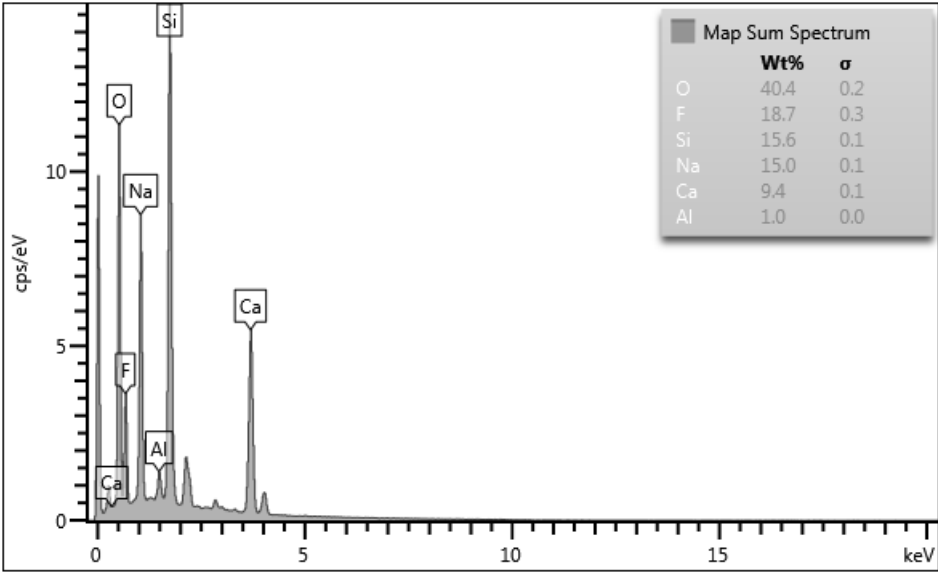


Figura 49 – Mapa Espectral da amostra SCS

B.1.2 Amostra SCSBa



Figura 50 – Mapa Elemental da amostra SCSBa

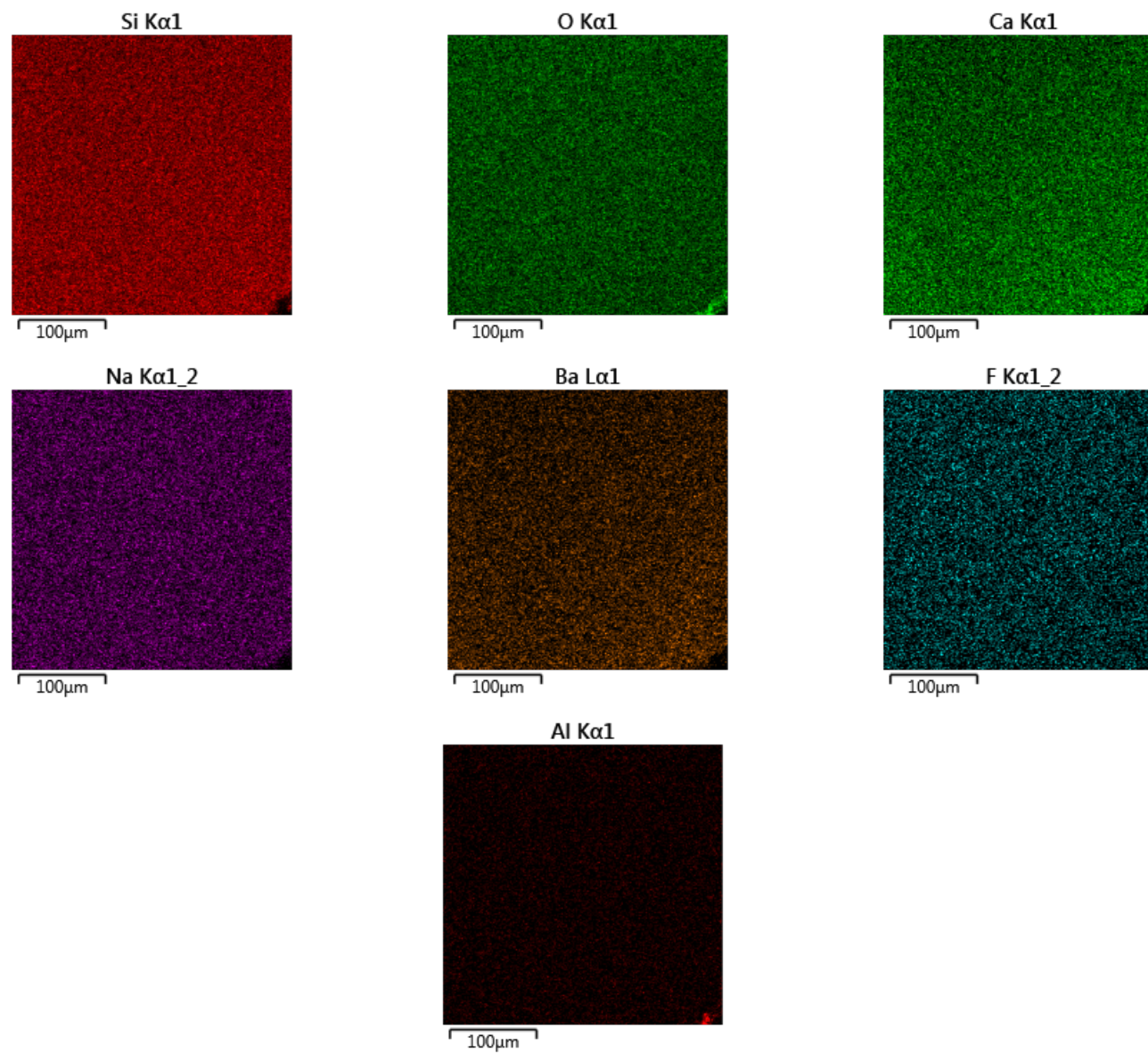


Figura 51 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSBa

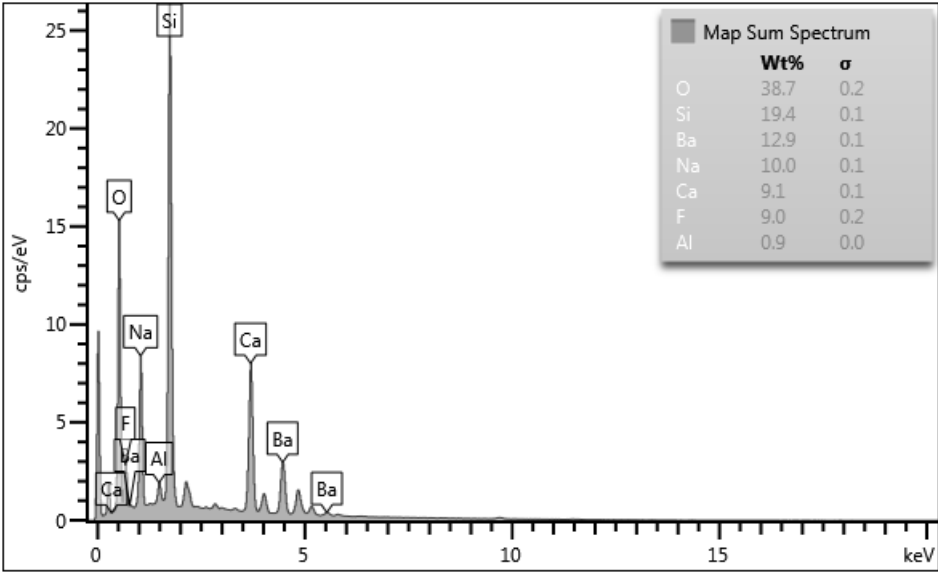


