ELCIO LIBERATO PIRES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELEMENTO SENSOR DE
MATRIZ KAlSi_3O_8 , DOPADAS COM Mn OU Gd, OBTIDOS PELA
TÉCNICA SOL-GEL, VISANDO A APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DAS
RADIAÇÕES IONIZANTES POR TERMOLUMINESCÊNCIA E
LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA**

**São Paulo
2010**

ELCIO LIBERATO PIRES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELEMENTO SENSOR DE
MATRIZ KAlSi_3O_8 , DOPADAS COM Mn OU Gd, OBTIDOS PELA
TÉCNICA SOL-GEL, VISANDO A APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DAS
RADIAÇÕES IONIZANTES POR TERMOLUMINESCÊNCIA E
LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo, como requisito parcial, para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Área de concentração: Engenharia
Elétrica

Orientadora: Prof.^a Dra. Sonia Hatsue
Tatumi.

**São Paulo
2010**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo,   de dezembro de 2010.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Pires, Elcio Liberato

**Síntese e caracterização de elemento sensor de matriz $KaSi_3O_8$, dopadas com Mn ou Gd, obtidos pela técnica sol-gel, visando a aplicação em dosimetria das radiações ionizantes por termoluminescência e luminescência opticamente estimula / E.L. Pires. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.
137 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Dosimetria luminescente 2. Luminescência 3. Termoluminescência 4. Radiação ionizante I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

Elcio Liberato Pires

Síntese e caracterização de elemento sensor de matriz KAlSi_3O_8 , dopadas com Mn ou Gd, obtidos pela técnica sol-gel, visando a aplicação em dosimetria das radiações ionizantes por termoluminescência e luminescência opticamente estimulada.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, como requisito parcial, para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Elétrica

Aprovado em:

Banca examinadora.

Prof.^a Dra. Sonia Hatsue Tatumi_____

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo. *Assinatura:*_____

Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho_____

Instituição: Universidade de São Paulo_____. *Assinatura:*_____

Prof. Dr. Shigueo Watanabe_____

Instituição: Universidade de São Paulo_____. *Assinatura:*_____

*Aos meus pais Elcio e Marinuci,
e aos meus irmãos Elder e Ellen,
a quem tanto amo,
dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Deus-Trino, em quem acredito e confio, pelo seu infinito amor e cuidado para comigo.

À minha orientadora Dra. Sonia Hatsue Tatumi, de quem destaco as seguintes qualidades: competência, entusiasmo e gosto pela pesquisa, disponibilidade em ajudar, além de muita paciência! Mas acima de tudo, agradeço-a pela amizade, que, muito ajudou durante o desenvolvimento do projeto.

Ao Dr. Juan Carlos Ramirez Mittani, pela amizade, auxílio, conselhos e esclarecimento de muitas dúvidas durante as diversas etapas desta pesquisa.

Aos Drs. Shiguelo Watanabe e Sebastião Gomes dos Santos Filho, pela disponibilidade em fazer parte da banca de avaliação do presente trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Vidros e Datação (LVD) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP), dentre os quais, alguns se tornaram **verdadeiros amigos**. Em poucos lugares, se encontra um ambiente de trabalho tão confortável, sério, contudo alegre, como este o foi. Assim, agradeço aos seguintes: **Alessandro**, Alexandre, Camila, Carlos, Davidson, **Diego Renan**, Diego Silvério, Fábio, **Flávia**, Giuliano, **José**, **Kátia**, Léia, Lucas, Márcio, Maurício, **René**, Sílvio, Thiago, Vanessa, Vitor e aos demais.

Ao Dr. Casimiro Munita, pelas análises de amostras pela técnica de AAN e pelo interesse demonstrado em minha pesquisa.

Ao Dr. Oswaldo Baffa e a Dra. Angela Kinoshita, pelas análises de amostras pela técnica de EPR.

À Dra. Linda V. Caldas, pelas irradiações com raios-X e doses baixas de radiação- γ .

Aos engenheiros do CTR-IPEN/CNEN, Elizabeth Somessari Ribeiro e Carlos Gaia da Silveira, pela colaboração nas diversas vezes em que se fizeram necessárias a irradiação de amostras com radiação- γ .

À Simone Perche, do laboratório de microscopia do Instituto de Física da USP, pelas imagens de TEM e demais análises feitas.

À Ana Paula, do laboratório de química e saneamento ambiental da FATEC-SP, pela simpatia, ajuda e disponibilização do laboratório para síntese de algumas amostras.

Aos Drs. Ronaldo Mansano e Luciana Reyes Pires Kassab, pelas dicas fornecidas durante o exame de qualificação, e que muito contribuíram para melhoria deste trabalho.

Aos funcionários do departamento de mecânica da FATEC-SP que muito me ajudaram no final deste trabalho. Em especial à Valéria, professora Graça, Edson, Carlinhos, Felipe, prof. Luis Nelson, prof. Fábio de Paula e prof. Bernardo.

Aos professores e coordenadores do programa de pós-graduação em engenharia elétrica da Escola Politécnica da USP, bem como aos funcionários da secretária de pós-graduação e secretaria geral, que sempre me ajudaram quando precisei.

Ao CNPq e coordenadores do Programa Nacional de Microeletrônica (PNM) pelo auxílio financeiro, mediante a concessão de bolsa.

Um agradecimento especial à Cintia Garcia da Silva que, em tão pouco tempo, se tornou uma amiga muito especial para mim. Sua simpatia, inteligência, esforço e alegria muito me incentivaram na fase final deste trabalho.

Outro agradecimento especial à Carine de Sousa Carneiro, uma pessoa incrível que conheci nos últimos anos e que muito me ajudou durante todo o trabalho, mesmo que indiretamente, e cuja amizade pretendo sempre conservar.

E finalmente, à minha família de sangue (a quem dediquei o presente trabalho), família de nome (os *Liberato* e os *Pires*) e a família de fé (os metodistas), que são parte essencial de minha vida e sem cujo apoio, teria sido muito mais difícil a realização do mesmo.

*"Fly away, skyline pigeon fly,
towards the dreams you've left so very far behind".¹*

Bernie Taupin

---

¹ Trecho da música Skyline Pigeon, de autoria de Sir Elton John e Bernin Taupin (1969), cuja tradução se aproxima de: "Voe para longe, pássaro da linha do horizonte voe, em direção aos sonhos que você há muito deixou para trás."

RESUMO

PIRES, E. L. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELEMENTO SENSOR DE MATRIZ KAlSi_3O_8 , DOPADAS COM Mn OU Gd, OBTIDOS PELA TÉCNICA SOL-GEL, VISANDO A APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES IONIZANTES POR TERMOLUMINESCÊNCIA E LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA.** 2010. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Neste trabalho, estudou-se as propriedades termoluminescentes e fotoluminescentes (em processo anti-Stokes), além de algumas propriedades químicas e físicas, de amostras sintéticas de KAlSi_3O_8 , dopadas com Mn ou Gd, obtidas por meio da técnica sol-gel. O objetivo principal do estudo foi a obtenção de um novo material, com possibilidades reais de aplicação em dosimetria das radiações ionizantes, como elemento sensor de dosímetros luminescentes. As amostras foram obtidas e trabalhadas na forma de pós com tamanho médio de partícula em 600 nm e suas estruturas composta por uma matriz amorfa e com presença de nano partículas, presente apenas nas amostras dopadas. Os resultados de EPR mostraram que os dopantes incorporaram na matriz sob a valência de Mn^{2+} e Gd^{3+} respectivamente. As curvas de emissão TL apresentaram formatos semelhantes para todas as regiões estudadas, com a presença de um pico principal de intensidade alta e reproduzível em torno de 170°C. As curvas de decaimento da LOE da amostra não dopada e dopada com Mn exibiram um decaimento total da luminescência para 40 s de estimulação centrada em 470 nm; por outro lado, a amostra dopada com Gd, exibiu um rápido decaimento da LOE (aproximadamente 71,4 % da intensidade inicial), para os primeiros 40 s de estimulação, seguida por um decaimento mais lento e persistente para o restante do período de estimulação, o que indica claramente a presença de duas componentes de decaimento. As amostras dopadas com Mn apresentaram emissão TL mais intensa em torno 570 nm, sendo mais eficientes para os estudos de TL no VIS; enquanto que, as dopadas com Gd, exibiram emissão mais intensa em 470 nm, porém, devido ao formato dos sinais (presença de um único pico aparente), mostraram-se melhor para os estudos de LOE e TL no UV. As amostras dopadas com 0,5% e 8% em mol de Mn e Gd, respectivamente, apresentaram os sinais luminescentes mais intensos, tanto para LOE quanto para TL. No estudo da dependência energética para diferentes energias de raios-X, o tipo de dopante influenciou no padrão de resposta obtido, tendo sido observado um decréscimo da intensidade luminescente com o aumento da energia para a amostra dopada com Mn; para a amostra não dopada e dopada com Gd, não se observou um padrão de decréscimo ou aumento da intensidade com a energia. As curvas de calibração foram ajustadas por meio de retas com grau de confiabilidade alto (fator R^2 próximo a 1), e as menores doses detectáveis variaram entre 20 e 60 mGy aproximadamente. Todas as amostras apresentaram perdas consideráveis de intensidade luminescente com o passar do tempo após irradiação, e que foi de aproximadamente 80%, em média, para os 10 primeiros dias. Concluiu-se que, a princípio, os materiais têm maior possibilidade de aplicação na dosimetria em tempo real do que na dosimetria convencional ou passiva por TLDs, devido a sua alta resposta luminescente. Contudo, estudos futuros a respeito de tratamento térmico prévio, podem viabilizá-los a esta última aplicação. Com relação ao campo de aplicação, sugere-se a dosimetria ambiental, devido aos valores $\bar{Z}$ obtidos, que estão mais próximos dos dos materiais que compõem rochas e sedimentos.

Palavras-chave: dosimetria, termoluminescência, luminescência opticamente estimulada, sol-gel,

ABSTRACT

PIRES, E. L. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SENSOR ELEMENT OF KAISi_3O_8 MATRIX, DOPED WITH Mn AND Gd, OBTAINED BY SOL-GEL METHOD, FOR APPLICATION IN IONIZING RADIATION DOSIMETRY BY THERMOLUMINESCENCE AND OPTICALLY STIMULATED LUMINESCENCE.** 2010. 134 f. Thesis (MA) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

In this work the thermoluminescent and photoluminescent properties (in the anti-Stokes process), and some other chemical and physical properties of KAISi_3O_8 synthetic samples, doped with Mn or Gd, obtained by sol-gel method, were studied. The main goal of this study was to obtain a new material, with real possibility of application in ionizing radiation dosimetry as sensor element in luminescent dosimeters. The obtained samples were composed of powders with average particle size around 600 nm and they structures were composed of an amorphous matrix with presence of nanoparticles, observed only in the doped samples. The EPR results showed that the dopants incorporated in the matrix in the Mn^{2+} and Gd^{3+} valences, respectively. The TL glow curves exhibited a similar pattern for all the studied regions, composed of a main high-intensity and reproducible peak around 170 °C. The OSL shine-down curves for the undoped and Mn doped samples exhibited a total decay of luminescence for 40 s of stimulation centered at 470 nm; on the other hand, Gd doped sample exhibited an quick OSL decay (approximately 71.4 % of the initial intensity), for the first 40 s of stimulation, followed by a slower and more persistent decay, which clearly indicates the presence of two decay components. Mn doped samples showed the highest TL emission around 570 nm, being more efficient for the TL studies in the VIS, while the Gd doped samples exhibited the highest emission at 470 nm; however, due to the obtained curve pattern (with an apparent single peak), they had shown more efficient results for the applications in the UV. The samples doped with 0.5 and 8 mol% of Mn and Gd, respectively, showed the highest luminescent response improvement for OSL and TL. Energetic dependence on different X-rays energies study showed that the dopants changed the obtained response pattern. The Mn doped sample exhibited a decrease in luminescent response, while the Gd and the undoped samples do not show a pattern of decrease or increase in luminescence. The calibration curves were fitted by straight lines with high reliability degree (R^2 near to 1), and the lowest detectable doses were between 20 and 60 mGy. All the samples exhibited considerable losses in luminescent intensity with the time after irradiation (about 80% for the firsts 10 days). From the results it was concluded that the studied materials are more applicable to “*real time*” than to passive TLD dosimetry, due to their high luminescent response. However, studies about previous heating treatment could make them feasible for the last application. The use of these materials in environmental dosimetry is suggested due to the obtained $\bar{Z}$ values, which are closer to those which form rocks and sediments.

Keywords: dosimetry, thermoluminescence, optically stimulated luminescence, sol-gel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1 – RESUMO ILUSTRATIVO SOBRE A SÍNTESE DE MATERIAIS CERÂMICOS PELA TÉCNICA SOL-GEL.	37
FIGURA 2.2 - DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS ENERGÉTICOS E COMPRIMENTOS DE EMISSÃO PARA O Mn^{2+} NA CALCITA (CALDERON, ET AL., 1996). NA FIGURA DA ESQUERDA ESTÃO REPRESENTADOS, NO EIXO DAS ORDENADAS, OS VALORES DAS ENERGIAS DE TRANSIÇÃO EM $CM^{-1} \times 10^3$. E NA FIGURA DA DIREITA, ESTÃO REPRESENTADOS OS COMPRIMENTOS DE ONDA DE EMISSÃO EM NM.	39
FIGURA 2.3 – ENERGIA RELATIVA DAS CAMADAS ELETRÔNICAS DOS LANTANÍDEOS EM FUNÇÃO DO RAIO (BRITO, 2008).	41
FIGURA 2.4 – NÍVEIS DE ENERGIA LIVRE CALCULADA PARA OS ÍONS TRIVALENTES DAS TERRAS RARAS (DIAGRAMA DE CARNALL). NO EIXO VERTICAL ESTÁ REPRESENTADA A ENERGIA DOS NÍVEIS EM NÚMERO DE ONDA ($\times 1000$); NO EIXO HORIZONTAL, É REPRESENTADO O ESTADO FUNDAMENTAL (NÃO EXCITADO) DE CADA ÍON. RETIRADO E ADAPTADO DE (ROPP, 1991).	42
FIGURA 2.5 – INTENSIDADE RELATIVA DE EMISSÃO DOS ÍONS TRIVALENTES DOS TERRAS RARAS PARA ESTIMULAÇÃO COM ENERGIA DE 40000 CM^{-1} (APROXIMADAMENTE 250 NM). RETIRADO E ADAPTADO DE (ROPP, 1991).	43
FIGURA 3.1 – MOLÉCULA DE TRI(SEC-BUTÓXIDO) DE ALUMÍNIO.	46
FIGURA 3.2 – MOLÉCULA DE TETRAETÍLORTOSILICATO.	46
FIGURA 3.3 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X DA RIGAKU, MODELO MINIFLEX II.	49
FIGURA 3.4 – MICROSCÓPIO DE TRANSMISSÃO PHILIPS CM200.	51
FIGURA 3.5 – ESPECTRÔMETRO DE ESR (EPR) JEOL, MODELO FA-200.	53
FIGURA 3.6 – A) IRRADIADORA DE RAIOS GAMAS COM FONTE DE ^{60}Co TIPO PANORÂMICA (CENTRO DE TECNOLOGIA DAS RADIAÇÕES – IPEN/CNEN); B) IRRADIADORA DE RAIOS GAMAS COM FONTE DE ^{60}Co TIPO GAMMA-CELL (CENTRO DE TECNOLOGIA DA RADIAÇÕES – IPEN/CNEN); E C)	

