

**Marcos Garcia de Oliveira Júnior**

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DE RESINAS  
DOPADAS COM NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES:  
EFEITOS DE INCIDÊNCIA DE RADIAÇÃO IONIZANTE**

Prof<sup>a</sup>. Dra. Viviane Pilla  
Orientadora

Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias  
Coorientador

Prof. Dr. Carlos Henrique de Carvalho  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Universidade Federal de Uberlândia  
Uberlândia, MG – Brasil  
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

O48c  
2019 Oliveira Júnior, Marcos Garcia de, 1987-  
Caracterização termo-óptica de resinas dopadas com nanocristais  
semicondutores [recurso eletrônico]: efeitos de incidência de radiação  
ionizante / Marcos Garcia de Oliveira Júnior. - 2019.

Orientadora: Viviane Pilla.

Coorientador: Djaldir Nestor Messias.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.38>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. 2. Resinas. 3. Dosímetros. 4. Pontos quânticos. I. Pilla,  
Viviane, 1972-, (Orient.). II. Messias, Djaldir Nestor, 1977-, (Coorient.).  
III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
Física. IV. Título.

---

CDU: 53

## Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

### Divisão de Informação e Documentação

G. O. Júnior, Marcos  
Caracterização termo-óptica de resinas dopadas com nanocristais semicondutores: Efeitos da radiação ionizante / Marcos Garcia de Oliveira Júnior.  
Uberlândia, 2018.83f.

Dissertação de mestrado – Pós-Graduação em Física, Física da matéria condensada com foco em óptica não linear – Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, 2018. Orientadora: Prof. Dra. Viviane Pilla

1. Resina. 2. Raio-X. 3. Ponto Quântico. I. Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

G. O. JÚNIOR, Marcos. **Caracterização termo-óptica de resinas dopadas com nanocristais semicondutores: Efeitos da radiação ionizante**. Ano. 83f. Dissertação de (mestrado em física da matéria condensada com foco em óptica não linear) – Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Marcos Garcia de Oliveira Júnior

TÍTULO DO TRABALHO: Caracterização termo-óptica de resinas dopadas com nanocristais semicondutores: Efeitos de incidência de radiação ionizante

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2019

É concedida ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

---

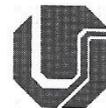
Marcos Garcia de Oliveira Júnior

Av. João Naves de Ávila, 2121 – Campus Santa Mônica – Bloco 1X – LAB 1X08 (LEO)

CEP: 38400-902, Uberlândia - MG



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



MARCOS GARCIA DE OLIVEIRA JÚNIOR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 27 de Fevereiro de 2019.

**BANCA EXAMINADORA**

*Viviane Pilla*

Prof. Dr. Viviane Pilla  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

*Adamo Ferreira Gomes do Monte*

Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

*Marcos Roberto da Rocha Gesualdi*

Prof. Dr. Marcos Roberto da Rocha Gesualdi  
Universidade Federal do ABC - UFABC

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DE RESINAS  
DOPADAS COM NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES:  
EFEITOS DA INCIDÊNCIA DE RADIAÇÃO IONIZANTE**

**Marcos Garcia de Oliveira Júnior**

Composição da Banca Examinadora:

Prof <sup>a</sup> . Dra.	Viviane Pilla	Presidente	- UFU
Prof. Dr.	Adamo Ferreira	Titular	- UFU
Prof. Dr.	Marcos Gesualdi	Titular	- UFABC

**UFU**

Dedico esse trabalho a minha esposa Karine por me encontrar e oferecer seu tempo e paciência, sua força e fé. A meu co-orientador Djalmir por sempre estar do meu lado e por manter-me coeso, a meus pais, e a minha orientadora Viviane pelos ensinamentos.

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus orientadores Viviane e Djalmir por me nortearem e com paciência transmitir seu conhecimento e oportunidade.

Agradeço ao Prof. Acácio por oferecer seu ambiente de trabalho e também orientações.

Agradeço ao Prof. Cristiano Guarany por oferecer seu ambiente de trabalho e auxiliar na confecção das amostras, assim como pelos seus ensinamentos.

Agradeço ao Prof. Antônio Ariza por auxiliar-nos na irradiação das amostras e nos fornecer de seu conhecimento para realização desse trabalho.

Agradeço a meus pais por, além de trazerem-me a vida, tornar essa oportunidade possível e pelo apoio nas horas difíceis.

Agradeço a minha esposa Karine por trazer cuidado, atenção, força, afeto, paz e amor necessário para suportar todos os momentos difíceis, estando sempre ao meu lado e crescendo comigo.

Agradeço a CAPES, FAPEMIG CNPq pelo fornecimento financeiro.

Agradeço ao Grupo GPOTM por oferecer ambiente de estudos e trabalho.

Agradeço a meus amigos (Gustavo, Bruno, Wanderson, Vanbasten, Luismar, José Carlos, Lucas, Jeann, Ismael, Gabriel e Joelson) por me proporcionarem paz e momentos de paz perante as dificuldades.

*" Any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic."*  
*(Qualquer tecnologia suficientemente avançada é indistinguível da magia.)*  
**3ª Lei de Arthur C. Clarke**

## Resumo

Neste trabalho foram preparadas resinas de poliéster dopadas com nanoestruturas semicondutoras (ou pontos quânticos PQs) de CdSe/ZnS. As resinas foram obtidas dopadas com três diferentes tamanhos de PQs (5,1, 2,9 ou 2,4 nm), e diferentes concentrações. Desses materiais foram confeccionados dois conjuntos de resinas, sendo que o primeiro conjunto foi realizado apenas para os PQs de 5,1 nm e com concentrações variáveis; o segundo conjunto de amostras foi realizado com pontos quânticos de diferentes tamanhos, e para uma mesma concentração. Foram determinados os espectros de emissão de todas as amostras em 409 nm, e os seus respectivos parâmetros termo-ópticos. A técnica de Lente Térmica (LT) no modo descasado foi utilizada para obtenção dos parâmetros termo-ópticos (difusividade térmica e o parâmetro proporcional a amplitude de LT normalizado pela potência absorvida  $\theta/P_{abs}$ ) usando um feixe excitação em 514,5 nm. As caracterizações espectroscópicas e termo-ópticas foram realizadas antes e depois das resinas serem irradiadas com Raios-X usando um acelerador linear de alta voltagem com 5 diferentes dosagens (2, 4, 6, 8 e 10 Gy). As propriedades ópticas das resinas poliéster dopadas com PQs de CdSe/ZnS foram comparadas antes e depois da irradiação de Raio-X, com o objetivo de determinar o potencial dos PQs para detecção da presença de Raios-X, visando uma possível aplicação como dosímetro.

## Abstract

In this work, the polyester resins doped with semiconductor nanostructures (or quantum dots QDs) of CdSe /ZnS were prepared. The resins were obtained with three different sizes of QDs (5.1, 2.9 or 2.4 nm), and different concentrations. From these materials, two sets of resins were made, and the first set was made only for the QDs of 5.1 nm and with variable concentrations; the second set of samples was performed with quantum dots of different sizes and for the same concentration. The emission spectra of all the samples were performed at 409 nm, and their respective thermo-optical parameters were determined. The mode-mismatched Thermal Lens (TL) technique was used to obtain the thermo-optical parameters (thermal diffusivity and the parameter proportional to the TL amplitude normalized by the absorbed power  $\theta / P_{abs}$ ) using an excitation beam at 514.5 nm. Spectroscopic and thermo-optical characterizations were performed before and after the resins were irradiated with X-rays using a linear high-voltage accelerator with 5 different dosages (2, 4, 6, 8 and 10 Gy). The optical properties of the resins doped with CdSe/ZnS QDs were compared before and after X-ray irradiation, in order to determine the potential of the QDs to detect the presence of X-rays, aiming at a possible dosimeter application.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1-1:</b> Representação esquemática dos diagramas de energia para o caso de um único átomo (esquerda), um cristal granulado (centro) e um ponto quântico (direita). Ref [9].....	22
<b>Figura 2.1-2:</b> Ilustração da mudança na densidade de estados quânticos com o número de átomos no material. [9].....	23
<b>Figura 2.1-3:</b> Esquema ilustrativo da variação das propriedades de emissão variando-se o tamanho das partículas. [10].....	23
<b>Figura 2.3-1:</b> Modos de interação da radiação com a matéria. [23].....	27
<b>Figura 3.1-1:</b> Foto do aparelho UV 2501-PC usado para análise de absorbância disponibilizado pelo Instituto de Química da UFU. [34].....	32
<b>Figura 3.1-2:</b> Aparato experimental para determinação de luminescência das amostras de resina poliéster dopadas com QD's. (1-Laser de 405 nm, 2- Espelho, 3- Amostra, 4- Espectrômetro OCEAN OPTICS HR4000, 5- Computador para processamento de dados). (Posição do espectrômetro a $90^0$ ). .....	34
<b>Figura 3.2-1:</b> Distribuição Gaussiana da intensidade de um feixe laser: (a) com a coordenada radial (b) em 3D. Figura retirada da ref. [38, 39]. .....	36
<b>Figura 3.2-2:</b> Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ na LT para diferentes tempos de exposição [40]. P é a potência de excitação, A o coeficiente de absorção, $\omega_e$ o raio do feixe de excitação na amostra e $t_c$ é um tempo característico da LT. [39] .....	36
<b>Figura 3.2-3:</b> (a) Transmissão de um feixe Gaussiano num material com índice de refração aumentando radialmente com a temperatura (b) Aumento do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente. Figura retirada da ref [40]. .....	38
<b>Figura 3.2-4:</b> (a) Transmissão de um feixe Gaussiano num material com índice de refração diminuindo radialmente com a temperatura (b) Redução do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente. Figura retirada da ref [40]. .....	38

- Figura 3.2-5:** Arranjo da posição geométrica dos feixes de excitação e prova na configuração do experimento de LT com feixe duplo no modo descasado.  $Z_1$  é a distância da amostra a cintura do feixe de prova.  $Z_2$  é a distância da amostra ao plano do detector e deve ser muito maior que o parâmetro confocal  $Z_c$  do laser de excitação.  $\omega_{0e}$  e  $\omega_{0p}$  são os raios do feixe de excitação e de prova e  $\omega_p$  o raio do feixe de prova na posição da amostra. [39] ..... 40
- Figura 3.2-6:** Esquema do arranjo experimental usado na técnica espectroscópica de lente térmica. E (espelho), L (lente), Ch (chopper, modulador mecânico), A (amostra), D (detector) e PC (computador)..... 43
- Figura 3.2-7:** Curva típica transiente da intensidade do sinal de LT normalizado para duas amostras com formação distintas da lente térmica. (a) vidro fosfato Q98 com  $dS/dT > 0$ , o que indica formação de uma lente convergente. (b) vidro fluoroindato PGIZCa com  $dS/dT < 0$ , o que indica formação de uma lente divergente. Figura retirada da ref. [46]..... 43
- Figura 4.1-1:** Pontos quânticos do tipo núcleo-casca de CdSe/ZnS diluídos em Tolueno da marca EVIDENT®, respectivamente, conforme o seu tamanho (Red), (Orange) e (Yellow). 46
- Figura 4.1-2:** Configuração da estrutura construída para a amostra contendo resina poliéster dopadas com PQs a) Configuração separada de cada componente. b) configuração final de todos os componentes. .... 47
- Figura 4.1-3:** Componentes da Resina Poliéster. Embalagem da esquerda é a resina e a embalagem da direita o catalisador. .... 48
- Figura 4.1-4:** Agitador Magnético (Ms-H-Pro) da GOSTIRRER®..... 49
- Figura 4.1-5:** Eppendorf usado para misturar a amostra de resina e os PQs e o material foi homogeneizado usando um agitador magnético..... 50
- Figura 4.1-6:** Preparação das fôrmas para sintetização final das amostras ..... 50
- Figura 4.2-1:** Espectro de Luminescência da amostra branca (sem dopagem de QD)..... 51

<b>Figura 4.2-2:</b> Espectros de emissão dos PQs puros diluídos em tolueno. a) Tolueno Puro, b) Yellow, c) Orange e d) Red. ....	51
<b>Figura 4.2-3:</b> Espectros de Intensidade de Luminescência para amostras de pontos quânticos do tipo Red, excitadas em 409 nm. ....	52
<b>Figura 4.2-4:</b> Espectro de Luminescência de matrizes dopadas com pontos quânticos de CdSe/ZnS Red (curva vermelha), Orange (curva laranja) e Yellow (curva amarela escura), excitados em 409 nm. ....	52
<b>Figura 4.2-5:</b> Diminuição da intensidade de luminescência do ponto quântico Orange em função do tempo. (a) comportamento do pico de emissão, em 530 nm. A linha vermelha é apenas um guia para os olhos, (b) espectros de emissão em função do tempo de aquisição ...	54
<b>Figura 4.2-6:</b> Análise do espectro de luminescência comparativo das diferentes doses de radiação do ponto quântico RED com concentração de 200 $\mu$ L para cada 3000 $\mu$ L de Resina de Poliéster. ....	55
<b>Figura 4.2-7:</b> Comportamento da intensidade de luminescência no pico de emissão do sistema resina+QD em função da dose irradiada para diferentes concentrações de QD Red. ....	56
<b>Figura 4.2-8:</b> a) Espectro de luminescência das resinas dopadas com PQs de diferentes tamanhos após a irradiação. a) RED. b) ORANGE. c) YELLOW .....	57
<b>Figura 4.2-9:</b> Comportamento da emissão da matriz em função da dose irradiada para os pontos quânticos: Red (★), Orange (●), Yellow(▲) e para a resina não dopada (■). ....	58
<b>Figura 4.3-1:</b> Transiente de Lente Térmica para a amostra de Resina dopada com PQs Orange na concentração de 400 $\mu$ L. ( $P_e = 50$ mW, em 514 nm). Os valores obtidos de $t_c$ (em s) e $\theta$ (em rad) estão no destaque da figura. ....	59
<b>Figura 4.3-2:</b> Comparativo dos resultados de difusividade térmica para diferentes concentrações de PQs RED (5,1 nm) em Resinas. ....	60

<b>Figura 4.3-3:</b> Difusividade Térmica média para as resinas dopadas com PQs de diferentes tamanhos (YELLOW (2,4 nm), ORANGE (2,9 nm) e RED (5,1 nm)).....	61
<b>Figura 4.3-4:</b> $\theta$ normalizado pela potência absorvida $P_{abs}$ para as diferentes concentrações do QD RED. ....	62
<b>Figura 4.3-5:</b> Relação $\theta$ normalizado pela potência absorvida $P_{abs}$ para diferentes tamanhos de pontos quânticos. ....	63
<b>Figura 4.3-6:</b> Valores médios de D em função da dose irradiada para diferentes concentrações de pontos quânticos do tipo Red (5,1 nm). As linhas contínuas são apenas guias para os olhos. ....	64
<b>Figura 4.3-7:</b> Ajuste linear da curva D x Gy para a concentração de 400 uL.....	65
<b>Figura 4.3-8:</b> Comparativo de difusividade térmica para diferentes tamanhos de PQs usados para dopar a matriz de resina irradiadas por diferentes doses de Raio – X. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos.....	66
<b>Figura 4.3-9:</b> D versus dosagem de raio - X para resinas dopadas com diferentes tamanhos de pontos quânticos, sendo eles: a) Yellow. b) Orange e c) Red.....	66
<b>Figura 4.3-10:</b> $\Theta$ para as diferentes concentrações do PQ RED confeccionadas após serem irradiadas com diferentes doses e 0 a 10 Gy. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos. ....	68
<b>Figura 4.3-11:</b> Ajuste Linear para o parâmetro $\theta/P_{abs}$ para as amostras do primeiro conjunto de 0 a 400 $\mu$ L do ponto quântico RED.....	69
<b>Figura 4.3-12:</b> $\theta$ normalizado pela potência $P_{abs}$ para os diferentes tamanhos de PQ CdSe/ZnS confeccionada no segundo conjunto de amostras usado para dopar a matriz resina após serem irradiadas com diferentes doses de raio-X de 0 a 10 Gy. As linhas contínuas são guias para os olhos. ....	70

**Figura 4.3-13:**  $\Theta$  versus dosagem de Raio-X para resinas pura e dopadas com PQs com diferentes tamanhos: a) Red (5,1 nm), b) Orange (2,9 nm) e Yellow (2,4 nm). ..... 70

**Figura A4.3-1:** Imagem do medidor de feixe *Beam Profiler Thorlabs*, modelo BP104-UV utilizado para medições das cinturas dos feixes de laser de excitação e de prova. O feixe do laser entra em contato com o sensor na região central, do encontro das linhas X e Y, como pode ser visto na figura. [39]..... 81

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Aplicação de materiais poliméricos [20]	25
<b>Tabela 2:</b> Tabela de concentrações de amostras de PQs RED (Originalmente em Tolueno)	45
<b>Tabela 3:</b> Tabela de concentrações de amostras de PQs Red, Orange e Yellow (Originalmente em Tolueno) utilizadas no segundo conjunto de amostras, todos diluídos em 3000 $\mu$ L de Resina de Poliéster	46
<b>Tabela 4:</b> Propriedades da Resina Líquida AZ 1.0	48
<b>Tabela 5:</b> Propriedades Mecânicas da resina curada. Valores fornecidos pelo fabricante.	49
<b>Tabela 6:</b> Valores nominais dos coeficientes angulares via regressão linear dos dados experimentais	58
<b>Tabela 7:</b> Valores de Difusividade Térmica para diferentes Resinas	61
<b>Tabela 8:</b> Limites e referências de dose de radiação [55]	67
<b>Tabela 9:</b> Variação na difusividade térmica do sistema resina+PQ submetido a uma dose de raios X de 20 mSv.	68
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros geométricos da configuração experimental de Lente térmica para todas as amostras com exceção do segundo conjunto de após serem irradiadas.	81
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros geométricos da configuração experimental de Lente térmica para as amostras do segundo conjunto antes de serem irradiadas.	82
<b>Tabela 12:</b> Primeiro Conjunto de Amostras Sintetizados para diferentes concentrações do PQ RED para 3000 $\mu$ L de Resina	83
<b>Tabela 13:</b> Segundo Conjunto de Amostras Sintetizados para os PQs Yellow, Orange e Red na concentração de 400 $\mu$ L de PQ para 3000 $\mu$ L de Resina	83

## Lista de Equações

( 1 ) Densidade Óptica .....	31
( 2 ) Lei de Beer Lambert .....	32
( 3 ) Tempo de Formação da Lente Térmica e Difusividade Térmica .....	37
( 4 ) Variação do Índice de Refração em Série de Taylor .....	37
( 5 ) Coeficiente de Variação do Caminho Óptico com a Temperatura .....	38
( 6 ) Teoria de Difração de Fresnel-Kirchhoff.....	40
( 7 ) Parâmetros Geométricos que Dependem da Montagem Experimental da LT .....	40
( 8 ) Relação Entre $\theta$ e a Diferença De Fase Induzida .....	41
( 9 ) Sinal De LT Normalizado Pela Potência Absorvida.....	41
( 10 ) Potência Absorvida.....	41
( 11 ) Eficiência Térmica.....	41
( 12 ) $m$ e $V$ Derivados da Propagação do Feixe Gaussiano Com Modo TEM00 .....	80
( 13 ) Raio do Feixe .....	80
( 14 ) Parâmetro Confocal .....	80

# Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>22</b>
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1 Pontos Quânticos (QD ou PQs)</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2 Materiais poliméricos</b> .....	<b>24</b>
2.2.1 Resinas.....	26
<b>2.3 Dosímetros</b> .....	<b>26</b>
2.3.1 Dosímetros radiológicos .....	27
2.3.1.1 Tipos de dosímetros radiológicos .....	29
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>31</b>
<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1 Absorbância</b> .....	<b>31</b>
3.1.1 Luminescência .....	32
<b>3.2 Lente Térmica (LT)</b> .....	<b>35</b>
3.2.1.1 Teoria da Lente Térmica.....	35
3.2.2 Montagem Experimental da Lente Térmica .....	42
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>45</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>45</b>
<b>4.1 Preparação das Amostras Utilizadas</b> .....	<b>45</b>
4.1.1 Confeção das amostras (passo a passo) .....	46
<b>4.2 Luminescência</b> .....	<b>50</b>
4.2.1 Amostras não irradiadas .....	50
4.2.2 Amostras irradiadas .....	54
<b>4.3 Lente Térmica</b> .....	<b>59</b>
4.3.1 Amostras não irradiadas .....	59
4.3.1.1 Difusividade Térmica .....	59
4.3.1.2 $\theta$ normalizado pela potência absorvida $P_{\text{abs}}$ (Amostras não-irradiadas) .....	62
4.3.2 Amostras irradiadas .....	64
4.3.2.1 Difusividade Térmica (Amostras irradiadas) .....	64
4.3.2.2 $\theta$ normalizado pela potência absorvida $P_{\text{abs}}$ (Amostras irradiadas).....	68
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>72</b>

<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>72</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>73</b>
<b>I. APÊNDICE A</b> .....	<b>80</b>
A.1    Parâmetros Geométricos da Montagem Experimental .....	80
A.2    Tabelas Contendo as Amostras Confeccionadas .....	83

## Introdução

A ação das radiações ionizantes em seres vivos é objeto de estudo por décadas devido aos seus efeitos sobre a matéria orgânica [1]. As interações físicas deste tipo de radiação com tecidos biológicos desencadeiam fenômenos químicos e biológicos que podem ocorrer de um curto até um longo período de tempo depois de receber a dose, com consequências indesejáveis ao corpo humano. Por outro lado, os efeitos da radiação ionizante podem ser aproveitados de forma benéfica e são usados na atualidade em radiodiagnóstico e para o tratamento de doenças, como por exemplo, para destruir tecidos neoplásicos [2]. Porém, para uma aplicação eficiente da radiação ionizante (e/ou proteção na utilização da mesma), é essencial mensurar a quantidade de radiação a qual o organismo é exposto. Desta forma, a dosimetria das radiações veio com o propósito de determinar a taxa de exposição<sup>1</sup> e a taxa de dose<sup>2</sup> [3] da radiação em um ponto específico. A dosimetria da radiação pode ser realizada de diversas maneiras, geralmente baseando-se nos efeitos provocados pela radiação em determinado material, como, por exemplo, a ionização de determinados gases, a mudança de coloração de certos cristais, o enegrecimento numa emulsão fotográfica, a variação da condutância em semicondutores, entre outros efeitos [4]. Assim, um método utilizado para o controle da dosagem absorvida é denominado de dosímetro. Ele indica a radiação total que certa pessoa foi exposta, e é obrigatório o uso do mesmo em atividades envolvendo radiações ionizantes, no controle das doses ocupacionais, utilizado rotineiramente e corretamente a fim de permitir uma avaliação das condições de trabalho e anormalidades de exposição à radiação. Dentre os possíveis dosímetros, atualmente há um crescente interesse em detectores de radiação construídos por um polímero (resina poliéster) dopados por uma estrutura de nanocristal (por exemplo, seleneto de cádmio/sulfeto de zinco CdSe/ZnS) [2,5,6].

Dentro do nosso grupo já foram feitos estudos relacionados ao sistema Resina + QD [6, 7, 8, 85, 86, 87]. No entanto esses estudos que já estão em torno de dez anos, focaram além da análise do QD utilizado nesse trabalho em diferentes tamanhos, caracterizando propriedades termo-ópticas como eficiência quântica e valores de difusividade térmica para esses materiais puros diluídos em tolueno [8], foram feitos também estudos também relatando o comportamento dos QDs sem meios materiais biocompatíveis [7], assim como foram feitos estudos de pontos quânticos em Coloides Híbridos [87], e através dessas composições foi possível analisar tanto absorção, luminescência e até mesmo a difusividade térmica dos compostos. Foram feitos estudos também analisando o comportamento do conjunto QD + Resina Dental [86], onde pode ser analisado espectros de absorbância e emissão do conjunto.

---

<sup>1</sup> **Taxa de Exposição** – é dada pela quantidade de cargas por unidade de massa de ar sendo gerada por unidade de tempo, ou seja, *Taxa de Exposição* =  $\frac{dx}{dt}$  (Unidades: R/s, mR/hora). (1 R (Roentgen) =  $2,58 \times 10^4$  Coulombs/Kg de ar).

<sup>2</sup> **Taxa de Dose** – A taxa de dose absorvida é definida como a quantidade de energia depositada por unidade de massa por unidade de tempo.  $\frac{dD}{dt} = D^\circ = \frac{\Delta E_D}{\Delta m \Delta t}$ . (A taxa de dose é medida, no sistema internacional, em Gy/s, mGy/hr, etc). (No sistema convencional, de modo análogo, rad/s, mrad/hr ...). (Rad = 0,01 J/Kg). (Gy = Gray = 1 J/Kg).