Figura 52 – Mapa Espectral da amostra SCSBa

B.1.3 Amostra SCSZn



Figura 53 – Mapa Elemental da amostra SCSZn

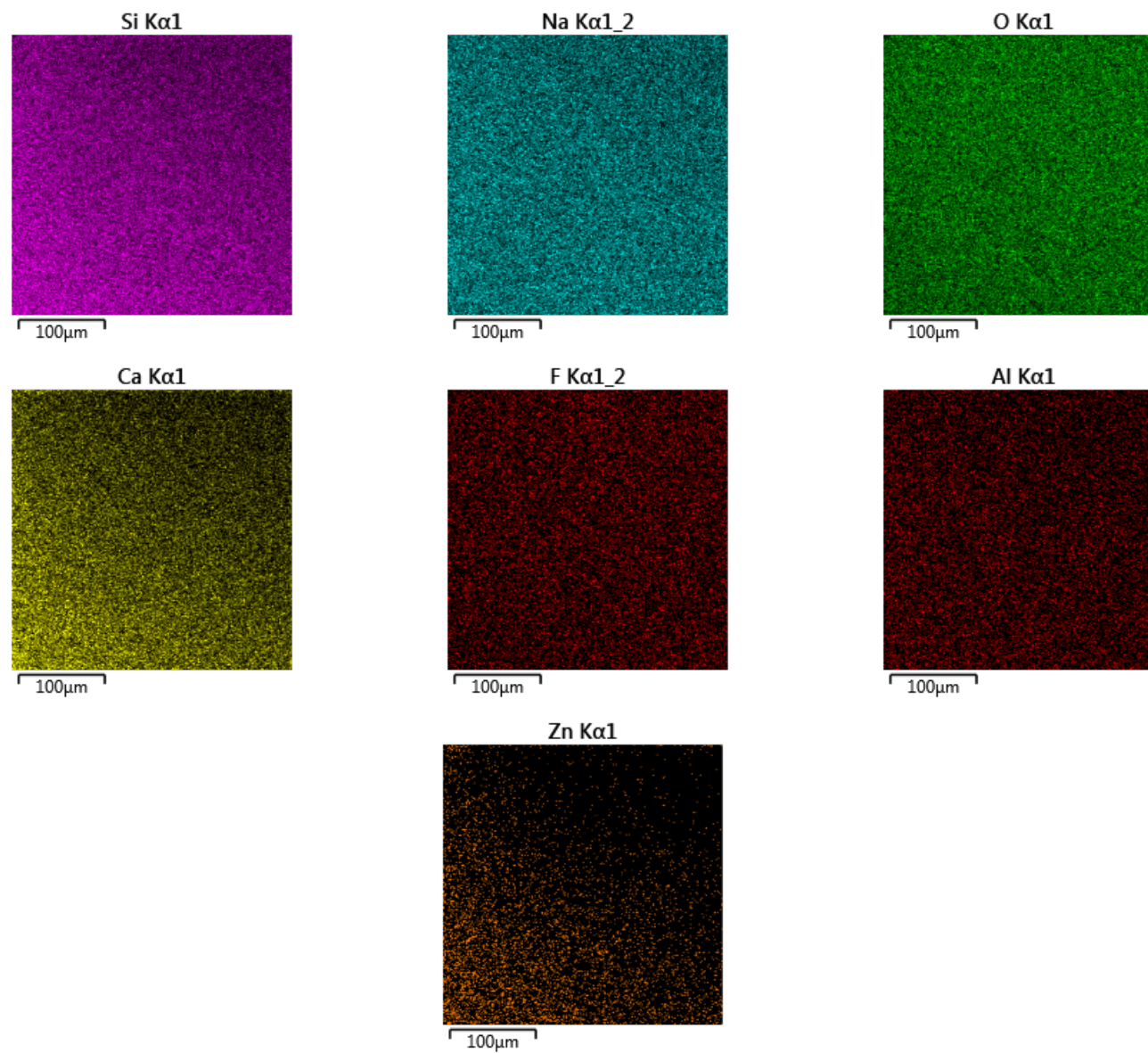


Figura 54 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSZn

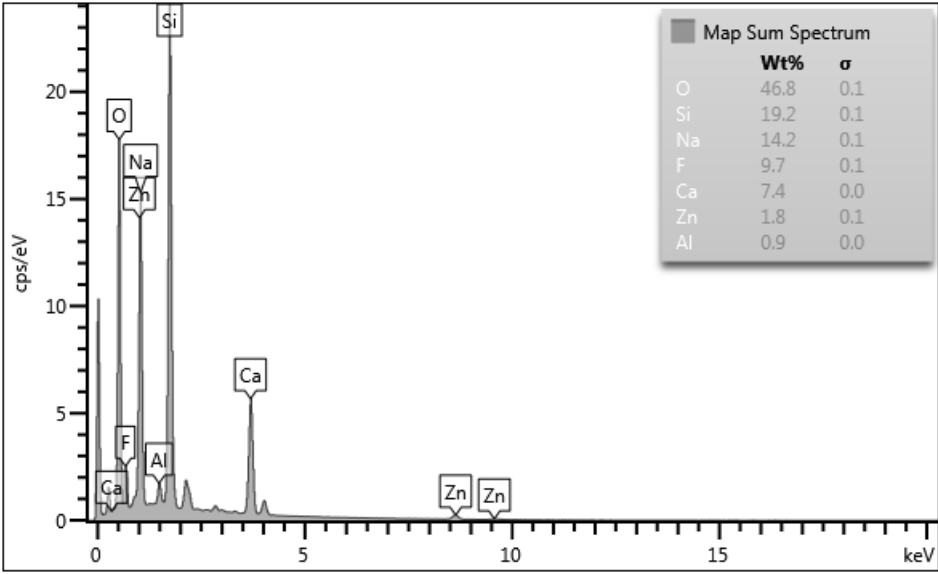


Figura 55 – Mapa Espectral da amostra SCSZn

B.1.4 Amostra SCSCo