FONTE DE RAIOS-X COM ENERGIA DE FEIXE VARIÁVEL (CENTRO DE METROLOGIA DA RADIAÇÕES – IPEN/CNEN).....	54
FIGURA 3.7 – METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS ALÍQUOTAS NA FORMA DE PÓ: A) DOSAGEM E COLOCAÇÃO DAS ALÍQUOTAS SOBRE OS DISCOS DE ALUMÍNIO; B) COMPARTIMENTOS DA DAYBREAK, ONDE SÃO COLOCADOS OS DISCOS CONTENDO AS ALÍQUOTAS; E C) SALA ESCURA DO LABORATÓRIO DE VIDROS E DATAÇÃO DA FATEC-SP, MOSTRANDO A DAYBREAK (EQUIPAMENTO ONDE AS MEDIDAS DE LOE E TL FORAM OBTIDAS).	56
FIGURA 3.8 – SISTEMA DE LEITURA PARA AS MEDIDAS DE TL, LOE E LEIV...56	
FIGURA 3.9 – ESQUEMA DO SISTEMA DE LEITURA UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO ESPECTRO TL DAS AMOSTRAS, UTILIZANDO UMA GUIA DE ONDA PARA ENCAMINHAR O SINAL LUMINESCENTE PROVENIENTE DA AMOSTRA QUE É AQUECIDA NA DAYBREAK ATÉ O MONOCROMADOR DE DETECÇÃO DO FLUORÍMETRO.....	58
FIGURA 4.1 – EXEMPLO DE CURVAS DE EMISSÃO TL PARA DIFERENTES ALÍQUOTAS DE UMA MESMA AMOSTRA E PARA UMA MESMA DOSE: A) CURVAS SEM TRATAMENTO ESTATÍSTICO; B) CURVAS NORMALIZADAS PELA MASSA DE CADA ALÍQUOTA; E C) CURVA MÉDIA NORMALIZADA PELA MASSA.	61
FIGURA 4.2 – CURVAS DE EMISSÃO TL NA REGIÃO DO VIS PARA UMA DOSE DE 10 GY, PARA AS SEGUINTE AMOSTRAS: PURA, DOPADA COM 0,5 % MOL DE MN E DOPADA COM 3 % DE GD.....	63
FIGURA 4.3 - CURVAS DE EMISSÃO TL NA REGIÃO DO AZUL, PARA UMA DOSE DE 10 GY, PARA AS SEGUINTE AMOSTRAS: PURA, DOPADA COM 0,5 % MOL DE MN E DOPADA COM 3 % DE GD.	64
FIGURA 4.4 - CURVAS DE EMISSÃO TL NA REGIÃO DO UV PARA UMA DOSE DE 10 GY, PARA AS SEGUINTE AMOSTRAS: PURA, DOPADA COM 0,5 % MOL DE MN E DOPADA COM 3 % DE GD.....	65
FIGURA 4.5 - CURVAS DE DECAIMENTO DA LOE NA REGIÃO DO UV, COM EXCITAÇÃO POR LEDS EM 470 NM, PARA UMA DOSE DE 10 GY, PARA AS SEGUINTE AMOSTRAS: PURA, DOPADA COM 0,5 % MOL DE MN E DOPADA COM 3 % DE GD.	66

FIGURA 4.6 – ESPECTRO TL PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % DE MN, PARA UMA DOSE DE 188 KGY.....	67
FIGURA 4.7 – PROJEÇÃO SUPERIOR DO ESPECTRO TL PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % DE MN, PARA UMA DOSE DE 188 KGY.....	67
FIGURA 4.8 - ESPECTRO TL PARA AMOSTRA DOPADA COM 3 % DE GD, PARA UMA DOSE DE 188 KGY.....	68
FIGURA 4.9 - PROJEÇÃO SUPERIOR DO ESPECTRO TL PARA AMOSTRA DOPADA COM 3 % DE GD, PARA UMA DOSE DE 188 KGY.....	69
FIGURA 4.10 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO VIS, PARA UMA DOSE ABSORVIDA DE 10 GY, PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE INSERÇÃO MN NA MATRIZ.....	72
FIGURA 4.11 - INTENSIDADE TL DO PICO EM 170°C, NA REGIÃO DO VIS, EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM MN.....	73
FIGURA 4.12 – CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, PARA UMA DOSE ABSORVIDA DE 10 GY, NA REGIÃO DO UV, PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE INSERÇÃO GD NA MATRIZ.....	74
FIGURA 4.13 – INTENSIDADE TL DO PICO DE 160°C, NA REGIÃO DO UV, EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM GD.....	74
FIGURA 4.14 - CURVAS MÉDIAS DE DECAIMENTO DA LOE, NA REGIÃO DO UV, COM EXCITAÇÃO POR LEDS EM 470 NM, PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE INSERÇÃO GD NA MATRIZ.....	75
FIGURA 4.15 - INTENSIDADE INICIAL DA LOE, NA REGIÃO DO UV, EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM GD.....	75
FIGURA 4.16 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO PARA AMOSTRA NÃO DOPADA.	77
FIGURA 4.17 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5% EM MOL. DE MN.	77
FIGURA 4.18 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO PARA AMOSTRA DOPADA COM 5% EM MOL. DE MN.	78
FIGURA 4.19 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO PARA AMOSTRA DOPADA COM 8% EM MOL. DE GD.	78
FIGURA 4.20 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO PARA AMOSTRA DOPADA COM 10% EM MOL. DE GD.	79

- FIGURA 4.21 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO SOBREPOSTOS DAS AMOSTRAS NÃO DOPADA, DOPADA COM 0,5 E 5 5 DE MN E DOPADA COM 8 E 10% DE GD. 79
- FIGURA 4.22 - A) IMAGEM DE CAMPO CLARO DA AMOSTRA NÃO DOPADA, SENDO NENHUMA FASE CRISTALINA OBSERVADA (TOTALIDADE DA FASE AMORFA), (VALOR DA ESCALA = 200 NM); B) ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR NA REGIÃO DA IMAGEM, MOSTRANDO A PRESENÇA DE O, AL, SI E K, SENDO A PRESENÇA DE CU, DEVIDO AO PORTA AMOSTRAS.....80
- FIGURA 4.23 - A) IMAGEM DE CAMPO CLARO DA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL DE MN, SENDO NENHUMA FASE CRISTALINA OBSERVADA (TOTALIDADE DA FASE AMORFA), (VALOR DA ESCALA = 200 NM); B) ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR NA REGIÃO DA IMAGEM, MOSTRANDO A PRESENÇA DE O, AL, SI E K E MN, SENDO A PRESENÇA DE CU, DEVIDO AO PORTA AMOSTRAS.....81
- FIGURA 4.24 - A) IMAGEM DE CAMPO CLARO DA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % DE MN, MOSTRANDO A PRESENÇA DE UMA REGIÃO COM COMPOSIÇÃO DIFERENTE DA MATRIZ AMORFA (PLACA) (VALOR DA ESCALA = 200 NM); B) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS SOBRE A REGIÃO DENOMINADA (PLACA), COM PRESENÇA DE FASE CRISTALINA (VALOR DA ESCALA = 10 NM); C) ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR NA REGIÃO DA (PLACA), MOSTRANDO A PRESENÇA DE O, AL, SI, K, MN E CU, SENDO A PRESENÇA DE CU, DEVIDO AO PORTA AMOSTRAS; E D) ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR NA REGIÃO DA MATRIZ, MOSTRANDO A PRESENÇA DE O, AL, SI, K E CU, SENDO A PRESENÇA DE CU, DEVIDO AO PORTA AMOSTRAS.....82
- FIGURA 4.25 – A) IMAGEM DE CAMPO CLARO DA AMOSTRA DOPADA COM 8 % DE GD, MOSTRANDO A PRESENÇA DE FASE CRISTALINA DENTRO DA MATRIZ AMORFA (VALOR DA ESCALA = 200 NM); B) IMAGEM DE CAMPO ESCURO DA AMOSTRA DOPADA COM 8 % DE GD, MOSTRANDO A PRESENÇA DE FASE CRISTALINA DENTRO DA MATRIZ AMORFA (VALOR DA ESCALA = 200 NM); C) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS SOBRE UMA DAS REGIÕES COM PRESENÇA DE FASE CRISTALINA (VALOR DA ESCALA = 10 NM); D) ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR NA REGIÃO DA

IMAGEM, MOSTRANDO A PRESENÇA DE O, GD, AL, SI E K, SENDO A PRESENÇA DE CU, DEVIDO AO PORTA AMOSTRAS.	83
FIGURA 4.26 - ESPECTROS DE EPR DA AMOSTRA NÃO DOPADA E DA AMOSTRA DOPADA COM 0,25% EM MOL DE MN, PARA UM GANHO DE 1000 VEZES.	85
FIGURA 4.27 - ESPECTROS DE EPR DAS AMOSTRAS DOPADAS COM 0,5% E 1% EM MOL DE MN, PARA UM GANHO DE 1000 VEZES.	86
FIGURA 4.28 - ESPECTROS DE EPR DAS AMOSTRAS DOPADAS COM 2% E 5% EM MOL DE MN, PARA UM GANHO DE 1000 VEZES.....	86
FIGURA 4.29 - ESPECTROS DE EPR DA AMOSTRA NÃO DOPADA E DAS AMOSTRAS DA SÉRIE DOPADA COM MN, PARA UM GANHO DE 1000 VEZES.	87
FIGURA 4.30 - ESPECTROS DE EPR DA AMOSTRA NÃO DOPADA E DA AMOSTRA DOPADA COM 1% EM MOL DE GD, PARA UM GANHO DE 1000 VEZES.	87
FIGURA 4.31 - ESPECTROS DE EPR DAS AMOSTRAS DOPADAS COM 2% E 4% EM MOL DE GD, PARA UM GANHO DE 1000 VEZES.....	88
FIGURA 4.32 - ESPECTROS DE EPR DAS AMOSTRAS DOPADAS COM 8% E 10% EM MOL DE GD, PARA UM GANHO DE 1000 VEZES.....	88
FIGURA 4.33 – ESPECTROS DE EPR DA AMOSTRA NÃO DOPADA E DAS AMOSTRAS DA SÉRIE DOPADA COM GD, PARA UM GANHO DE 1000 VEZES.	89
FIGURA 4.34 – GRÁFICO MOSTRANDO A REGIÃO PREDOMINÂNCIA DE CADA EFEITO FÍSICO TENDO COMO VARIÁVEIS A ENERGIA DO FÓTON INCIDENTE E O ZDO MATERIAL ABSORVEDOR.	90
FIGURA 4.35 – GRÁFICO MOSTRANDO O EFEITO PREDOMINANTE SOBRE AS AMOSTRAS NAS QUAIS FOI FEITO O ESTUDO DA DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA, ISTO É, NA AMOSTRA NÃO DOPADA, NA DOPADA COM 0,5 % EM MOL DE MN E NA DOPADA COM 8% EM MOL DE GD. (ADAPTADO DA FIGURA 4.34).	91
FIGURA 4.36 – CURVA DE ATENUAÇÃO DO EFEITO FOTOELÉTRICO PARA UM MATERIAL COM Z PRÓXIMO AO DA ÁGUA. PARA MATERIAIS COM MAIOR VALOR DE Z, A CURVA SE DESLOCA PARA DIREITA. (CURVA ADAPTADA – OBTIDA DE JOHNS & HAROLD, 1983)	91

FIGURA 4.37 – CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA PURA IRRADIADA COM 1 GY, COM DIFERENTES ENERGIAS DE RAIOS-X.	92
FIGURA 4.38 – CURVA DA DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DO PICO TL DE 180°C, PARA AMOSTRA PURA, EM FUNÇÃO DA ENERGIA DE RAIOS-X, PARA UMA DOSE DE 1 GY.	92
FIGURA 4.39 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL DE MN, IRRADIADA COM 1 GY, COM DIFERENTES ENERGIAS DE RAIOS-X.	93
FIGURA 4.40 - CURVA DA DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DO PICO TL DE 180°C, PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL DE MN, EM FUNÇÃO DA ENERGIA DE RAIOS-X, PARA UMA DOSE DE 1 GY.....	94
FIGURA 4.41 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, IRRADIADA COM 1 GY, COM DIFERENTES ENERGIAS DE RAIOS-X.	95
FIGURA 4.42 - CURVA DA DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DO PICO TL DE 180°C, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, EM FUNÇÃO DA ENERGIA DE RAIOS-X, PARA UMA DOSE DE 1 GY.....	95
FIGURA 4.43 - CURVAS MÉDIAS DO DECAIMENTO DA LOE, NA REGIÃO DO UV, COM EXCITAÇÃO POR LEDS EM 470 NM, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, IRRADIADA COM 1 GY, COM DIFERENTES ENERGIAS DE RAIOS-X.	96
FIGURA 4.44 - CURVA DA DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DA LOE, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, EM FUNÇÃO DA ENERGIA DE RAIOS-X, PARA UMA DOSE DE 1 GY.....	96
FIGURA 4.45 – CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA NÃO DOPADA, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 1 A 10 GY.....	97
FIGURA 4.46 – CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE TL DO PICO EM 170 °C EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA NÃO DOPADA, PARA DOSES DE 1 A 10 GY.	98
FIGURA 4.47 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA NÃO DOPADA, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 1 A 50 GY.....	98

FIGURA 4.48 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE TL DO PICO EM 170 °C EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA NÃO DOPADA, PARA DOSES DE 1 A 50 GY.	99
FIGURA 4.49 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL DE MN, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 1 A 10 GY.	99
FIGURA 4.50 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE TL DO PICO EM 170 °C EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL. DE MN, PARA DOSES DE 1 A 10 GY.	100
FIGURA 4.51 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL DE MN, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 1 A 50 GY.	100
FIGURA 4.52 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE TL DO PICO EM 170 °C EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL. DE MN, PARA DOSES DE 1 A 50 GY.	101
FIGURA 4.53 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 1 A 10 GY.	101
FIGURA 4.54 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE TL DO PICO EM 160 °C EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, PARA DOSES DE 1 A 10 GY.	102
FIGURA 4.55 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 1 A 50 GY.	102
FIGURA 4.56 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE TL DO PICO EM 160 °C EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, PARA DOSES DE 1 A 50 GY.	103
FIGURA 4.57 - CURVAS MÉDIAS DE DECAIMENTO DA LOE, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 1 A 10 GY.	103
FIGURA 4.58 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE INICIAL DA LOE EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, PARA DOSES DE 1 A 10 GY.	104