Dentre as matrizes poliméricas utilizadas para a produção de compósitos a resina poliéster tem se destacado devido às suas propriedades mecânicas, baixa viscosidade comparação com a e também possui baixo custo para aquisição. O poliéster é amplamente produzido industrialmente e possui muitas vantagens comparadas a outras resinas termofixas, incluindo capacidade de cura em temperatura ambiente, boas propriedades mecânicas, boa incorporação de partículas semicondutoras e transparência. Quando se dopa um polímero com uma estrutura cristalina é possível obter uma variação significativa em algumas propriedades físicas (*e. g.*, propriedades ópticas, térmicas e/ou elétricas). Stodilka *et al.* [ref] demonstraram o efeito de radiações ionizantes sobre a degradação da fluorescência (diminuição da emissão da intensidade) de nanocompósitos contendo pontos quânticos semicondutores (ou quantum dots QDs), confirmando a possibilidade de utilização de PQs como novos dosímetros. Em estudos semelhantes pode-se encontrar na literatura trabalhos que mostram que a eficiência quântica da luminescência de amostras de PQs de CdSe/ZnS em hexano, diminui com o aumento da dose de irradiação gama [6,7,8]. Porém, para o desenvolvimento de aplicações desses dispositivos são necessários novos estudos para o entendimento dos efeitos da taxa de dose, tipo/tamanho dos PQs, tipo de radiação e energia sobre as propriedades físicas do sistema de resinas poliméricas dopadas com PQs. Logo, de maneira geral o objetivo deste projeto é determinar os efeitos da radiação ionizante, raios X, sobre as propriedades ópticas e térmicas de Pontos Quânticos (PQs), de CdSe/ZnS embebidos em resina de poliéster. Serão investigados os efeitos das doses de radiação sobre a difusividade térmica, a amplitude do sinal transiente de Lente Térmica e sobre os espectros de emissão, em função da dose de radiação incidente. Este estudo será feito em função do tamanho do PQ e de sua concentração, com o intuito de encontrar a configuração do sistema PQ+resina mais favorável ao desenvolvimento de um dosímetro.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 abordaremos os aspectos teóricos mais relevantes para o entendimento de sistemas de resina polimérica contendo PQs de CdSe/ZnS. Também serão apresentados os principais tipos de dosímetros desenvolvidos e atualmente em uso comercial. No Capítulo 3 serão apresentadas as técnicas experimentais mais relevantes para a investigação do sistema PQ+resina. No Capítulo 4 serão apresentados o método de confecção das amostras e os resultados experimentais obtidos e analisados diferentes parâmetros físicos candidatos a serem usados como dosímetro. Por fim, o Capítulo 5 trará as conclusões deste trabalho.

## Capítulo 2

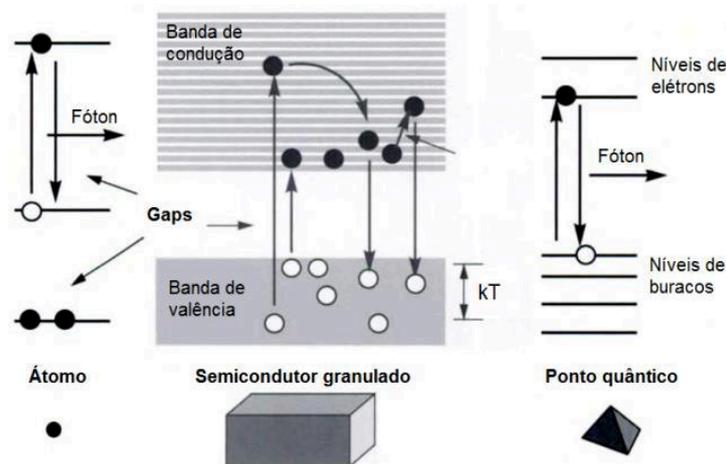
### Fundamentos teóricos

#### 2.1 Pontos Quânticos (QD ou PQs)

Os pontos quânticos, um tipo específico de nanoestruturas semicondutoras, foram descobertos em 1980. Eles consistem em pequenas formações com poucos nanômetros de diâmetro, cujo comportamento elétrico e resposta óptica é bem distinto, se comparados com os semicondutores em escala macroscópica.

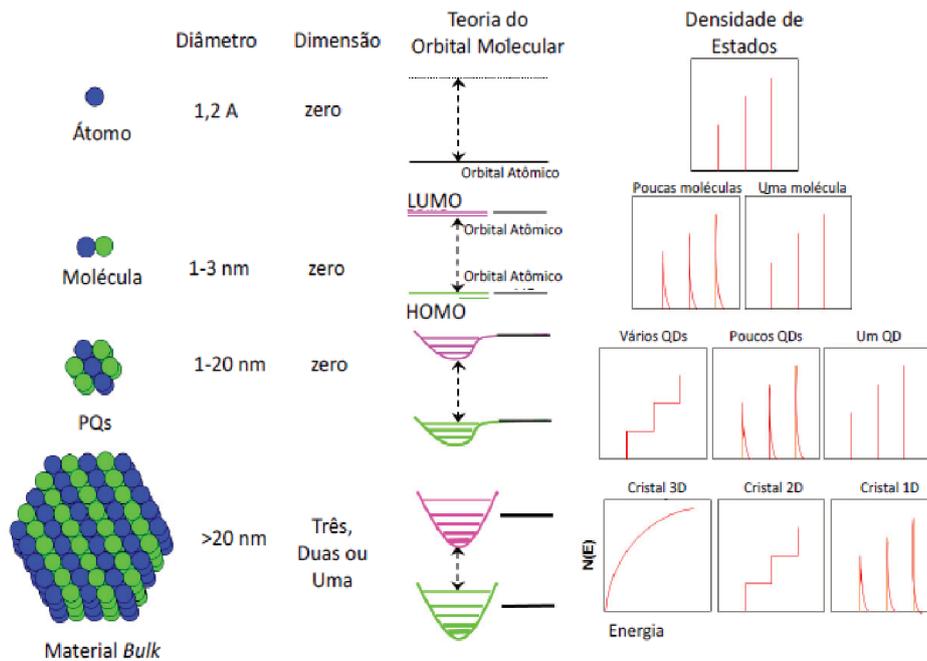
As propriedades físicas dos pontos quânticos estão ligadas diretamente ao seu tamanho. Como por exemplo o espectro de emissão de PQs está ligado a esse fator. Pontos quânticos de CdSe/ZnS maiores (em torno de 5 a 6 nm) o seu pico de emissão varia entre o laranja e o vermelho, devido a sua banda proibida de baixa de energia, já para pontos quânticos menores (cerca de 2 a 3 nm) o comprimento respectivo a esses tamanhos variam entre azul e verde.

O comportamento dos PQs no qual está ligado a um confinamento tridimensional pode ser assimilado a um poço de potencial infinito em todas as dimensões, e com isso se aumentarmos o confinamento diminuir o tamanho dos pontos quânticos, com isso a recombinação do par elétron-buraco (éxciton) fica intensamente maior, ou seja, a diferença entre a BV( banda de valência) e BC (banda de condução) aumenta (**band gap de energia**) como demonstrado na figura 2.1-1:



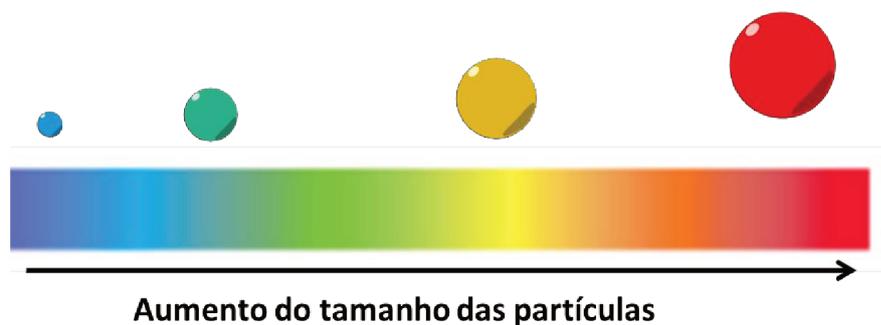
**Figura 2.1-1:** Representação esquemática dos diagramas de energia para o caso de um único átomo (esquerda), um cristal granuloso (centro) e um ponto quântico (direita). Ref [9]

Os pontos quânticos também conhecidos como “átomos artificiais” recebem esse nome, pois caso resolvamos a equação de Schrodinger para a relação elétron núcleo, o resultado é muito semelhante ao dos pontos quânticos. A energia do band gap dos pontos quânticos resulta em picos de emissão bem parecidos com os de átomos, como pode ser visto na figura 2.1-2:



**Figura 2.1-2:** Ilustração da mudança na densidade de estados quânticos com o número de átomos no material. [9]

Alguns elementos como CdSe, CdTe, CdS, ZnSe, ZnO, InP, InAs e mais atualmente PbSe ou PbS com diferentes propriedades, como: alta absorção, fotoestabilidade, ampla região do espectro de excitação com curtas bandas de emissão e uma tendência pequena de fotodegradação, são muito utilizados para produção de PQs. [10]



**Figura 2.1-3:** Esquema ilustrativo da variação das propriedades de emissão variando-se o tamanho das partículas. [10]

As aplicações dos Pontos Quânticos têm atraído muitos estudos devido a sua vasta gama de aplicações, tais como :Optoeletrônica, biomédicas, tecnologias de emissão de luz, tais como displays e lasers. Também são utilizados em pesquisa com computação quântica, transistores, células solares [11,12], biomedicina e biossensores [13], marcadores biológicos para detecção e tratamento de tumores sólidos em estágio inicial, dosímetros radiológicos como é o objetivo desse trabalho [14], nanofosforos em diodos emissores de luz LEDs, em que QDs de CdSe/ZnS têm sido utilizados como fósforos em LEDs brancos, baseado na emissão no azul em InGaN [15]. Pontos Quânticos de CdSe/ZnS também têm sido sugeridos como cintiladores para detecção de partículas ALPHA e raios GAMA. [16]

## 2.2 Materiais poliméricos

Materiais poliméricos são bastante utilizados atualmente como pode ser visto na Tabela 2-1. Esses materiais podem ser obtidos através de um processo chamado polimerização no qual consiste em reações com moléculas de baixa massa molar chamadas monômeros ( $n \cdot 10^3$  a  $10^6$  g/mol) onde  $n$  é um número natural. As várias repetições de monômeros irão determinar o grau de polimerização ou formação de polímeros (conjunto de monômeros) e assim estimar a massa molar, um produto de  $n$  vezes o valor de  $10^3$  a  $10^6$  g/mol. Os polímeros encontrados em indústrias são conjuntos de mais de um tipo de monômero, os monômeros se organizam aleatoriamente em forma de blocos ou de forma mista para formar os polímeros, para a união de duas unidades em uma cadeia na qual fará a formação do polímero denominamos copolímero. A reação de reticulação (processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes) entre resinas poliésteres insaturados e monômeros vinílicos (Quando o monômero inicial tem o esqueleto C=C, que lembra o radical vinila, exemplo: estireno  $C_6H_5CHCH_2$ ), permite as cadeias de polímeros conectar-se umas com as outras, e produzir uma rede tridimensional, que transforma a resina líquida viscosa em uma peça termofixa<sup>3</sup>. A adição de pequenas quantidades de aditivos sob condições de processamento específico pode aumentar o conteúdo de estireno residual.

A resina de poliéster na qual é uma das mais utilizadas atualmente, foi escolhida devido alguns fatores específicos como: baixa viscosidade e baixo custo. Sendo o poliéster produzido em alta escala, principalmente devido inúmeras vantagens se comparadas a outros tipos de resinas como a capacidade de cura a temperatura ambiente, boa incorporação de partículas semicondutoras, fácil manuseio e transparência. Essas características a fazem ótima candidata para a transmissão de sinais ópticos [17].

Quando se dopa um polímero com uma estrutura cristalina é possível obter um efeito óptico, térmico e elétrico significante em algumas propriedades físicas da estrutura. Existem estudos relacionados [18-19] à interação do material proposto com a radiação ionizante, onde é possível determinar a quantidade de dose absorvida através das ligações moleculares do material com a estrutura cristalina.

---

<sup>3</sup> **Termofixa** - cuja rigidez não se altera com a temperatura, diferente dos termoplásticos que amolecem e fundem-se. A determinadas temperaturas, polímeros termofixos se decompõem, não então podendo ser fundidos e remoldados novamente.

<b>Tipo de Polímero</b>	<b>Aplicação</b>
Polietileno	Etileno usado para fabricar baldes, sacos de lixo e de embalagens.
Polipropileno	O propileno pertence a essa classe e é usado para a fabricação de cadeiras, poltronas, pára-choques de automóveis.
PVC	Cloreto de vinila e estireno são exemplos. Esse material é usado em tubos para encanamentos hidráulicos.
Isopor	O chamado estireno é um ótimo isolante térmico.
Orlon	O composto acrílico é um exemplo e é empregado na obtenção da lã sintética, agasalhos, cobertores, tapetes.
Acrílico	Composto transparente muito resistente usado em portas e janelas, lentes de óculos, etc.
Teflon	O tetrafluoretileno é o revestimento interno de panelas, mais conhecido como teflon.
Borracha Fria	Empregada em pneus, câmaras de ar, objetos de borracha em geral.
Amido	Encontrado nos alimentos e usado para fabricar etanol.
Celulose	Usada na fabricação de papel, algodão, explosivos
Náilon (1,6-diaminohexano /ácido adípico)	Aplicação em rodas dentadas de engrenagens, peças de máquinas em geral, tecidos, cordas, escovas.
Terilene ou dracón(etilenoglicol /ácido tereftálico)	Aplicado em tecidos em geral (tergal).
Baquelite (aldeído fórmico /fenol)	Revestimento de móveis (fórmica), material elétrico (tomada e interruptores).
Poliuretano (poliéster ou poliéter isocianato de p.fenileno)	Aplicação importante em colchões e travesseiros (poliuretano esponjoso), isolante térmico e acústico, poliuretano rígido das rodas dos carrinhos de supermercados.

**Tabela 1:** Aplicação de materiais poliméricos [20]

### 2.2.1 Resinas

A resina é naturalmente um composto extraído de diferentes tipos de plantas, é uma mistura de ácidos carboxílicos, terpenos e óleos. Existem resinas muito conhecidas, como o Látex e o Âmbar (famoso por nele encontrar materiais orgânicos fossilizados). Não se sabe ao certo o porquê da formação de resinas, mas estudos demonstram que muitas vezes parece estar ligado a um produto resultado do metabolismo natural da planta ou também como um certo mecanismo de defesa das plantas. As resinas são ligadas aos terpenos, na qual sua fórmula geral dada como  $(C_5H_8)_n$ , onde  $n$  pode adquirir qualquer valor natural, assim a resina pode ter diferentes terpenos. [21]

O plástico que é um material de uso universal, de uso comum em quase tudo que fazemos hoje em dia, esse termo “plástico” é utilizado genericamente para designar um grupo de materiais que pode ser moldado pelo menos uma vez, no qual convencionalmente restringe-se a macromoléculas de origem sintética, sendo excluídos materiais moldáveis de origem mineral do tipo cerâmico ou cimento. O componente básico dos plásticos é a resina. Para que se dê início a reação de polimerização pode ser iniciada devido à presença de iniciadores, luz ou calor, formando um material polimérico. Quando a reação de polimerização resulta em ligações cruzadas entre os componentes, o material resultante apresenta-se rígido e com boa resistência mecânica. As resinas termoplásticas, por outro lado, permitem moldagem posterior. Algumas resinas podem ser formadas por vários componentes para apresentar uma ou outra característica, ou vários tipos de comportamentos intermediários. As diferenças entre as resinas estão associadas com grupos específicos ligados à cadeia principal, os quais podem variar e estão diretamente relacionados com a propriedade final do produto. Tawfik *et al.* estudaram o efeito do tipo de glicol e do ácido insaturado na cadeia principal do polímero, mostrando que poli (propileno maleato-o-carboxiftalanilinato) em presença de estireno apresenta boas propriedades mecânicas e químicas, quando comparados com outros substituintes. Em algumas situações específicas, o enxerto de um determinado grupo à cadeia principal, favorece a formação de interações ou reações entre as unidades monoméricas. Por exemplo, o enxerto de anidrido maleico tem sido bastante empregado em polímeros, tais como polietileno, polipropileno, entre outros. [22]

### 2.3 Dosímetros

De maneira geral, um dosímetro é um dispositivo que tem como função medir a exposição de um indivíduo à radiação, ruído, vibração e produtos químicos específicos durante um período de tempo. Ele tem dois usos principais: para proteção contra danos à saúde humana e para a medição da dose em processos industriais.

Para aplicações de materiais que envolvem a exposição à radiação ionizante, é importante conhecer os níveis de irradiação que degradam suas propriedades ópticas. Neste trabalho, relatamos os efeitos da

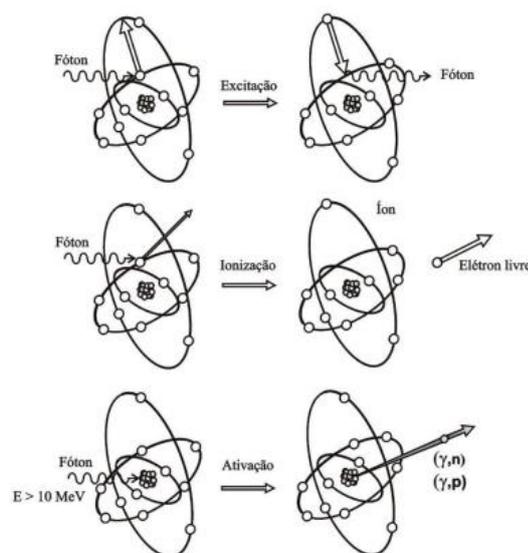
radiação-X nas propriedades de fluorescência, difusividade térmica e  $\theta/P_{\text{abs}}$  de amostras de resinas contendo PQs de CdSe/ZnS.

### 2.3.1 Dosímetros radiológicos

Um dosímetro radiológico é um dispositivo usado para mensurar a exposição à radiação ionizante. Quando usado como equipamento individual, o dosímetro é normalmente usado pelo indivíduo que estará sendo monitorado e tem como função verificar a radiação recebida. Os dosímetros clássicos, semelhantes a distintivos policiais, são passados por processamento para verificar a dose de radiação recebida. Existem, no entanto, dosímetros pessoais eletrônicos modernos nos quais fornecem uma leitura contínua da dose de radiação de forma acumulativa e também da taxa de dose atual, alertando ao usuário quando uma taxa de dose especificada ou uma dose acumulativa é excedida.

Nesse trabalho propõe-se criar um dosímetro de forma clássica, tendo como ponto de vista a criação de um dosímetro radiológico de baixo custo, ou seja, no qual exigirá uma análise posterior a exposição à radiação e, através dos resultados, verificar a quantidade de radiação na qual o usuário foi exposto. Buscando elucidar as propriedades termo-ópticas da variação de radiação do tipo Raios X no usuário exposto com a ajuda do dosímetro. Desta forma, entendendo o comportamento da matriz de resina polimérica dopada com diferentes tamanhos de pontos quânticos do tipo núcleo-casca de CdSe/ZnS quando exposta a esse tipo de radiação.

A interação da radiação com a matéria pode ocorrer de várias formas, sendo elas: Excitação atômica ou molecular, ionização, ativação do núcleo, radiação de freamento. Na Figura 2.3-1 são apresentadas algumas formas das interações da radiação com a matéria.



**Figura 2.3-1:** Modos de interação da radiação com a matéria. [23]

Na Figura 2.3-1 são apresentados os diferentes tipos de interação da radiação com a matéria e especificamente eles são:

**Excitação** - Interação onde elétrons são deslocados de seus orbitais de equilíbrio e, ao retornarem, emitem a energia excedente sob a forma de luz ou Raios-X característicos.

**Ionização** - Interação onde elétrons são removidos dos orbitais pelas radiações, resultando elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres quando ocorrem quebra de ligações químicas.

**Ativação do Núcleo** - A interação de radiações com energia superior à energia de ligação dos núcleos com um material, pode provocar reações nucleares, resultando num núcleo residual e emissão de radiação. A absorção de nêutrons de baixa energia, denominados de nêutrons térmicos, pode ocorrer com certa frequência dependendo da natureza do material irradiado e da probabilidade de captura do nêutron pelo núcleo, deixando-o também em um estado excitado.

A exposição contínua do organismo à uma fonte de radiação ionizante causa danos celulares resultando em diferentes patologias, dependendo da dose, quantidade e tempo de exposição. Dessas patologias, a mais comum é o câncer, sendo a exposição à radiação a causa de diferentes tipos dessa patologia.

A análise contínua da quantidade de radiação ionizante na qual o indivíduo está exposto, levaria assim a profilaxia perante as patologias ligadas diretamente a exposição a níveis de radiação aceitáveis. Dessa forma acima de 2,4 mSv (lê-se milésimos de Sievert) a dose equivalente é obtida através da dose absorvida multiplicada por dois fatores ponderantes apropriados adimensionais. O efeito da radiação ionizante depende principalmente da energia fisicamente recebida por cada unidade de massa, portanto, o Sievert tem a mesma unidade que o Gray, unidade de dose absorvida, o Joule por Quilograma (J/Kg). No entanto, o efeito específico dessa energia é refletido por dois coeficientes, um refletindo a eficácia biológica de diferentes tipos de radiações e o outro o impacto biológico sobre um determinado órgão. [23]

O Sievert é de fundamental importância na dosimetria e proteção radiológica, e o nome da unidade é uma homenagem a Rolf Maximilian Sievert, um físico e médico sueco conhecido pela obra na medição e pesquisas sobre os efeitos biológicos da radiação. Um sievert carrega com ele uma chance de 5,5% de eventualmente levar ao desenvolvimento de câncer. Doses superiores a 1 sievert adquiridas ao longo de um curto período de tempo são susceptíveis de causar envenenamento por radiação, possivelmente levando à morte em poucas semanas [24].

Aqueles profissionais que convivem com a radiação ionizante no meio em que trabalham, na qual é necessário uso de radioproteção são denominados Indivíduos Ocupacionalmente Expostos (IOE's).

Mesmo que seguindo toda as regras de segurança e usando todo o equipamento de proteção radiológica, tais como: aventais plumbíferos, protetores de tireoide e tendo também o ambiente de trabalho seguramente blindado. É necessário controlar as doses de radiação que o profissional foi exposto, e dessa forma a necessidade do uso de Dosímetros Radiológicos.