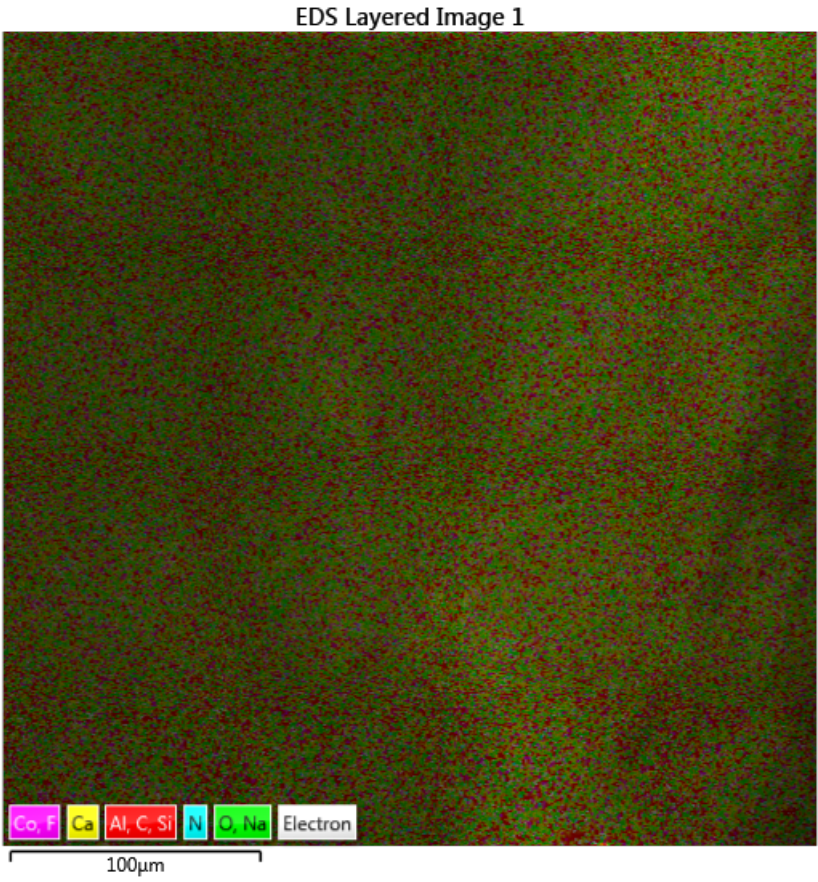


Figura 56 – Mapa Elemental da amostra SCSCo

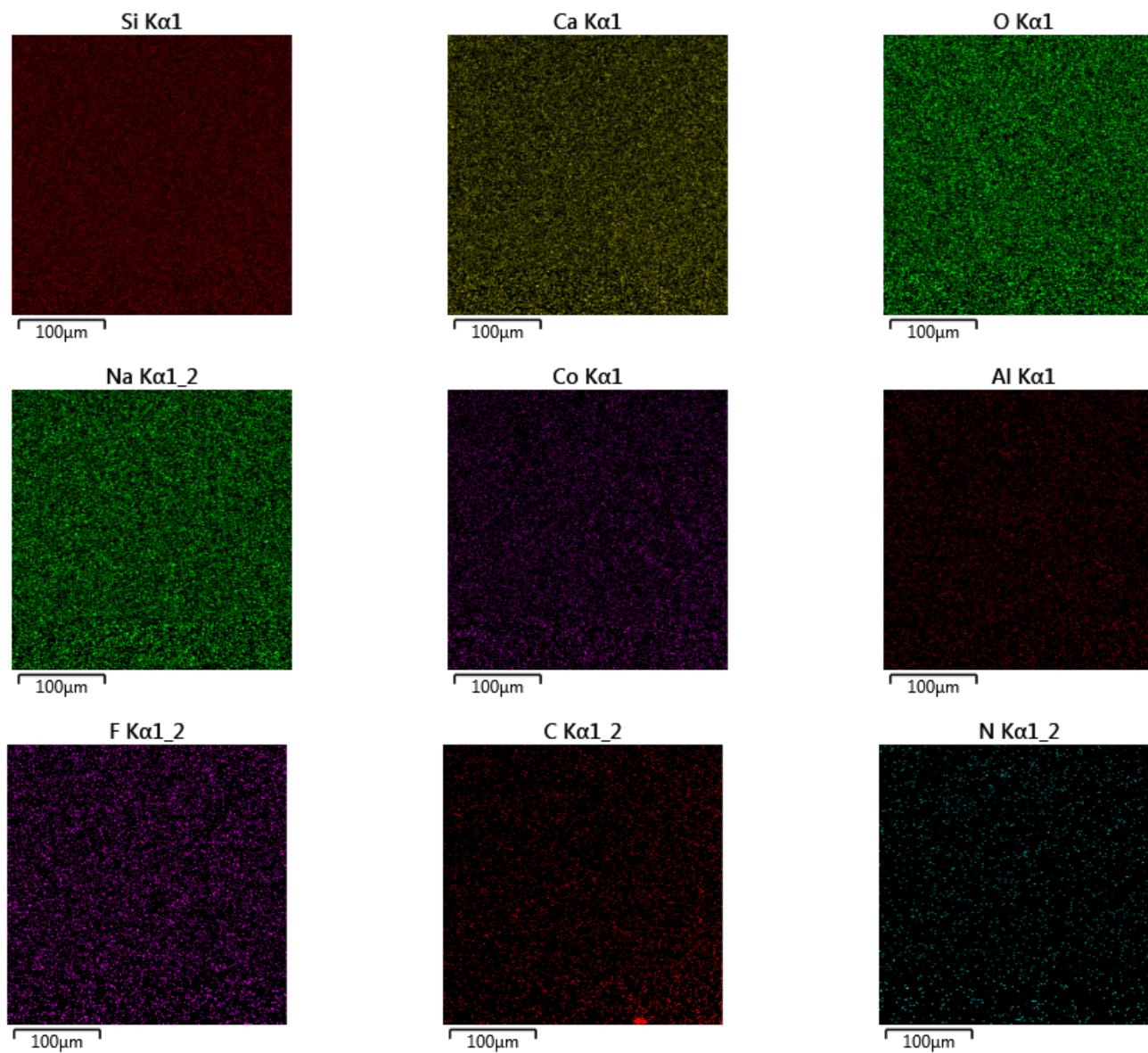


Figura 57 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSCo

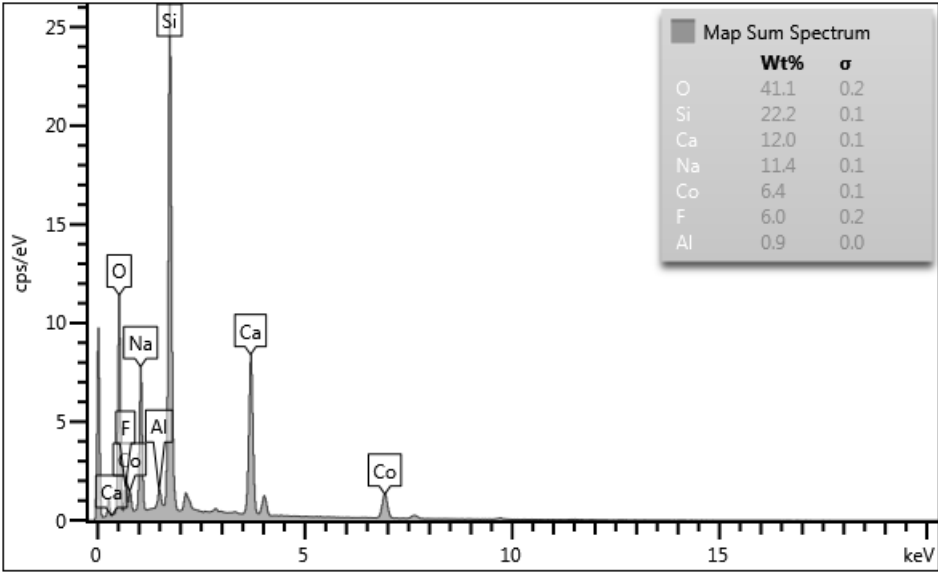


Figura 58 – Mapa Espectral da amostra SCSCo

B.1.5 Amostra SCSTe