FIGURA 4.59 - CURVAS MÉDIAS DE DECAIMENTO DA LOE, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 1 A 50 GY.....	104
FIGURA 4.60 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE INICIAL DA LOE EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, PARA DOSES DE 1 A 50 GY.....	105
FIGURA 4.61 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL DE MN, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 10 A 500 MGY.....	106
FIGURA 4.62 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE TL DO PICO EM 170 °C EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO VIS, PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL. DE MN, PARA DOSES DE 10 A 500 MGY, COM FAIXA DE DETECÇÃO DA MÍNIMA DOSE.....	106
FIGURA 4.63 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 10 A 500 MGY.....	107
FIGURA 4.64 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE TL DO PICO EM 160 °C EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL. DE GD, PARA DOSES DE 10 A 500 MGY, COM FAIXA DE DETECÇÃO DA MÍNIMA DOSE.....	107
FIGURA 4.65 - CURVAS MÉDIAS DE DECAIMENTO DA LOE, NA REGIÃO DO UV, COM EXCITAÇÃO POR LEDS EM 470 NM, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, COM DOSES DE RADIAÇÃO- γ VARIANDO DE 10 A 500 MGY.....	108
FIGURA 4.66 - CURVA DE CRESCIMENTO DA INTENSIDADE INICIAL DA LOE EM FUNÇÃO DA DOSE, NA REGIÃO DO UV, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL. DE GD, PARA DOSES DE 10 A 500 MGY, COM FAIXA DE DETECÇÃO DA MÍNIMA DOSE.	108
FIGURA 4.67 – CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL NO VIS, OBTIDAS PARA UMA DOSE DE 10 GY, PARA AMOSTRA DOPADA COM 0,5 % EM MOL DE MN, PARA UM PERÍODO DE APROXIMADAMENTE 321 DIAS.....	110
FIGURA 4.68 – CURVA DE “FADING” PARA O PICO TL EM 170 °C, NO VIS, PARA UMA DOSE DE 10 GY.....	110

FIGURA 4.69 - CURVAS MÉDIAS DE EMISSÃO TL NO UV, OBTIDAS PARA UMA DOSE DE 10 GY, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, PARA UM PERÍODO DE APROXIMADAMENTE 182 DIAS.....	112
FIGURA 4.70 - CURVA DE “FADING” PARA O PICO TL EM 160 °C, NO UV, PARA UMA DOSE DE 10 GY.....	112
FIGURA 4.71 - CURVAS MÉDIAS DE DECAIMENTO DA LOE NO UV, OBTIDAS PARA UMA DOSE DE 10 GY, PARA AMOSTRA DOPADA COM 8 % EM MOL DE GD, PARA UM PERÍODO DE APROXIMADAMENTE 182 DIAS.	113
FIGURA 4.72 - CURVA DE “FADING” PARA A INTENSIDADE INICIAL DA LOE, NO UV, PARA UMA DOSE DE 10 GY.	113
FIGURA 0.1 – MODELO DE BANDAS PARA MATERIAIS: A) CONDUTORES; B) SEMICONDUTORES; E C) ISOLANTES.....	126
FIGURA 0.2 – MODELO DE BANDAS APLICADO A UM MATERIAL REAL, MOSTRANDO A REGIÃO EM QUE DEVIDO A PRESENÇA DE DEFEITOS NA REDE, ELÉTRONS E BURACOS PODEM SER APRISIONADOS NA BANDA PROIBIDA.....	126
FIGURA 0.3 - A) VACÂNCIA ANIÔNICA E VACÂNCIA CATIÔNICA: AUSÊNCIA DE ÁTOMOS NA REDE; B) ÁTOMOS SUBSTITUCIONAIS: ÁTOMOS DIFERENTES DOS QUE FORMAM A REDE, SUBSTITUEM OS MESMOS EM PONTOS ESPECÍFICOS; C) ÁTOMOS INTERSTICIAIS: ÁTOMOS DIFERENTES DOS QUE FORMAM A REDE SE ALOJAM ENTRE OS INTERSTÍCIOS DA MESMA; D) DEFEITO FRENKEL: DEFEITO QUE ENVOLVE A AUSÊNCIA DE UM PAR ÂNION/CÁTION, SENDO A NEUTRALIDADE CONSERVADA; E DEFEITO SHOTTKY: DEFEITO EM QUE UM DOS ÁTOMOS SAI DE SUA POSIÇÃO ORIGINAL DE FORMAÇÃO NA REDE E SE ALOJA EM UM INTERSTÍCIO.	127
FIGURA 0.4 – ILUSTRAÇÃO PARA O MECANISMO QUE POSSIBILITA O APRISIONAMENTO DE ELÉTRONS E BURACOS NA BANDA PROIBIDA. ...	128
FIGURA 0.5 - ILUSTRAÇÃO PARA O MECANISMO DE EMISSÃO TL, MOSTRANDO AS POSSIBILIDADES DE REAPRISIONAMENTO DOS ELÉTRONS OU RECOMBINAÇÃO COM BURACOS.	130
FIGURA 0.6 – EXEMPLO DE CURVA DE EMISSÃO TL.....	133

FIGURA 0.7 - ILUSTRAÇÃO PARA O MECANISMO DE EMISSÃO DA LOE, MOSTRANDO AS POSSIBILIDADES DE REAPRISIONAMENTO DOS ELÉTRONS OU RECOMBINAÇÃO COM BURACOS.....	134
FIGURA 0.8 - EXEMPLO DE CURVA DE DECAIMENTO DA LOE.....	136
FIGURA 0.9 – CURVA DE SENSIBILIDADE DA FOTOMULTIPLICADORA EMI9635B (HAMAMATSU).(2009).....	137
FIGURA 0.10 – CURVAS DE TRANSMITÂNCIA DOS FILTROS SCHOTT U-340, SCHOTT BG-39 E KOPP 7-59.....	138

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - NÍVEIS DE ENERGIA PERMITIDOS PARA O ÍON Mn^{2+} (NIST, 2009).	39
TABELA 3.1 – DADOS TÉCNICOS SOBRE OS REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DAS AMOSTRAS.	45
TABELA 3.2 – ELEMENTOS DETECTÁVEIS PELA TÉCNICA DE AAN E SEUS RESPECTIVOS LIMITES DE DETECÇÃO. PARA OS ELEMENTOS QUE PRECEDEM O SÍMBOLO (%), O LIMITE DE DETECÇÃO É DADO EM PORCENTAGEM.	52
TABELA 3.3 – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA IRRADIAÇÃO COM RAIOS-X. A CAMADA SEMI-REDUTORA DIZ RESPEITO A UM DETERMINADO MATERIAL, NO CASO O ALUMÍNIO, INTRODUZIDO NO FEIXE DE RAIOS-X, OBJETIVANDO A REDUÇÃO DA TAXA DE KERMA NO AR A METADE. TAXA DE KERMA NO AR É A GRANDEZA QUE EXPRESSA À VARIAÇÃO TEMPORAL DO KERMA.	55
TABELA 3.4 – FAIXA DE TRANSMISSÃO PARA OS DIFERENTES ARRANJOS DE FILTROS ÓPTICOS.	57
TABELA 4.1 – VALORES DE Z CALCULADOS PARA CADA AMOSTRA FABRICADA.	71
TABELA 4.2 - VALORES DE Z DOS PRINCIPAIS MATERIAIS ESTUDADOS EM DOSIMETRIA E DOSIMETRIA AMBIENTAL.	71
TABELA 4.3 – CONCENTRAÇÕES DAS IMPUREZAS ENCONTRADAS NAS PRINCIPAIS AMOSTRAS DO ESTUDO, UTILIZANDO A TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS.	84
TABELA 0.1 – DADOS E SEQÜÊNCIA LÓGICA PARA O CÁLCULO DO Z_{ar} . (NA TABELA: Z É O NÚMERO ATÔMICO DE CADA ELEMENTO QUÍMICO PRESENTE NO COMPOSTO; A SÃO AS SUAS RESPECTIVAS MASSAS ATÔMICA; W É FRAÇÃO DA MASSA TOTAL QUE CADA ELEMENTO TEM NA COMPOSIÇÃO; N_0 É O NÚMERO DE AVOGRADO = $6,0225 \times 10^{23}$; E A , É FRAÇÃO DE ELÉTRONS POR GRAMA DE CADA ELEMENTO PRESENTE NO MATERIAL).	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAN	Análise por ativação com nêutrons
BC	Banda de condução
BP	Banda proibida
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia por espalhamento de raios-X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica (Electron paramagnetic resonance)
Gy	(Gray) Unidade de dose de irradiação – [1 Gy = 1 J/Kg]
LOE	Luminescência opticamente estimulada
NR	Norma Regulamentadora
PMT	Tubo fotomultiplicador (photomultiplier tube)
SBA	sec-butóxido de alumínio
SI	Sistema Internacional
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (Transmission electron microscopy)
TEOS	Tetraetilortosilicato
TL	Termoluminescência
TLD	Dosímetro termoluminescente (thermoluminescent dosimeter)
TR	Terras raras
VIS	Visível
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Fração de elétrons por grama
E	Energia de ativação [eV]
E_f	Energia de Fermi
f	Taxa de estimulação
I	Intensidade TL ou da LOE
k	Constante de Boltzmann ($1,38062 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
n_c	Número de sítios de recombinação
n	concentração de elétrons
m	concentração de buracos
p	Probabilidade de escape de cargas aprisionadas
s	Fator de frequência [cm^{-1}]
T	Temperatura absoluta [K]
t	tempo [s]
Z	Número atômico
$\bar{Z}$	Número atômico efetivo
β	Taxa de aquecimento [K/s]
τ	Constante de decaimento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	26
1.1. Dosimetria das radiações ionizantes.....	26
1.2. Estado da arte para as pesquisas relacionadas à dosimetria com materiais luminescentes com ênfase na dosimetria ambiental.	29
1.3. Objetivos do trabalho.	33
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE AS PRINCIPAIS TÉCNICAS ABORDADAS NA PESQUISA.....	35
2.1. A técnica sol-gel.....	35
2.2. Sobre os elementos utilizados como dopantes.....	37
2.2.1. Manganês (Mn).....	37
2.2.2. Gadolínio (Gd).	40
2.3. Nota sobre os fundamentos teóricos para o mecanismo de geração e emissão do sinal de TL e da LOE.....	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1. Obtenção das amostras.	45
3.1.1. Reagentes utilizados.	45
3.1.2. Processo.....	46
3.1.3. Nota sobre a incorporação dos dopantes.	47
3.2. Cálculo do número atômico efetivo (Z).	48
3.3. Caracterização morfológica e química das amostras.....	49
3.3.1. Difração de raios-X (DRX).	49
3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise da composição elementar (EDS) e difração de elétrons.	50
3.3.3. Análise por ativação com nêutrons (AAN).	51
3.3.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).	52

3.4. Medições de termoluminescência (TL), e luminescência opticamente estimulada (LOE).....	53
3.4.1. Irradiações das amostras.	53
3.4.2. Preparação das alíquotas.....	55
3.4.3. Equipamento, acessórios e procedimentos utilizados para obtenção dos sinais de TL e LOE.....	56
3.4.4. Equipamento, acessórios e procedimentos utilizados para obtenção do espectro TL.	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1. Prefácio.....	59
4.1.1. Nota sobre a apresentação das curvas de emissão TL e decaimento da LOE. 60	
4.2. Primeira etapa – estudo da influência da incorporação de dopantes sobre os sinais de TL e LOE.	61
4.2.1. Resultados de TL.....	62
4.2.2. Resultados de LOE.....	65
4.2.3. Espectro TL.	66
4.3. Segunda etapa – obtenção da composição ideal para cada dopante utilizado.....	69
4.3.1. Cálculo do Z	70
4.3.2. Resultados de TL e LOE.	71
4.4. Terceira etapa – Caracterizações e análises auxiliares.	76
4.4.1. Difração de Raios-X.....	76
4.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão, análise da composição elementar e difração de elétrons.....	79
4.4.3. Análise por ativação com nêutrons.....	84
4.4.4. Ressonância paramagnética eletrônica.....	84
4.5. Quarta etapa – Estudo das propriedades dosimétricas de TL e LOE.	89
4.5.1. Dependência energética.....	89

4.5.2. Comportamento do sinal de TL e LOE em função da dose aplicada.....	97
4.5.3. Estudo da mínima dose detectável.....	105
4.5.4. Estudo do decaimento espontâneo a temperatura ambiente (“fading”).	109
5. CONCLUSÕES FINAIS.....	115
REFERENCIAS.....	120
ANEXOS	125
I. Definição de “dosímetro individual” segundo a Norma Regulamentadora 32 (NR-32).....	125
II. Teoria de banda nos sólidos, termoluminescência e luminescência opticamente estimulada.....	125
a) Os fenômenos luminescentes.....	125
III. Cálculo do Z	136
IV. Curvas de resposta de alguns equipamentos e acessórios usados na pesquisa.	137

1. INTRODUÇÃO

1.1. Dosimetria das radiações ionizantes.

A dosimetria das radiações visa determinar a quantidade de dose depositada por uma radiação ionizante (partículas α , β , raios-X, radiação- γ , etc) em um corpo imerso em um meio, sendo ele vivo ou não.

As primeiras pesquisas no campo da dosimetria datam do início do século XX e estavam fortemente direcionadas ao campo da radiologia. Isto por que, até então, este era o único campo onde havia o contato direto de profissionais com fontes de radiação ionizante, sendo seu maior objetivo, controlar a quantidade de radiação oriunda das fontes de raios-X (Attix, et al., 1968). Mais adiante, na década de 40, os efeitos da exposição à radiação ionizante sobre o corpo, se tornaram conhecidos pelo mundo, devido às explosões das bombas em Hiroshima e Nagasaki. A partir de então, com o surgimento de usinas nucleares, centros de pesquisa em energia nuclear, tratamentos médicos como a radioterapia, bem como outros campos de aplicação da radiação ionizante, as pesquisas no campo da dosimetria ganharam significativa importância.

Existem diversas técnicas e fenômenos físicos que, atualmente, são empregados em equipamentos e sensores para se medir a quantidade de dose a que um ambiente está ou foi exposto. No campo da dosimetria, entende-se por dose, a razão entre energia e massa, comumente expressa no SI pela unidade gray [Gy], sendo que, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$. Contudo, há outras unidades que também são, ou foram usuais como, por exemplo, o REM (Roentgen Equivalent Man), utilizado na quantificação da dose absorvida efetiva por tecido biológico; o rad, substituído atualmente pelo Gray, e que equivale a dose de $0,01 \text{ J/kg}$; o Sievert [Sv], que é a unidade de dose equivalente de radiação no SI, sendo o produto entre a dose absorvida em Gy e o fator de qualidade, entre outras (UFRGS, 2010). Alguns equipamentos fornecem resultados instantâneos da dose, pertencendo à classe do que se conhece por dosimetria em tempo real. Já outros sensores, chamados de passivos, trabalham com a exposição do mesmo, em um ambiente sujeito à radiação por um tempo prolongado, sendo a taxa de dose média, obtida pela razão entre a dose acumulada no elemento sensor e o período de exposição.