### 2.3.1.1 Tipos de dosímetros radiológicos

Os dosímetros radiológicos mais comuns são:

**Dosímetro MOSFET:** O transistor de efeito de campo de metal-óxido-semicondutor (MOSFET, MOS-FET ou MOS FET) é um tipo de transistor de efeito de campo (FET), mais comumente fabricado pela oxidação controlada de silício. Tem uma porta isolada, cuja voltagem determina a condutividade do dispositivo. Essa capacidade de alterar a condutividade com a quantidade de tensão aplicada pode ser usada para amplificar ou comutar sinais eletrônicos. São agora usados como dosímetros clínicos para feixes de radiação de radioterapia. As principais vantagens dos dispositivos MOSFET são:

1. O dosímetro MOSFET é leitura direta com uma área ativa muito fina (menos de 2  $\mu\text{m}$ ).
2. O tamanho físico do MOSFET quando embalado é inferior a 4 mm.
3. O sinal pós-irradiação é permanentemente armazenado e é independente da taxa de dose. [25]

**Dosímetro de distintivo de filme:** O dosímetro de distintivo de filme é um dosímetro pessoal usado para monitorar a dose de radiação cumulativa devido à radiação ionizante. O emblema é composto por duas partes: filme fotográfico e um suporte. [26] A emulsão de filme é filme fotográfico preto e branco com tamanho de grão variável para afetar sua sensibilidade à radiação incidente. Alguns dosímetros de filme têm duas emulsões, uma para baixa dose e outra para altas doses. Estas duas emulsões podem estar em substratos de película separados ou em qualquer lado de um único substrato. Após o uso, o filme é removido de um pacote que o protege da exposição à luz e é desenvolvido para medir a exposição. O emblema do filme é usado para medir e registrar a exposição à radiação devido a raios gama, raios-X e partículas beta. [27]. Quando o filme é irradiado, uma imagem do estojo de proteção é projetada no filme. Fótons de baixa energia são atenuados preferencialmente por diferentes materiais absorvedores. Esta propriedade é usada na dosimetria de filmes para identificar a energia de radiação à qual o dosímetro foi exposto. Conhecer a energia permite uma medição precisa da dose de radiação. [26, 27]

**Dosímetro de fibra de quartzo (QFD):** Um dosímetro de fibra de quartzo, às vezes chamado de dosímetro de bolso auto indicador (SIPD) ou dosímetro de bolso de leitura automática (SRPD), é um tipo de dosímetro de radiação, um dispositivo semelhante a caneta que mede a dose cumulativa de radiação ionizante recebida pelo dispositivo, geralmente mais de um período de trabalho. Geralmente é preso à roupa de uma pessoa e usado para medir a exposição real à radiação. Está agora sendo substituído por tipos de dosímetros mais modernos, como o dosímetro eletrônico pessoal (EPD). O dosímetro de fibra de quartzo é uma forma robusta de um dispositivo chamado eletroscópio de Lauritsen. [28] [29]. Consiste em um cilindro cheio de ar selado chamado câmara de ionização. No interior, há uma tira de eletrodo de

metal que é conectada a um terminal na extremidade da caneta para recarregar. A outra extremidade do eletrodo tem uma delicada fibra de quartzo banhada a ouro, que fica paralela ao eletrodo. As extremidades da câmara são transparentes e o microscópio é focado na fibra. [28, 29]

**Dosímetro termoluminescente (TLD):** Um dosímetro termoluminescente, ou TLD, é um tipo de dosímetro de radiação. Um TLD mede a exposição à radiação ionizante medindo a intensidade da luz visível emitida por um cristal dentro do detector quando o cristal é aquecido. A intensidade da luz emitida depende da exposição à radiação. Materiais exibindo termoluminescência em resposta à radiação ionizante incluem fluoreto de cálcio, fluoreto de lítio, sulfato de cálcio, borato de lítio, borato de cálcio, brometo de potássio e feldspato. Os dois tipos mais comuns de TLD's são fluoreto de cálcio e fluoreto de lítio, com uma ou mais impurezas para produzir estados de armadilha para elétrons energéticos. O primeiro é usado para registrar a exposição gama, o último para a exposição gama e neutrônica (indiretamente, usando a reação nuclear  $\text{Li-6} (n, \alpha)$ ); por este motivo, os dosímetros  $\text{LiF}$  podem ser enriquecidos em lítio-6 para melhorar este efeito ou enriquecido em lítio-7 para reduzi-lo). Outros tipos incluem óxido de berílio, [30] e sulfato de cálcio dopado com Tm. [31] A medida que a radiação interage com o cristal, os elétrons os átomos de cristal saltam para estados de energia mais alta, onde ficam presos devido a impurezas intencionalmente introduzidas (geralmente manganês ou magnésio) no cristal, [32] até serem aquecidas. Aquecer o cristal faz com que os elétrons retornem ao seu estado fundamental, liberando um fóton de energia igual à diferença de energia entre o estado da armadilha e o estado fundamental. [30, 31, 32]

## Capítulo 3

### *Técnicas experimentais*

As técnicas experimentais aqui utilizadas variaram, desde mecanismos de montagem simples como, luminescência, até de montagens complexas como a lente térmica, além do de dispositivos multiusuários para aquisição de outros importantes dados relacionados ao material analisado. Neste capítulo será detalhada sobre as abordagens experimentais de técnicas utilizadas para a caracterização das amostras investigadas.

#### 3.1 Absorbância

A espectroscopia por absorção óptica dá-se quando ocorrem transições entre níveis eletrônicos de um determinado material, após este ser atingido por ondas de uma determinada fonte de radiação eletromagnética. Contudo, para que ocorram tais transições, a energia do fóton ( $h\nu$ ) deve corresponder à diferença de energia entre dois estados eletrônicos em questão. No processo de absorção os elétrons são enviados do seu estado fundamental, para estados ditos excitados (de maior energia). Após um tempo (denominado tempo de vida), esta energia absorvida pode ser liberada através de dois mecanismos básicos: na forma de emissão radiativa ou não radiativa. A emissão radiativa ocorre quando um sistema absorve radiação eletromagnética e após algum tempo (geralmente da ordem de  $\mu\text{s}$  ou  $\text{ms}$  dependendo do material) reemite esta radiação, também de natureza eletromagnética. Já o processo de emissão não radiativa acontece quando um sistema absorve radiação e então a mesma é emitida, por exemplo, na forma de energia térmica, gerando calor. [33]

Expondo um material sob a presença de radiação do tipo eletromagnética ele absorve uma fração desta energia transferindo a mesma para átomos, moléculas e/ou íons dos quais é composto. Dessa forma, como o processo de absorção é característico para cada constituinte do material, através desta absorção é possível caracterizá-los.

Através do espectro de absorção óptica pode-se identificar os agentes modificadores existentes em uma matriz, que são responsáveis pelas bandas de absorção bem como, em alguns casos, pela coloração da matéria. Com as medidas de absorção óptica pode-se determinar a absorbância (ou densidade óptica), sendo que esta apresenta o decréscimo da intensidade de fótons ao atravessar o material analisado.

Dessa forma, os espectros de absorção relacionam a densidade óptica (DO) com o comprimento de onda  $\lambda$  (nm). A densidade óptica é definida como (1):

$$DO = \log \frac{I_0}{I}, \quad (1)$$

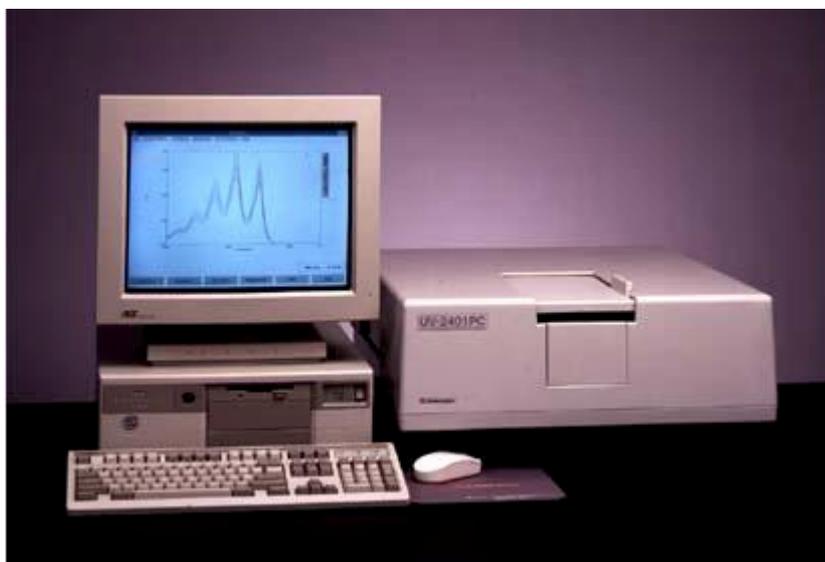
em que  $I_0/I$  é relação entre a intensidade do feixe incidente e transmitido pela amostra.

O decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar um determinado material de espessura  $l$  é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, como mostra equação abaixo conhecida como Lei de Lambert-Beer (2):

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (2)$$

na qual  $I_0$  é a intensidade incidente,  $I$  é a intensidade transmitida pela amostra, que decai exponencialmente após atravessar a amostra de comprimento  $l$  e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptica (no caso em que o espalhamento é desprezível), em unidades de  $\text{cm}^{-1}$  para o comprimento de onda  $\lambda$  do feixe.

Nesse trabalho foi usado o equipamento UV 2501-PC (Figura 3.1-1) pertencente ao instituto de química da UFU para análise de absorbância. Nele foram analisadas as amostras desse trabalho tanto do primeiro quanto do segundo conjunto de amostras



**Figura 3.1-1:** Foto do aparelho UV 2501-PC usado para análise de absorbância disponibilizado pelo Instituto de Química da UFU. [34]

### 3.1.1 Luminescência

A luminescência é o fenômeno que ocorre quando um determinado material absorve uma dada energia proveniente de algum tipo de fonte excitadora, como por exemplo, a radiação, e em seguida emite uma radiação com um comprimento de onda que pode ser igual ou diferente do absorvido.

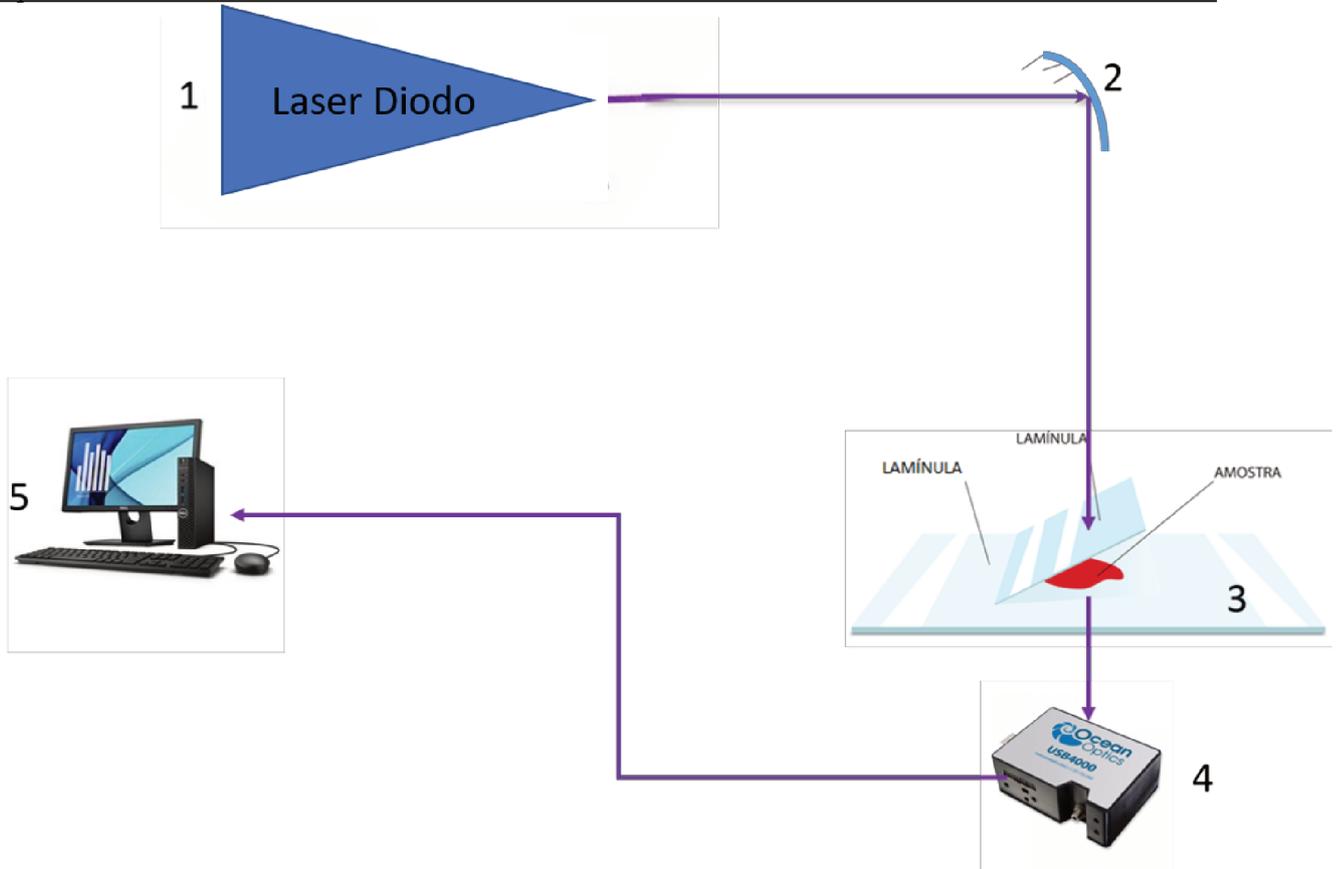
Quando a emissão se der quase simultaneamente com a excitação e desaparecendo quando esta termina, chamamos esse fenômeno de Luminescência (ou emissão), porém quando a emissão persiste um tempo razoavelmente longo ( $10^{-4}$  a  $10^1$  s) como em ponteiros do relógio de pulso) depois da excitação desaparecer chamamos a esse fenômeno de fosforescência.

A distinção entre os dois fenômenos é mais nítida quando considerarmos os respectivos mecanismos. Na fluorescência, o estado excitado é um singlete e a transição para o estado fundamental é muito rápida e fácil. Na fosforescência o estado excitado é um tripleto e a transição para o estado fundamental é mais moderada, pois a probabilidade de ocorrência é menor. O fenômeno é observado em sólidos, líquidos e gases. Em geral o comprimento de onda da radiação fluorescência é maior que o da radiação excitadora.

No fenômeno de fosforescência a retirada do efeito de excitação não ocorre imediatamente à excitação, os átomos ficam excitados por longo tempo, em alguns casos, até por várias horas, antes emitirem fótons. Em complementação na fosforescência o estado excitado é um tripleto. Observamos a fosforescência em alguns equipamentos que nos são familiares: mostradores de relógio, nas telas de televisão, em interruptores.

Por outro lado, a luminescência num sistema que absorve energia eletromagnética e a reemite sob a forma de energia luminosa, num intervalo de tempo muito curto, e com o comprimento de onda que lhe é característico. A luminescência ocorre quando a energia eletromagnética absorvida pelo sistema o excitando, levando-o para um estado (que é um singlete) em que ele permanece num estado muito curto. Ao retornar ao estado não excitado, há emissão de luz correspondente à diferença de energia entre os dois níveis.

Os espectros de luminescência que serão mostrados neste trabalho foram obtidos utilizando como fonte de excitação um laser de comprimento de onda de 409 nm com potência média de 80 mW. Foi utilizado um espectrômetro OCEAN OPTICS HR 4000 para aquisição dos espectros emitidos pelas amostras. O esquema para montagem experimental de luminescência é apresentado na figura 3.1-1.



**Figura 3.1-2:** Aparato experimental para determinação de luminescência das amostras de resina poliéster dopadas com QD's. (1-Laser de 405 nm, 2- Espelho, 3- Amostra, 4- Espectrômetro OCEAN OPTICS HR4000, 5- Computador para processamento de dados). (Posição do espectrômetro a  $90^\circ$ ).

Como já mostrado na figura 3.1-2, a montagem experimental para análise de luminescência foi feita usando um laser de 409 nm de comprimento de onda que incide sobre um espelho, no qual esse irá refletir o feixe até a amostra. A aquisição do sinal espalhado da amostra, através do espectrômetro OCEAN OPTICS HR 4000, é feita a  $90^\circ$  em relação ao feixe de excitação que passa pela amostra. Os dados obtidos foram então posteriormente analisados em um microcomputador.

## 3.2 Lente Térmica (LT)

### 3.2.1.1 Teoria da Lente Térmica

Dentro da espectroscopia foto-térmica (grupo de técnicas que possuem como princípio fundamental a absorção da luz por uma amostra e a partir disso resulta numa mudança de seu estado térmico) há uma técnica espectroscópica conhecida comumente como lente térmica (LT). Com isso entendemos que esses métodos consistem em fazer a detecção de processos não radiativos que se relaciona com a fração da energia que é absorvida e, convertida assim, em calor [35]. Tal efeito é resultado de que nem toda a luz absorvida é convertida em fotoluminescência, desta forma parte da energia absorvida é convertida em calor modificando a temperatura do material. Dessa forma, esse aumento de temperatura no material a partir da interação de um feixe luminoso, provoca variações em propriedades físicas como a densidade mássica e o índice de refração da amostra, sendo esse também uma propriedade óptica do material. Para excitar a amostra geralmente se usa o LASER para tal função, devido a características, tais como: coerência, alto brilho e monocromaticidade.

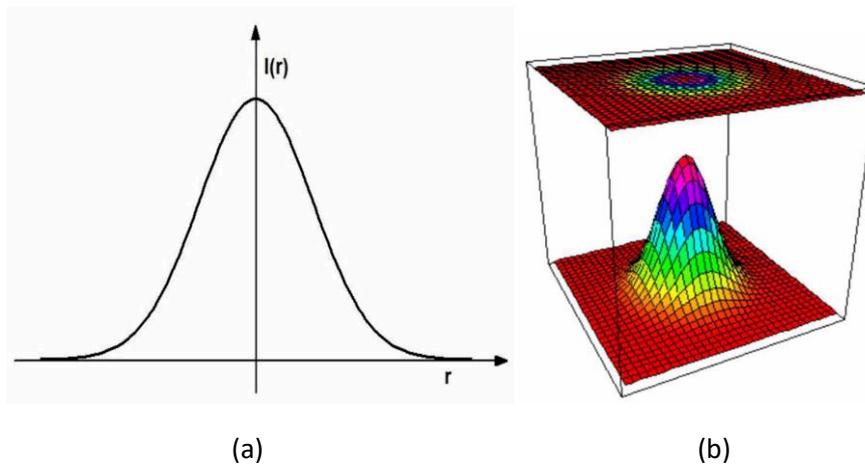
A expansão térmica local da amostra vem acontecer como consequência à absorção óptica da onda eletromagnética, indicando assim que tais sinais obtidos a partir dos métodos de espectroscopia foto-térmicas dependem desse parâmetro. Logo, tais mecanismos em relação aos de transmissão óptica (que utilizam a diferença entre a luz incidente e a transmitida) apresentam maior sensibilidade ao mensurar a absorção óptica, dessa forma tendo uso na análise de inúmeros materiais [36]. Existem diferentes métodos e técnicas que utilizam os efeitos fototérmicos como base para caracterizar os materiais. Como é possível medir diferentes parâmetros termodinâmicos que estão relacionados ao efeito fototérmico, cada mecanismo envolvido usará um determinado tipo de detecção. Como exemplo, a espectrometria fotoacústica [36] detecta um sinal de onda de pressão, na qual é considerada um sinal sonoro, gerado pela expansão térmica do volume do material a partir da absorção da energia da fonte luminosa que provocou o aquecimento na amostra. Além da espectrometria fotoacústica também fazem parte do grupo de técnicas fototérmicas a espectrometria fototérmica de radiometria, interferometria, deflexão de superfície foto-térmica e a técnica de lente térmica, entre outras [36].

Na técnica de lente térmica<sup>4</sup> a amostra é aquecida por uma radiação de um feixe laser de excitação com um perfil Gaussiano de modo TEM<sub>00</sub> (distribuição transversal de ordem zero da intensidade do feixe Gaussiano) como mostra a Figura 3.3. Ao absorver essa energia o feixe produz um aquecimento local no espécime ao longo do feixe laser, o laser é usado como uma fonte de calor e induz uma distribuição radial de temperatura  $\Delta T(r,t)$ , como pode se ver na Figura 3.4, que é obtida teoricamente resolvendo a equação

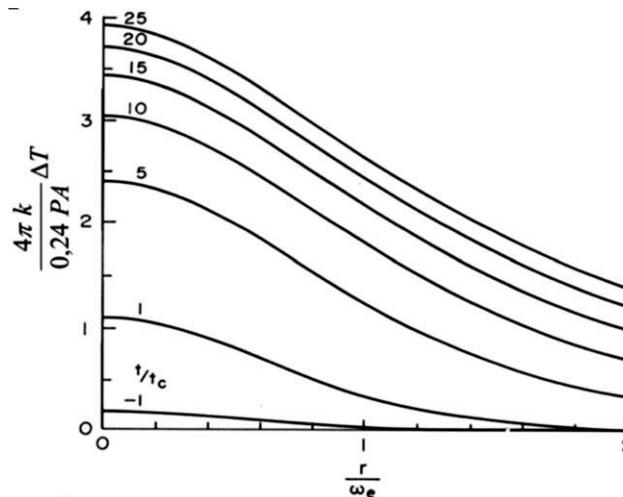
---

<sup>4</sup> Em alerta a Lente térmica, pode, e já foi feita, com lâmpadas (com vários comprimentos de onda simultaneamente, inclusive). A única restrição de fato é que a luz es quente a amostra.

de difusão do calor não homogênea. Esse aquecimento é gerado por todas as transições não radiativas que ocorreram no material após absorver a luz incidente. Como uma parcela da luz absorvida é emitida radiativamente, o restante da energia é convertido em calor e gera o aquecimento que provoca a distribuição de temperatura  $\Delta T(r,t)$ . A variação gradual da temperatura (Figura 3.4) irá induzir na amostra uma variação no índice de refração com formato espacial de uma lente [37]. Assim, qualquer outro feixe laser (ou feixe de prova) que atravessar a amostra irá sofrer alteração no seu caminho óptico. Essa variação do índice de refração faz com que a amostra se comporte como um elemento óptico, fazendo com que o feixe de prova sofra um atraso ou um avanço de fase. Como a lente é formada a partir de efeitos térmicos ela é conhecida como lente térmica.



**Figura 3.2-1:** Distribuição Gaussiana da intensidade de um feixe laser: (a) com a coordenada radial (b) em 3D. Figura retirada da ref. [38, 39].



**Figura 3.2-2:** Distribuição de temperatura  $\Delta T(r)$  na LT para diferentes tempos de exposição [40]. P é a potência de excitação, A o coeficiente de absorção,  $\omega_e$  o raio do feixe de excitação na amostra e  $t_c$  é um tempo característico da LT. [39]

Pode-se observar na Figura 3.2-2 que o aumento da temperatura é maior no centro do feixe, onde a intensidade é máxima, do que na borda. O tempo de formação da LT é normalmente na ordem de milissegundos que é o tempo necessário para o equilíbrio térmico, e está diretamente relacionado com a distribuição de temperatura. Ele é dado por (3),

$$\tau_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}, \quad \text{e} \quad D = \frac{k}{\rho c_p}, \quad (3)$$

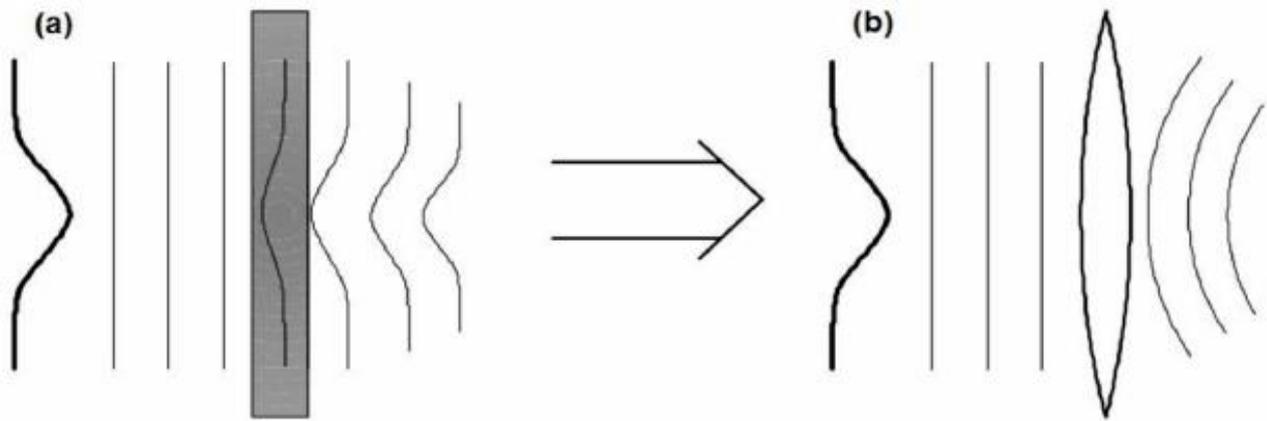
sendo  $D$  a difusividade térmica do material que diz o quão rápido o calor se difunde na amostra,  $k$  é a condutividade térmica,  $\rho$  a densidade,  $c_p$  o calor específico e  $\omega_{0e}$  é a cintura do feixe de excitação. Da Figura 3.4 percebe-se pela diferença entre cada curva que a temperatura no centro do feixe aumenta com o tempo e tende a um valor estacionário conforme  $t \gg \tau_c$ .

A variação do índice de refração provocada pelo gradiente de temperatura é que faz a amostra se comportar com uma lente e provoca uma diferença de fase no feixe de prova que pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor, como pode ser visto abaixo (4).