Figura 59 – Mapa Elemental da amostra SCSTe

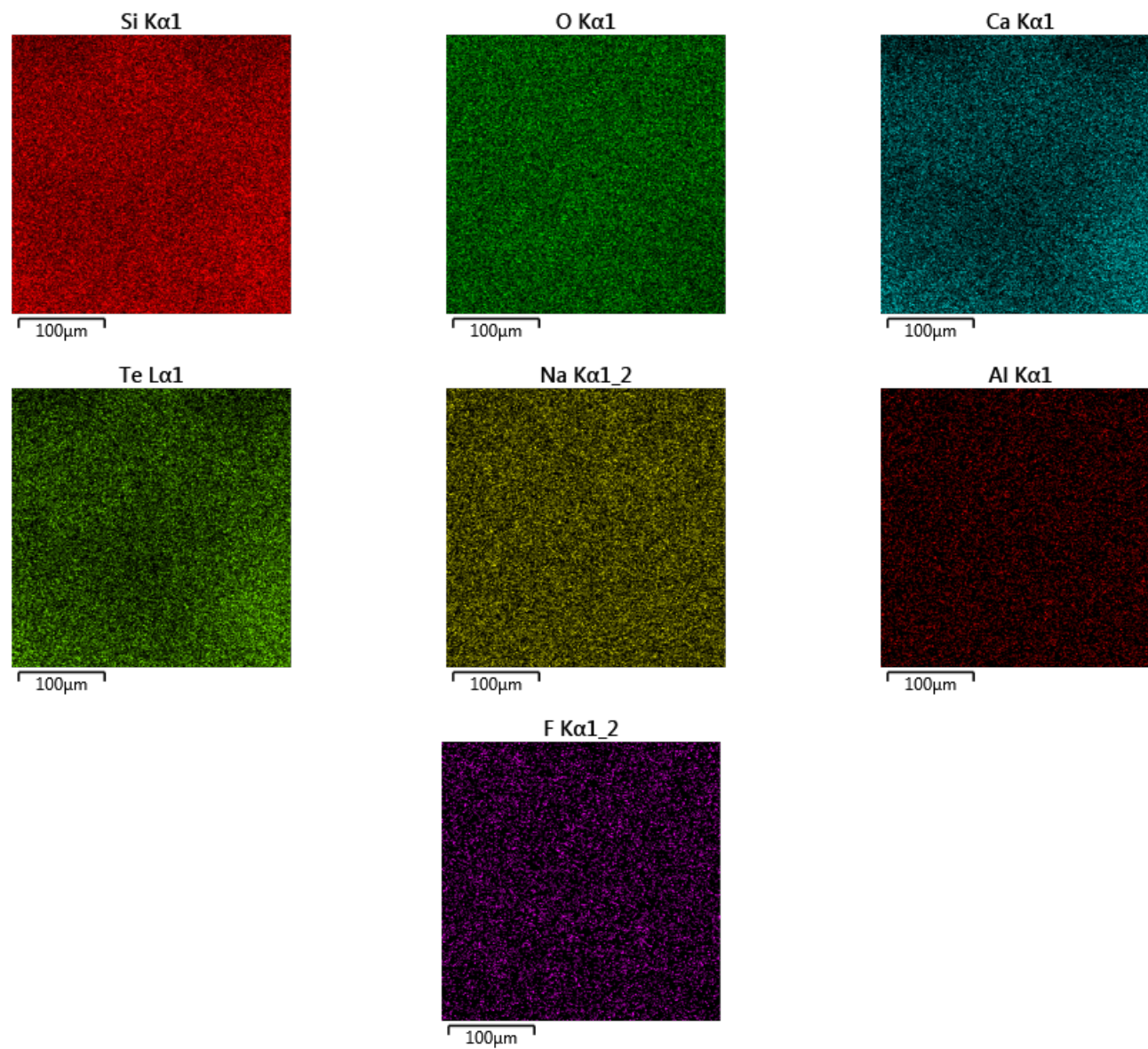


Figura 60 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSTe

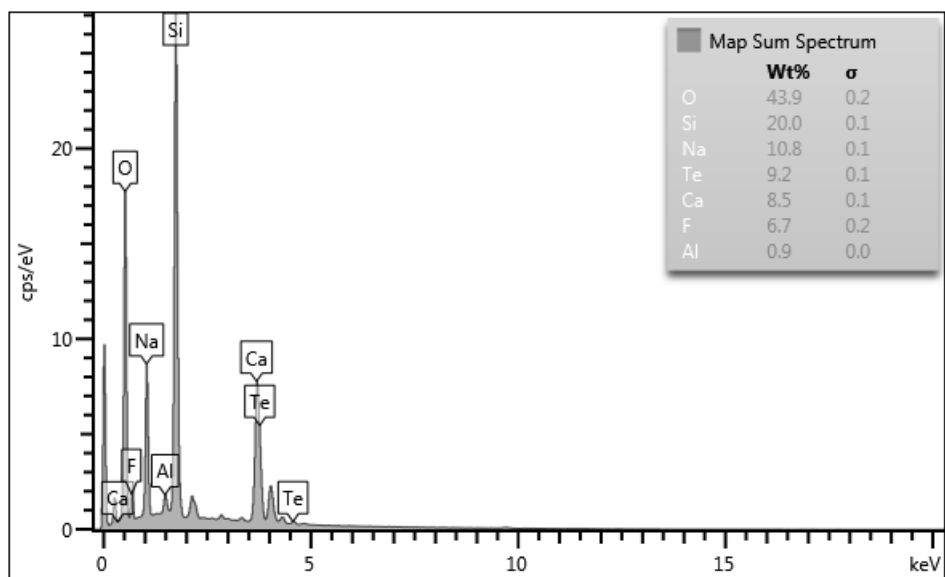


Figura 61 – Mapa Espectral da amostra SCSTe

B.1.6 Amostra SCSBi



Figura 62 – Mapa Elemental da amostra SCSBi