Um dos detectores mais conhecidos e empregados é os do tipo Geiger-Müller (GM), cujo princípio de funcionamento está baseado na ionização de um gás, confinado em um tubo, por partículas ou radiação ionizante que atravessam o mesmo. Devido à diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, as partículas ionizadas são aceleradas, formando novos íons ao se colidirem com as demais, criando um efeito do tipo avalanche de partículas carregadas, que por sua vez, gera uma corrente elétrica que é quantificada e é proporcional a taxa de dose ao qual o detector está exposto (Gamma-scout, 2002-2009).

Outro tipo bastante comum de detector de radiação são os dosímetros². Dentre estes, os dosímetros individuais, cujo princípio de detecção está baseado nos fenômenos luminescentes, são os mais utilizados por profissionais que trabalham com risco de exposição à radiação ionizante (áreas controladas³). Dentre os fenômenos luminescentes, a termoluminescência (TL) e a luminescência opticamente estimulada (LOE), são as técnicas mais utilizadas atualmente. Contudo, ainda são utilizados dosímetros fabricados a partir de filmes fotográficos, em que a incidência de fótons ou partículas de alta energia provoca rompimento e formação de ligações químicas no polímero que compõe o filme, sendo observada uma densificação óptica do mesmo. Esta densificação, que altera a coloração do filme, é proporcional a dose absorvida.

Os dosímetros baseados no princípio da TL são mais antigos e tradicionais do que os baseados na LOE e são genericamente conhecidos por TLDs. O porquê da tradição e aceitação deste tipo de dosímetro está ligado a fatores como confiabilidade de resposta, relativo baixo custo, tempo de uso, praticidade, variabilidade de aplicação, dentre outros fatores. Basicamente, um TLD é constituído de um elemento sensor, geralmente um material altamente sensível a radiação, protegido do contato com a luz visível, cuja intensidade luminescente aumenta proporcionalmente com a dose de radiação absorvida pelo mesmo.

Durante o século XX, vários tipos de materiais a serem aplicados como elemento sensor de TLDs foram desenvolvidos, sendo alguns mais aceitos e utilizados do que outros. Dentre os mais conhecidos e estudados, podem-se

---

² Para definição de dosímetro, ver anexo I

³ **Área Controlada:** área sujeita a regras especiais de proteção e segurança, com a finalidade de controlar as exposições normais, prevenir a disseminação de contaminação radioativa e prevenir ou limitar a amplitude das exposições potenciais (Garcia).

destacar os seguintes: LiF:Mg,Ti; LiF:Mg,Cu,P; CaF₂:Mn; CaSO₄:Dy; Li₂B₄O₇:Mn, Al₂O₃:C entre outros(McKeever, et al., 1995).

Pesquisas significativas visando o uso do fenômeno da LOE na dosimetria, tiveram seu início na década de 80 e auge, na década 90, devido ao intenso sinal apresentado por alguns cristais naturais da família dos silicatos, aluminosilicatos, ou ainda, por materiais sintéticos como a Al₂O₃:C monocristalina, fabricada pelo método de Czochralski, e desenvolvida pela Landauer® em conjunto com o Battelle Northwest National Laboratory e pesquisadores da Oklahoma State University (Landauer, Inc, 2008).

A LOE, enquanto fenômeno físico, no que diz respeito às possibilidades de aplicação na dosimetria, possui algumas vantagens em relação à TL. Uma das principais é o fato de poder ser utilizada tanto para a fabricação de dosímetros tradicionais como para dosimetria *em tempo real*, o que se tornou um grande atrativo para pesquisadores nos últimos anos, uma vez que este último tipo de dosímetro é mais útil em locais onde não há controle absoluto sobre a dose de exposição(McKeever, et al., 2003).

É fato, contudo, que a dosimetria não se resume apenas à medição de doses de radiação em ambientes hospitalares ou centros de pesquisa. Há outras aplicações como, por exemplo, a dosimetria espacial e a dosimetria ambiental, que visam quantificar as taxas de dose de radiação a que diferentes ambientes estão expostos. Assim, podem-se quantificar as taxas de doses de ambientes como cavernas, solos, sítios arqueológicos, etc. Contudo, para estas aplicações, devido ao fato de, em geral, envolverem a irradiação de solos ou sedimentos, que são materiais de composição diferente daquelas apresentadas pelo corpo humano ou seres vivos, se faz necessário o uso de diferentes materiais, a serem utilizados como elemento sensor de dosímetros, de composição e estrutura o mais similar possível aos presentes no local onde a taxa de dose deverá ser determinada.

Assim, mediante ao que foi exposto, busca-se atualmente o aprimoramento das propriedades luminescentes dos materiais luminescentes ou a busca por novos materiais, que também possam ser empregados como elemento sensor em dosímetros. O objetivo para cada material a ser desenvolvido é a melhor relação possível entre sensibilidade à radiação ionizante, custo e viabilidade de aplicação. Porém, é fato que, para determinadas aplicações, a melhoria de um fator justifique a perda em outro.

1.2.Estado da arte para as pesquisas relacionadas à dosimetria com materiais luminescentes com ênfase na dosimetria ambiental.

As primeiras observações do fenômeno que hoje chamamos de TL foram reportadas por Robert Boyle em 1663, que observou que ao se aquecer um cristal de diamante, no escuro, o mesmo emitia luz (McKeever, 1985). TL é o nome dado ao fenômeno de emissão de luz por um material (isolante ou semicondutor) durante o aquecimento do mesmo, após este ter sido exposto a algum tipo de radiação ionizante como raios-X, partículas- β , raios- γ , raios cósmicos, etc.

Embora o fenômeno da TL fosse conhecido desde o século XVII, apenas no início do século XX, estudos mais consistentes da TL foram feitos por Marie Curie em 1904. Sua principal contribuição foi a descoberta de que as propriedades TL de um material eram regeneradas quando o mesmo era exposto à radiação proveniente do elemento rádio, o que mais tarde se mostrou verdade para qualquer tipo de radiação ionizante.

O final da década de 30 e o início da década de 40 marcaram o início de um grande avanço no campo da TL. Durante este período, diversos estudos experimentais e teóricos foram feitos por Frederick Urbach. Além disto, os trabalhos de Randall & Wilkins (1945) foram os primeiros a explicar de maneira teórica o fenômeno da TL, apresentando modelos matemáticos que permitiram pela primeira vez, para certas condições específicas, uma abordagem teórica quantitativa.

Foi também a partir da década de 40, devido aos trabalhos realizados por Garlick & Gibson (1948) e Randall & Wilkins (1945), quando se descobriu que a absorção da radiação aumenta a intensidade TL, que começaram as pesquisas no campo da dosimetria, sendo os primeiros estudos nesta área, feitos por Daniels et al (1950). O objetivo desde então, estava concentrado na procura de materiais que aumentassem ao máximo o sinal TL para menor dose de radiação absorvida e que fosse possível, por meio da intensidade do sinal TL emitido por estes materiais, quantificar a quantidade de dose absorvida pelo mesmo. As pesquisas neste campo foram impulsionadas pelo repentino aumento do número de trabalhadores com riscos de exposição às radiações ionizantes. Assim, ainda no final da década de 1940, Daniels et al. fizeram as primeiras medidas quantitativas de exposição à radiação utilizando a TL de haletos alcalinos (Cameron, et al., 1968).

Um dos haletos alcalinos mais estudados desde então foi o LiF, que foi desenvolvido pela Harshaw Chemical Corporation e se tornou o material para confecção de dosímetro TL mais utilizado por muitos anos e ainda muito utilizado nos dias atuais.

A partir da década de 1950, outros materiais foram estudados para aplicação em dosimetria. Exemplos desses materiais são: o Al_2O_3 , estudado primeiramente por Daniels, 1954 e posteriormente por Aitken, 1967; e ainda, o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, estudado por Schulman et al. na década de 1960 (Cameron, et al., 1968). Porém, devido à diminuição do sinal TL, que em poucas horas após a exposição da radiação já revelava perdas consideráveis, as pesquisas foram temporariamente esquecidas. Contudo, na década de 1980, estes materiais voltaram a ser alvos de estudo, começando a ser desenvolvido em 1983 o $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ que é hoje, juntamente com o $\text{LiF}:\text{Ti},\text{Mg}$, os materiais para a confecção de dosímetros luminescentes mais utilizados e os tidos como padrão de referência pelos usuários de TLD.

De fato as pesquisas em torno $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ não foram desenvolvidas unicamente devido ao fato de ser um material com boas propriedades de TL. Estudos já eram feitos em torno de outro fenômeno luminescente cujas características também interessaram à aplicação a dosimetria: a LOE. Embora aplicação à dosimetria tenha sido proposta pela primeira vez em 1956 por Antonov-Romanovskii (Botter, et al., 2003), a sua real aplicação só se deu após a solidificação dos dosímetros feitos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$.

O mecanismo de criação do sinal de TL e LOE dentro de um material é idêntico, ou seja, ambos são devido ao aumento de elétrons aprisionados em armadilhas metaestáveis, que por sua vez, são geradas devido aos defeitos pontuais existentes em cristais; a diferença entre os dois fenômenos está no modo como os elétrons são retirados das armadilhas de modo que possam se recombinar com buracos emitindo fótons. Enquanto na TL o esvaziamento das armadilhas é causado devido à transferência de energia térmica ao cristal; na LOE, a transferência de energia é dada pela incidência de um fóton de energia suficiente para libertar o elétron de sua armadilha.

Apesar de tanto o LiF quanto os $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, serem dosímetros bastante eficientes à aplicação a qual se destinam, há aplicações onde novos materiais poderiam fornecer resultados mais precisos no meio a ser estudado. Isto porque a interação entre a radiação incidente e a matéria, depende do $\bar{Z}$ do absorvedor,

também conhecido como “*tecido*”, que afeta a dose absorvida pelo meio. Então, quanto mais próximo o $\bar{Z}$ do elemento sensor que compõe o dosímetro, for do $\bar{Z}$ dos materiais presentes no meio estudado, mais preciso e confiáveis serão os resultados fornecidos pelo mesmo. Assim, no que pode ser chamado de “*engenharia do $\bar{Z}$* ”, diversos materiais para dosimetria estão sendo desenvolvidos atualmente e cada um contendo propriedades diferenciadas para suas diversas aplicações. Exemplo disto, são os resultados de TL e LOE apresentados recentemente por Mittani et al. (2007), para cristais de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Tb}$, $\text{Li}_2\text{AlO}_2\text{:Tb}$ e $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{:Tb}$ para dosimetria gama e de nêutrons, respectivamente.

Com a crescente preocupação dos órgãos governamentais com questões referentes aos impactos que instalações nucleares como usinas e centros de pesquisas e seus respectivos rejeitos, causam ao meio ambiente, uma das áreas de interesses na dosimetria é a *dosimetria ambiental*⁴; em que, os materiais a serem utilizados como elemento sensor de dosímetros, devem reproduzir da melhor maneira possível, os materiais presentes nos ambientes onde tais instalações se localizam e afetam.

Outra área de crescente interesse da dosimetria por materiais luminescentes, diz respeito aos pesquisadores que trabalham com datação geológica e arqueológica. Esta é a *dosimetria em datação*⁵. Isto porque, determinar corretamente a quantidade de dose de radiação absorvida em um determinado período de tempo é essencial para que se obtenham idades de formação geológicas corretas. Para isso, se faz necessário um material com características dosimétricas que reproduza da melhor forma possível o ambiente que está sendo datado, isto é, o material dosimétrico deve ter um “*tecido*” ($\bar{Z}$), equivalente ao dos materiais do meio em que se deseja efetuar as medições de taxa de dose. Sabe-se que a maioria das datações geológicas é feita com cristais de quartzo ou feldspato. A vantagem do primeiro material sobre o segundo é a maior abundância na crosta terrestre; porém, o segundo exhibe um decaimento da LOE mais intenso e reprodutível com a dose de radiação (Tatumi et al, 2003; Tatumi et al, 2005; Bitencourt et al, 2006).

---

⁴ **Dosimetria ambiental** – monitoramento da dose de radiação criada a partir das operações em usinas nucleares, ou outros tipos de fontes nucleares, e o impacto dessa dose para o meio ambiente (TEC-RAD, 2005).

⁵ **Dosimetria em datação** – determinação da idade de um material, na qual a termoluminescência natural é acumulada durante o seu tempo de existência (TEC-RAD, 2005).

Levando em consideração a alta intensidade luminescente apresentada pelos cristais de feldspato, há na literatura, diversos trabalhos que propõe a utilização deste material como dosímetro natural (Pandya, et al., 2000). Entretanto, sabe-se que a alta luminescência apresentada por estes cristais é devido aos defeitos pontuais gerados pela incorporação de impurezas na rede cristalina deste material e que na natureza, a concentração destas impurezas não ocorre de maneira controlada, o que impede a fabricação de dosímetros padronizados.

Assim, a síntese controlada de um material com a composição apresentada por um dos tipos de feldspatos mais utilizados em datação geológica e estudos de dosimetria com cristais naturais, que é o feldspato potássico KAlSi_3O_8 , surge como alternativa para permitir também a incorporação de dopantes (impurezas) de maneira controlada. Este tipo de feldspato é o mais utilizado nas aplicações citadas acima devido à maior estabilidade dos sinais de LOE e TL, quando comparado a outras classes de feldspatos como, por exemplo, o feldspato sódico $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Uma técnica de fabricação que é utilizada hoje para fabricação de materiais para dosimetria, e que permite o controle preciso da concentração de dopantes e estequiometria do material é a técnica de crescimento de monocristais Czochraiski. Porém trata-se de uma técnica extremamente cara. Assim, surge como alternativa o processo de síntese química sol-gel que é mais barato, simples e também permite um controle rigoroso da estequiometria do material.

São encontradas na literatura tentativas de síntese de materiais de composição química semelhante a do feldspato potássico como é o caso da Mulita e Cordierita (Lima, et al., 1998); porém, sem visar às propriedades de TL e LOE. Um trabalho desenvolvido por Pouxviel, et al., (1989), mostra resultados de medidas de fluorescência durante as etapas de síntese por sol-gel de vidros de aluminosilicatos. Contudo, resultados de materiais de composição idêntica, não foram encontrados até o momento na literatura. Encontram-se muitos resultados de estudo de espectros de emissão de materiais compostos de matrizes de sílica amorfa dopadas com íons terras raras ou metais de transição obtidos pela técnica sol-gel, como os trabalhos de Panddey, et al., (2004) e Yang, et al., (2001), contudo sem aplicação em dosimetria.