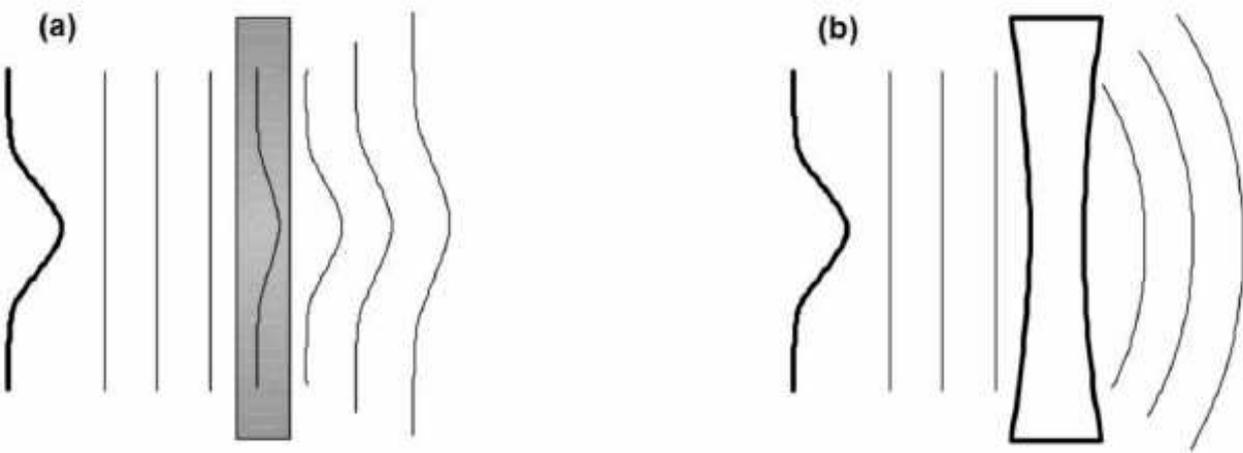
$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (4)$$

sendo  $dn/dT$  é o coeficiente térmico do índice de refração,  $\Delta T$  é a distribuição de temperatura gerado pelo feixe laser e  $n_0$  é o índice de refração do material.

O sinal do valor do  $dn/dT$  na equação (4) irá determinar o aumento ou a diminuição do índice de refração de acordo com a variação de temperatura. O índice de refração é dado pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio, isso indica que conforme o índice de refração aumenta a velocidade da luz no meio diminui e o centro do feixe de prova sofre um atraso. Se o índice de refração diminuir a velocidade da luz no meio, então esse índice aumentará e o centro do feixe de prova ganha uma fase. Os dois casos podem ser vistos na Figura 3.2-3 e Figura 3.2-4, respectivamente. Dessa forma o sinal do  $dn/dT$  irá fornecer a natureza da LT formada. Ou seja, sendo ele negativo/positivo a LT é divergente/convergente.



**Figura 3.2-3:** (a) Transmissão de um feixe Gaussiano num material com índice de refração aumentando radialmente com a temperatura (b) Aumento do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente. Figura retirada da ref [40].



**Figura 3.2-4:** (a) Transmissão de um feixe Gaussiano num material com índice de refração diminuindo radialmente com a temperatura (b) Redução do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente. Figura retirada da ref [40].

No caso de um material sólido, isotrópico e de espessura  $L$ , o sinal de LT é proporcional ao coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura ( $dS/dT$ ), em que é avaliado a variação no comprimento do caminho óptico  $s(r, t) = n(r, t) \times L$  com a temperatura. O parâmetro  $dS/dT$  contabiliza as variações com a temperatura do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente de stress térmico<sup>5</sup> da amostra. No caso em que o diâmetro da amostra é muito maior que sua espessura, o valor do  $dS/dT$  é dado por (5),

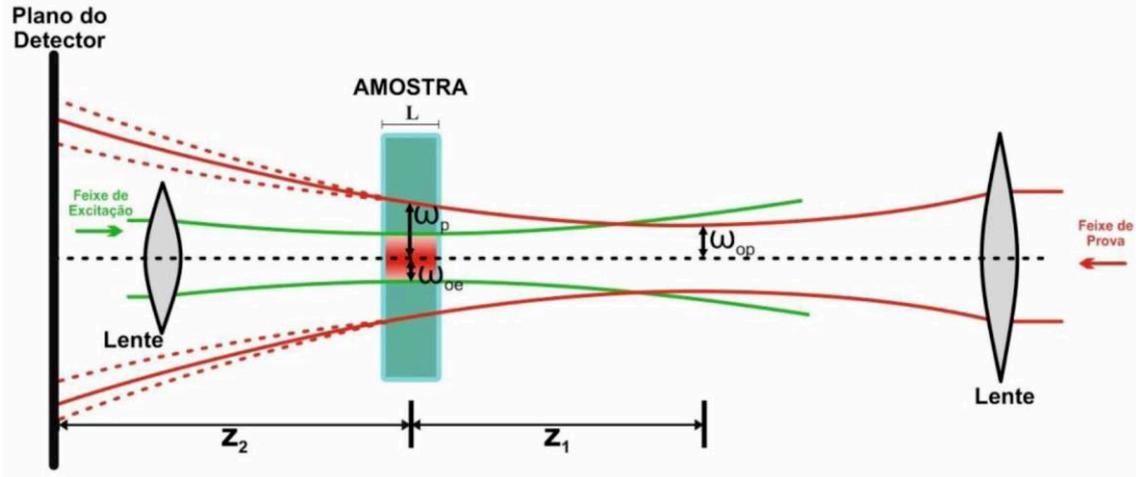
$$\frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n_0 - 1)(1 + \nu) + \frac{n_0^3}{4} Y\alpha(q_{\parallel} + q_{\perp}), \tag{5}$$

<sup>5</sup> **Stress Térmico:** é o estresse criado por qualquer mudança na temperatura de um material. Essas tensões podem levar à fratura ou deformação plástica, dependendo das outras variáveis de aquecimento, que incluem tipos de materiais e restrições.

sendo que  $\frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \frac{ds}{dT}$  e  $\alpha = \frac{dS}{dT}$  é o coeficiente de expansão linear,  $\nu$  é a razão de Poisson,  $Y$  é o módulo de Young,  $q_{\parallel}$  e  $q_{\perp}$  são os coeficientes de stress óptico para as orientações paralela e perpendicular relativa a polarização do feixe incidente. Como já discutido para o  $dn/dT$ , o valor do  $dS/dT$  pode ser negativo e positivo, resultando na formação da LT do tipo divergente e convergente, respectivamente.

O efeito da LT foi primeiramente reportado por Gordon e colaboradores em 1965 [41] quando observaram um transiente na intensidade do sinal do laser após passar por uma amostra transparente colocada na cavidade do laser de He-Ne. A mudança no sinal ocorria pela divergência do feixe laser ao passar pela amostra devido ao perfil do índice de refração que tinha o mesmo comportamento da intensidade do feixe laser. Eles apresentaram uma expressão para o cálculo da distância focal da LT gerada considerando-a como uma lente fina ideal. O mesmo tratamento foi utilizado por Whinnery e Hu [42] para calcular a variação da intensidade do feixe no campo distante. No entanto, no trabalho desenvolvido por Whinnery e Hu obtiveram o efeito de LT fora da cavidade do laser. Em ambos os trabalhos eles utilizaram que a distribuição de temperatura que gerava alteração no índice de refração tinha uma distribuição parabólica. Esse modelo foi denominado como modelo parabólico. Porém, o modelo parabólico não apresentava resultados corretos de  $D$  e  $dn/dT$ , o que exigia uma busca por um modelo mais completo.

Ao longo das décadas seguintes houve alterações no modelo para explicar o efeito da LT, assim como a apresentação de diferentes configurações experimentais. O que se buscava era um método que explicasse completamente o efeito de LT e um aparato experimental que fosse de fácil montagem e fornecesse uma alta sensibilidade. O modelo mais geral e sensível foi desenvolvido por Shen *et al.* em 1992 [43] com base no modelo aberrante apresentado por Sheldon *et al.* [37] em 1982. No modelo aberrante de Sheldon *et al.*, eles consideraram termos de ordem superior na intensidade do feixe  $(r/w)^n$ , não levando em conta somente o termo de caráter parabólico  $(r/w)^2$ . Nesta abordagem foi utilizada a integral de difração de Kirchhoff para calcular a variação na intensidade do feixe no campo distante. No modelo desenvolvido por Shen *et al.* buscou-se obter o efeito de LT induzido por um laser contínuo (cw), com a utilização de dois feixes: um feixe de excitação, de maior intensidade que provoca o efeito de LT, enquanto o segundo feixe de baixa intensidade, o feixe de prova, verifica o efeito causado pelo feixe de excitação. Essa abordagem experimental é conhecida como feixe duplo no modo descasado. Além disso, a amostra é colocada na cintura do feixe de excitação afastada por uma distância  $Z_1$  da cintura do feixe de prova como pode ser visto na Figura 3.2-5. Ou seja, os feixes possuem diâmetros diferentes na posição da amostra.



**Figura 3.2-5:** Arranjo da posição geométrica dos feixes de excitação e prova na configuração do experimento de LT com feixe duplo no modo descasado.  $Z_1$  é a distância da amostra a cintura do feixe de prova.  $Z_2$  é a distância da amostra ao plano do detector e deve ser muito maior que o parâmetro confocal  $Z_c$  do laser de excitação.  $\omega_{oe}$  e  $\omega_{op}$  são os raios do feixe de excitação e de prova e  $\omega_p$  o raio do feixe de prova na posição da amostra. [39]

Como pode ser visto na Figura 3.2-5 os dois feixes laser (feixe de excitação e feixe de prova) localizados na posição da amostra possuem diâmetros diferentes. A distância que o feixe de prova é propagado no campo distante é dada pelo parâmetro  $Z_2$ , enquanto  $Z_1$  é a distância da amostra até a cintura do feixe de prova. As linhas pontilhadas vermelhas do feixe de prova após passar pela amostra representam a resposta ao tipo de LT formada. O sinal convergindo ou divergindo significam que o  $dS/dT$  assume valor positivo ou negativo, respectivamente.

No trabalho de Shen e colaboradores [43] eles derivaram uma expressão para a intensidade do centro do feixe de prova no detector, de acordo com a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, dada por,

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2) \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2, \quad (6)$$

e

$$m = \left( \frac{\omega_p}{\omega_{oe}} \right)^2, V = \frac{Z_1}{Z_c}, \text{ com } Z_c \ll Z_2, \quad (7)$$

são parâmetros geométricos que dependem da montagem experimental da técnica,  $\omega_{oe}$  e  $\omega_p$  a cintura dos feixes de excitação e de prova localizado na posição da amostra e  $Z_c$  o parâmetro confocal do feixe de prova. A intensidade  $I(t)$  é o sinal transiente,  $I(0)$  é o sinal quando  $t$  ou  $\theta$  for zero, no qual  $\theta$  é proporcional a diferença de fase induzida no feixe de prova após o mesmo ter atravessado a amostra, definida por [43], equação (8),

$$\theta = -\frac{PAL_{eff}}{K\lambda_p} \left(\frac{dS}{dT}\right) \varphi, \quad (8)$$

sendo  $P(W)$  a potência do feixe de excitação,  $A$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) o coeficiente de absorção óptica da amostra,  $\lambda_p$  (nm) o comprimento de onda do feixe de prova,  $L = \frac{[1-\exp(-AL)]}{A}$  a espessura efetiva e  $L$  (cm) a espessura da amostra. A equação (9) normalmente é normalizada pela potência absorvida e escrita como

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = C\varphi \text{ e}$$

$$C = \frac{1}{k\lambda_p} \left(\frac{ds}{dT}\right) \varphi, \quad (9)$$

onde  $\Theta$  é o sinal de LT normalizado pela potência absorvida,  $C$  é uma constante que depende do comprimento de onda do feixe de prova, da condutividade térmica do material e do coeficiente de variação do caminho óptico térmico, o que indica que essa constante não depende da concentração de dopantes na matriz hospedeira. A potência absorvida  $P_{abs}$  é determinada por [44,45], equação (10),

$$P_{abs} = \frac{P_{inc}(1-R)[1-\exp(-AL)]}{[1-R\exp(-AL)]}, \quad (10)$$

em que  $P_{inc}$  é a potência incidente do feixe do laser de excitação,  $A$  é o coeficiente de absorção,  $R$  é a refletância e  $L$  a espessura da amostra. O denominador da equação (3.12) desconta as reflexões internas do feixe de excitação dentro da amostra. O termo  $\varphi$ , conhecido como eficiência térmica, representa a fração de energia absorvida pelo material que é transformada em calor. Para amostras não luminescentes toda essa energia é convertida em calor, assim esse termo é  $\varphi = 1$ . Considerando os casos de amostras luminescentes com um nível emissor, esse parâmetro é dado por [43], equação (11),

$$\varphi = 1 - \eta \langle \lambda_{em} \rangle^{-1} \lambda_{exc}, \quad (11)$$

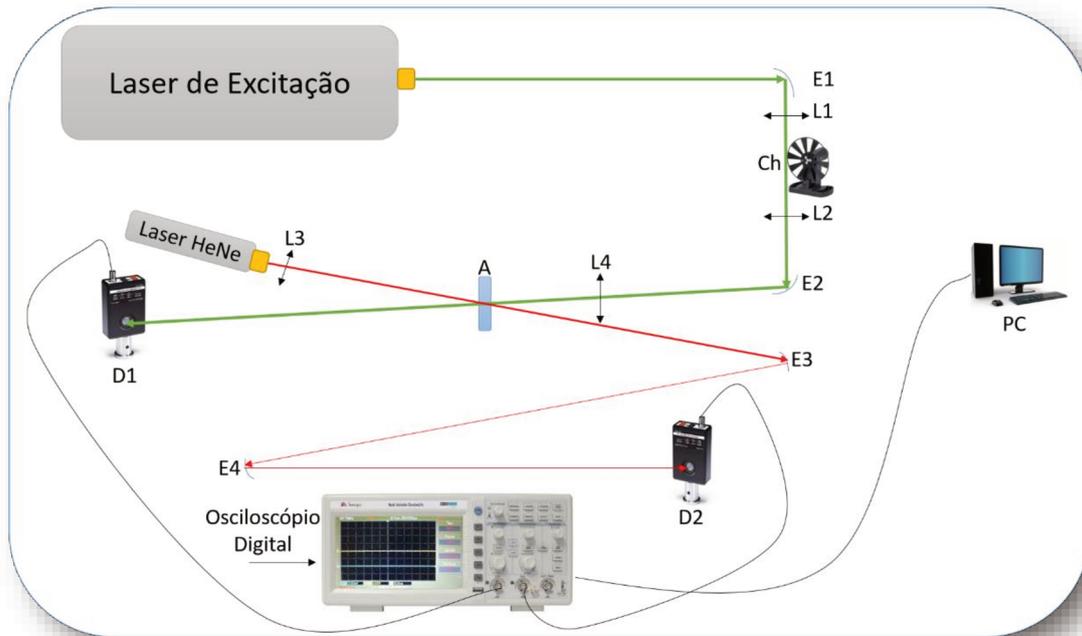
em que  $\langle \lambda_{em} \rangle$  é o comprimento de onda médio de emissão,  $\lambda_{exc}$  é o comprimento de onda do feixe de excitação e  $\eta$  a eficiência quântica.

### 3.2.2 Montagem Experimental da Lente Térmica

A configuração da técnica de lente térmica (LT) que foi utilizada neste trabalho foi a de modo descasado<sup>1</sup> como mostra o arranjo experimental da Figura 3.2-6. Nesta configuração, empregam-se dois feixes laser: um feixe laser de excitação que gera o efeito de lente térmica e um laser de prova de baixa intensidade que é utilizado para detectar o efeito gerado. Neste trabalho foi utilizado como feixe de excitação um laser com modo TEM<sub>00</sub> de comprimento de onda  $\lambda_{exc} = 514$  nm (ou  $\lambda_{exc} = 532$  nm) e de potência variável até 1 W. Como feixe de prova foi empregado um laser contínuo TEM<sub>00</sub> de He-Ne no comprimento de onda de  $\lambda_p = 632$  nm e potência fixa de 5 mW.

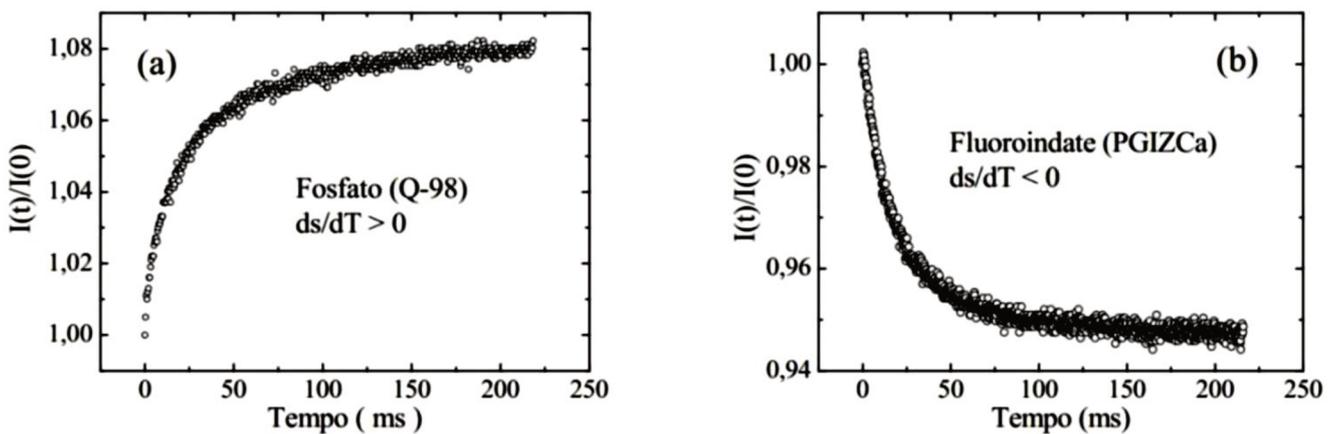
A montagem utilizada consiste em dois feixes, um de excitação e outro de prova, que são conduzidos por espelhos até a amostra. Esses feixes são focalizados pelas lentes L3 e L4, respectivamente, e alinhados de maneira que o laser de prova cruze na cintura do laser de excitação, com uma pequena diferença de ângulo entre os feixes ( $\sim 2^\circ$ ). Para isso é importante que as lentes L3 e L4 sejam montadas sobre transladores XYZ para permitir um bom alinhamento dos dois feixes. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação (cuja intensidade é máxima) e deslocada da cintura do feixe de prova. Para poder observar o sinal transiente da LT, o tempo de exposição da amostra com o feixe de excitação é controlado por um modulador óptico mecânico, *chopper*, cuja frequência utilizada foi de 2 Hz. O feixe de excitação após interagir com a amostra é conduzido por um espelho a um detector D1. Este sinal é utilizado como trigger para a obtenção dos dados no osciloscópio.

O sinal do feixe de prova após passar pela amostra é maximizado e detectado por um detector D2 localizado no campo distante ( $Z_2 \gg Z_c$ ), como explicado na seção 3.3. O sinal é então coletado por um osciloscópio digital e analisado por um computador. Vale ressaltar que o detector D2 utilizado deve ter uma área de detecção pequena ou no caso de ser de área relativamente grande, deve-se utilizar uma íris para detectar apenas a variação do centro do feixe de prova.



**Figura 3.2-6:** Esquema do arranjo experimental usado na técnica espectroscópica de lente térmica. E (espelho), L (lente), Ch (chopper, modulador mecânico), A (amostra), D (detector) e PC (computador).

Curvas transientes típicas de formação da lente térmica são apresentados nas Figura 3.2-7 (a) e (b), para materiais com  $ds/dT$  positivo e negativo, respectivamente.



**Figura 3.2-7:** Curva típica transiente da intensidade do sinal de LT normalizado para duas amostras com formação distintas da lente térmica. (a) vidro fosfato Q98 com  $ds/dT > 0$ , o que indica formação de uma lente convergente. (b) vidro fluoroindato PGIZCa com  $ds/dT < 0$ , o que indica formação de uma lente divergente. Figura retirada da ref. [46].

Na Figura 3.2-7 é apresentado o comportamento transiente do sinal de LT normalizado para duas amostras sólidas: uma com  $ds/dT$  positivo (vidro fosfato) e outra com  $ds/dT$  negativo (vidro fluoroindato), o que indica a formação de uma lente convergente e divergente, respectivamente. As

transientes de LT (Figura 3.2-7) ajustadas pela equação (7) permite determinar os valores de  $\tau_c$  e D (difusividade térmica).

## Capítulo 4

Neste capítulo, será mostrada tanto a preparação do material usado quanto os resultados experimentais obtidos pelas técnicas de luminescência, e os resultados utilizando a técnica de lente térmica. Todas as medidas foram realizadas na matriz de Resina dopada com diferentes concentrações/tamanhos de pontos quânticos de CdSe/ZnS.

### *Resultados e Discussões*

#### 4.1 Preparação das Amostras Utilizadas

A preparação das amostras utilizadas consiste basicamente na inserção de nanocristais de CdSe/ZnS (originalmente em tolueno), em resina de poliéster. O material foi confeccionado com as concentrações descritas na TABELA 2.

O material foi confeccionado com as seguintes concentrações descritas na TABELA 2.

Para cada concentração foram feitas 7 amostras, e os resultados dos parâmetros apresentados nas seções a seguir consistirão no valor médio entre os dados obtidos em todas elas.

<b>PQ 5,1 nm de CdSe /ZnS em 3000 µL de Resina</b>
<b>(1:7) – 400 µl PQs Maple Red</b>
<b>(1:15) – 200 µl PQs Maple Red</b>
<b>(1:18) – 160 µl PQs Maple Red</b>
<b>(1:37) – 80 µl PQs Maple Red</b>
<b>(1:75) – 40 µl PQs Maple Red</b>
<b>(1:150) – 20 µl PQs Maple Red</b>

**Tabela 2:** Tabela de concentrações de amostras de PQs RED (Originalmente em Tolueno)

Em seguida, para testar a resposta do sistema a diferentes tamanhos de PQs foi realizado um segundo conjunto de amostras, com PQs de diferentes tamanhos. Neste caso foram utilizados o PQs RED, ORANGE e YELLOW listados na Tabela 3, em uma concentração para todos os PQs (TABELA 3). Além disso, foi utilizada apenas uma concentração para todos os PQs. Aqui fizemos conforme descrito TABELA 3 abaixo. Da mesma forma que para o primeiro conjunto, foram confeccionadas também 7 amostras para cada tamanho de ponto quântico, e realizada a média entre os resultados, dos parâmetros obtidos, de todas as amostras para apresentação do resultado final.



**Figura 4.1-1:** Pontos quânticos do tipo núcleo-casca de CdSe/ZnS diluídos em Tolueno da marca EVIDENT®, respectivamente, conforme o seu tamanho (Red), (Orange) e (Yellow).

PQ 5,1 nm	PQ 2,9 nm	PQ 2,4 nm
(1:7) – 400 µl PQs Maple	(1:7) – 400 µl PQs Maple	(1:7) – 400 µl PQs Maple
Red	Orange	Yellow

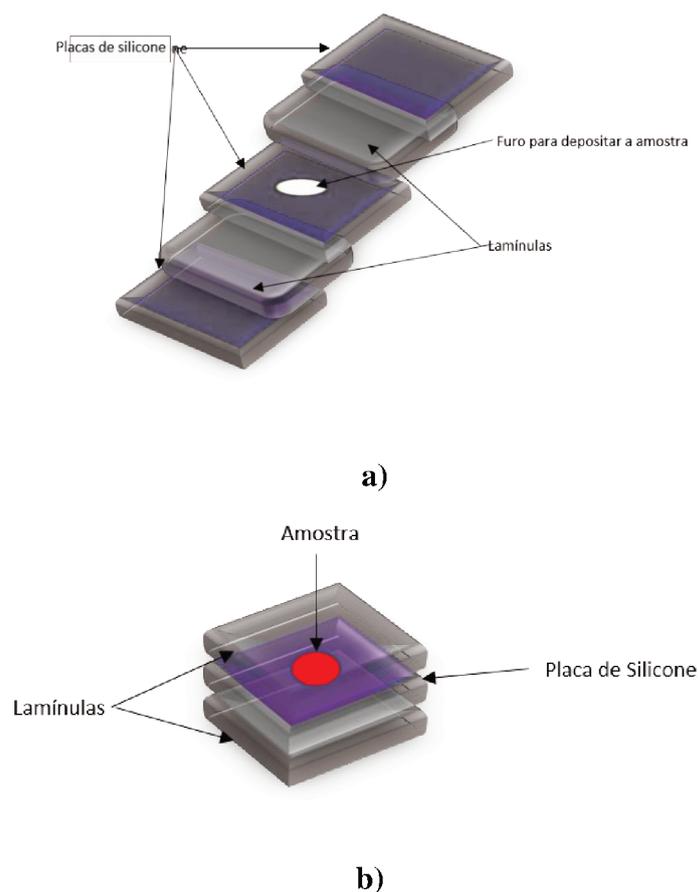
**Tabela 3:** Tabela de concentrações de amostras de PQs Red, Orange e Yellow (Originalmente em Tolueno) utilizadas no segundo conjunto de amostras, todos diluídos em 3000 µL de Resina de Poliéster

#### 4.1.1 Confeção das amostras (passo a passo)

Para obter as amostras de matrizes poliméricas dopadas com os pontos quânticos já descritos, foram realizados os seguintes passos:

- Para acomodar as amostras a serem confeccionadas, foi construído um modelo de porta amostras conforme a descrição a seguir;
- Fibras de Silicone de 2 cm x 2 cm de área, usadas como suporte externo superior e inferior;
- Lamínulas para microscopia de área 2 cm x 2 cm, usadas internamente as fibras de silicone acima e abaixo da forma de silicone central para manter a transparência sobre a amostra;
- Fibra de silicone para fôrma, na qual além de ter a área de 4 cm<sup>2</sup>, tendo também uma área central de 1 cm de diâmetro na qual será acrescentada a amostra.