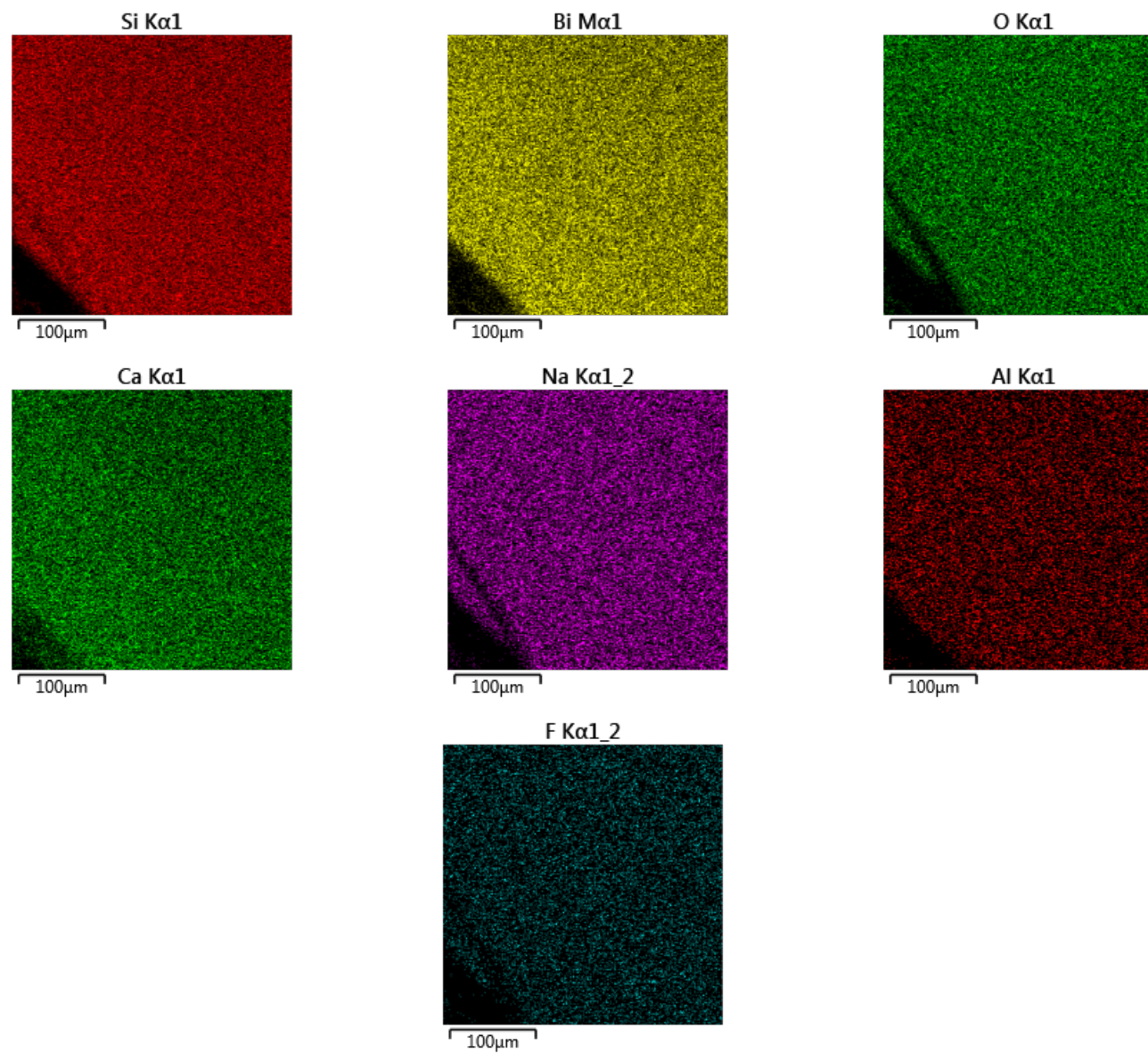


Figura 63 – Mapa Elemental Individual da amostra SCSBi

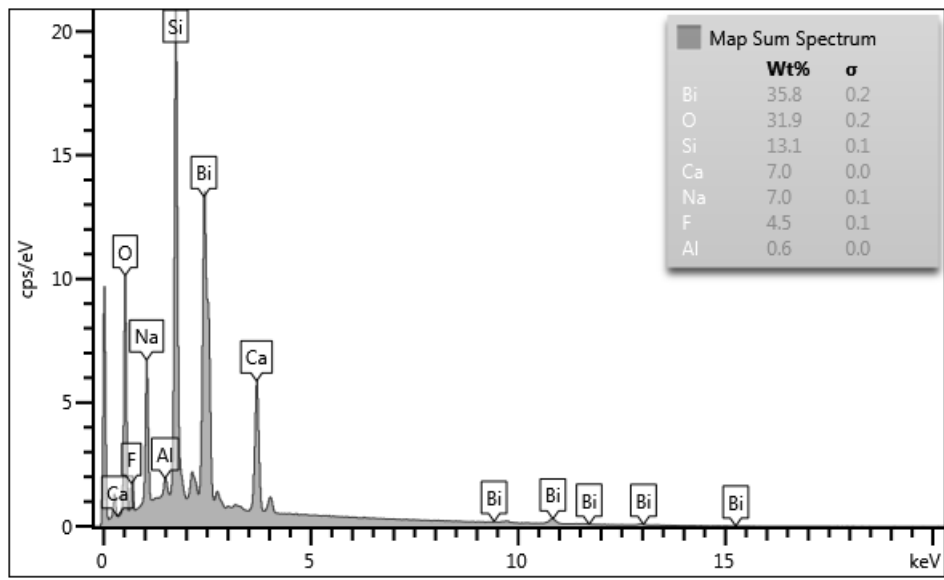


Figura 64 – Mapa Espectral da amostra SCSBi

B.2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

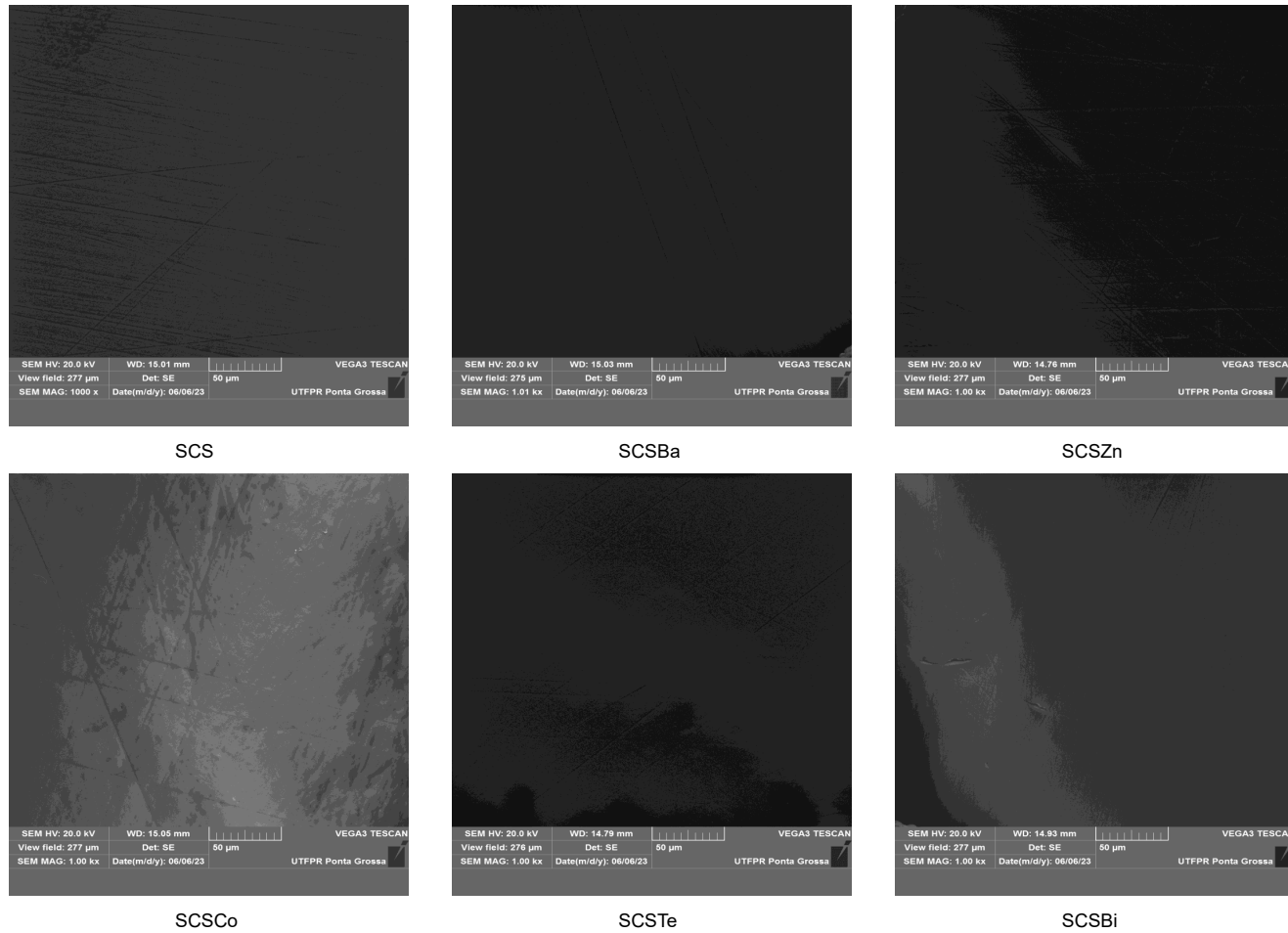
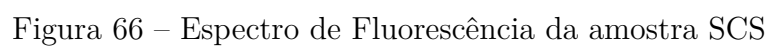