1.3. Objetivos do trabalho.

Tendo em vista o atual panorama do campo de pesquisa na dosimetria, principalmente no que se refere aos dosímetros luminescentes por TL e (ou) LOE para utilização em dosimetria ambiental, propõe-se com este trabalho:

- produzir um material de composição elementar KAlSi_3O_8 , semelhante a encontrada em feldspatos naturais, pela técnica de síntese química sol-gel, e que apresente um sinal intenso de TL e (ou) LOE quando submetido à doses baixas⁶ de radiação ionizante;
- estudar a influência da incorporação de 2 dopantes no que diz respeito à intensidade e forma dos sinais de TL e LOE das amostras, sendo os resultados obtidos, comparados com a amostra não dopada. Os dopantes a serem estudados são: Gd e Mn;
- para as amostras que apresentarem um incremento significativo no sinal de TL e (ou) LOE, produzir novas amostras, variando desta vez, a concentração dos dopantes escolhidos, determinando por meio de medidas de LOE e TL, a concentração ideal de cada dopante, isto é, aquela que proporcione o maior incremento no sinal de LOE e (ou) TL;
- fazer caracterizações e análises físicas e químicas que possibilitem a maior compressão possível sobre a morfologia e a composição;
- para a(s) amostra(s) que fornecer(em) o(s) melhor(es) incremento(s) no sinal de LOE e (ou) TL, fazer os ensaios necessários a um material a ser usado como elemento sensor em dosimetria por TL e LOE, dentre os quais se incluem: determinação da menor dose detectável, análise de dependência energética, comportamento do sinal de TL e (ou) LOE em função da dose absorvida e teste do decaimento do sinal à temperatura ambiente (*Fading*).

Por meio dos objetivos acima propostos, pretende-se fornecer contribuição inédita ao campo da dosimetria com materiais luminescentes. Na literatura atual não são encontrados trabalhos correlacionados com a amostra em questão. Observam-se trabalhos similares efetuados com cristais naturais de aluminosilicatos de sódio,

---

⁶ A definição de doses baixas já é conceitualmente estabelecida, sendo aquelas menores do que 1 Gy

potássio e cálcio (feldspatos), que são amplamente usados nos métodos de datação por TL e LOE. Pretende-se também, estudar a viabilidade de novas técnicas de síntese até o momento não empregada, de menor custo e de maior simplicidade, para fabricação de materiais para dosimetria.

Assim, a escolha da composição KAlSi_3O_8 , é justificada pelo fato de ser a mesma presente em cristais de feldspatos naturais que, como é sabido, são excelentes dosímetros naturais. A escolha do Mn como dopante se deu pelo fato deste elemento ser uma impureza responsável por centros de recombinação em feldspatos naturais. Por outro lado, a escolha do Gd foi devido ao fato de ser um terra-rara com grande concentração de picos de emissão na região do azul e do UV próximo, o que é ideal para o sistema de excitação e detecção, que geralmente se emprega nas medidas de TL e LOE. A síntese pelo método sol-gel foi escolhida, a despeito de outros, devido ao fato de ser uma técnica que permite a obtenção de materiais com alto grau de pureza e densidade elevada (tamanho de partícula pequeno). Além disso, é uma técnica que gera um consumo de energia extremamente baixo, quando comparado às outras técnicas de síntese, tornando o processo mais econômico.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE AS PRINCIPAIS TÉCNICAS ABORDADAS NA PESQUISA

2.1. A técnica sol-gel.

A técnica sol-gel foi alvo de bastante atenção de pesquisadores relacionados ao desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de síntese de materiais, principalmente cerâmicos, durante o século XX, embora os primeiros estudos, tenham sido publicados por Ebelmen (1846), quando, após preparar o primeiro metal alcóxido, de uma mistura de SiCl_4 e álcool, notou que este formava um gel quando exposto à atmosfera. Contudo, foi apenas na década de 30 do século XX, que a técnica foi dominada e aplicada, quando pesquisadores da fábrica alemã de vidros para aplicações ópticas Schott, utilizaram alcóxidos para produzir filmes de óxidos, conforme descrito por Schroeder (1969). A partir de então, a técnica atraiu bastante interesse, principalmente devido ao fato dela possibilitar a produção de materiais com elevado grau de pureza a temperaturas de processo relativamente baixas, e também, por possibilitar a síntese de materiais com pequeno tamanho de partícula, que se traduz em área específica grande e, portanto, reatividade alta entre partículas.

O material mais estudado ao longo dos anos no preparo pela técnica sol-gel foi a sílica, seja de estrutura cristalina ou amorfa, sendo desenvolvidos vários precursores, com base no Si, para aplicação em sol-gel. O mais conhecido e utilizado atualmente, principalmente em aplicações na microeletrônica é o tetraetil-orto-silicato, conhecido pela sigla TEOS. O grande interesse na obtenção de sílica por sol-gel foi devido à possibilidade de fabricação de sílica-gel, embora aplicações mais cotidianas, como fabricação de vidro de janelas, já tenham atraído interesse.

A produção de outros materiais como boratos, aluminatos, e compostos com metais de transição por meio da técnica sol-gel, também tem ou tiveram seu interesse, principalmente devido ao grau de pureza elevado, homogeneidade do tamanho e formato das partículas.

A síntese química de qualquer material cerâmico por sol-gel se utiliza da química e física das suspensões coloidais, isto é, aquelas em que as partículas da fase dispersa são bastante pequenas (entre 1 e 1000 nm), e segue basicamente as

seguintes etapas:

- Separação do radical metálico da parte orgânica do precursor por meio de hidrólise;
- Formação da fase gel, por meio da retenção de água ou outros solventes na estrutura;
- Retirada do solvente por meio de aquecimento, podendo ter o controle de tempo, temperatura e atmosfera;
- Calcinação em temperaturas elevadas, para evaporação dos compostos orgânicos e obtenção da estrutura final.

As equações (I) e (II) descrevem as reações químicas ocorridas durante o processo de hidrólise para metal-alcóxido de Si, para um ambiente com água em proporções equivalentes ao precursor, e para excesso de água respectivamente (Brinker, et al., 1990). Já a Figura 2.1 ilustra as etapas tradicionais da síntese de materiais cerâmicos pela rota sol-gel descritas anteriormente.

Figura 2.1 – Resumo ilustrativo sobre a síntese de materiais cerâmicos pela técnica sol-gel.

2.2. Sobre os elementos utilizados como dopantes.

2.2.1. Manganês (Mn).

O Mn é um elemento de número atômico (Z) = 25, massa atômica de aproximadamente 54,938 g/mol, que se funde a 1245 °C e se evapora a 1962 °C. Pertence ao grupo dos metais de transição, tendo dois elétrons na camada de valência, o que o torna facilmente ionizável para o estado Mn^{2+} (Bentor, 2010). Ele é utilizado pela humanidade desde a idade da pedra, sendo traços do mesmo, encontrado em pinturas rupestres que datam de aproximadamente 17000 anos, onde o seu dióxido era utilizado como pigmento. Já na Grécia antiga, o Mn estava incorporado nas ligas de Fe utilizadas na construção das armas usadas pelos espartanos, o que permitiu aos historiadores, mais tarde, explicar o porquê das armas utilizadas por este povo serem de resistência superior a utilizada pelos demais. Os romanos e egípcios, por sua vez, utilizaram este elemento para

descolorir vidros ou na fabricação de pigmentos rosa, roxo e preto. Aplicações estas, que ainda se mantêm atuais.

Como elemento químico, o Mn foi reconhecido apenas em 1771 pelo químico sueco Scheele, mas só foi isolado em 1774 por um de seus colaboradores, J. G. Gahns. Daí por diante, o Mn ganhou uma série de aplicações, sendo as mais tradicionais, a incorporação em aços para aumento da resistência sem perda de maleabilidade, aplicação em pigmento para tintas e aplicação de seu dióxido na construção de pilhas secas, desenvolvidas por Leclanché em 1868 (MHRP, 2010).

Como sensibilizador luminescente, o Mn também foi bastante estudado. Isto porque, o íon Mn^{2+} emite luz verde, laranja e vermelha, o que é devido, principalmente, às transições ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$, sob excitação no UV (Sanada, et al., 2006). Em seu artigo sobre preparação e fotoluminescência de soluções sólidas de piroboratos de Mg dopadas com Mn, Kawano, et al. (2010) cita que, segundo Tamatani, et al. (2006), “aproximadamente 500 fósforos dopados com Mn^{2+} já foram relatados”. Os níveis de energia permitidos para o Mn^{2+} são mostrados na Tabela 2.1.

Por se tratar de um metal de transição, no Mn, as transições luminescentes ocorrem entre os orbitais d, sendo que, estes são afetados pelo campo cristalino dos átomos ligantes (Kawano, et al., 2010), causando o desdobramento dos níveis de energia; por isso, os níveis de emissão e absorção sofrem variações na energia dependendo do ambiente. Um exemplo disto pode ser observado na Figura 2.2 que mostra os níveis de absorção e emissão do Mn^{2+} na calcita, e que foi estudado por Calderon, et al. (1996).

Tabela 2.1 - Níveis de energia permitidos para o íon Mn^{2+} (NIST, 2009).

Configuração	Termo	J	Número de onda (cm^{-1})
$3d^5(^6S)4s$	a^7S	3	0,00
$3d^5(^6S)4s$	a^5S	2	9472,97
$3d^6$	a^5D	4	14325,86
		3	14593,82
		2	14781,19
		1	14901,18
		0	14959,84
		6	27547,25
$3d^5(^4G)4s$	a^5G	5	27571,25
		4	27583,57
		3	27588,50
		2	27589,28
		2	38366,18
$3d^5(^6S)4p$	z^7P^o	3	38543,08
		4	38806,67
		3	43370,51
$3d^5(^6S)4p$	z^5P^o	2	43484,64
		1	43557,14
Mn III ($^6S_{5/2}$)	Limite		126145,0

Figura 2.2 - Desdobramento dos níveis energéticos e comprimentos de emissão para o Mn^{2+} na calcita (Calderon, et al., 1996). Na Figura da esquerda estão representados, no eixo das ordenadas, os valores das energias de transição em $cm^{-1} \times 10^3$. E na Figura da direita, estão representados os comprimentos de onda de emissão em nm.

2.2.2. Gadolínio (Gd).

O Gd, elemento químico de número $Z = 64$ e número de massa de aproximadamente $= 157,25$ g/mol, é um metal pertencente a série dos lantanídeos, que são conhecidos historicamente como “*Terras Raras*” (TRs), tendo sido o primeiro desta classe a ser nomeado e documentado por seu descobridor J. Gadolin, em 1805. Contudo, foi apenas uma das últimas TRs a ser obtido de forma praticamente pura em 1881 por Marignac, uma vez que, o produto obtido por J. Gadolin se mostrou mais tarde, ser na verdade, uma mistura de várias TRs (Ropp, 1991).

Quimicamente, todas as TRs apresentam propriedades bastante similares, o que é devido principalmente ao efeito de “blindagem” que os orbitais $5s^2$ e $5p^6$ proporcionam aos orbitais $4f^n$ (Figura 2.3). Por isso, a separação de uma TR das demais é bastante difícil, o que justifica o relativo alto custo dos compostos com nível de pureza alto, apesar de sua abundância na natureza ser superior a de muitos metais bastante conhecidos e utilizados, como por exemplo, a prata. Porém, devido ao fato de todas as TR terem o número de elétrons que preenchem os orbitais $4f^n$ diferentes, elas se diferem consideravelmente uma das outras, no que diz respeito às propriedades magnéticas e ópticas (Ropp, 1991).

Historicamente, muitas das aplicações das TRs estão relacionadas às suas propriedades ópticas, uma vez que cada elemento possui linhas de emissão e (ou) absorção bastante finas (tendência a serem monocromáticas), apesar de terem intensidade baixa, em comparação com alguns metais de transição por exemplo. Porém, embora de intensidade relativamente baixa, muitas destas linhas, além de finas, estão situadas na região do VIS; por isto, as TRs são amplamente utilizadas como dopantes em fósforos em que se deseja obter cores específicas.

O porquê da existência das linhas de transição finas também está relacionado ao efeito “blindagem” dos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ que protegem os orbitais $4f^n$ de perturbações oriundas de átomos ligantes vizinhos. Sabe-se que as transições entre orbitais $f \rightarrow f$, a princípio, são proibidas por dipolo elétrico, pois, não há mudança na paridade (regra de Laporte). Contudo, devido à influência do campo ligante, mesmo que pequena, há uma pequena mistura de paridade nos estados, o que permite as transições $f \rightarrow f$, ocorrer pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, mesmo que a intensidade seja fraca (Fragoso, 2003). Na Figura 2.4 são mostrados os níveis de

energia (Diagrama de Carnall), possíveis para os íons trivalentes das TRs que é forma mais estável destes elementos.

O Gd, apesar de ser uma TR, não é utilizado na maioria de suas aplicações devido às suas propriedades ópticas; mas sim, às suas propriedades magnéticas, que devido à existência de sete elétrons desemparelhados nos orbitais $4f^n$, e também a baixa influência que as TRs, em geral, sofrem dos ligantes, lhe conferem um momento magnético alto de aproximadamente 7,9 Magnrtons-Born (Lanthology, 1993); (Brito, 2008). Além disso, o fato de não existirem, para o seu íon trivalente, linhas de absorção e emissão no VIS, havendo entre o seu estado fundamental e o primeiro estado excitado, um “gap” de 32000 cm^{-1} (aproximadamente 312,5 nm), fazem com que os compostos a base de Gd sejam incolores, ao menos que a cor seja proveniente da matriz. Por isso, no estudo de compostos luminescentes dopados com diversas TRs, se utiliza um composto de mesma matriz, dopado com Gd, para se determinar os níveis de energia da matriz. (Souza, et al., 2010).

Figura 2.3 – Energia relativa das camadas eletrônicas dos lantanídeos em função do raio (Brito, 2008).

É fato, contudo, que o Gd^{3+} possui a maior intensidade de emissão relativa dentre todas as TRs, desde que, energia suficiente seja fornecida para elevá-lo ao seu primeiro estado excitado. Na Figura 2.5 são mostradas as intensidades relativas de emissão dos íons trivalentes dos TRs para estimulação com energia de 40000 cm^{-1} . Assim, quando se deseja trabalhar com emissão e (ou) absorção no UV, o Gd se mostra bastante eficaz.

Figura 2.5 – Intensidade relativa de emissão dos íons trivalentes dos terras raras para estimulação com energia de 40000 cm^{-1} (aproximadamente 250 nm). Retirado e adaptado de (Ropp, 1991).

2.3. Nota sobre os fundamentos teóricos para o mecanismo de geração e emissão do sinal de TL e da LOE.

A teoria que explica o comportamento das curvas de emissão TL e (ou) de decaimento da LOE é fundamentada na teoria de bandas de energia nos sólidos e da criação defeitos (principalmente os do tipo pontuais), nos sólidos cristalinos, que por sua vez, são os responsáveis pela criação dos níveis de energia metaestáveis que aprisionam elétrons e buracos na banda proibida, quando o material é exposto a fontes de radiação ionizante. Contudo, essa teoria aceita para materiais que apresentam periodicidade de rede (cristais). No caso de sólidos amorfos, em particular vidros, esta teoria não é válida, mesmos que as curvas experimentais de

TL e LOE sejam muito próximas as obtidas em um cristal; isto porque, o mecanismo de geração de defeitos é diferente.