A configuração utilizada para preparação das resinadas dopadas com PQs é apresentada na Figura 4.1-2.



**Figura 4.1-2:** Configuração da estrutura construída para a amostra contendo resina poliéster dopadas com PQs a) Configuração separada de cada componente. b) configuração final de todos os componentes.

A resina poliéster utilizada nesse trabalho, com nome comercial de Resina Arazyn, foi adquirida pela Redelease Produtos Para Indústria Ltda. Este Produto foi adquirido na forma bi-componente conforme mostrado na Figura 4.1-3. A mistura da resina e catalisador em quantidade adequada fornece a resina poliéster com características vítreas (alta transparência, boa rigidez mecânica, etc).



**Figura 4.1-3:** Componentes da Resina Poliéster. Embalagem da esquerda é a resina e a embalagem da direita o catalisador.

Viscosidade Brookfield (25 °C/LVF sp 2/12 rpm), cps	1400-1800
Tempo de gel (25 °C c/1,0g MEK-P EM 100 g resina), minutos	10´-14
Intervalo de Pico, minutos.	máx. 22
Pico Exotérmico, °C	máx. 150
Índice de Acidez (em solução), MG KOH/g resina	máx. 30
Aspecto	Cristal
Cor (curada)	Incolor
Teor de Sólidos %.	mín. 68 %

**Tabela 4:** Propriedades da Resina Líquida AZ 1.0

A matriz usada consiste em 3 mL de Resina de Polyester Arazyn, que é a resina padrão da família ARAZYN(AZ)® 1.0, resina ortoftálica, viscosidade média, pré-acelerada, possui alta transparência e ausência de coloração (mais detalhes da resina podem ser encontrados na Tabela 4). Após cura, apresenta rigidez, alta transparência e cristalinidade. A resina vem acompanhada de um catalisador especificado na embalagem do catalisador como Butanox – m50, um composto de peróxido de metil etil cetona, de média reatividade, líquido límpido, dessensibilizado com dimetilftalato. Indicado como catalisador de cura de resinas de poliéster insaturado, ortoftálicas, isoftálicas, de média ou alta reatividade à temperatura ambiente na presença de aceleradores.

Na Tabela 5 são apresentadas as propriedades mecânicas da Resina Curada (Resina + Catalisador).

Propriedades Físicas da resina curada à 25 °C sem reforço (pós-cura 2 horas à 80 °C):		
TESTE	VALOR	MÉTODO DE TESTE
Resistência à tração, psi	8.100	ASTM D-638
Módulo da tração, psi X10 <sup>5</sup>	2.85	ASTM D-638
Alongamento, %	3.2	ASTM D-638
Resistência à flexão, psi	12.000	ASTM D-790
Módulo na flexão, psi X10 <sup>5</sup>	4.0	ASTM D-790
Temperatura de distorção térmica, °C	65	ASTM D-648
Dureza Barcol, 2 horas	35-40 B	ASTM D-2583

**Tabela 5:** Propriedades Mecânicas da resina curada. Valores fornecidos pelo fabricante.

- Para cada 3 mL, foram acrescentados 400 µL da solução contendo os pontos quânticos (PQs). Os pontos quânticos são da marca EVIDENT TECHNOLOGIES® do tipo núcleo-casca nas concentrações de 5 mg/mL com as respectivas concentrações para RED, ORANGE e YELLOW: 19.7 nmol/mL, 35.8 nmol/ml e 51.5 nmol/ml. Após esse procedimento, o material foi homogeneizado usando um aparelho de agitação magnética (agitador magnético (Ms-H-Pro) da GOSTIRRER® (Figura 4.1-4)) com cerca de 500 RPM por cerca de 10 minutos, ao término foi acrescentado o catalisador no material na quantidade de 1% do volume total da Matriz e os QDs. Por fim o material foi novamente homogeneizado por 10 minutos a 500 RPM.

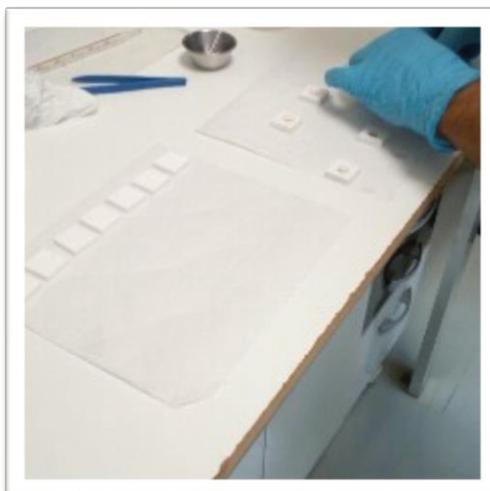


**Figura 4.1-4:** Agitador Magnético (Ms-H-Pro) da GOSTIRRER®

- Com a ajuda de uma pequena espátula de plástico, o material é retirado de um eppendorf (Figura 4.1-6) no qual foram misturados a resina e o ponto quântico, e colocados nas fôrmas, após a montagem o conjunto é pressionado por presilhas e mantido em descanso por 48 horas.



**Figura 4.1-5:** Eppendorf usado para misturar a amostra de resina e os PQs e o material foi homogeneizado usando um agitador magnético.



**Figura 4.1-6:** Preparação das fôrmas para sintetização final das amostras

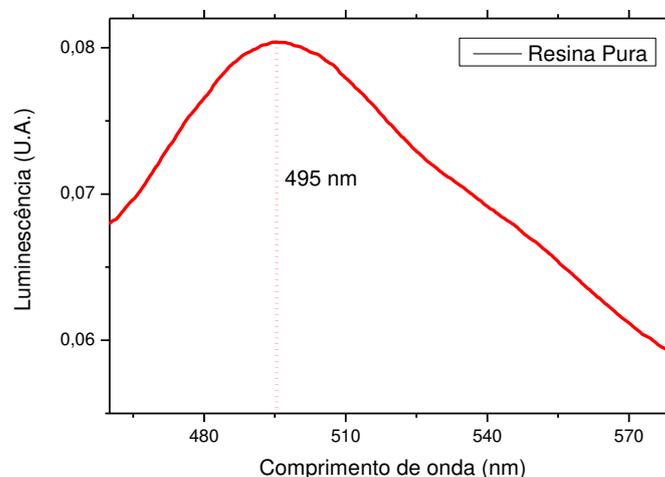
## 4.2 Luminescência

Nessa seção serão discutidos resultados das medidas de luminescência dos dois conjuntos de amostras. O aparato experimental usado está detalhado no Capítulo 3, na Seção 3.2 dessa dissertação.

### 4.2.1 Amostras não irradiadas

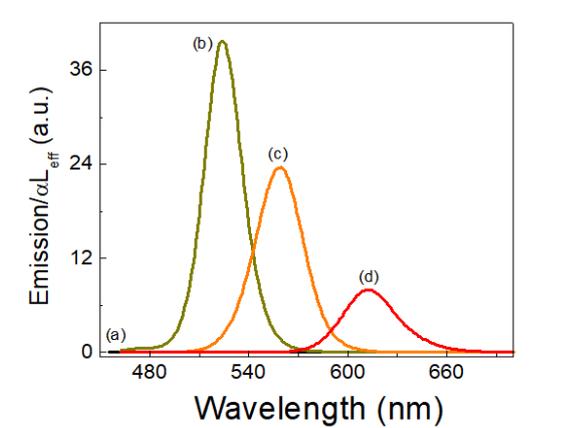
Primeiramente foram analisados os espectros das amostras antes de serem irradiadas, para futuramente serem comparados com os resultados obtidos após a irradiação com raio-X. Posteriormente comparadas às diferenças entre esses conjuntos de amostras se possível.

Na Figura 4.2-1 pode-se observar o espectro de emissão da amostra de resina não dopada, quando excitada com um comprimento de onda de 409 nm. É possível observar uma banda larga de luminescência com pico em 495 nm.



**Figura 4.2-1:** Espectro de Luminescência da amostra branca (sem dopagem de QD).

Comparativamente os espectros de emissão dos pontos quânticos Red, Orange e Yellow em tolueno, solução original obtida da empresa Evident, são apresentados na Figura 4.2-2. Estes espectros foram também obtidos no mesmo comprimento de onda de excitação (409 nm).

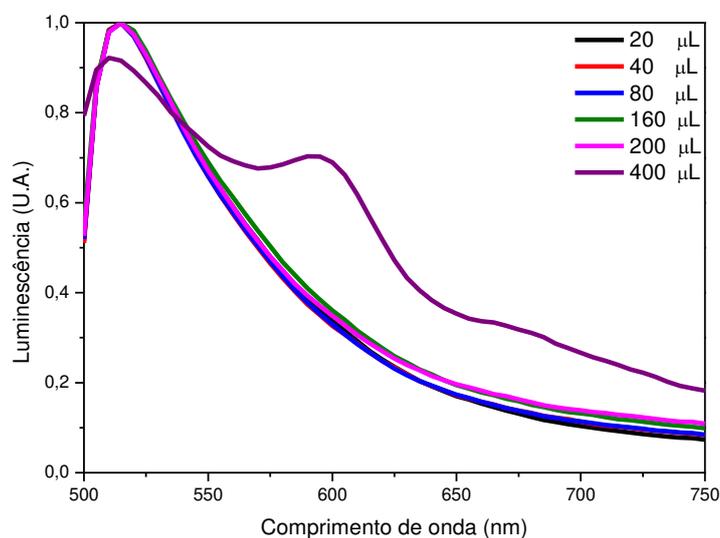


**Figura 4.2-2:** Espectros de emissão dos PQs puros diluídos em tolueno. a) Tolueno Puro, b) Yellow, c) Orange e d) Red.

Na Figura 4.2-2 pode-se ver claramente os picos de emissão em 613 nm, 559, nm e 524 nm para os pontos quânticos Red, Orange, respectivamente.

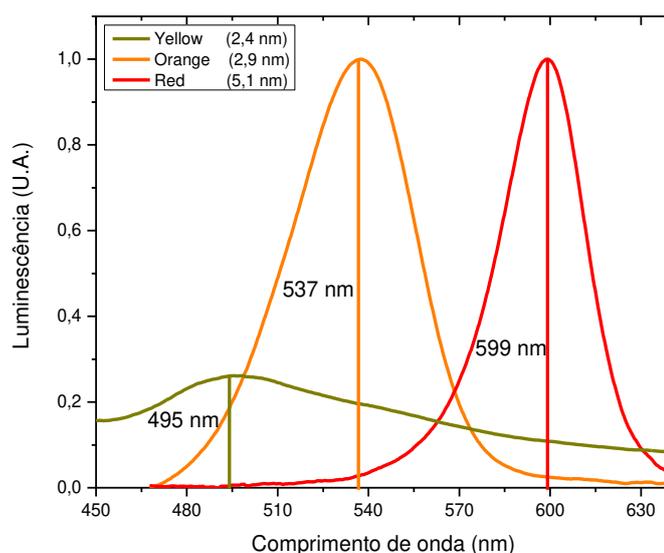
Os espectros da fotoluminescência (PL) das amostras resina dopadas com PQs estão apresentados na Figura 4.2-3. Os espectros foram obtidos excitando a matriz contendo o ponto quântico com um laser 409 nm com potência média de 75 mW.

Para o primeiro conjunto de amostras, Tabela 2, onde a concentração de pontos quânticos Red foi variada, foi necessária a utilização de um amplificador lock-in na aquisição dos espectros de luminescência. Como pode ser visto na figura 4.2-3 apenas para a maior concentração, 400  $\mu\text{L}$ , foi possível obter uma emissão característica do ponto quântico. Para as demais, apenas a emissão da resina foi observada.



**Figura 4.2-3:** Espectros de Intensidade de Luminescência para amostras de pontos quânticos do tipo Red, excitadas em 409 nm.

Na figura 4.2-4 pode-se ver os espectros de luminescência das amostras dopadas com pontos quânticos Red e Orange e Yellow.



**Figura 4.2-4:** Espectro de Luminescência de matrizes dopadas com pontos quânticos de CdSe/ZnS Red (curva vermelha), Orange (curva laranja) e Yellow (curva amarela escura), excitados em 409 nm.

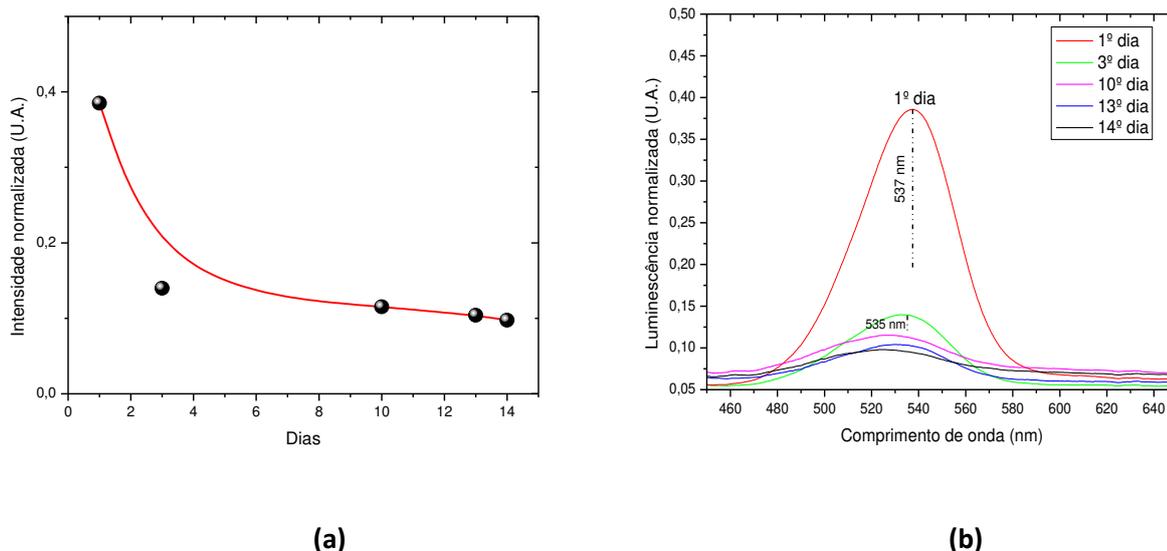
Estes espectros foram obtidos a partir da média dos espectros de luminescência de 7 amostras diferentes, para cada tipo de ponto quântico (Red, Orange ou Yellow). Eles apresentam picos de emissão centrados em 599 nm, 537 nm e 495 nm (esse último está sobreposto pela presença do espectro da resina, o que é esperado, pois o espectro de emissão do ponto quântico yellow pelo fabricante é cerca de 485 nm). Quando comparados com os espectros de emissão dos pontos quânticos na solução inicial, Figura 4.2-2, pode-se ver que comparado aos do fabricante, os espectros de emissão dos pontos quânticos (Red, Orange e Yellow) são respectivamente 616 nm, 577 nm e 485 nm, ambos sofreram um deslocamento para a esquerda (blue-shift), porém com uma variação diferente para os tamanhos diferentes dos pontos quânticos.

Comparando o desvio causado no pico de emissão da Figura 4.2-3 com o da Figura 4.2-4 uma das possíveis causas deste comportamento é uma baixa concentração de pontos quânticos no volume da resina. Isto favoreceria uma competição com a própria emissão da resina (Figura 4.2-1), contribuindo assim para um deslocamento do pico de emissão para menores comprimentos de onda. Outra possível causa dos desvios observados seria a formação de excimer<sup>6</sup>.

Durante a fase inicial de confecção de amostras e medidas de luminescência, foi observado que a intensidade da luminescência decaía num intervalo de alguns dias após a confecção. Por conta deste comportamento resolvemos medir a intensidade em intervalos de dias e até que a mesma atingisse um valor estável. Na Figura 4.2-5 é possível observar a diminuição de intensidade da luminescência em função do tempo, para uma mesma amostra de resina dopada com PQ ORANGE a uma concentração de 400 µL para 3000 µL de Resina. Os resultados mostram claramente a queda de intensidade com o tempo.

---

<sup>6</sup> **Excimer:** é uma molécula dimérica ou heterodimérica de vida curta formada a partir de duas espécies, pelo menos uma das quais tem preenchido completamente a camada de valência por elétrons (por exemplo, gases nobres). Neste caso, a formação de moléculas é possível somente se tal átomo estiver em um estado eletrônico excitado. Moléculas heteronucleares e moléculas que têm mais de duas espécies são também chamadas de moléculas **exciplex** (originalmente curtas para o **complexo excitado**). Excimers são frequentemente diatômicos e são compostos de dois átomos ou moléculas que não se ligariam se ambos estivessem no estado fundamental. O tempo de vida de um excimer é muito curto, da ordem de nanossegundos. A ligação de um número maior de átomos excitados forma aglomerados de matéria de Rydberg, cujo tempo de vida pode exceder muitos segundos. [47]



**Figura 4.2-5:** Diminuição da intensidade de luminescência do ponto quântico Orange em função do tempo. (a) comportamento do pico de emissão, em 530 nm. A linha vermelha é apenas um guia para os olhos; (b) espectros de emissão em função do tempo de aquisição

Após o 10<sup>o</sup> dia os espectros de emissão não mudaram significativamente, indicando que qualquer processo causador de supressão da luminescência atingiu um estado estacionário.

É importante enfatizar que este mesmo comportamento foi observado para as amostras dopadas com pontos quânticos de maior tamanho (PQs RED 5,1 nm). Sendo assim, todas as medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas depois do prazo no qual as amostras apresentaram uma luminescência estável, em torno de 10 dias.

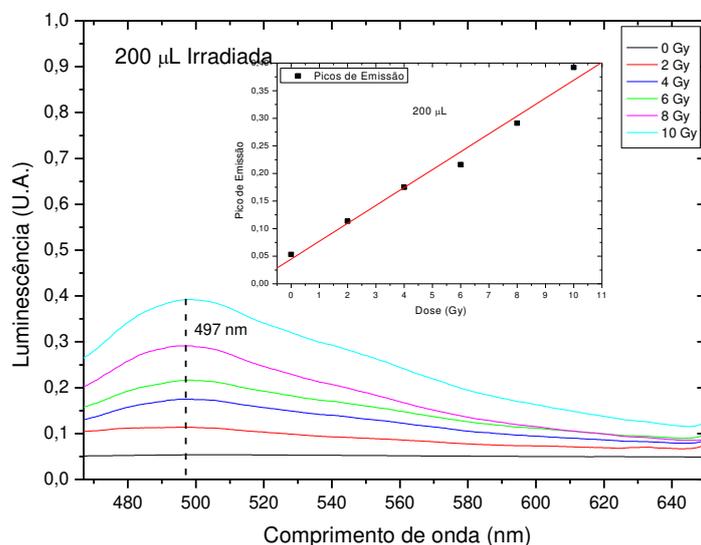
De acordo com a Figura 4.2-2, os resultados apresentam luminescência próxima àquela encontrada na solução inicial contendo os pontos quânticos, com um leve deslocamento para a esquerda em relação ao comprimento de onda de emissão.

#### 4.2.2 Amostras irradiadas

Agora serão analisados os espectros das amostras após serem irradiadas (lembrando que esse procedimento foi realizado como descrito na Seção 2.3.1.1 do Capítulo 2 dessa dissertação) o objetivo é observar o espectro de luminescência das amostras como resultado de sua exposição a diferentes dosagens de raios X.

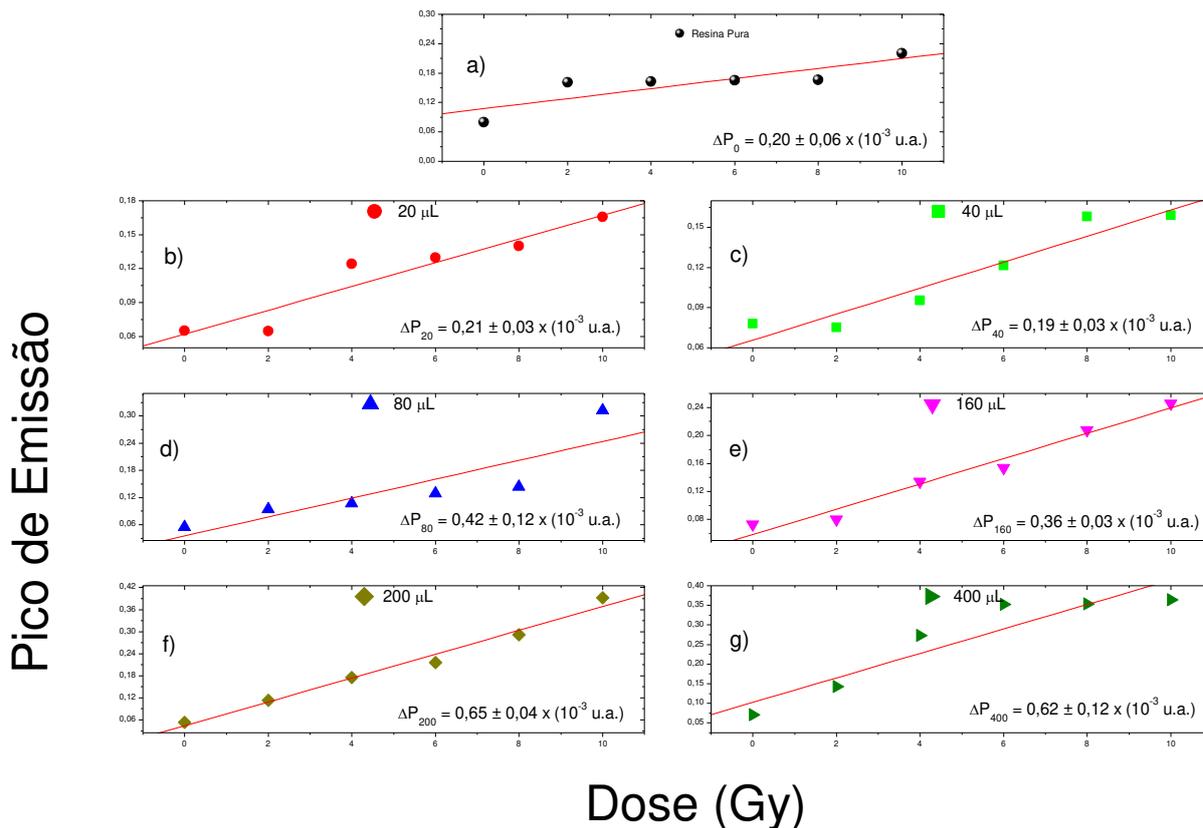
Nas Figura 4.2-6, Figura 4.2-7 (a, b, c, d, e, f), Figura 4.2-8 (a, b, e c) e Figura 4.2-9 (a, b e c) são observados o comportamento das amostras tanto da primeira quanto da segunda leva, ressaltando que os procedimentos para análise seguem exatamente os mesmos para as amostras não irradiadas. As letras de (a) – (f) da Figura 4.2-7 e correspondem sucessivamente as diferentes concentrações do primeiro conjunto de amostras para o quantum dot RED. As Figuras 4.2-7 e 4.2-9 correspondem análise de linearidade do pico de luminescência das amostras para diferentes doses de radiação para o primeiro e segundo conjunto.

Na Figura 4.2-6 (Tabela 2) são apresentados os espectros de luminescência para a amostra com PQs RED na concentração de 200  $\mu\text{L}$ . Observa-se que o comportamento típico de uma amostra de resina dopada com pontos quânticos do tipo Red em uma das concentrações de dopagem que possui maior linearidade, em função da dose de radiação incidente. Pode-se observar um aumento da luminescência em função da dose absorvida.