Figura 65 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras

C.1 Amostra SCS



C.2 Amostra SCSBa

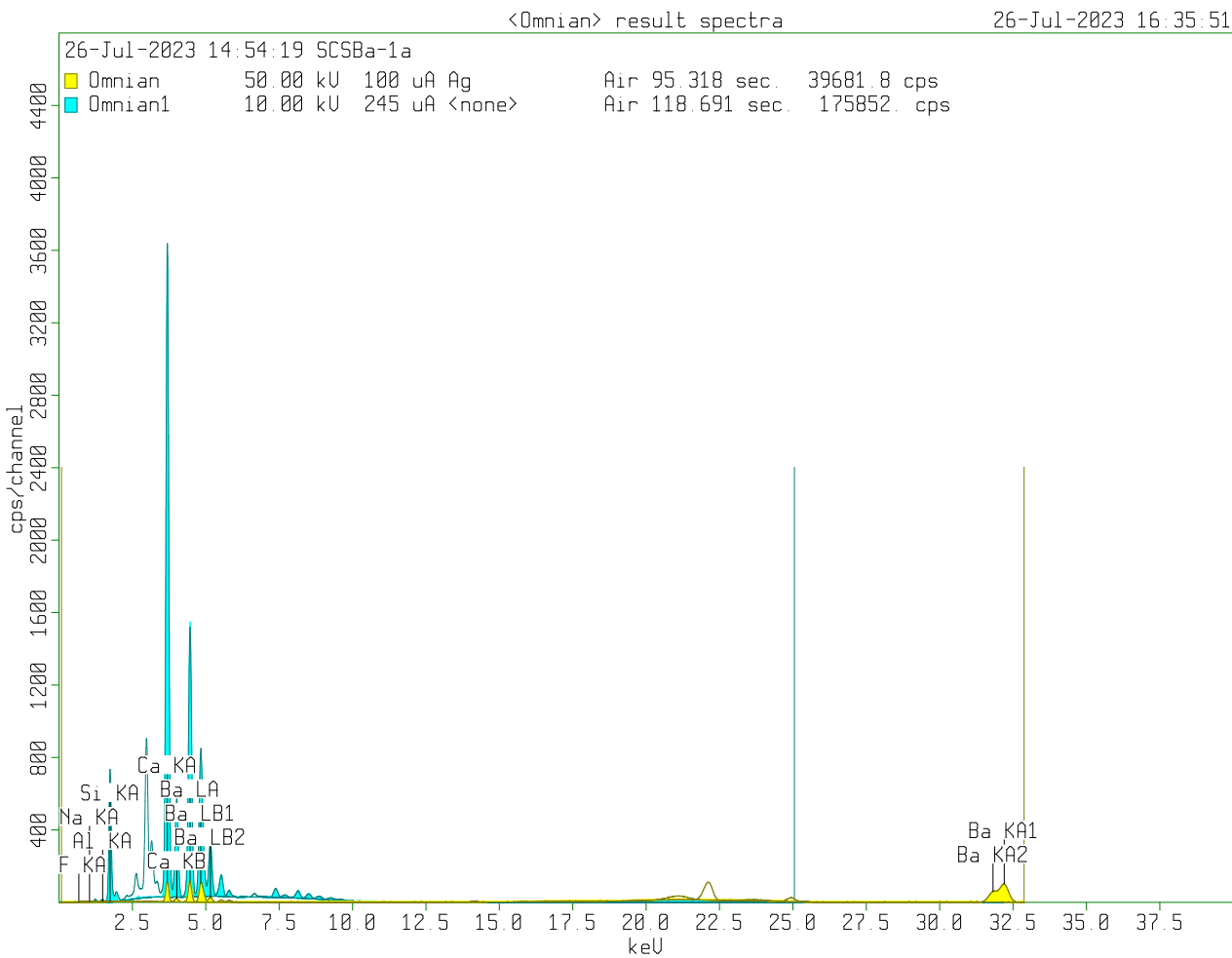


Figura 67 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSBa

C.3 SCSZn

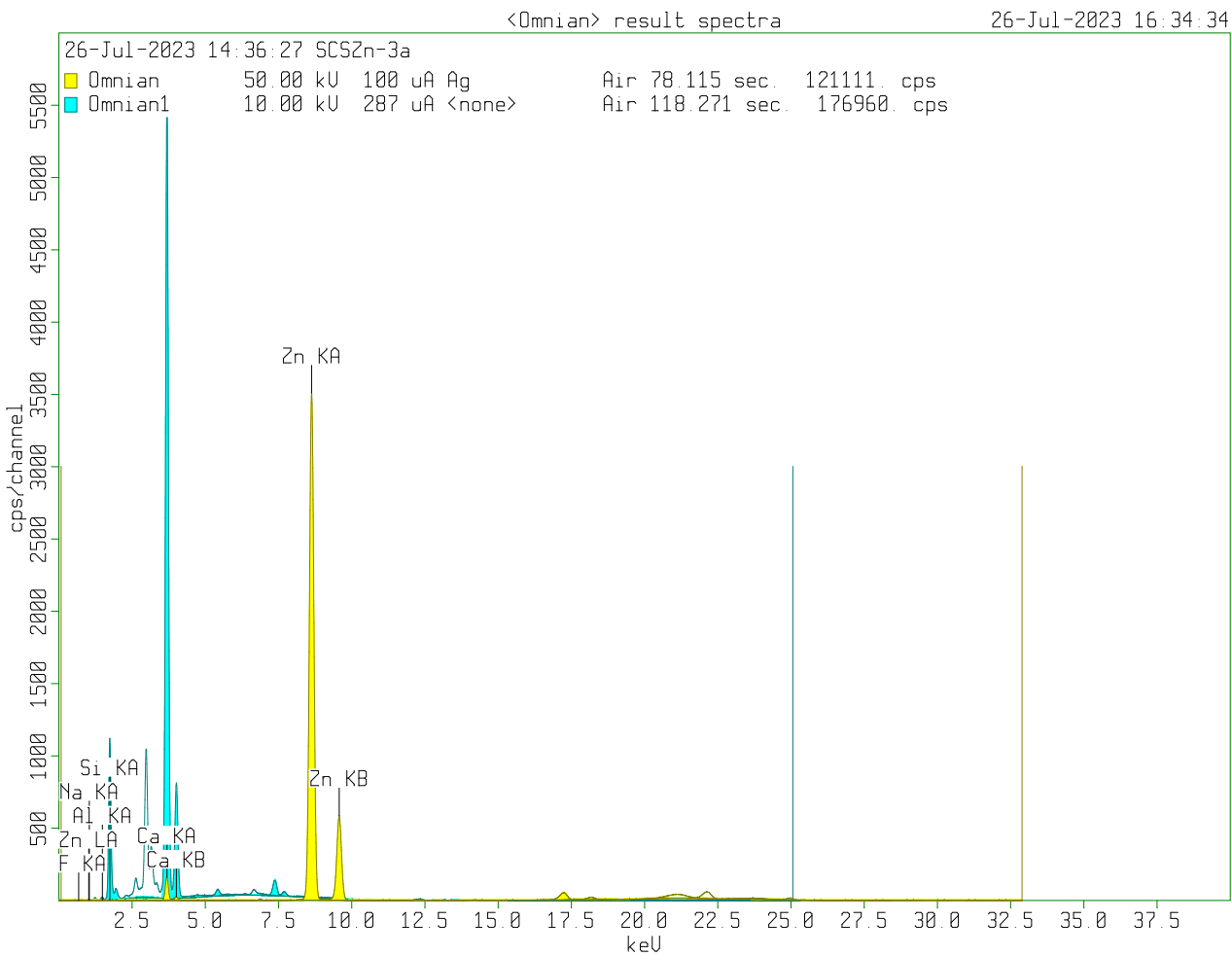


Figura 68 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSZn

C.4 SCSCo

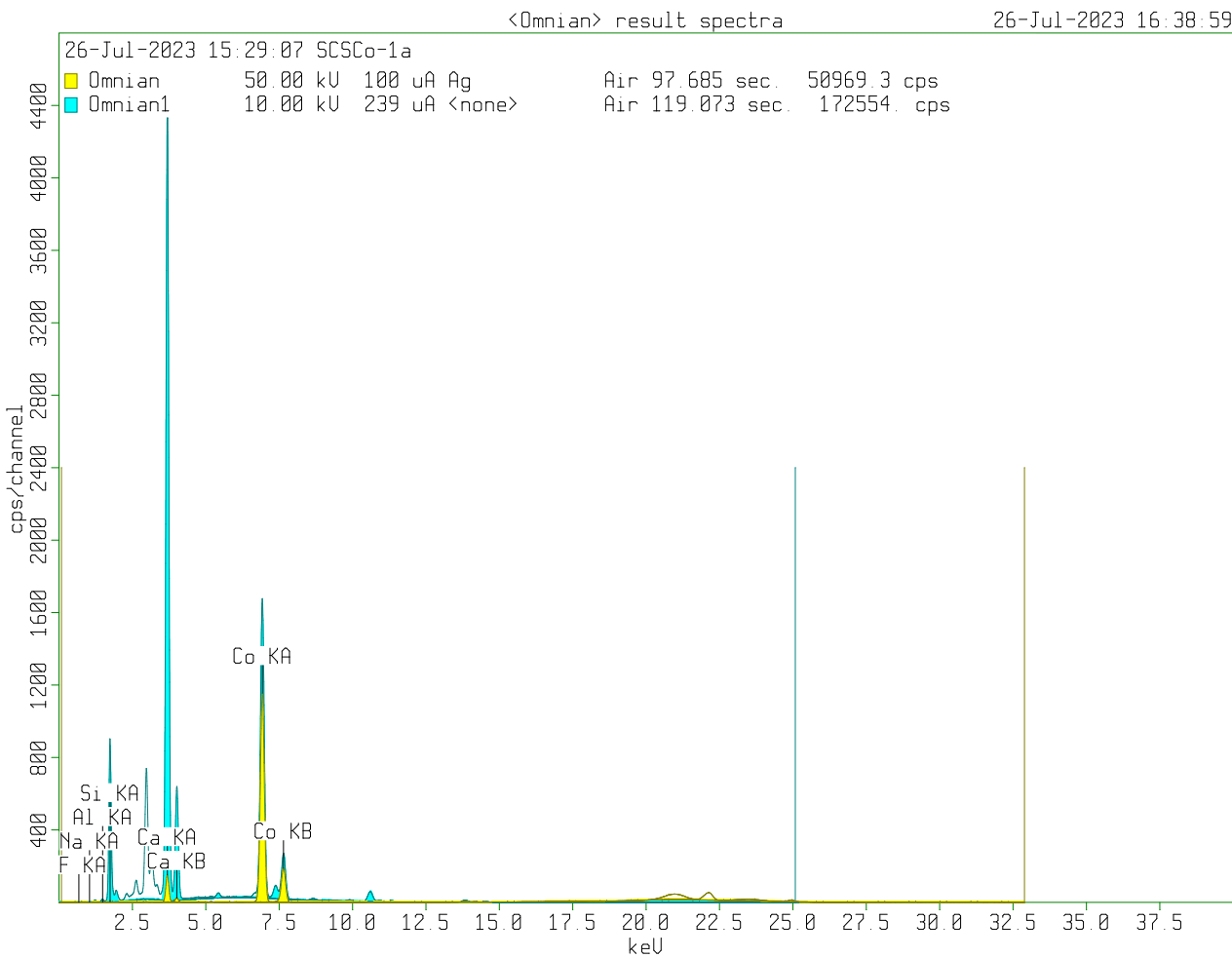


Figura 69 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSCo

C.5 SCSTe

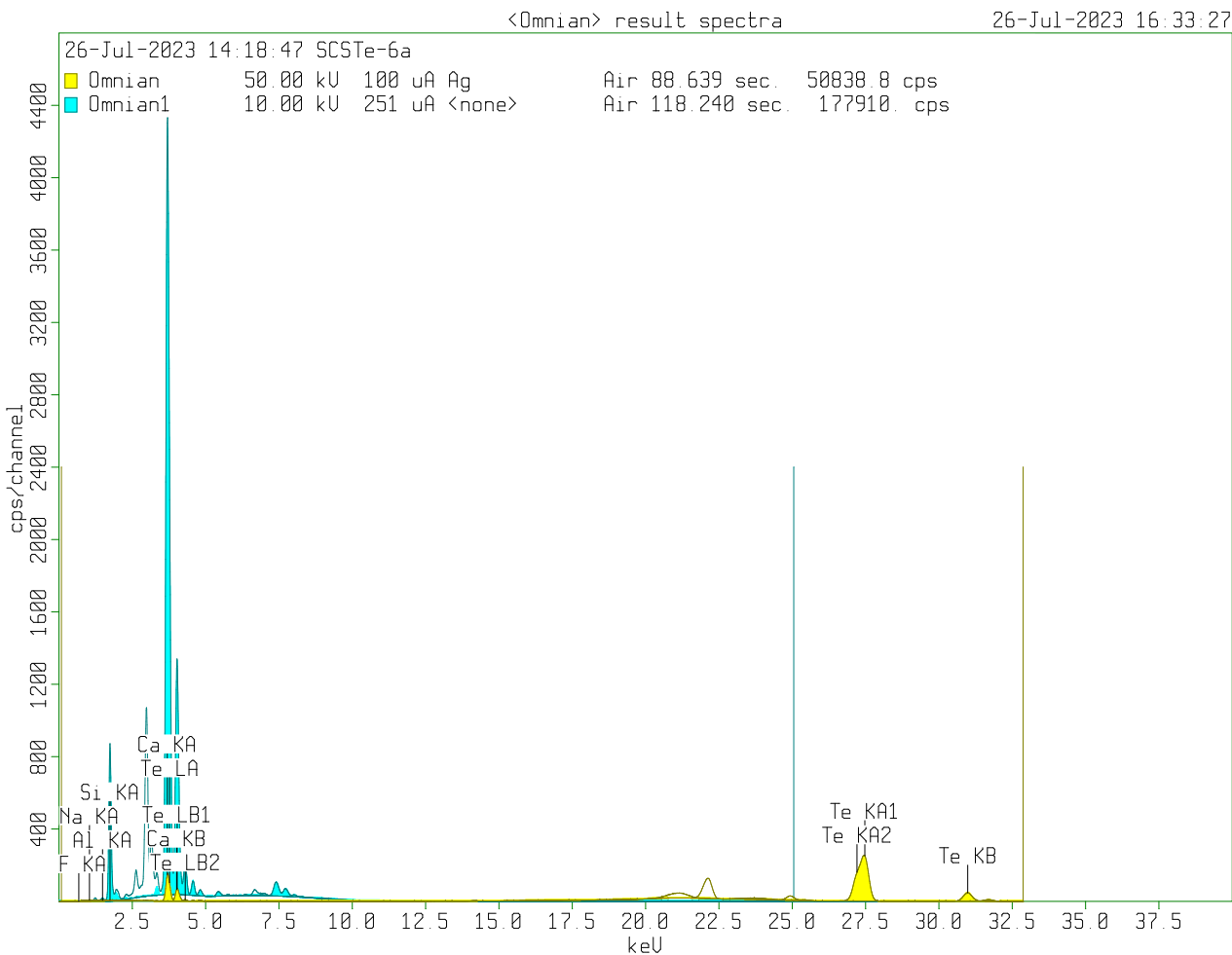


Figura 70 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSTe

C.6 SCSBi

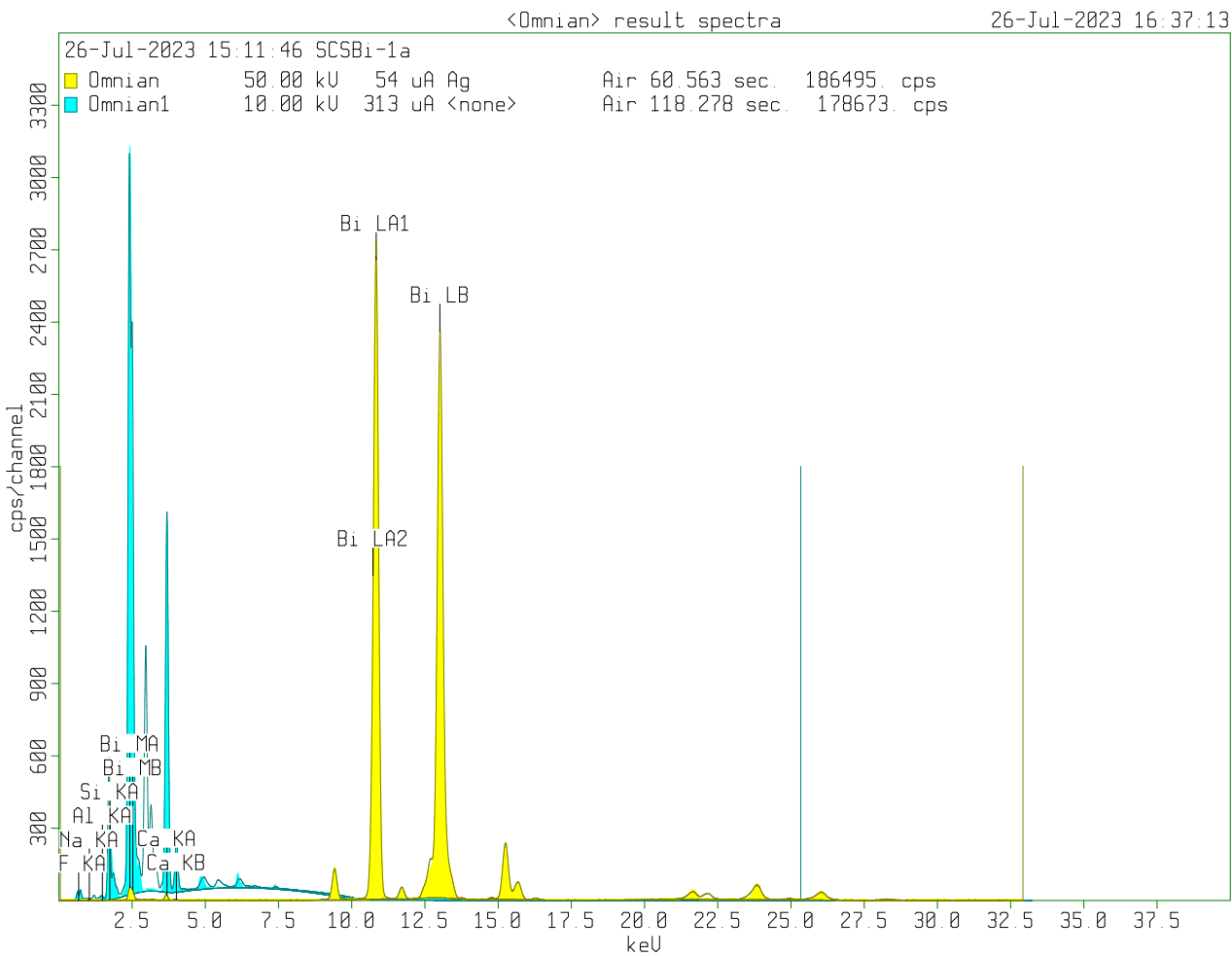


Figura 71 – Espectro de Fluorescência da amostra SCSBi

Contribuições em Produção Bibliográfica

Journal of Alloys and Compounds 960 (2023) 171019



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom



BaO-reinforced SiO₂-Na₂O-Ca(O/F₂)-Al₂O₃ glasses for radiation safety: On the physical, optical, structural and radiation shielding properties



M.H. Pacheco ^{a,b}, M.S. Gibin ^b, M.A. Silva ^{a,b}, G. Montagnini ^b, R.C. Viscovini ^a, A. Steimacher ^c, F. Pedrochi ^c, V.S. Zanuto ^b, R.F. Muniz ^{a,*}

^a Departamento de Ciências, Universidade Estadual de Maringá, Av. Reitor Zeferino Vaz s/n, 87360-000 Coioerê, PR, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá, PR, Brazil

^c Universidade Federal do Maranhão, CCIM, Av. da Universidade, s/n, 65915-060 Imperatriz, MA, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 April 2023
Received in revised form 15 June 2023
Accepted 16 June 2023
Available online 17 June 2023

Keywords:

Glassy systems
Radiation safety
Transparent shielding materials

ABSTRACT