Não há na literatura, uma quantidade significativa de trabalhos que visam explicar de maneira teórica o mecanismo de aprisionamento de elétrons e buracos e de emissão TL ou de decaimento da LOE em vidros. Assim, neste trabalho, esta parte da teoria foi suprimida uma vez que, não se pode afirmar com certeza, o que acontece com este tipo de material, quando o mesmo é submetido à radiação ionizante. Há, contudo, em anexo, um resumo sobre as teorias que fundamentam os fenômenos da TL e da LOE em cristais, caso o leitor julgue necessário para um melhor entendimento do restante do trabalho. Porém, ressalta-se que a validade é única e exclusiva para materiais que apresentem estrutura cristalina. Em especial, os classificados como isolantes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção das amostras.

A preparação de amostras de composição $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{:X}$, onde X é qualquer um dos dopantes utilizados, seguiu as seguintes etapas:

- Definição da estequiometria;
- Separação e pesagem dos reagentes;
- Síntese pelo método sol-gel;
- Secagem em estufa;
- Calcinação em fornos para obtenção da composição final;
- Moagem em almofariz para quebra de aglomerados.

3.1.1. Reagentes utilizados.

Para confecção das amostras foram utilizados os reagentes listados na Tabela 3.1, cujos dados foram retirados de seus próprios rótulos e (ou) do *site* do fabricante. As Figuras 3.1 e 3.2 mostram uma imagem representativa das moléculas dos dois principais reagentes utilizados, o secbutóxido de alumínio (SBA) e o tetraetilortosilicato (TEOS).

Tabela 3.1 – Dados técnicos sobre os reagentes utilizados na síntese das amostras.

Reagente	Fórmula linear	Massa molar (g/mol)	Fabricante	Pureza (%)
Secbutóxido de alumínio (SBA)	$(\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3)$	246,32	Fluka (Sigma Aldrich)	≥ 95
Tetraetilorto-silicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208,33	Sigma Aldrich	≥ 99
hidróxido de potássio (KOH)	KOH	56,11	Sigma Aldrich	≥ 90
Óxido de Gadolínio	Gd_3O_3	362,50		$\geq 99,99$
Carbonato de Mn	MnCO_3	114,95		

Figura 3.1 – Molécula de tri(sec-butóxido) de alumínio.

Figura 3.2 – Molécula de tetraetilortosilicato.

3.1.2. Processo.

Para cada amostra, foi sintetizado aproximadamente 0,02 mol da composição $\text{KAlSi}_3\text{O}_8:\text{X}$, o que rende teoricamente, em massa, aproximadamente 5,566 g. Assim, para que a estequiometria fosse obtida, utilizou-se aproximadamente 5,173 g de SBA, 12,500 g de TEOS; e 1,247 g de KOH. Todas as massas, inclusive os dopantes quando utilizados, foram pesados em uma balança analítica da Shimadzu modelo AY220 de precisão $\pm 0,2$ mg. Cada reagente foi pesado em um béquer de vidro. Como a maioria das amostras que foram sintetizadas, englobou a adição de dopantes, a massa final sofreu uma pequena variação

O processo geral de síntese consistiu das seguintes etapas:

Após a pesagem dos reagentes, para os béqueres contendo o TEOS e SBA, foram adicionados, a cada um, 10 ml de água destilada, juntando-se em seguida, o conteúdo de ambos em um único béquer. A solução foi posta sobre um agitador magnético, sendo agitada por aproximadamente 5 min., a temperatura ambiente. Para o caso das amostras dopadas, foi adicionado em seguida, o dopante, diluído em 20 ml e água destilada, sendo a solução resultante novamente agitada por aproximadamente 5 min., a temperatura ambiente. Acrescentou-se em seguida, o KOH e mais 20 ml de álcool etílico. A partir da adição do KOH, a agitação posterior se deu até que ocorresse a hidrólise completa da solução e formação da fase gel, que é caracterizada por um aumento repentino da viscosidade. Para as amostras sintetizadas, o tempo médio de agitação, desde a adição do KOH até hidrólise, foi de aproximadamente 20 min. Após a formação do gel, utilizou-se um bastão de vidro

para agitar a amostra por 5 min., aproximadamente, a fim de que a água retida dentro do gel fosse liberada.

Em seguida, as amostras eram levadas a estufa para o processo de secagem, que visa à evaporação da água ou resíduos orgânicos remanescentes da reação. A temperatura de secagem foi de 70°C por um período de aproximadamente 40 h. Após a secagem, o material está na forma de xerogel.

A obtenção do composto final foi por meio de calcinação das amostras, previamente secas, em fornos do tipo “mufla”. Os parâmetros de calcinação foram adotados empiricamente, baseados em estudos prévios para determinação da temperatura e demais parâmetros que fornecessem o maior incremento na luminescência do material. Assim, foram adotados os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento (t_{aq}) de 5°C/min., temperatura de patamar (T_f) de 1100°C por um período de 4 h, seguido de resfriamento controlado a uma taxa de 10°C/min.

Após a calcinação, as amostras foram moídas em almofariz de ágata a fim de reduzir o tamanho de partícula e quebrar aglomerados, sendo posteriormente, guardadas em frascos plásticos.

3.1.3. Nota sobre a incorporação dos dopantes.

Para as amostras dopadas com Gd ou Mn, realizou-se inicialmente a quebra dos compostos pelo ataque com ácido clorídrico (HCl) P.A. a 37%, a fim de se obter o $GdCl_3$ e $MnCl_2$, que são solúveis em água, além de facilitar a incorporação dos íons Gd^{3+} e Mn^{2+} no material final. Para o Gd, se usou o Gd_2O_3 , e para o Mn, o $MnCO_3$. As reações químicas de balanceamento usadas para produzir o $GdCl_3$ e o $MnCl_2$, a partir do Gd_2O_3 e do $MnCO_3$, são, respectivamente, as seguintes:

O processo de obtenção dos cloretos procedeu da seguinte maneira:

Em um béquer de vidro, colocou-se um volume de HCl P.A [37] suficiente para efetuar a quebra total do Gd_2O_3 , ou do $MnCO_3$. Os volumes mínimos foram calculados a partir das equações de balanço acima mencionadas. Mas, como em geral as massas do dopante são bastante reduzidas, em torno de miligramas, a quantidade de ácido também é pequena, de modo que se adota um volume mínimo operacional que está em torno de 10 ml de solução de HCl P.A [37].

Colocou-se o béquer contendo o HCl P.A [37] em uma superfície ou agitador magnético providos de controle de aquecimento, elevando a temperatura do mesmo para cerca de 280°C, sendo admitido no máximo 300°C, no caso do Gd₂O₃. É sabido que em temperaturas mais altas o GdCl₃ forma Gd₂O₃ novamente (Lima, 2005). No caso do MnCO₃, por se tratar de um composto menos estável do que os óxidos, temperaturas da ordem de 100°C são suficientes para a dissociação. Adicionou-se em seguida, o Gd₂O₃ ou o MnCO₃ a solução, sendo a reação de quebra praticamente instantânea. A temperatura foi mantida até que todas as moléculas de água e CO₂ (este último, para o caso do Mn), formadas na reação, bem como o HCl remanescente, se volatilizassem, restando no béquer apenas o GdCl₃ ou o MnCl₂. Após isto, os béqueres contendo os sais, eram mantidos dentro da estufa a temperatura de 70°C ou protegidos de ambientes com elevada umidade até o momento em que foram utilizados no preparo das amostras, quando foram diluídos em água destilada.

3.2. Cálculo do número atômico efetivo ($\bar{Z}$).

Neste trabalho, o $\bar{Z}$ das diferentes amostras sintetizadas foi calculado por meio do método descrito por Johns (1983).

Sendo $\bar{Z}$ o número atômico efetivo de um determinado composto, este é obtido por meio da seguinte equação:

$$\bar{Z} = \sqrt[m]{\sum_{n=1}^n a_n Z_n^m} \quad (3.3)$$

onde n é um número natural que varia de 1 até o número de elementos presente no material; Z_n , é o número atômico de cada elemento do composto; a_n , é a respectiva fração de elétrons por grama de elemento presente no material; e m , um valor que varia de 3 (para materiais de número atômico elevado), a 4 (para materiais de número atômico pequeno), sendo adotado nos cálculos deste trabalho, um valor de 3,5, que foi o mesmo adotado por Johns (1983) em seus exemplos⁷.

Neste trabalho, foram calculados, os $\bar{Z}$ para todas as composições sintetizadas, a fim de se verificar a influência da incorporação dos dopantes, e suas

⁷ Para um exemplo detalhado de cálculo do $\bar{Z}$ ver *anexo III*

respectivas concentrações, sobre este valor. Além disto, objetivou-se também, comparar os valores obtidos, com os valores de $\bar{Z}$ de materiais tradicionais em dosimetria das radiações e de compostos de importância para a dosimetria, como é o caso do osso humano por exemplo.

3.3. Caracterização morfológica e química das amostras.

3.3.1. Difração de raios-X (DRX).

Os padrões de difração foram obtidos em um equipamento da Rigaku, modelo Miniflex II, pertencente à Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP) (Figura 3.3).

As amostras foram preparadas na forma de pó e colocadas sobre um suporte de vidro que é acoplado ao eixo de rotação, responsável por alterar o ângulo de incidência do feixe de raios-X. Os ângulos de difração variaram de 3 a 100° com uma resolução de 0,1° a uma taxa de varredura de 0,1°/s. Os raios-X utilizados nesse equipamento são provenientes da banda $K\alpha$ de uma fonte de Cu, com comprimento de onda de 1,54056 nm.

Figura 3.3 – Difratorômetro de raios-X da Rigaku, modelo Miniflex II.

3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise da composição elementar (EDS) e difração de elétrons.

As análises de TEM, EDS e difração de elétrons foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, utilizando um microscópio Philips CM200 (Figura 3.4).

A preparação das amostras consistiu em: moagem do pó em um almofariz de ágata, de modo a produzir o menor tamanho de partícula possível; mistura e agitação de aproximadamente 2 mg da amostra em água destilada, para retirada das partículas de maior tamanho; despejo da solução água e partículas pequenas em uma micro-grade de cobre, que depois de seca, é colocada no compartimento específico para análise da amostra.

Foram feitas análises da superfície das partículas, aplicando-se valores de ampliação diversos, de modo que fossem observadas com maior detalhamento, as características morfológicas do material. Por se tratar de um vidro, o mesmo não apresenta textura. Assim, em regiões que apresentaram características morfológicas de interesse, como por exemplo, regiões com princípio de cristalização ou nucleação de nano partículas foi gravada uma imagem em filme fotográfico, que posteriormente foram reveladas para, em seguida, serem digitalizadas. Ainda para as regiões com princípio de cristalização, foram feitas difração de elétrons, técnica esta, que está acoplada no equipamento, de modo a se determinar a composição e estrutura das amostras. Foram feitas também, análises de EDS em regiões da matriz ou das nano partículas encontradas.

Figura 3.4 – Microscópio de transmissão Philips CM200.

3.3.3. Análise por ativação com nêutrons (AAN).

As Análises por ativação com nêutrons foram feitas no Centro de Pesquisas do Reator (CPqR) do IPEN-CNEN/SP e tiveram por objetivo, determinar as principais impurezas presentes nas amostras com maior importância para o estudo.

A preparação das amostras consistiu, primeiramente, na secagem das mesmas em estufa a 104°C por um período de 24h. Em seguida, foram irradiadas aproximadamente 120 mg de cada amostra, juntamente com 120 mg do material de referência NIST-SRM 1633b I, com nêutrons, em um reator de pesquisa IEA-R1 pertencente ao IPEN-CNEN/SP. O tempo de permanência no reator foi de 1 h sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $8,92 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Após sete dias da irradiação, fez-se a primeira contagem das amostras, a fim de determinar a concentração dos elementos de primeira contagem que são: As, K, La, Lu, Na, Sm, U e Yb. Após 30 dias, determinou-se a concentração dos elementos de segunda contagem, que possuem meia-vida longa e são: Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Nd, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th e Zn (Munita, 2005). Os limites de detecção para cada elemento são mostrados na Tabela 3.2.

A determinação das concentrações foram feitas por meio da aquisição dos

espectros de energias, obtidos em um detector de Ge hiper-puro da Camberra, modelo 2519, com resolução de 1,90 keV no pico de 1332 keV do ^{60}Co , com uma placa S-100 MCA, com 8192 canais e eletrônica associada.

Tabela 3.2 – Elementos detectáveis pela técnica de AAN e seus respectivos limites de detecção. Para os elementos que precedem o símbolo (%), o limite de detecção é dado em porcentagem.

Elemento	Limite de detecção ($\mu\text{g/g}$)	Elemento	Limite de detecção ($\mu\text{g/g}$)	Elemento	Limite de detecção ($\mu\text{g/g}$)
As	0,15	Hf	0,20	Sc	0,03
Ba	74,00	K (%)	0,02	Sm	0,006
Ce	0,80	La	0,05	Tb	0,20
Co	0,10	Lu	0,02	Th	0,20
Cr	2,00	Mn	1,00	U	0,25
Cs	0,30	Na	2,00	V	11,00
Dy	0,34	Nd	6,00	Yb	0,08
Eu	0,03	Rb	9,00	Zn	7,00
Fe (%)	0,02	Sb	0,30	Sc	0,03

3.3.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

Os espectros de EPR foram obtidos utilizando um espectrômetro da JEOL, modelo FA-200, que opera em Banda X (3,2 cm ou 9,5 GHz) (Figura 3.5), pertencente à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo.

A preparação das amostras consistiu de pesagem de aproximadamente 90 mg de amostra e posterior inserção em tubos de quartzo de aproximadamente 4,3 mm de diâmetro. O intervalo de varredura foi de 260 a 415 mT, sendo o campo magnético ressonante H_0 , para o sinal em $g=2$, em aproximadamente 339 mT.

Figura 3.5 – Espectrômetro de ESR (EPR) JEOL, modelo FA-200.

3.4. Medições de termoluminescência (TL), e luminescência opticamente estimulada (LOE).

3.4.1. Irradiações das amostras.

Todas as irradiações com raios- γ acima de 1 Gy foram feitas no Centro de tecnologia das radiações do IPEN (Ctr-IPEN). Para irradiações com doses de radiação- γ até 50 Gy, como é o caso da maioria das doses utilizadas durante o projeto, utilizou-se uma irradiadora do tipo panorâmica com uma fonte de ^{60}Co com uma taxa de dose de 24,6 Gy/h (março de 2010) (Figura 3.6 a), a uma distância de 40 cm da fonte; ou 176,1 Gy/h, para 10 cm de distância. Para doses maiores, que foram necessárias à obtenção do espectro TL, se utilizou uma fonte de ^{60}Co do tipo Gamma-Cell como uma taxa de 2,82 KGy/h (maio de 2009) (Figura 3.6 b).