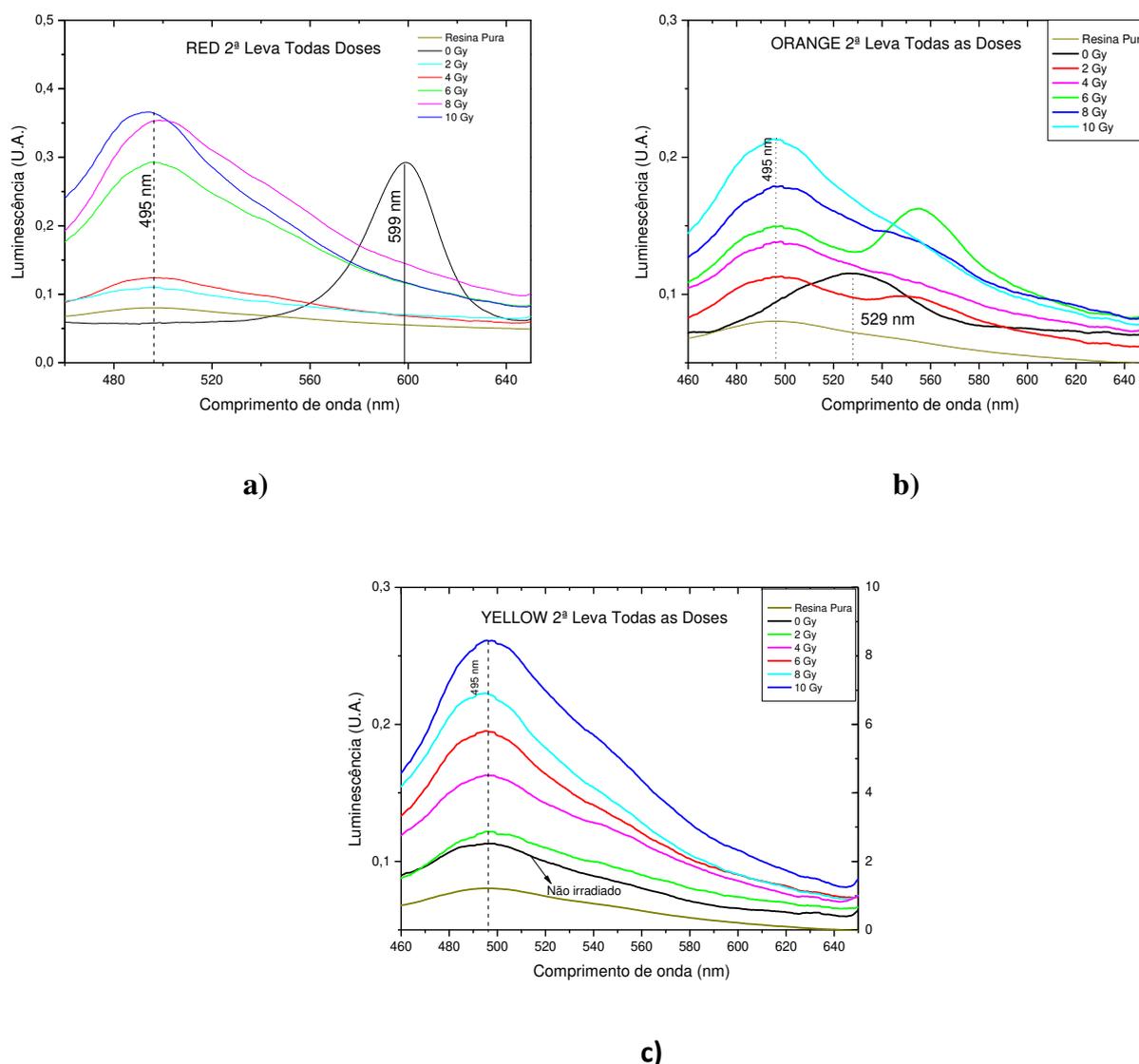
**Figura 4.2-6:** Análise do espectro de luminescência comparativo das diferentes doses de radiação do ponto quântico RED com concentração de 200  $\mu\text{L}$  para cada 3000  $\mu\text{L}$  de Resina de Poliéster.

Para testar a possibilidade de usar a luminescência como parâmetro para construção de um dosímetro foi graficado o comportamento do pico de luminescência em função da dose incidente. Figura 4.2-7 (a – g).



**Figura 4.2-7:** Comportamento da intensidade de luminescência no pico de emissão do sistema resina+QD em função da dose irradiada para diferentes concentrações de QD Red.

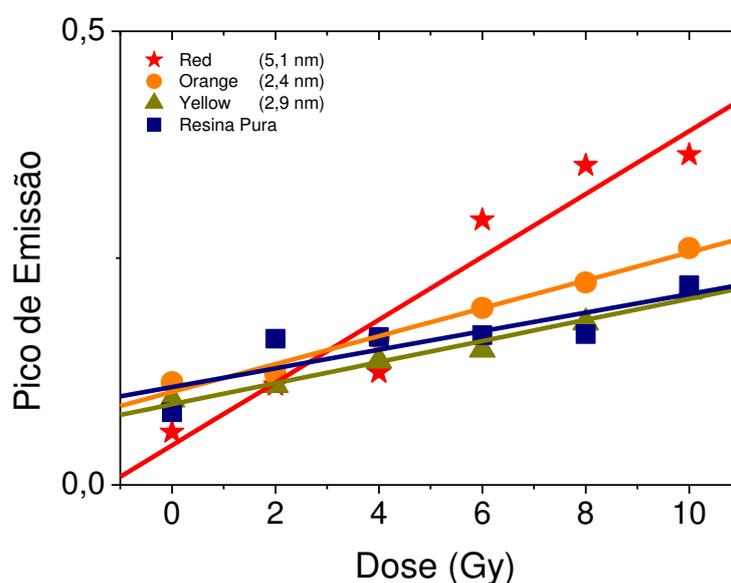
Na próxima etapa as resinas dopadas com pontos quânticos do segundo conjunto de amostras foram irradiadas, variando o tamanho do ponto quântico e fixando a concentração. Neste caso foi possível observar que nas amostras que apresentavam uma luminescência característica do PQ antes da irradiação, passaram a apresentar apenas luminescência com pico próximo ao pico da resina, Figura 4.2-8 a, b e c. Por exemplo, para a resina contendo PQs Red, o pico de luminescência do espectro se desloca de 600 nm para próximo de 500 nm. Esta é uma clara indicação que a emissão do ponto quântico sofreu uma forte influência da irradiação de raio X. Ainda assim, o segundo conjunto de amostras pode ser usado para testar a influência do tamanho do PQ sobre a emissão luminescente, e, portanto, sobre a construção de um possível dosímetro.



**Figura 4.2-8:** a) Espectro de luminescência das resinas dopadas com PQs de diferentes tamanhos após a irradiação. a) RED. b) ORANGE. c) YELLOW

Ao observarmos o comportamento do pico de emissão em 495 nm (atribuído à matriz) em função da dose de raios X utilizada, para as amostras com diferentes concentrações, vemos um comportamento distinto para cada tipo de ponto quântico, Figura 4.2-9. Inicialmente, na amostra sem a inserção de pontos quânticos a luminescência permanece aproximadamente inalterada até a dose de 8 Gy. Apenas na dose de 10 Gy é possível observar uma variação apreciável da luminescência. Isto é um indicativo de que a incidência de raios X na amostra pura não altera significativamente sua luminescência, até o limite superior do intervalo de doses de radiação utilizado. No entanto, para as demais amostras há uma forte variação na intensidade de luminescência mesmo para doses mais baixas. Ou seja, o sistema resina+PQ é mais fortemente influenciado pela incidência de radiação X devido à presença dos PQs. Para a análise do segundo conjunto de amostras, Figura 4.2-9, utilizamos um ajuste linear para descrever a dependência da

luminescência com a dose incidente de raios X. O resultado da regressão linear demonstra que dentre os três distintos tamanhos de pontos quânticos usados, o de maior tamanho (Red) é o que apresenta o maior coeficiente angular, e portanto, maior variação de luminescência por dose.



**Figura 4.2-9:** Comportamento da emissão da matriz em função da dose irradiada para os pontos quânticos: Red (★), Orange (●), Yellow(▲) e para a resina não dopada (■).

A Tabela 6 descreve os valores nominais dos coeficientes angulares obtidos via regressão linear dos dados experimentais.

Amostra	Coefficiente angular (U.A./Gy)
Red – 5,1 nm	(0,035 ± 0,005)
Orange – 2,9 nm	(0,015 ± 0,001)
Yellow – 2,1 nm	(0,012 ± 0,001)
Resina Pura	(0,010 ± 0,003)

**Tabela 6:** Valores nominais dos coeficientes angulares via regressão linear dos dados experimentais

De acordo com os dados da tabela acima os pontos quânticos do tipo Red apresentam uma melhor resposta à radiação incidente, tornando-o o mais adequado para a confecção de um dosímetro, entre os três tipos estudados. No entanto, medidas de luminescência são sensíveis a diversos fatores que podem ocasionar erros na aquisição de dados e comparação entre eles. Entre os principais problemas podemos destacar: acoplamento entre a luz emitida da amostra e o espectrômetro usado na aquisição, variação na área iluminada entre diferentes medidas, variações na espessura da amostra, etc. Embora neste trabalho tenha-se tomado o cuidado de minimizar tais problemas, eles poderiam na prática limitar o uso da luminescência do sistema resina + PQ na confecção de um dosímetro.

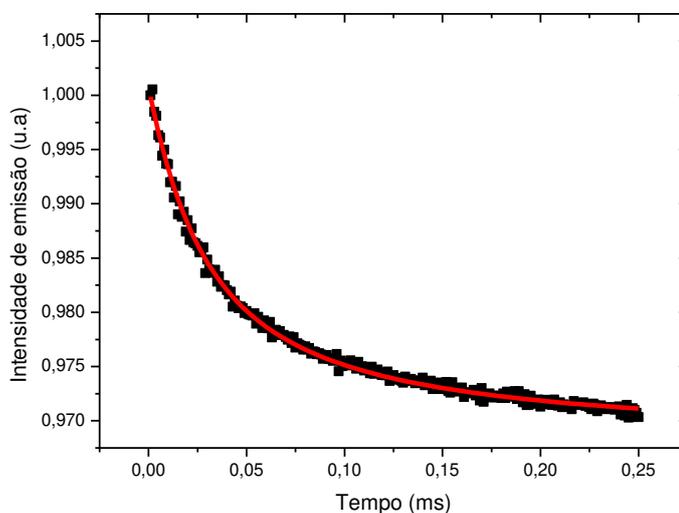
### 4.3 Lente Térmica

Neste tópico serão apresentados os resultados adquiridos aplicando a técnica de lente térmica. Analisando os parâmetros  $\tau_c$  e  $\theta$  (equações 3 e 8) foram determinados os parâmetros de difusividade térmica e a fase do sinal de lente térmica das amostras, antes e após sofrerem irradiação de raios-X.

#### 4.3.1 Amostras não irradiadas

##### 4.3.1.1 Difusividade Térmica

A técnica de Lente Térmica (LT) foi inicialmente aplicada ao primeiro conjunto de amostras (diferentes concentrações, mesmo tipo de PQ), utilizando como feixe de excitação um laser cw de argônio sintonizado em 514 nm e um feixe de prova de He-Ne em 632 nm. A Figura 4.3-1 mostra um transiente típico obtido pela técnica da lente térmica (LT). Pode-se perceber que a intensidade no centro do feixe diminui à medida que o transiente se estabelece. Isto é um indicativo que o feixe de excitação está gerando uma lente térmica de foco negativo, ou seja,  $ds/dT < 0$ .



**Figura 4.3-1:** Transiente de Lente Térmica para a amostra de Resina dopada com PQs Orange na concentração de 400  $\mu\text{L}$ .

( $P_c = 50 \text{ mW}$ , em 514 nm). Os valores obtidos de  $\tau_c$  (em s) e  $\theta$  (em rad) estão no destaque da figura.

Utilizando a equação 7 (eq de intensidade) podem-se ajustar os dados e obter os parâmetros  $\theta$  e  $\tau_c$ , seção 3.3. O parâmetro  $\theta$  é a fase do sinal de LT e é diretamente proporcional à quantidade de energia absorvida e convertida em calor dentro da amostra, já o parâmetro  $\tau_c$  é inversamente proporcional à difusividade térmica do material,  $D$ . É importante enfatizar que o parâmetro  $D$  mede essencialmente o

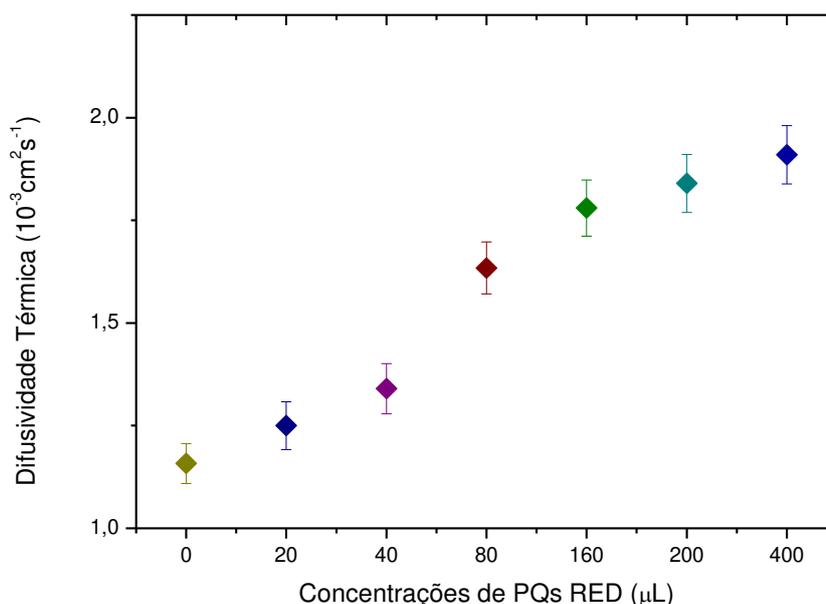
tempo de termalização de um dado material e que já é conhecido que ele é fortemente dependente da composição do mesmo. Além disso,  $D$  é sensível a mudanças estruturais dentro do material e vem sendo utilizado em vários trabalhos para monitorar/caracterizar estas mudanças. [48].

Vale salientar também que para minimizar possíveis efeitos de não uniformidade nas amostras estudadas, optamos por fazer mais de uma amostra com uma mesma concentração (Apêndice A – Tabelas 12 e 13). Além disso, para cada amostra foi obtido um transiente de lente térmica em 3 diferentes posições e depois realizada a média sobre as propriedades obtidas. Posteriormente foi realizada a média sobre todas as amostras de uma mesma concentração.

Inicialmente foi realizada a medida de LT da amostra pura, usando a metodologia descrita acima. Tabela 7.

Desta tabela podemos perceber que a difusividade térmica da resina Arazin é menor quando comparada com outras resinas.

Os resultados médios de difusividade térmica para a resina dopada com PQs RED (5,1 nm) em diferentes concentrações, antes da irradiação, estão apresentados na Figura 4.3-2 abaixo.



**Figura 4.3-2:** Comparativo dos resultados de difusividade térmica para diferentes concentrações de PQs RED (5,1 nm) em Resinas.

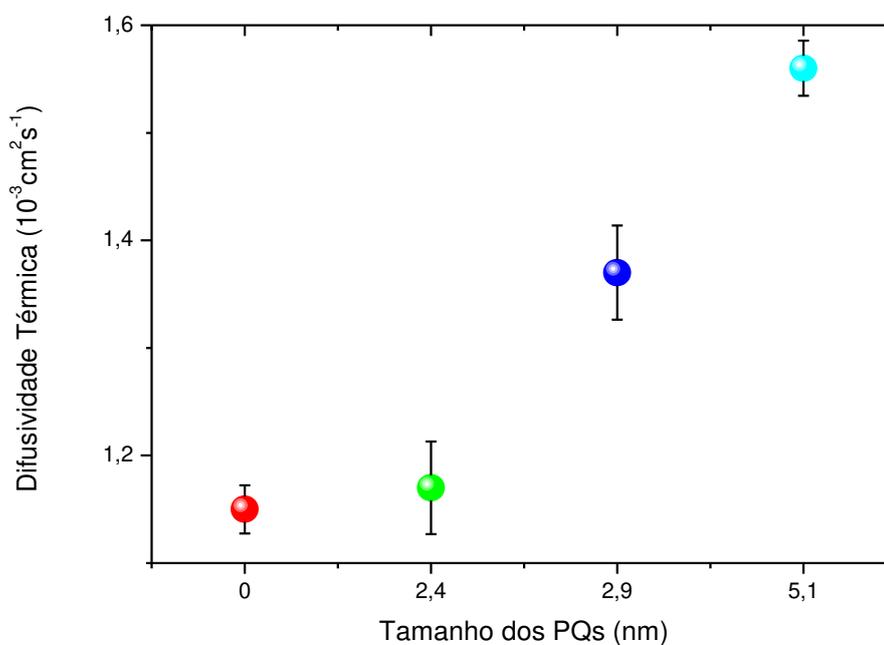
De acordo com a Figura 4.3-2, observa-se que com o aumento da concentração de pontos quânticos a difusividade térmica do material também aumenta. Já é conhecido na literatura que a difusividade térmica de materiais cristalinos é, em geral, maior que a de materiais amorfos [48-49], pois  $D$  é proporcional ao livre caminho médio do fônon no material [50]. Assim, é de se esperar que num sistema misto (com componentes amorfas e cristalinas), com um grau crescente de cristalinidade (devido ao

incremento na concentração de pontos quânticos), a difusividade térmica aumenta com o incremento na concentração de nanocristais. Na Tabela 6 são apresentados os resultados de Difusividade térmica D e ou K para diferentes tipos de Resinas.

Resina	D (cm <sup>2</sup> /s)	Técnica	Referência
<b>Medental</b>	0,0058	PA	J.A.Balderas – Lópes <i>et al.</i> , Superficies y Vacio 8 (1999) 42.
<b>Epoxy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40%)</b>	0,0054	Laser Fresh Metod	S.W. Kim <i>et al.</i> , High Temperatures-High Pressures 37 (2008) 21.
<b>Epoxy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70%)</b>	0,016	Laser Fresh Metod	S.W. Kim <i>et al.</i> , High Temperatures-High Pressures 37 (2008) 21.
<b>Poliéster</b>	0,0011	LT (Thermal Lens)	This Work.
<b>Dentine</b>	0,0026	_____	M. Braden, Arch. Oral Bio. 9 (1964) 479.

**Tabela 7:** Valores de Difusividade Térmica para diferentes Resinas

Na Figura 4.3-3 é possível observar a difusividade térmica das amostras sintetizadas no segundo conjunto para a matriz de resina dopada com os PQs YELLOW, ORANGE ou RED. Desta forma, esses resultados serão usados para comparação posterior com os valores da difusividade térmica dessas amostras após serem irradiadas.

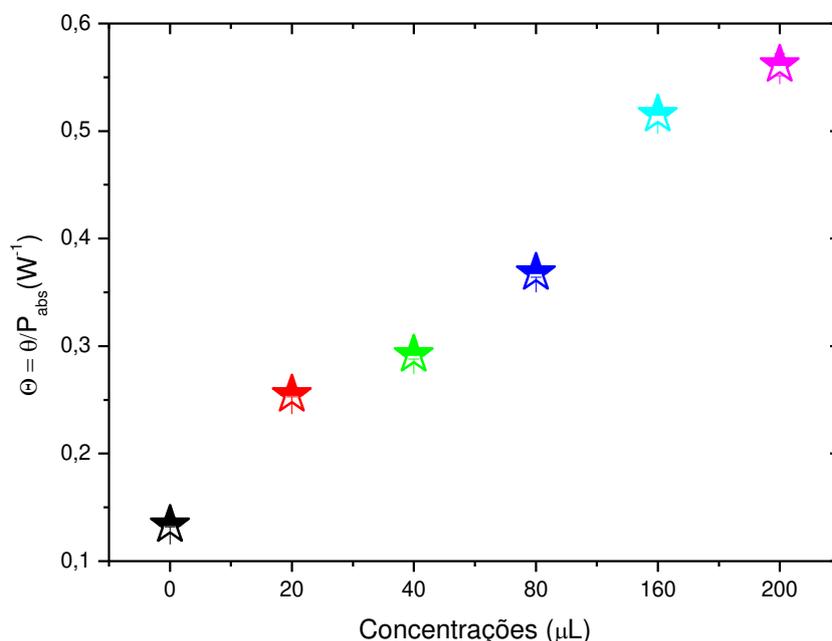


**Figura 4.3-3:** Difusividade Térmica média para as resinas dopadas com PQs de diferentes tamanhos (YELLOW (2,4 nm), ORANGE (2,9 nm) e RED (5,1 nm)).

De acordo com a Figura 4.3-3 observa-se que a difusividade térmica do material apresenta um leve aumento com o aumento do tamanho do ponto quântico (de 2,4 a 5,1 nm). A variação de  $D$  aqui é bem menor que aquela vista em função da concentração. No entanto, a causa deste aumento pode ser entendido usando os mesmos argumentos apresentados anteriormente. Esses valores foram obtidos antes da irradiação da amostra e fazendo uma análise em 5 diferentes potências no intervalo de 20 – 100 mW. Da mesma forma que para o conjunto anterior (diferentes concentrações, um tipo de PQ), também foram feitas medidas em três pontos distintos (e aleatórios) das amostras.

#### 4.3.1.2 $\theta$ normalizado pela potência absorvida $P_{\text{abs}}$ (Amostras não-irradiadas)

Neste item, serão analisados o parâmetro  $\theta$  normalizado pela potência absorvida,  $P_{\text{abs}}$ , para os dois conjuntos de resinas preparadas (em função da concentração e do tamanho dos PQs). Para as amostras líquidas de PQs com diferentes tamanhos realizadas já pelo nosso grupo de pesquisa não foram observados variação dos valores de difusividade térmica [8, 51]. Isso pode ser entendido, possivelmente pela baixa concentração das soluções avaliadas ou estudadas nas referências.

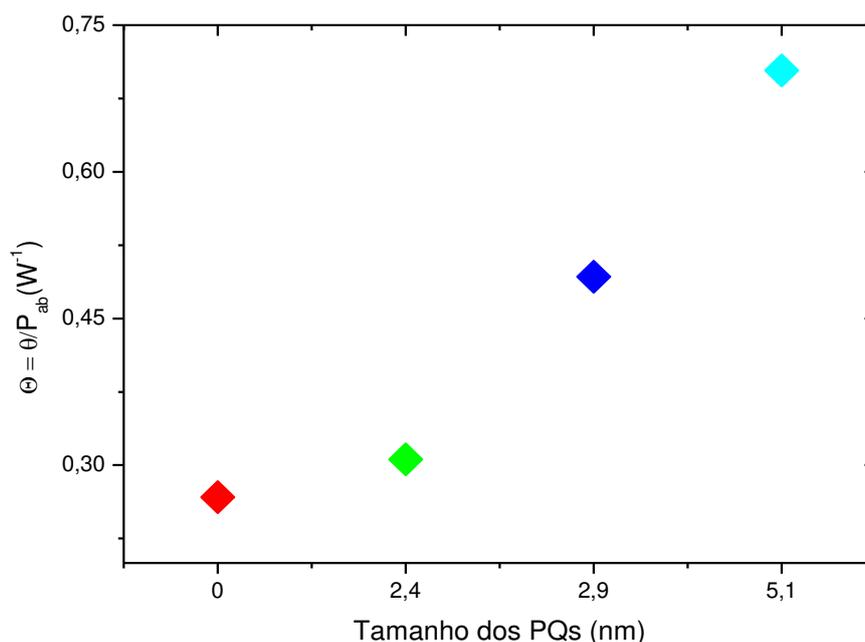


**Figura 4.3-4:**  $\theta$  normalizado pela potência absorvida  $P_{\text{abs}}$  para as diferentes concentrações do QD RED.

Na Figura 4.3-4 são apresentados os valores de  $\Theta = \theta/P_{\text{abs}}$  para as resinas dopadas com PQs em diferentes concentrações obtidos a partir da média de 5 potências diferentes de 20 a 100 mW (variando em passos de 20 mW) em três pontos diferentes (e randômicos) de 5 amostras distintas. Os valores foram

obtidos usando a equação 6. O parâmetro  $\frac{\theta}{P_{abs}} = \frac{\theta}{P\alpha L_{eff}}$ , seção 3.2, é diretamente proporcional à quantidade de calor gerada dentro do material, isto é  $\Theta \propto \varphi$ . Como pode ser observado na figura os valores de  $\theta/P_{abs}$  aumentam conforme aumentamos a concentração do material. Isto é um indicativo de que para maiores concentrações de pontos quânticos, mais energia é absorvida e posteriormente convertida em calor. Comportamento semelhante já foi observado em materiais dopados com íons terra raras [48,52].

Na Figura 4.3-5, por outro lado, iremos observar o comportamento de  $\frac{\theta}{P_{abs}}$  para amostras com diferentes tamanhos de PQs.



**Figura 4.3-5:** Relação  $\theta$  normalizado pela potência absorvida  $P_{abs}$  para diferentes tamanhos de pontos quânticos.