This paper reports on a study aimed at investigating the physical properties and radiation shielding capability of a low-cost, high-transparency silicate glassy system reinforced with barium oxide. The prepared glasses' elementary and modified network structures were analyzed using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, confirming their glass nature and revealing the progressive network depolymerization with BaO inclusion. Differential scanning calorimetry was employed to determine the glass transition temperature, which showed an increase with increasing BaO content. Tauc's plot was used to study the direct optical bandgap, which was observed to increase from 3.91 to 4.75 eV with BaO content from 0 to 30 mol%, linked to an increase in the average oxygen bond chain length and non-bridging oxygen atoms' creation. The density, molar volume, and oxygen packing density of the glass were found to increase with BaO addition, indicating that barium oxide promotes the formation of a compact network structure collapsing into a closely packed arrangement. At an X-ray energy of 40 keV, the mass attenuation coefficient increased from 0.67 to 11.48 cm²/g with BaO content. To assess the efficacy of theoretical calculations, we have conducted an experimental setup to measure the linear attenuation coefficient using an ²⁴¹Am (59.5 keV) radiation source. Finally, the gamma shielding effectiveness was evaluated, and the sample containing 30 mol% of BaO showed superior radiation protection compared to concrete and was comparable to RS360 commercial glass.

© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Unquestionably, scientific and technological advances, plus the inherent need, have prompted the scientific community about the use of ionizing radiation. The demand involves the most varied areas, emphasizing telecommunications, space technology, food preservation, and medical applications. However, there are critical side effects for employees and patients exposed to high doses of radiation, particularly ionizing radiation, such as DNA damage and mutations [1], that conducts to an increased risk of cancer and sterilization of men and women. Another side effect is loss of vision due to corneal opacity in cases where the eye is exposed to radiation. Over the years, since the realization of the need for radiation

protection, many materials have been used to protect humans and their environment from the destructive impact of radiation. Some of the best shielding materials are concrete [2,3], polymers [4,5] and ceramics composites [6,7], which concrete is the most traditional of them. Considering its use in a hospital setting, during routine medical examinations and treatments using radiation, the presence of a professional at the patient's side is not possible and appropriate. However, observation/monitoring of the internal environment is essential. Concrete is opaque to visible light, making such observation impossible. Another characteristic that disqualifies concrete as an ideal attenuator is its water absorption. Moisture can generate fluctuations in the mass attenuation coefficient, making this material unsuitable from a stability standpoint.

Another widely used compound is lead (Pb), which has some limited characteristic properties, such as a low melting point (327.5 °C) and low mechanical strength [8], in addition to being very

* Corresponding author.
E-mail address: rfmuniz@uem.br (R.F. Muniz).