As irradiações com radiação- γ para doses inferiores a 1 Gy e para as irradiações com raios-X foram feitas no Centro de Metrologia das Radiações do IPEN. As irradiações com raios-X foram específicas para o estudo da dependência energética, que será descrito posteriormente. Assim, utilizou-se 5 diferentes energias de raios-X, cujos principais parâmetros da irradiadora utilizada (Figura 3.6 c), estão resumidos na Tabela 3.3.

Durante todos os processos de irradiação com radiação- γ , as amostras foram colocadas entre placas de acrílico preto e vedadas com fita isolante que, além de

proteger as amostras do contato com a luz visível (o que diminuí ou elimina os sinais de TL e (ou) LOE), ajudam no balanço eletrônico durante o processo de irradiação.

O controle das datas e horários de irradiação das amostras foi feito, pois, se fez importante devido às medidas de “*Fading*”, que tem por finalidade, verificar a estabilidade do sinal de TL e (ou) LOE, a temperatura ambiente, com o passar do tempo após a irradiação. As amostras eram abertas apenas em uma sala iluminada com luz vermelha (baixa energia quando comparada aos demais comprimentos de onda do espectro visível), de modo que o sinal de TL e (ou) LOE das amostras não é afetado de maneira significativa.

Figura 3.6 – a) irradiadora de raios gamas com fonte de ^{60}Co tipo Panorâmica (Centro de tecnologia das radiações – IPEN/CNEN); b) irradiadora de raios gamas com fonte de ^{60}Co tipo Gamma-Cell (Centro de tecnologia da radiações – IPEN/CNEN); e c) fonte de raios-X com energia de feixe variável (Centro de metrologia da radiações – IPEN/CNEN).

Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados para irradiação com raios-X. A Camada semi-redutora diz respeito a um determinado material, no caso o Alumínio, introduzido no feixe de raios-X, objetivando a redução da taxa de Kerma no ar a metade. Taxa de Kerma no ar é a grandeza que expressa a variação temporal do Kerma⁸.

	Energia 1	Energia 2	Energia 3	Energia 4	Energia 5
Tensão (kV)	50	70	90	120	150
Energia efetiva (keV)	27,15	30,15	33,05	37,05	40,75
Camada semi-redutora (mmAl)	1,79	2,35	2,95	3,84	4,73
Taxa de kerma no ar (mGy/min)	24,06	47,17	74,51	121,8	175,19

3.4.2. Preparação das alíquotas.

Para todas as medidas de TL e LOE, a preparação das amostras na forma de alíquotas seguiu o mesmo procedimento.

Trabalhou-se com as amostras na forma de “pó”, sendo as mesmas colocadas sobre um disco de alumínio de 9 mm de diâmetro por 1 mm de espessura, numa quantidade em torno de 5 mg, conforme ilustra a Figura 3.7. Embora os valores de massa estivessem em torno de 5 mg, todas as alíquotas foram pesadas a fim de se manter o controle das massas para posterior normalização das curvas de LOE e TL, o que, em algumas situações, reduziu de maneira significativa as incertezas. Os pontos obtidos foram transferidos do programa de controle da leitora para um programa de análise matemática Origin versão 8, onde foram analisados e as curvas construídas.

⁸ Kerma é uma grandeza definida como a soma das energias cinéticas iniciais de todas as partículas carregadas liberadas pela radiação ionizante não carregada (isto é, radiação ionizante indireta como fótons e nêutrons) em uma amostra de material, dividido pela massa da amostra (IAEA, 2003-2004).

Figura 3.7 – Metodologia de preparação das alíquotas na forma de pó: a) dosagem e colocação das alíquotas sobre os discos de alumínio; b) compartimentos da DayBreak, onde são colocados os discos contendo as alíquotas; e c) sala escura do Laboratório de vidros e datação da FATEC-SP, mostrando a DayBreak (equipamento onde as medidas de LOE e TL foram obtidas).

3.4.3. Equipamento, acessórios e procedimentos utilizados para obtenção dos sinais de TL e LOE.

Todas as medidas de TL e LOE foram feitas em uma leitora da DayBreak Nuclear and Medical System Inc. modelo 1100-series cuja plataforma giratória, em que os discos contendo as alíquotas são colocados, é mostrado na Figura 3.7 b); e o diagrama de funcionamento, na Figura 3.8. Sobre o conjunto de Filtros há uma fotomultiplicadora (PMT) modelo EMI 9635B⁹.

Figura 3.8 – Sistema de leitura para as medidas de TL e LOE.

⁹ Para curva de sensibilidade da PMT-EMI 9635B, ver anexo IV.

Para a aquisição do sinal de TL foram utilizados, a princípio, até 3 arranjos de filtros ópticos diferentes, cujas faixas de transmitância são apresentadas na Tabela 3.4¹⁰. Para todas as medidas, foi empregada uma taxa de aquecimento de 5°C/s. Na maioria das situações, as medidas foram feitas da temperatura ambiente até 450°C, sendo para algumas medidas, utilizada uma temperatura limite de 300°C. Contudo, sem interferência sobre o resultado final.

Tabela 3.4 – Faixa de transmissão para os diferentes arranjos de filtros ópticos.

Filtros no arranjo	Faixa de transmissão aproximada (nm)
Schott U-340	267-377,5
Schott BG-39	327-650
Schott BG-39 + Kopp 7-59	327-483

As curvas de decaimento da LOE foram obtidas por meio de excitação contínua com LEDs com emissão em 470 nm. A temperatura adotada para as medições foi de 30°C, uma vez que temperaturas mais elevadas poderiam ocasionar alteração de sinal devido à emissão de TL de picos de temperaturas baixas. Para as medidas de LOE apenas o Filtro Schott U-340 foi utilizado, uma vez que os demais transmitem o comprimento de onda de 470 nm, proveniente dos LEDs, o que ocasionaria a saturação e possível queima da PMT. Foi adotado para maioria das medidas de LOE, a configuração de 99 canais de 1s no programa de controle da DayBreak, o que permitiu a obtenção de curvas de decaimento da intensidade luminescente em função do tempo gerada por 99 pontos, onde cada ponto, é a medida de intensidade feita ao final de cada segundo de estimulação. Em algumas situações, estimulações por um tempo de 50 s foram utilizadas, contudo, visando unicamente à redução do tempo entre as medidas.

3.4.4. Equipamento, acessórios e procedimentos utilizados para obtenção do espectro TL.

Os espectros TL foram obtidos acoplando-se uma fibra óptica entre a leitora

¹⁰ Para ver as curvas de transmitância dos filtros utilizados, ver anexo IV.

DayBreak e o monocromador de detecção do fluorímetro (200 a 800 nm, com resolução de 1 nm), conforme esquema apresentado na Figura 3.9. Utilizou-se um fluorímetro da Cary modelo Eclipse. O tempo de varredura do espectro do fluorímetro foi sincronizado com o tempo total de aquecimento da leitora que foi programada para aquecer de 30 a 460°C. Desta forma, foram feitas aproximadamente 21 varreduras completas em todo o espectro referido anteriormente, o que faz com que cada varredura fosse feita em aproximadamente 20,5 s.

A preparação das amostras seguiu o mesmo procedimento utilizado para as medidas de TL e LOE. Contudo, devido ao fato de se trabalhar com uma fibra óptica com comprimento aproximado de 1 m, precisou-se aumentar ao máximo a eficiência luminosa das alíquotas. Por isso, foram aplicadas doses de radiação ionizante da ordem de 100 kGy. Os pontos obtidos foram transferidos do programa de controle do fluorímetro para um programa para análises matemáticas onde foram construídos os Espectros TL.

Figura 3.9 – Esquema do sistema de leitura utilizado para determinação do Espectro TL das amostras, utilizando uma guia de onda para encaminhar o sinal luminescente proveniente da amostra que é aquecida na DayBreak até o monocromador de detecção do fluorímetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Prefácio.

Todas as técnicas de caracterização e análise escolhidas para a pesquisa foram direcionadas à obtenção e estudo de um novo material que tivesse possibilidades reais de aplicação futura na dosimetria por TL e (ou) LOE, tanto na tradicional quanto na *em tempo real*. Assim, achou-se pertinente dividir a pesquisa em quatro etapas.

Na primeira etapa, buscou-se encontrar o melhor ou melhores dopantes, isto é, aqueles que produzissem o maior incremento na intensidade dos sinais de TL e (ou) LOE, quando comparada a amostra não dopada. Também se buscou encontrar as condições ideais de aquisição dos sinais de TL, isto é, a região do espectro onde as emissões ocorrem com maior intensidade. No caso da LOE, o estudo da região de maior emissão não foi feito, pois, devido ao fato do sistema de excitação utilizado, operar com LEDs azuis, apenas leituras na região do UV são possíveis.

Já sabendo quais os melhores dopantes e quais as regiões de maior emissão luminescente, buscou-se na segunda etapa, aperfeiçoar ao máximo as emissões para cada amostra estudada. Isto foi feito por meio da confecção de novas amostras com diferentes percentagens de cada dopante, sendo os sinais de TL e LOE novamente medidos. Um estudo teórico visando o cálculo do $\bar{Z}$ para cada amostra foi realizado, por meio do qual se pretendeu obter o grau de influência dos dopantes em suas diferentes porcentagens sobre este valor. Em suma, o objetivo final desta etapa foi encontrar as amostras com as percentagens ideais de dopante.

Na terceira etapa, outras técnicas de caracterização e análise foram empregadas, como DRX, EPR, AAN, entre outras, a fim de determinar as alterações físicas e químicas que os dopantes causam no material. Para a maioria das técnicas empregadas, apenas a amostra com maior intensidade luminescente de cada dopante, além da amostra não dopada, foram analisadas, pois não se fez necessário a comparação entre diferentes percentagens de dopante. Contudo, para algumas técnicas, como EPR, por exemplo, uma quantidade maior de amostras foi analisada, pois, neste caso, houve necessidade de comparação entre amostras com o mesmo elemento dopante.

De posse das amostras com o maior incremento possível nos sinais de TL e (ou) LOE, foram feitos na quarta e última etapa, os estudos mais necessários aos materiais a serem empregados em dosimetria das radiações ionizantes, o que incluiu: dependência energética, decaimento espontâneo a temperatura ambiente, também conhecido como “*fading*”, além do estudo da mínima dose detectável.

4.1.1. Nota sobre a apresentação das curvas de emissão TL e decaimento da LOE.

Em todas as medidas de TL e LOE foi utilizada uma quantidade mínima de 5 alíquotas para cada dose a fim de possibilitar um estudo estatístico, pois, é fato que fatores como variação na massa das mesmas, ou a forma como o pó é disposto nos discos, interferem na intensidade do sinal. Assim, para efeito de redução das incertezas de medida, na maioria dos gráficos apresentados, as curvas foram previamente normalizadas pela massa, tendo sido cada ponto da curva de emissão TL ou de decaimento da LOE, dividido pela massa da alíquota. Ainda para facilitar a visualização das curvas, principalmente em estudos onde mais de uma dose se foi necessária, optou-se por exibir nas figuras, apenas as curvas médias, que foram obtidas por meio de estudo estatístico entre as curvas obtidas para cada alíquota de uma dose.

Embora a PMT utilizada no experimento meça a intensidade luminescente em *fótons*, optou-se aqui por exibir o eixo da intensidade luminescente (eixo das ordenadas), em *unidades arbitrárias* (u.a), pois, não é possível garantir que todos os fótons emitidos pela amostra, são detectados pela PMT. Isto por que, fatores como geometria e espessura dos filtros ópticos, tensão de trabalho da PMT, influenciam diretamente neste resultado. Também pelo fato de que, a maioria das curvas a serem apresentadas, foi normalizada pela massa, seria necessária a utilização de uma unidade de *fótons* por *unidade de massa*, que não é usual em trabalhos sobre luminescência dos materiais. Contudo, como a existência destes fatores não altera a proporcionalidade entre sinais de diferentes amostras, desde que mantidas iguais os acessórios utilizados e os parâmetros de funcionamento do equipamento de leitura do sinal luminescente, a adoção de *u.a* para representar a intensidade luminescente, não prejudica a análise dos resultados aqui obtidos. Isto porque, estes resultados, não serão comparados de maneira quantitativa com resultados obtidos em outros

trabalhos.

A Figura 4.1 a), b) e c), exibe exemplos de curvas de emissão TL obtidas para amostra dopada com 8% em mol de Gd. Em a), as curvas de cinco alíquotas são mostradas sem tratamento estatístico; em b), os pontos que compõe cada curva foram divididos pela massa de sua respectiva alíquota; e em c), é exibida a curva média, gerada a partir da média dos pontos das curvas normalizadas.

Figura 4.1 – Exemplo de curvas de emissão TL para diferentes alíquotas de uma mesma amostra e para uma mesma dose: a) curvas sem tratamento estatístico; b) curvas normalizadas pela massa de cada alíquota; e c) curva média normalizada pela massa.

4.2.Primeira etapa – estudo da influência da incorporação de dopantes sobre os sinais de TL e LOE.

De início, foram sintetizadas três amostras, sendo, uma não dopada, outra dopada com 0,5% de Mn, e uma terceira, dopada com 3 % de Gd. Os percentuais de dopante foram escolhidos de maneira empírica, baseado em dois aspectos:

valores mínimos operacionais de massa e resultados de percentuais de dopante que forneceram o maior incremento na intensidade luminescente, obtido em outros trabalhos que utilizaram dopantes e matrizes semelhantes às utilizadas neste.

Nesta fase, o objetivo da pesquisa foi analisar os sinais de TL e LOE exibido pelas amostras em diferentes regiões do espectro de emissão. A partir deste estudo, foi possível determinar o melhor ou melhores dopantes a serem utilizados, além da região do espectro de emissão de TL ou LOE, onde os melhores resultados seriam futuramente obtidos. Entender-se-á por melhores resultados, no caso da TL, emissões com a maior intensidade possível, para picos estreitos, em regiões em torno 200°C, e preferivelmente, isolados, uma vez que é este o padrão, que possibilita estudos mais confiáveis no campo da dosimetria por TL. No caso da LOE, melhores sinais são entendidos como maiores intensidades iniciais seguidos de decaimentos não muito rápidos, pois indicam centros de aprisionamento mais estáveis. Contudo, o decaimento também não deve ser muito lento, pois, neste caso, significa que é estável até referente à fonte de excitação, o que não é desejável para um material a ser utilizado na dosimetria por LOE.