Os resultados de  $\Theta$  apresentados na Figura 4.3-5 são médias de 5 amostras diferentes contendo a matriz com os diferentes tamanhos de PQs em três pontos aleatórios de cada uma delas. Sendo que foi possível obter o parâmetro  $\theta/P_{abs}$  no intervalo de potências de 20 a 100 mW, analisando o transiente da lente térmica obtido para cada medida. Neste caso, o aumento em  $\theta/P_{abs}$  deve-se ao maior defeito quântico das amostras de maior tamanho. Na literatura, o defeito quântico é definido como a diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton emitido pelo material [48]. Como os pontos quânticos do tipo Red (5,1 nm) tem um menor gap de energia entre as bandas de valência e de condução, o fóton emitido por ele é o de menor energia. Assim, diferença de energia entre esse fóton e o de excitação é a maior entre os três tipos de pontos quânticos, levando conseqüentemente a uma maior geração de calor. Comportamento similar a este também foi observado por Martins *et al.* [49] para amostras de CdSe/ZnS em soluções coloidais [84].

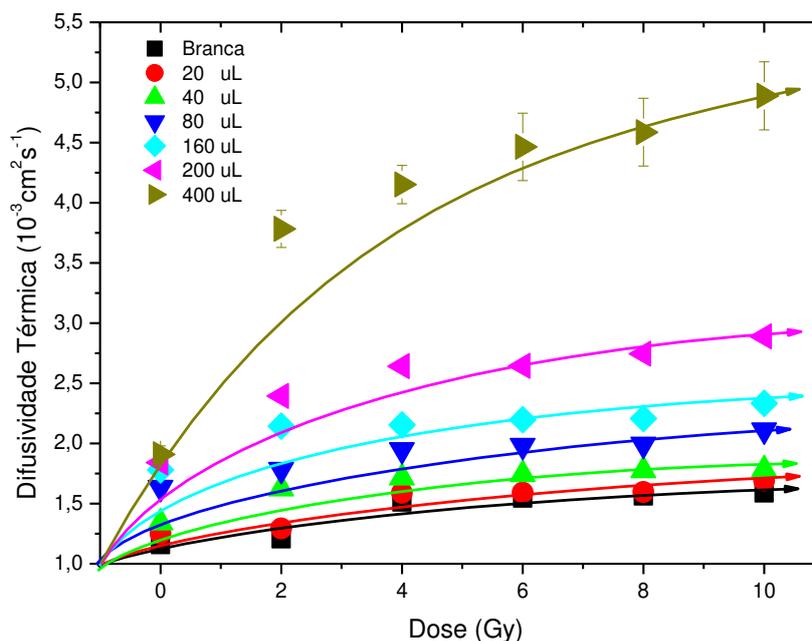
### 4.3.2 Amostras irradiadas

Neste tópico serão analisados os coeficientes de difusividade térmica,  $D$ , e  $\Theta = \theta / P_{\text{abs}}$  para todas as resinas dopadas e não dopadas com PQs, após serem irradiadas por diferentes doses de Raios - X. Os resultados obtidos serão comparados com aqueles da seção anterior.

#### 4.3.2.1 Difusividade Térmica (Amostras irradiadas)

Nessa seção discutiremos os resultados de difusividade térmica das amostras após terem sido irradiadas e, assim, compararmos com a diferença delas antes de entrarem em contato com a radiação ionizante incidente.

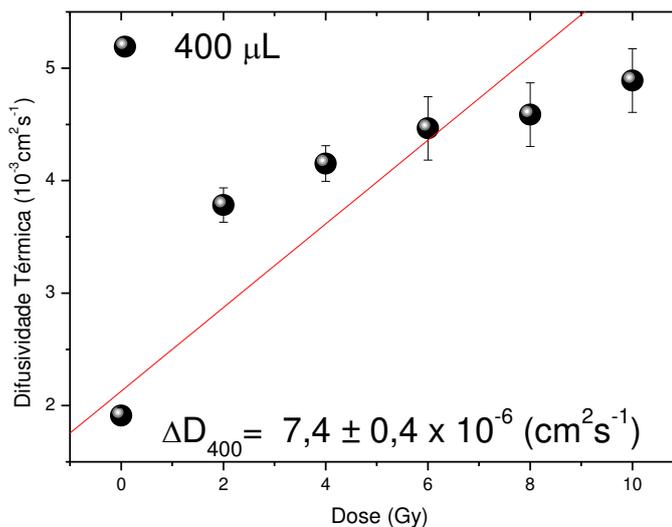
Na Figura 4.3-6 são apresentados os valores médios de  $D$  para as resinas dopadas com PQs RED (5,1 nm) em diferentes concentrações irradiadas com diferentes dosagens de Raio -X (0 – 10 Gy).



**Figura 4.3-6:** Valores médios de  $D$  em função da dose irradiada para diferentes concentrações de pontos quânticos do tipo Red (5,1 nm). As linhas contínuas são apenas guias para os olhos.

Na Figura 4.3-6 é possível observar o aumento na difusividade térmica conforme o aumento da dose de radiação sobre o material, para as amostras dopadas com pontos quânticos. É particularmente interessante notar que as amostras mais concentradas se apresentam mais susceptíveis à variação da

difusividade térmica quando irradiadas. Isto é um indicativo que um possível dosímetro, baseado na variação deste parâmetro, deverá utilizar concentrações similares ou mais altas que 400  $\mu\text{L}$  de pontos quânticos do tipo Red. Para um regime de crescimento linear de  $D$  em função da dose, quanto maior a inclinação da curva, maior a sensibilidade dosímetro, ou seja, pequenas variações na dose irradiada gerariam grandes variações na difusividade térmica do material. A Figura 4.3-7 mostra o ajuste linear para baixa dosagem de irradiação (até 6 Gy) e o ajuste linear da curva ( $D \times \text{Gy}$  para a concentração de 400  $\mu\text{L}$ ).



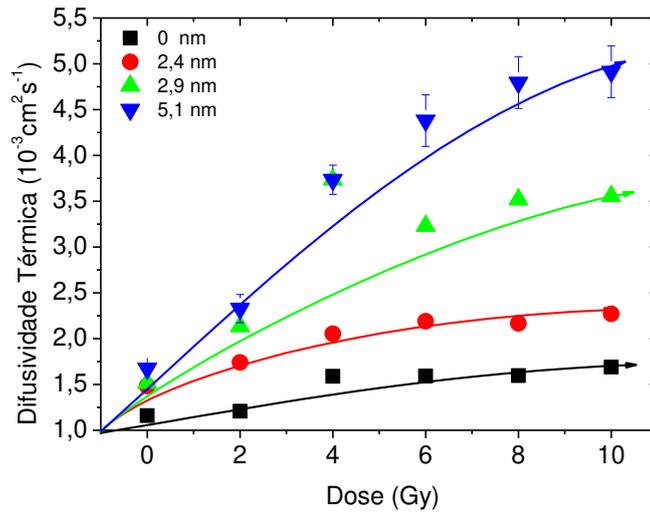
**Figura 4.3-7:** Ajuste linear da curva  $D \times \text{Gy}$  para a concentração de 400  $\mu\text{L}$

Do ajuste linear (região de 0 a 10 Gy) foi possível obter a expressão:

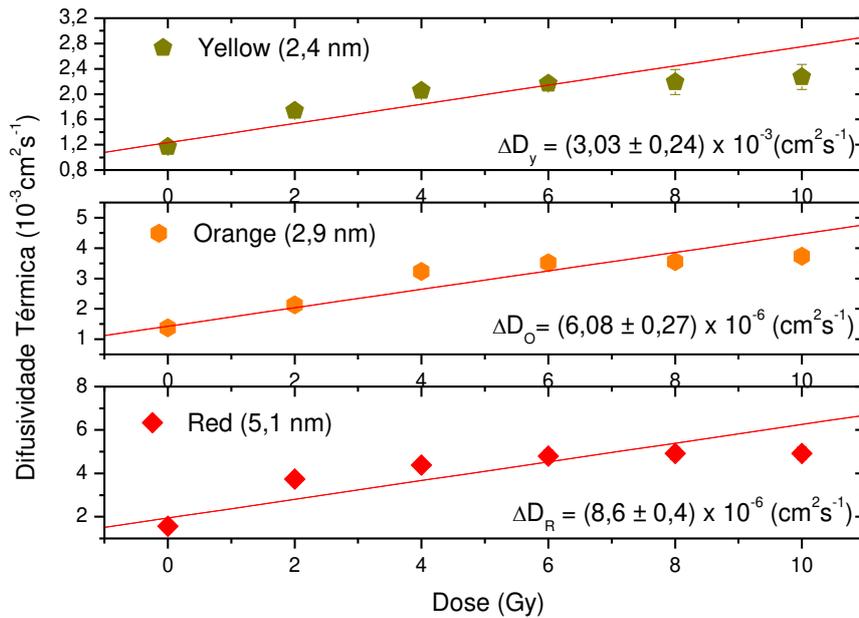
$$D = (2,12 \pm 0,07) \times \frac{10^{-3} \text{ cm}^2}{\text{s}} + (0,37 \pm 0,02) \frac{10^{-3} \text{ cm}^2}{\text{s}} \cdot \text{Gy} .$$

Vale destacar também que a amostra não dopada (amostra branca) não apresentou variação significativa em sua difusividade térmica quando comparada às amostras dopadas, após a irradiação. Isto corrobora a suposição de que é a presença dos pontos quânticos na matriz que efetivamente modifica a difusividade do sistema em função da dose incidente. Dessa forma, parece ser viável a utilização das matrizes dopadas com o ponto quântico Red (5,1 nm) em uma concentração mais alta para a possível elaboração de um dosímetro radiológico.

Da Figura 4.3-8 são apresentados os valores médios da difusividade térmica de pontos quânticos de diferentes tamanhos inseridos na resina polimérica.



**Figura 4.3-8:** Comparativo de difusividade térmica para diferentes tamanhos de PQs usados para dopar a matriz de resina irradiada por diferentes doses de Raio – X. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos.



**Figura 4.3-9:** D versus dosagem de raio - X para resinas dopadas com diferentes tamanhos de pontos quânticos, sendo eles: a) Yellow. b) Orange e c) Red

De acordo com a Figura 4.3-9 há um aumento na inclinação do coeficiente angular dos pontos experimentais com o aumento do tamanho dos pontos quânticos. Do ajuste linear de cada curva (Figura 4.3-9. a, b e c respectivamente) obtivemos:

$$D = (1,94 \pm 0,08) \times \frac{10^{-3} \text{ cm}^2}{s} + (0,43 \pm 0,02) \times \frac{10^{-3} \text{ cm}^2}{s} \cdot \text{Gy para o tipo Red;}$$

$$D = (1,42 \pm 0,04) \times \frac{10^{-3} \text{ cm}^2}{s} + (0,30 \pm 0,01) \frac{10^{-3} \text{ cm}^2}{s} \cdot \text{Gy para o tipo Orange;}$$

$$D = (1,23 \pm 0,04) \times \frac{10^{-3} \text{cm}^2}{s} + (0,15 \pm 0,01) \frac{10^{-3} \text{cm}^2}{s}. \text{ Gy para o tipo Yellow.}$$

Dos ajustes pode-se observar que a inclinação do coeficiente angular do maior ponto quântico (Red (5,1 nm)), é 30% maior que a do tipo Orange e 50% maior que a do tipo Yellow. Isto confirma que o ponto quântico do tipo Red apresenta uma maior sensibilidade à dose irradiada. Este fato é importante, pois pontos quânticos de maior tamanho são mais simples de serem sintetizados, que os de menor tamanho, o que poderia impactar no custo final de um dosímetro.

A necessidade de um dosímetro se torna claro analisando a quantidade de radiação aceita por ano para um ser humano, essa medida pode salvar vidas como no caso da usina japonesa de Fukushima.

Por ano, a dose média de radiação natural é de 2,4 mSv (milésimos de Sievert, unidade que mede os efeitos biológicos da radiação) cada Sv equivale exatamente ao Gray que foi a unidade usada nesse trabalho. No entorno da usina japonesa de Fukushima 1, por exemplo, a mais atingida pelo terremoto, o governo informou que o nível de radiação alcançou 0,6 mSv por hora. [54]. A Tabela 8 abaixo mostra níveis, limites e referências de dose de radiação para uma comparação simplificada. [55]

Parâmetro	Valor (mSv)	Observações
<b>Limite anual para público em situação operacional normal</b>	<b>1</b>	Dose acima da radiação natural. Não inclui aplicações médicas. Ref.: Norma CNEN-NN-3.01.
<b>Aplicações médicas (excluindo radioterapia)</b>	<b>0,03 a 2,0</b>	Média anual Ref.:UNSCEAR 2008
<b>Radiação natural</b>	<b>2,4</b>	Média anual. Ref.:UNSCEAR 2008. Algumas regiões apresentam níveis até 5 vezes maiores, por exemplo, a cidade de Guarapari, ES.
<b>Limite anual para indivíduo ocupacionalmente exposto (trabalhador)</b>	<b>20</b>	0 Média em 5 anos. Não pode exceder 50 mSv em um único ano. Ref.: Norma CNEN-NN-3.01.
<b>Nível de ação para evacuação de população em situações de emergência</b>	<b>50</b>	Dose a ser evitada. Monitoração no local: taxa: 1 mSv/h. Ref.: Norma CNEN-NN-3.01 PR-006.
<b>Limite de dose em situações de emergência para executar ações para prevenir o desenvolvimento de situações catastróficas</b>	<b>100</b>	Com exceção das ações para salvar vidas. Ref.: Norma CNEN-NN-3.01.
<b>Referência para aparecimento de efeitos observáveis</b>	<b>1000</b>	Os efeitos observados podem ser astenia, náuseas, vômitos.
<b>Dose de corpo inteiro mais alta recebida por uma das vítimas do acidente radiológico em Goiânia, 1987</b>	<b>8000</b>	A vítima faleceu tempos depois.

**Tabela 8:** Limites e referências de dose de radiação [55]

Baseado na dose média anual de radiação permitida a um trabalhador, 20 mSv (Tabela 8), é possível estimar a variação em D do sistema resina+PQ, que deve ser medida por dosímetro que empregue este parâmetro. Para isto tomemos  $\Delta D = (\text{inclinação}) \Delta(\text{dose})$  na Tabela 9:

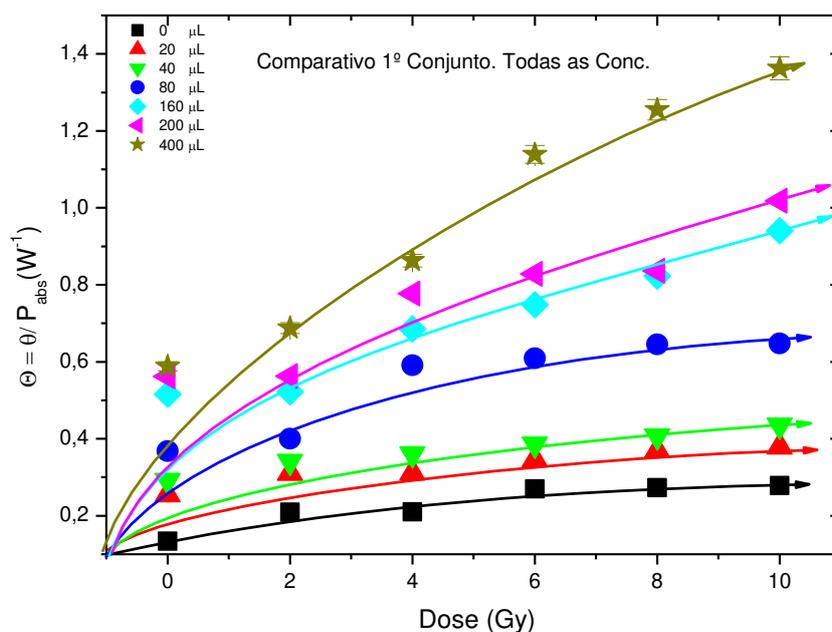
Pontos Quânticos	$\Delta D$ ( $\times 10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /s)
Red (5,1 nm)	1,17
Yellow (2,4 nm)	0,38
Orange (2,9 nm)	0,38

**Tabela 9:** Variação na difusividade térmica do sistema resina+PQ submetido a uma dose de raios X de 20 mSv.

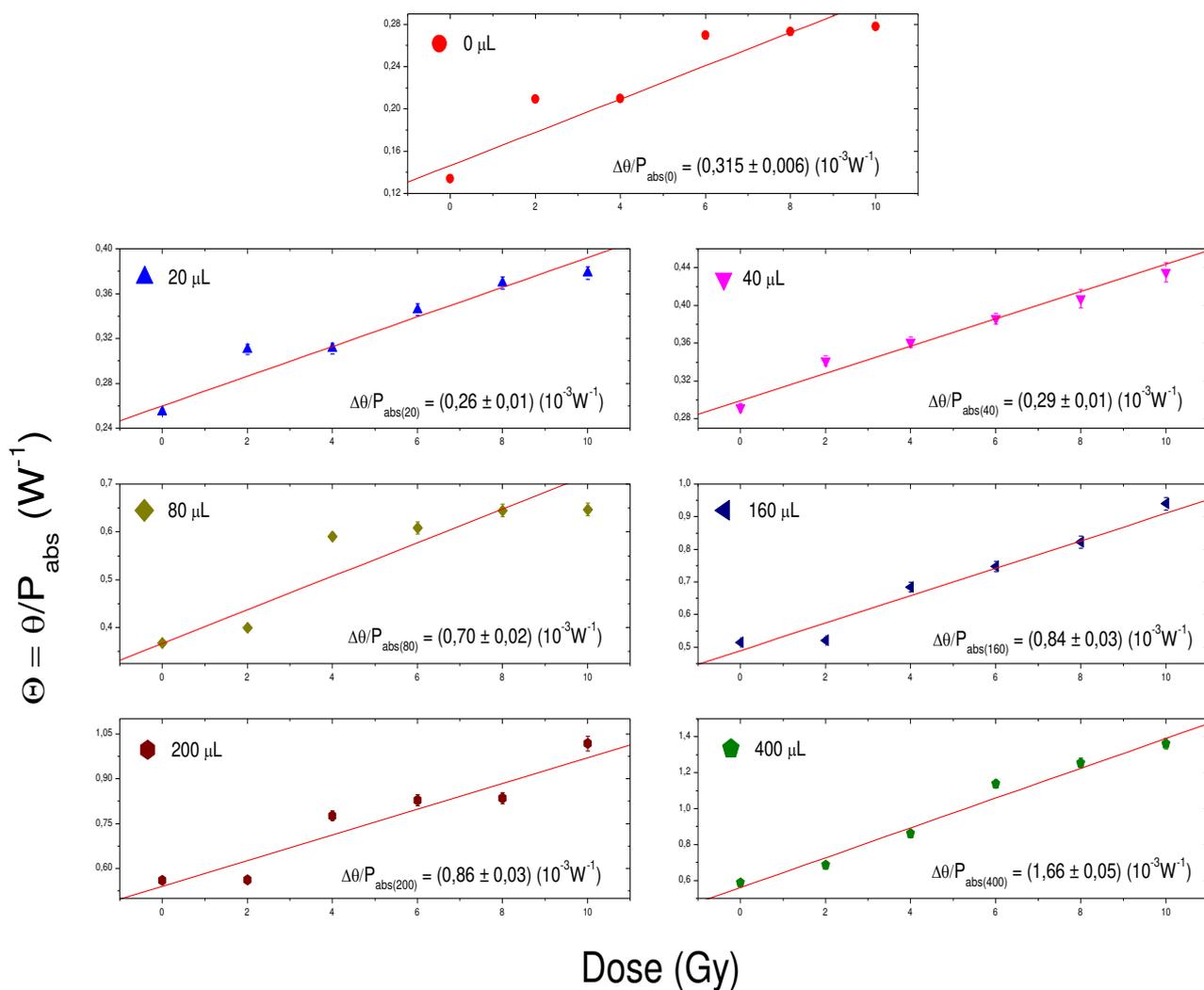
Observa-se que a amostra de pontos quânticos de maior tamanho apresenta uma maior variação de difusividade entre as amostras de resinas confeccionadas e, portanto, uma maior sensibilidade à radiação. Com relação à ordem de grandeza de  $\Delta D$ , difusividades muito próximas a esta já foram observadas em amostras cristalinas [52]. Para se chegar a esta precisão, no entanto, é necessária uma maior potência de excitação incidente a fim de melhorar a relação sinal ruído do transiente de Lente Térmica (tipicamente centenas de mW). Para as amostras de resina este nível de excitação pode provocar sobreaquecimento e conseqüente amolecimento da amostra. Entretanto, acreditamos que é possível se chegar a uma amostra apropriada para a confecção de um dosímetro ajustando parâmetros como o tamanho do ponto quântico e sua concentração.

#### 4.3.2.2 $\theta$ normalizado pela potência absorvida $P_{abs}$ (Amostras irradiadas)

Agora iremos analisar e comparar as diferentes relações de  $\theta$  normalizado pela potência absorvida ( $P_{ab}$ ) para as resinas preparadas com mesmo tamanho de PQs e diferentes concentrações. Os resultados são comparados antes e após a irradiação das amostras com diferentes doses de Raio – X (Figura 4.3-10).

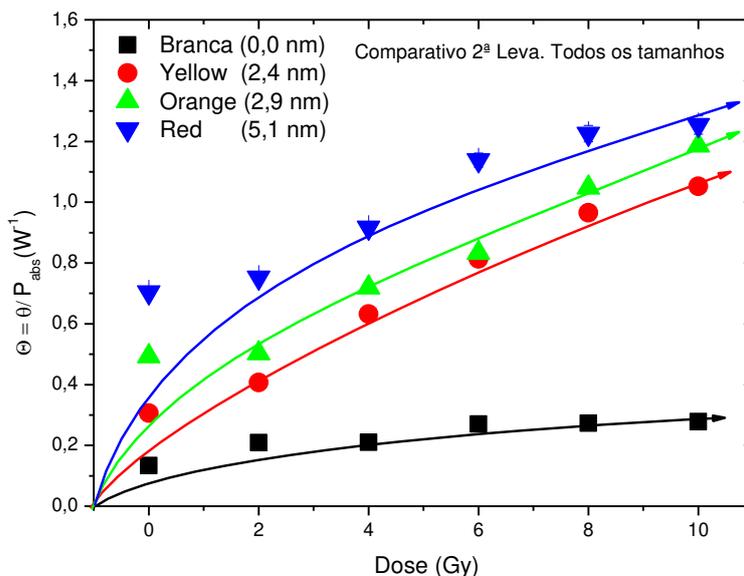


**Figura 4.3-10:**  $\theta$  para as diferentes concentrações do PQ RED confeccionadas após serem irradiadas com diferentes doses e 0 a 10 Gy. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos.

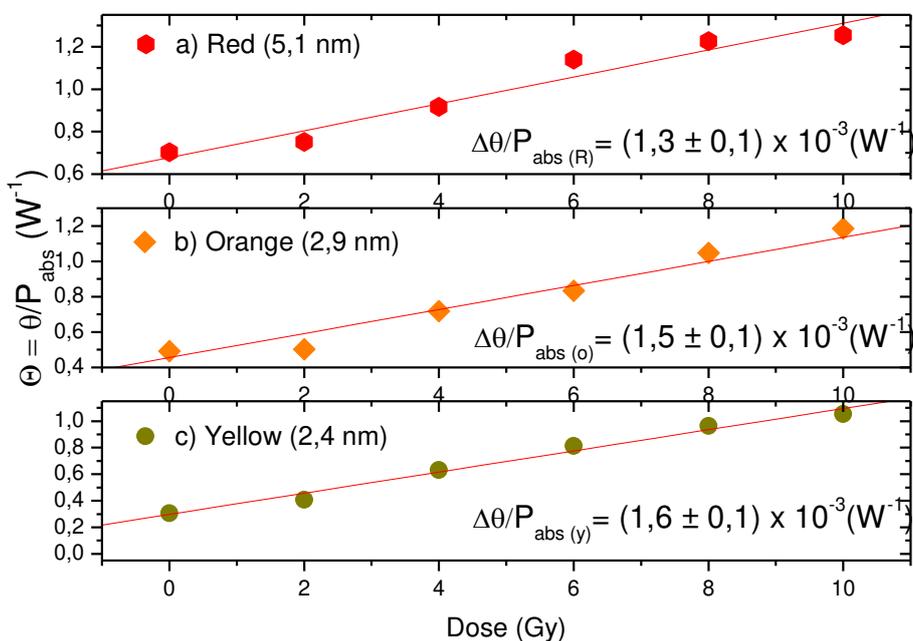


**Figura 4.3-11:** Ajuste Linear para o parâmetro  $\theta/P_{abs}$  para as amostras do primeiro conjunto de 0 a 400  $\mu\text{L}$  do ponto quântico RED

Analisando a Figura 4.3-11 observa-se que para o ponto quântico RED com menores concentrações obtivemos uma linearidade maior em função do ajuste. O parâmetro  $\theta/P_{abs}$  pode ser usado como fator para criação de um dosímetro de forma a usar uma menor quantidade de ponto quântico na matriz, talvez, assim, se tornando ainda mais viável a aquisição desse material para medição de radiação.



**Figura 4.3-12:**  $\theta$  normalizado pela potência  $P_{abs}$  para os diferentes tamanhos de PQ CdSe/ZnS confeccionada no segundo conjunto de amostras usado para dopar a matriz resina após serem irradiadas com diferentes doses de raio-X de 0 a 10 Gy. As linhas contínuas são guias para os olhos.



**Figura 4.3-13:**  $\theta$  versus dosagem de Raio-X para resinas pura e dopadas com PQs com diferentes tamanhos: a) Red (5,1 nm), b) Orange (2,9 nm) e Yellow (2,4 nm).

Analisando a Figura 4.3-13 os pontos quânticos Yellow, Orange e Red apresentou as respectivas funções de ajustes:

$$\frac{\theta}{P_{abs}} = (0,29 \pm 0,03) W^{-1} + (0,087 \pm 0,005) W^{-1} \cdot Gy \text{ para o tipo Yellow;}$$

$$\frac{\theta}{P_{\text{abs}}} = (0,42 \pm 0,04) W^{-1} + (0,074 \pm 0,007) W^{-1}. Gy \text{ para o tipo Orange}$$

$$\frac{\theta}{P_{\text{abs}}} = (0,68 \pm 0,04) W^{-1} + (0,063 \pm 0,007) W^{-1}. Gy \text{ para o tipo Red.}$$

## Capítulo 5

### *Conclusão*

Após a investigação das propriedades ópticas e térmicas do sistema PQ + Resina de poliéster observamos que o parâmetro Luminescência não se mostrou adequado para a construção de um dosímetro. Isto se deve ao fato que a interação entre os PQs e a resina de poliéster leva a uma emissão predominante da resina, após a irradiação com raios X, sem mostrar dependência significativa com o tamanho ou a concentração dos PQs. Porém, os parâmetros obtidos pela técnica de lente Térmica, Difusividade térmica e  $\theta/P_{\text{abs}}$ , são parâmetros promissores na confecção do dosímetro. Eles apresentaram uma dependência linear com a dose absorvida, no intervalo de dose estudado. Foi observado também que os parâmetros físicos relevantes, difusividade térmica e  $\theta/P_{\text{abs}}$ , podem ser maximizados após a irradiação utilizando-se um PQ de maior tamanho (RED (5,1 nm) no nosso caso) e uma concentração maior (400  $\mu\text{L}$  de PQ para 3000  $\mu\text{L}$  de Resina). Este fato é relevante pois abre a possibilidade de se obter uma razão sinal ruído maior quando menores doses de radiação forem utilizadas. Outro ponto importante de enfatizar é que o sistema PQ + Resina de poliéster é um sistema com boa resposta à dose irradiada e de custo relativamente baixo quando comparado com equipamento comerciais. Além disso, é importante enfatizar que não observamos nenhum trabalho na literatura que utilize estes parâmetros como base para a confecção de um dosímetro. Isto mostra o ineditismo dos resultados aqui apresentados, além de abrir a possibilidade de utilizar uma metodologia diferente das convencionais na confecção de um dosímetro. Por fim, como perspectivas futuras serão realizadas análises utilizando espectroscopia RAMAN e microscopia de força atômica (AFM) com o intuito de assim definirmos com maior precisão qual o melhor conjunto QD + Resina para a confecção prática de um dosímetro e aplicações.

## Referências

- [1] E. OKUNO, E.M. YOSHIMURA, Física das radiações, Oficina de Textos, 2010.
- [2] F.H. ATTIX, Introduction to radiological physics and radiation dosimetry, Wiley, 1986.
- [3] DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES IONIZANTES. Disponível em: [http://www.fisica.net/nuclear/dosimetria\\_das\\_radiacoes\\_ionizantes.pdf](http://www.fisica.net/nuclear/dosimetria_das_radiacoes_ionizantes.pdf). Acesso em: 06 Jan. 2019.
- [4] R. BAHARIN, P.R. HOBSON, D.E. LESLIE, D.R. SMITH, Development of an ionising radiation detector based on quantum dots absorbed in porous glass, in: 2012 12th IEEE Int. Conf. Nanotechnol., IEEE, 2012; pp. 1–5. doi:10.1109/NANO.2012.6322009.
- [5] D. GERION, F. PINAUD, S.C. WILLIAMS, W.J. PARAK, D. ZANCHET, S. WEISS, et al., Synthesis and Properties of Biocompatible Water-Soluble Silica-Coated CdSe/ZnS Semiconductor Quantum Dots †, J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 8861–8871. doi:10.1021/jp0105488.
- [6] V. PILLA, E. MUNIN, N. O., A.C. A. SILVA, A. A., Photothermal Spectroscopic Characterization in CdSe/ZnS and CdSe/CdS Quantum Dots: A Review and New Applications, in: Quantum Dots - A Var. New Appl., InTech, 2012. doi:10.5772/36814.
- [7] V. PILLA, L.P. ALVES, A.N. IWAZAKI, A.A. ANDRADE, A. ANTUNES, E. MUNIN, Thermo-Optical Characterization of Cadmium Selenide/Zinc Sulfide (CdSe/ZnS) Quantum Dots Embedded in Biocompatible Materials, Appl. Spectrosc. 67 (2013) 997–1002. doi:10.1366/12-06836.
- [8] V. PILLA, L.P. ALVES, M.T.T. PACHECO, E. MUNIN, Radiative quantum efficiency of CdSe/ZnS core-shell colloidal solutions: Size-dependence, Opt. Commun. 281 (2008) 5925–5928. doi:10.1016/j.optcom.2008.09.004.
- [9] SANTOS J.A.L. Síntese E Caracterização De Pontos Quânticos De Cds, Cdse E Cdte Para Aplicação Em Células Solares. 2016. Dissertação de mestrado – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS.
- [10] QUANTUM DOTS. Disponível em: <http://loosa.paginas.ufsc.br/quantum-dots/>. Acesso em 15 oct. 2018.
- [11] SARGENT, E. H. Nat Photonics 2012, 6, 133-135.
- [12] ZHITOMIRSKY, D.; KRAMER, I. J.; LABELLE, A. J.; FISCHER, A.; DEBNATH, R.; PAN, J.; BAKR, O. M.; SARGENT, E. H. The Effect of Polydispersity. Nano Lett 2012, 12, 1007-1012. DOI: 10.1021/nl2041589
- [13] Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., & Mattoussi, H. (2005). *Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. Nature Materials*, 4(6), 435–446. doi:10.1038/nmat1390
- [14] Smith, A. M., Dave, S., Nie, S., True, L., & Gao, X. (2006). *Multicolor quantum dots for molecular diagnostics of cancer. Expert Review of Molecular Diagnostics*, 6(2), 231–244. doi:10.1586/14737159.6.2.231

- [15] ASTM – American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Shelling : D 882 –95a. New York, 1995.
- [16] Cordovil da Silva, L. P., Da Silva, C. E., Freitas, A. M., & Santiago, A. J. (2013). *Uso de diodos emissores de luz (LED) de potência em laboratório de Óptica. Caderno Brasileiro de Ensino de Física, 31(1), 60.* doi:10.5007/2175-7941.2014v31n1p60
- [17] KINNEY, G. F.; Engineering Properties and Applications of Plastics, John Wiley & sons, Inc., 4th edition, 1967
- [18] PIHTILI, H.; TOSUN, N.; Investigation of wear behavior of a glass-fibre- reinforced composite and plain polyester resin; Composites Science and Technology 62, 367-370, 2002.
- [19] BUREAU, E.; CHEBLI, K.; CABOT, C.; SAITER, J.M.; Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene: influence of the styrene concentration, European Polymer Journal, 37, 2169-2176, 2001.
- [20] MATERIAIS POLIMÉRICOS. Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/materiais-polimericos.html>
- [21] RESINAS. Disponível em: <https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/resinas/>. Acesso em 27 de Jan. 2019.
- [22] CASTRO, A.J. *Resina poliéster: caracterização e estudo das condições de cura e propriedades mecânicas*. 2003. Relatório de Estágio - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis
- [23] Interação da Radiação com a matéria. Disponível em: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/45/073/45073468.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/073/45073468.pdf). Acesso em 22 dez. 2018.
- [24] VALENTIN. J. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Elsevier. Essen - Germany. Mar. 2007.
- [25] WIKIPEDIA, MOSFET. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/MOSFET>> Acesso em: 02 de dezembro de 2018.
- [26] "Dosímetro do emblema filme". Britannica.com. Retirado 2018-12-10.
- [27] "Filme badges publisher = Centro de recursos NDT". Retirado 2018-12-10.
- [28] AHMED, SYED NAEEM (2007). Física e Engenharia de Detecção de Radiação. EUA: imprensa acadêmica. pp. 647-648.
- [29] RAJ, BALDEV; VENKATARAMEN B. (2004). Radiografia Prática Reino Unido: Alpha Science Int'l. pp. 162–163.
- [30] TOCHILIN, E., N. GOLDSTEIN e WG MILLER. "Óxido de berílio como dosímetro termoluminescente". Física da Saúde 16.1 (1969): 1-7.
- [31] YAMASHITA, T., et al. "Sulfato de cálcio ativado por túlio ou disprósio por dosimetria por termoluminescência." Física da Saúde 21,2 (1971): 295-300.
- [32] FAIZ M. KHAN (2003). "A Física da Terapia de Radiação". Lippincott Williams e Wilkins.

- [33] MARTINS, V.M. Caracterização Óptica De Vidros Fosfato Dopados Com Íons Emissores Terras-Raras De Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> E Pr<sup>3+</sup> E De Pontos Quânticos Coloidais Cdse/Zns. 2013. 228p. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia - Uberlândia -MG. 2013
- [34] Shimadzu Corporation - UV-2401PC/UV-2501PC. Disponível em: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Shimadzu-Corporation/UV2401PCUV2501PC-;i1300>. Acesso em 18 set. 2018
- [35] HAISCH, C., NIESSNER, R. Light and sound-photoacoustic spectroscopy. *spectrosc eur*, v. 14, n. 5, p. 10-15, 2002.
- [36] BIALKOWSKI, S. Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis. John Wiley & Sons, 1996.
- [37] SHELDON, S. J. et al. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Applied Optics*, v. 21, n. 9, p. 1663-1669, 1982/05/01 1982.
- [38] ROHLING, J. H. Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio. 2004. 164p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- [39] FILHO, J.C.S. Estudo Dos Parâmetros Termo-Óticos Do Vidro Fosfato Pank:Nd<sup>3+</sup> Em Função Da Temperatura. 2017. Dissertação da mestrado - Instituto de Física. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia - MG.
- [40] MARTINELLI, M. Medida de Efeitos Óticos Não-Lineares por Reflexão de Luz Polarizada. 1998. 171p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [41] GORDON, J. P. et al. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *Journal of Applied Physics*, v. 36, n. 1, p. 3-8, 1965.
- [42] HU, C., WHINNERY, J. R. New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods. *Applied Optics*, v. 12, n. 1, p. 72-79, 1973/01/01 1973.
- [43] SHEN, J. et al. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chemical Physics*, v. 165, n. 2-3, p. 385-396, 9/15/ 1992.
- [44] ASTRATH, N. G. C. Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas. 2006. 156p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
- [45] CAIRD, J. A. et al. Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 8, n. 7, p. 1391-1403, 1991/07/01 1991.
- [46] MESSIAS, D. N. Estudo das contribuições térmica e eletrônica na variação do índice de refração de materiais dopados com íons emissores. 2006. 147p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

- [47] Excímero. Wikipedia. Disponível em: <https://es.wikipedia.org/wiki/Exc%C3%ADmero>. Acesso em 22 jan. 2019
- [48] Jacinto, C., Messias, D. N., Andrade, A. A., Lima, S. M., Baesso, M. L., & Catunda, T. (2006). *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(32-35), 3582–3597. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025
- [49] MARTINS, V.M.; BRASSE, G.; DOUALAN, J.L.; BRAUD, A.; CAMY, P.; MESSIAS, D. N.; CATUNDA, T.; MONCORGÉ, R. Thermal conductivity of Nd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> doped laser materials measured by using the thermal lens technique. *Optical Materials*, Amsterdam. Elsevier BV, v. 37, p. 211-213, Nov. 2014
- [50] Astrath, N. G. C., Rohling, J. H., Medina, A. N., Bento, A. C., Baesso, M. L., Jacinto, C., ... Anjos, V. (2005). *Time-resolved thermal lens measurements of the thermo-optical properties of glasses at low temperature down to 20 K*. *Physical Review B*, 71(21). doi: 10.1103/physrevb.71.214202
- [51] Pilla, V., & Munin, E. (2012). *Fluorescence quantum efficiency of CdSe/ZnS quantum dots functionalized with amine or carboxyl groups*. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(10).doi:10.1007/s11051-012-1147-3
- [52] Jacinto, C., Messias, D. N., Andrade, A. A., Lima, S. M., Baesso, M. L., & Catunda, T. (2006). *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(32-35), 3582–3597. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025
- [53] Martins, V. M., Andrade, A. A., Pilla, V., & Messias, D. N. (2018). *Determination of the energy transfer efficiency between CdSe/ZnS quantum dots with two different sizes through a photothermal approach*. *Journal of Luminescence*, 198, 198–202. doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.033
- [54] ENTENDA OS DIFERENTES NÍVEIS DE RADIAÇÃO E SEUS EFEITOS. Disponível em: <https://veja.abril.com.br/ciencia/entenda-os-diferentes-niveis-de-radiacao-e-seus-efeitos>. Acesso em: 12 Jan. 2019.
- [55] ENTENDENDO UM POUCO SOBRE AS DOSES DE RADIAÇÃO E A SUA UNIDADE DE MEDIDA SIEVERT. Disponível em: [http://www.cnen.gov.br/noticias/documentos/entendendo\\_radiacao.pdf](http://www.cnen.gov.br/noticias/documentos/entendendo_radiacao.pdf). Acesso em 17 Jan. 2019.
- [56] R.Z. STODILKA, J.J.L. CARSON, K. YU, M.B. ZAMAN, C. LI, D. WILKINSON, Optical Degradation of CdSe/ZnS Quantum Dots upon Gamma-Ray Irradiation, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 2580–2585. doi:10.1021/jp808836g.
- [57] C. JACINTO, D.N. MESSIAS, A.A. ANDRADE, S.M. LIMA, M.L. BAESSO, T. CATUNDA, Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review, *J. Non. Cryst. Solids*. 352 (2006) 3582–3597. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025.
- [58] Baesso, M. L., Shen, J., & Snook, R. D. (1994). *Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths*. *Journal of Applied Physics*, 75(8), 3732–3737. doi:10.1063/1.356045

- [59] SANTOS, J.A.L. *Síntese e caracterização de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe para aplicação em células solares*. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [60] RUBENS, T. *Efeitos Biológicos da Radiação Ionizante*.
- [61] MANSUR, H. S. *Wires Nanomed Nanobi* 2010, 2, 113-129.
- [62] FU, Y.; ZHANG, J.; LAKOWICZ, J. R.. *Photochem Photobiol* 2009, 85, 646-651.
- [63] ALIVISATOS, A. P. *Science* 1996, 271, 933-937.
- [64] HAN, X.; HAN, Y. Z.; HUANG, H.; ZHANG, H. C.; ZHANG, X.; LIU, R. H.; LIU, Y.; KANG, Z. H. *DALTON T* 2013, 42, 10380-10383.
- [65] ASOK, A.; GANDHI, M. N.; KULKARNI, A. R. *NANOSCALE* 2012, 4, 4943-4946.
- [66] BERA, D.; QIAN, L.; SABUI, S.; SANTRA, S.; HOLLOWAY, P. H. *Opt Mater* 2008, 30, 1233-1239.
- [67] BERA, D.; QIAN, L.; HOLLOWAY, P. H. *J Phys D Appl Phys* 2008, 41, 1-4.
- [68] DJURISIC, A. B.; LEUNG, Y. H. *Small* 2006, 2, 944-961.
- [69] CASTRO. A.J. *Resina poliéster: Caracterização e estudo das condições de cura e propriedades mecânicas*. 2003. Relatório de Estágio – Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- [70] SADTLER; Research Laboratories Inc.; Philadelphia PA – Volume 1, 1962.
- [71] MASCIA, L.; *Thermoplastics : Materials Engineering*, 2º edition, Elsevier Applied Science, 1989.
- [72] FRADOS, J.; *Plastics Engineering Handbook*, 4º edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1976.
- [73] CRAWFORD, R. J.; *Plastics Engineering*, 2º edition, Pergamon Press, 1987.
- [74] CHANDA, M.; *Plastics Technology Handbook*, Inc., 1987.
- [75] XIA CAO, L. ; LEE, J., Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures: I. Effect of curing agents, *Polymer*, 44, 1893-1902, 2003.
- [76] KINNEY, G. F.; *Engineering Properties and Applications of Plastics*, John Wiley & sons, Inc., 4º edition, 1967
- [77] ICRP, 2007. "The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection". ICRP Publication 103. Ann. ICRP 37 (2-4). Página visitada em 10/12/2018.
- [78] ANDRADE, A. A. *Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-scan no estudo dos sólidos dopados*. 2002. 155p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- [79] Senthil S.; Pandya A., " Aspectos de dosimetria do óxido de háfnio - capacitor de óxido metálico semiconductor (MOS) ", *Thin Solid Films* Volume 520, Issue 1, 31 October 2011, Pages 574–577.
- [80] PARDUE, LA; GOLDSTEIN, N; WOLLAN, EO (1948). "Filme fotográfico como dosímetro de radiação de bolso". *Energia atômica em biofísica, biologia e medicina*.

- [81] Publicação 103 de ICRP - glossário.
- [82] Dosimetria da radiação John Cameron. Environmental Health Perspectives Vol. 91, pp. 45-48, 1991.
- [83] QUADRO, PAUL (2007-07-25). "Câmaras de bolso e dosímetros de bolso". Coleção do museu do instrumento histórico da física da saúde. Universidades Associadas de Oak Ridge .
- [84] QUADRO, PAUL (2007-07-25). "Electroscópio Lauritzen de Robley Evan". Coleção de instrumentos históricos de física de saúde. Laboratório Nacional de Oak Ridge.
- [85] Cruz, R. A., Pilla, V., & Catunda, T. (2010). Quantum yield excitation spectrum (UV-visible) of CdSe/ZnS core-shell quantum dots by thermal lens spectrometry. Journal of Applied Physics, 107(8), 083504. doi:10.1063/1.3343517
- [86] Alves, L. P., Pilla, V., Murgu, D. O. A., & Munin, E. (2010). Core-shell quantum dots tailor the fluorescence of dental resin composites. Journal of Dentistry, 38(2), 149–152. doi:10.1016/j.jdent.2009.09.014
- [87] Pilla, V., Alves, L. P., Iwazaki, A. N., Andrade, A. A., Antunes, A., & Munin, E. (2013). Thermo-Optical Characterization of Cadmium Selenide/Zinc Sulfide (CdSe/ZnS) Quantum Dots Embedded in Biocompatible Materials. Applied Spectroscopy, 67(9), 997–1002. doi:10.1366/12-06836



# I. Apêndice A

## A.1 Parâmetros Geométricos da Montagem Experimental

Para a realização das medidas com a técnica de LT é necessário determinar os parâmetros geométricos  $m$  e  $V$ , vide equação (7), para que se possa fazer o ajuste dos dados utilizando a equação (6). Esses parâmetros geométricos dependem dos parâmetros que definem as características dos feixes laser como cintura do feixe de excitação  $\omega_{0e}$  e de prova  $\omega_{0p}$ , raio do feixe de prova na posição da amostra  $\omega_p$  e parâmetro confocal do feixe de prova  $Z_c$ . Para determinar  $\omega_{0e}$  e  $\omega_{0p}$  foi utilizado um medidor de diâmetro de feixe (*Beam Profiler* da Thorlabs, modelo BP104-UV). Uma foto do equipamento pode ser vista na Figura A1-1. Como este aparelho mede de forma direta o diâmetro do feixe, é possível determinar a posição ao longo do eixo de propagação onde raio do feixe tem tamanho mínimo após passar pela lente de focalização. Para isso, esse aparelho é posicionado sobre transladores XYZ.

Os parâmetros geométricos  $m$  e  $V$  são derivados da propagação do feixe gaussiano com modo  $TEM_{00}$  após passar pela lente, cuja intensidade ao longo do eixo  $Z$  é dada por,

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega(z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}\right), \quad (12)$$

onde  $P$  é a potência do feixe laser,  $r$  a coordenada radial e  $\omega(z)$  o raio do feixe numa posição qualquer no eixo  $z$  dado por,

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{Z_c}\right)^2\right], \quad (13)$$

sendo que  $\omega_0$  é o raio na cintura ( $z = z_0$ ) e  $Z_c$  é o parâmetro confocal expresso por,

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}, \quad (14)$$



**Figura A4.3-1:** Imagem do medidor de feixe *Beam Profiler Thorlabs*, modelo BP104-UV utilizado para medições das cinturas dos feixes de laser de excitação e de prova. O feixe do laser entra em contato com o sensor na região central, do encontro das linhas X e Y, como pode ser visto na figura. [39]

Utilizando a definição dos parâmetros  $m$  e  $V$ , conforme equação (7), e sabendo que o raio do feixe laser numa posição distante da sua cintura pode ser obtido pela equação (7), encontra-se o raio do feixe de prova  $\omega_p$ . O parâmetro  $Z_c$  do feixe de prova é obtido ao substituir na equação (8) os valores de  $\omega_{op}$  e  $\lambda_p$ . Os valores de  $m$ ,  $V$ ,  $\omega_{oe}$ ,  $\omega_{op}$ ,  $\omega_p$  e  $Z_c$  podem ser vistos na Tabela 10 e 11.

-	$\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$
$m$	9,07
$V$	2,18
$\omega_{oe} (\pm 6\%)$	0,002496857 cm
$\omega_{op} (\pm 6\%)$	$9,88 \times 10^{-03} \text{ cm}$
$\omega_p$	$2,370 \times 10^{-02} \text{ cm}$
$Z_c$	0,31 cm
$\lambda_p$	632,8 nm

**Tabela 10:** Parâmetros geométricos da configuração experimental de Lente térmica para todas as amostras com exceção do segundo conjunto de após serem irradiadas.

-	$\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$
m	9,34
V	1,78
$\omega_{oe} (\pm 6\%)$	0,006711214 cm
$\omega_{op} (\pm 6\%)$	$9,88 \times 10^{-03} \text{ cm}$
$\omega_p$	$2,017 \times 10^{-02} \text{ cm}$
$Z_c$	0,26 cm
$\lambda_p$	632,8 nm

**Tabela 11:** Parâmetros geométricos da configuração experimental de Lente térmica para as amostras do segundo conjunto antes de serem irradiadas.

## A.2 Tabelas Contendo as Amostras Confeccionadas

Concentração ( $\mu\text{L}$ )	20	40	80	160	200	400
<b>Amostra 1</b>	R20-1	R40-1	R80-1	R160-1	R200-1	R400-1
<b>Amostra 2</b>	R20-2	R40-2	R80-2	R160-2	R200-2	R400-2
<b>Amostra 3</b>	R20-3	R40-3	R80-3	R160-3	R200-3	R400-3
<b>Amostra 4</b>	R20-4	R40-4	R80-4	R160-4	R200-4	R400-4
<b>Amostra 5</b>	R20-5	R40-5	R80-5	R160-5	R200-5	R400-5
<b>Amostra 6</b>	R20-6	R40-6	R80-6	R160-6	R200-6	R400-6
<b>Amostra 7</b>	R20-7	R40-7	R80-7	R160-7	R200-7	R400-7

**Tabela 12:** Primeiro Conjunto de Amostras Sintetizados para diferentes concentrações do PQ RED para 3000  $\mu\text{L}$  de Resina

Nº de amostras	PQ Red	PQ Orange	PQ Yellow
<b>Amostra 1</b>	R1	O1	Y1
<b>Amostra 2</b>	R2	O2	Y2
<b>Amostra 3</b>	R3	O3	Y3
<b>Amostra 4</b>	R4	O4	Y4
<b>Amostra 5</b>	R5	O5	Y5
<b>Amostra 6</b>	R6	O6	Y6
<b>Amostra 7</b>	R7	O7	Y7

**Tabela 13:** Segundo Conjunto de Amostras Sintetizados para os PQs Yellow, Orange e Red na concentração de 400  $\mu\text{L}$  de PQ para 3000  $\mu\text{L}$  de Resina