4.2.1. Resultados de TL.

A Figura 4.2 mostra as curvas médias de emissão TL no VIS para as três amostras confeccionadas para uma dose absorvida de 10 Gy. Como visto, as três amostras apresentaram um pico, aparentemente não composto, em aproximadamente 170°C, porém, de intensidades bastante distintas, sendo a amostra dopada com Mn, a que apresentou o maior incremento no sinal TL (aproximadamente 7,3 vezes, contra um aumento de 3,2 vezes da amostra dopada com Gd), quando comparadas a amostra não dopada. Outro fato a ser observado, é a presença de uma “calda” longa para amostra dopada com Gd, que se estende pela região de temperaturas altas, o que indica certamente a presença de picos sobrepostos nesta região, certamente proveniente de centros de aprisionamento mais profundos (de maior energia de ativação).

O fato de todas as amostras terem apresentado um pico na mesma temperatura, indica a presença de algum centro de aprisionamento de elétrons característico da matriz, não tendo sido, a sua energia de ativação, alterada pela adição dos dopantes. Estes resultados, obtidos para amostras sintéticas, concordam

bastante com os resultados obtidos por Mittani (1998) em sua dissertação de mestrado, onde foi estudado o mecanismo de emissão TL do pico de 310 °C de duas amostras de feldspatos potássicos naturais. Nesse trabalho, foi observado que, embora a amostra não apresentasse a princípio, um pico em torno de 150 °C, o mesmo foi claramente observado após a irradiação das amostras com diferentes doses de radiação- γ . Com base neste resultado, é possível afirmar que, o pico em torno de 160 °C, obtido para as amostras sintéticas do presente trabalho, é proveniente do mesmo defeito responsável por gerar o pico em 150 °C, observado nos feldspatos potássicos naturais estudados por Mittani (1998), uma vez que, tanto o formato e a posição dos picos são praticamente idênticos.

Outro fato observado foi o de que, a inserção de dopantes alterou a intensidade de emissão TL nesta região do espectro, o que mostra que os mesmos, aumentaram de maneira significativa, o número de centros de recombinação.

Também é observada a formação de um pico, que deve atingir seu máximo em torno de 470 °C, para as três amostras. Contudo, pelo fato dos picos em temperaturas altas não serem de interesse para dosimetria, uma vez que geram custos maiores na construção de equipamentos, neste trabalho, estes picos não foram estudados.

Figura 4.2 – Curvas de emissão TL na região do VIS para uma dose de 10 Gy, para as seguintes amostras: pura, dopada com 0,5 % mol de Mn e dopada com 3 % de Gd.

Para as detecções na região do azul, também para uma dose absorvida de 10

Gy (Figura 4.3), resultados semelhantes foram obtidos. As amostras dopadas continuaram a exibir um pico TL, principal, em aproximadamente 170°C, de maior intensidade do que o apresentado pela amostra não dopada (cerca de 6,8 vezes para amostra dopada com Mn, contra 4,8 vezes para amostra dopada com Gd). Contudo, como mostrado, para esta região do espectro, o incremento proporcionado pela inserção de Gd, se aproximou mais do incremento proporcionado pela inserção de Mn.

Outro fato observado foi o aumento relativo na intensidade dos picos presentes na região de temperaturas altas na amostra dopada com Gd, quando comparado a intensidade do pico em 170°C. Enquanto para as medidas no VIS, o pico em 170°C era cerca de 2,2 vezes maior do que a intensidade TL média apresentada pela calda, na região do azul, este aumento foi de apenas 1,2 vezes, mostrando que, o Gd criou mais centros de recombinação para região do azul, do que para as demais energias do VIS.

Figura 4.3 - Curvas de emissão TL na região do Azul, para uma dose de 10 Gy, para as seguintes amostras: pura, dopada com 0,5 % mol de Mn e dopada com 3 % de Gd.

As medidas no UV mostraram resultados totalmente opostos as demais regiões estudadas (Figura 4.4). A princípio, todas as amostras apresentaram um pico, aparentemente isolado, em aproximadamente 160°C. A amostra dopada com Gd foi a que forneceu o maior incremento no sinal TL, sendo mais de 104 vezes mais intensa do que a amostra não dopada. A amostra dopada com Mn também

apresentou um pequeno incremento na intensidade em relação à amostra não dopada (cerca de 2,4 vezes), mas que quando comparada a amostra dopada com Gd, se torna praticamente ineficaz.

Figura 4.4 - Curvas de emissão TL na região do UV para uma dose de 10 Gy, para as seguintes amostras: pura, dopada com 0,5 % mol de Mn e dopada com 3 % de Gd.

4.2.2. Resultados de LOE.

Os resultados de LOE no UV, para estimulação por LEDs azuis, seguiram a mesma tendência dos resultados de TL no UV (Figura 4.5). A amostra dopada com Gd apresentou os maiores valores de intensidade, sendo aproximadamente 54 vezes mais intensa do que a amostra não dopada. A amostra dopada com Mn, por sua vez, forneceu um incremento ligeiramente superior a 4 vezes o valor de intensidade apresentado pela amostra não dopada.

Com relação à forma do decaimento, tanto a amostra dopada com Mn, quanto a não dopada, exibiram um decaimento rápido e total do sinal da LOE com 40 s de estimulação contínua, restando após este período, apenas o ruído oriundo do equipamento. Por outro lado, a amostra dopada com Gd exibiu um decaimento mais lento para os primeiros 20 s de estimulação, sendo seguido por decaimento ainda mais lento para o restante do período, sendo este sinal persistente, certamente devido centro de aprisionamentos bastante profundos, gerados pela inserção de Gd na matriz.

Figura 4.5 - Curvas de decaimento da LOE na região do UV, com excitação por LEDs em 470 nm, para uma dose de 10 Gy, para as seguintes amostras: pura, dopada com 0,5 % mol de Mn e dopada com 3 % de Gd.

4.2.3. Espectro TL.

Por meio dos espectros TL, foi possível descobrir as energias com emissões mais intensas de cada amostra, de maneira mais precisa do que o estudo feito na seção 4.2.1, sendo possível a partir de então, relacioná-las com as energias de emissão característica dos dopantes utilizados.

O espectro TL da amostra dopada com Mn mostrou um pico de emissão em torno de 570 nm (Figuras 4.6 e 4.7), para o pico em 170°C. Estes valores de emissão concordam com uma das bandas de emissão, características do Mn^{2+} em 545 nm, que é devido às transições entre os níveis ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$. Estes resultados concordam razoavelmente com os resultados obtidos por Calderon (1996), no qual um estudo semelhante para amostras de calcitas com grande concentração de Mn foi feito (rever Figura 2.2).

Figura 4.6 – Espectro TL para amostra dopada com 0,5 % de Mn, para uma dose de 188 kGy.

Figura 4.7 – Projeção superior do espectro TL para amostra dopada com 0,5 % de Mn, para uma dose de 188 kGy.

Para a amostra dopada com Gd, foi observada uma banda de emissão em torno de 470 nm para o pico TL em 160 °C (Figuras 4.8 e 4.9). Este resultado veio a

justificar o porquê da emissão intensa obtida para as medidas de TL no azul, a despeito da calda. Contudo, a alta intensidade TL obtida no UV, não pôde ser explicada pelo espectro TL, o que provavelmente, se deveu ao fato, do método utilizado para aquisição dos dados, ser composto por uma fibra óptica de aproximadamente 1 m de comprimento e secção de 1 cm², que foi responsável por guiar a luz da plataforma de aquecimento da leitora TL ao monocromador do fluorímetro. Como se sabe, fibras ópticas, geralmente fabricadas a partir de vidros, possuem grande capacidade de absorção no UV.

A amostra não dopada não forneceu intensidade TL suficiente para obtenção de seu espectro, devido à baixa eficiência do monocromador do fluorímetro. Assim, não foi possível a realização de um estudo comparativo com as demais amostras.

Figura 4.8 - Espectro TL para amostra dopada com 3 % de Gd, para uma dose de 188 KGy.

Figura 4.9 - Projeção superior do espectro TL para amostra dopada com 3 % de Gd, para uma dose de 188 KGy.

4.3.Segunda etapa – obtenção da composição ideal para cada dopante utilizado.

Mediante aos resultados obtidos na primeira etapa, decidiu-se por continuar os estudos dos sinais de TL e LOE apenas para as regiões do espectro onde os resultados mais expressivos foram obtidos na primeira etapa. Assim, para amostra dopada com Mn, prosseguiu-se o estudo apenas para TL no VIS. Para a amostra dopada com Gd, os estudos foram feitos tanto para LOE quanto para TL, apenas no UV, já que foi esta, a região que forneceu a curva de emissão TL mais próxima do padrão buscado pela dosimetria, que é a curva de emissão composta por preferencialmente um único pico, isolado em uma temperatura entre 150 e 250°C, uma vez que, nesta faixa de temperatura, se consegue a melhor relação entre estabilidade do pico e custo de construção de equipamento para leitura do sinal TL.

Assim, foram fabricadas duas novas séries de amostras dopadas, sendo uma com Mn, cujos percentuais de dopante em mol foram: 0,25; 0,5; 1; 2 e 5; e a outra, dopada com Gd, sendo os percentuais de dopantes utilizados os seguintes: 1; 4; 6; 8 e 10.

4.3.1. Cálculo do $\bar{Z}$.

A Tabela 4.1 resume os valores de $\bar{Z}$ calculados para cada amostra fabricada, por meio do método descrito por Johns (1983). Nota-se para amostra dopada com Mn, um pequeno incremento no valor $\bar{Z}$ à medida que a concentração de Mn aumenta. Também é observado um pequeno incremento em relação à amostra não dopada. Por outro lado, para a série dopada com Gd, os valores de $\bar{Z}$ calculados são bastante superiores quando comparados aos obtidos para a série dopada com Mn ou com a amostra não dopada, sendo inclusive, os valores obtidos dentro da própria série do Gd, bastante variados, onde um aumento expressivo no valor do $\bar{Z}$ é observado à medida que a concentração de Gd aumenta. Em comparação com os materiais da Tabela 4.2, que mostra os valores de $\bar{Z}$ dos principais materiais em estudo no campo da dosimetria, tanto pessoal quanto ambiental, observam-se valores bastante acima, dos encontrados em materiais presentes no corpo humano, sendo os valores, mais equiparáveis ao dos materiais encontrados na natureza.

É fato que para um material a ser utilizado como elemento sensor em dosímetros pessoais, o seu $\bar{Z}$ deve ser o mais próximo possível do $\bar{Z}$ da água, que é a composição de cerca de 70 % do corpo humano. Isto justifica inclusive, o fato do LiF, cujo o $\bar{Z}$ é de aproximadamente 8,3 contra 7,5 apresentado pela água, ser um dos materiais mais empregados ao longo anos na dosimetria pessoal, a despeito de todas as suas limitações técnicas, como por exemplo, sensibilidade moderada, quando comparada a apresentada por outros materiais atualmente em uso, e também, a complexa curva de emissão TL, composta por vários picos sobrepostos (McKeever, et al., 1995)

No caso do material aqui estudado, uma aplicação em dosimetria pessoal fica bastante comprometida, uma vez que, mesmo os valores mais baixos de $\bar{Z}$, estão bastante acima do $\bar{Z}$ da água. Contudo, se lidarmos com processos de irradiação que envolva a irradiação específica do osso, cujo $\bar{Z}$ de 12,462 está bastante próximo dos valores obtidos para a série do Mn, o material se torna viável. Porém, as primeiras conclusões já indicam fortemente que, o uso deste material, terá maior potencial na dosimetria ambiental, onde os valores de $\bar{Z}$ são em geral, maiores do que os encontrados nos diversos materiais que compõem o corpo humano, e que é o caso dos sedimentos compostos por quartzo, feldspatos e carbonatos.

Tabela 4.1 – Valores de $\bar{Z}$ calculados para cada amostra fabricada.

Material	Dopante	% de dopante em mol.	$\bar{Z}$
KAlSi ₃ O ₈	nenhum		13,335
		0,25	13,349
		0,5	13,362
		1	13,390
		2	13,444
	Mn	5	13,602
		1	16,514
		4	21,581
		6	23,741
		8	25,469
		10	26,920

Tabela 4.2 - Valores de $\bar{Z}$ dos principais materiais estudados em dosimetria e dosimetria ambiental.

Material	$\bar{Z}$
Ar	7,780
Água	7,506
Osso	12,462
Músculo	7,759
Gordura	5,903
LiF	8,307
Al ₂ O ₃	11,274
SiO ₂	11,752
Feldspato potássico (KAlSi ₃ O ₈)	13,335
Feldspato sódico (NaAlSi ₃ O ₈)	13,308
Feldspato cálcico (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	13,639
Calcita (CaCO ₃)	15,625
Lucite (C ₅ H ₈ O ₂)	6,707

4.3.2. Resultados de TL e LOE.

A Figura 4.10 mostra as curvas de emissão TL no VIS, para uma dose absorvida de 10 Gy, obtidas para cada uma das 5 amostras dopadas com diferentes concentrações de Mn, além da amostra não dopada. Como se observa, a amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn foi a que forneceu o maior incremento na intensidade do pico em 170°C, sendo aproximadamente 3,9 vezes mais intensa que a amostra dopada com 0,25 % em mol de Mn, que foi a amostra que forneceu o segundo maior valor de intensidade. Com relação à amostra não dopada, a amostra com 0,5% de Mn foi aproximadamente 6,4 vezes mais intensa.

Pela análise da Figura 4.11, que mostra a intensidade do pico em 170°C em função da percentagem de Mn, é possível visualizar que, a intensidade tende rapidamente a um valor máximo à medida que a concentração de Mn se aproxima de 0,5%, diminuindo em seguida, à medida que a concentração aumenta, sendo inclusive, os valores de intensidade apresentados pelos pontos das concentrações de 2 e 5%, inferiores ao apresentado pela amostra não dopada.

Esta queda na intensidade luminescente, para percentagens de dopante alta, em geral, é ocasionada pelo fato da matriz não comportar mais o elemento dopante, fazendo com que este se precipite, formando uma nova fase ou "clusters", composta totalmente, ou majoritariamente por esse elemento. Muitas destas fases podem, inclusive, absorver parte dos fótons emitidos pela matriz, causando uma diminuição da intensidade luminescente, quando comparada a amostras de mesma matriz, porém, com menor concentração do elemento dopante.

Figura 4.10 - Curvas médias de emissão TL, na região do VIS, para uma dose absorvida de 10 Gy, para diferentes percentagens de inserção Mn na matriz.

Figura 4.11 - Intensidade TL do pico em 170°C, na região do VIS, em função da composição para as amostras dopadas com Mn.

Para as amostras dopadas com Gd, um comportamento semelhante foi observado, tanto para TL quanto para LOE, mostrando ser a amostra dopada com 8%, a que fornece o maior incremento na intensidade da TL e da LOE (Figuras de 4.12 a 4.15). O mesmo padrão de curva da intensidade em função da composição observado para a série dopada com Mn se repetiu para a série dopada com Gd, onde é observado um aumento na intensidade TL e da LOE à medida que a composição tende a 8 %, seguido por um decréscimo da intensidade para maiores concentrações de Gd.

Embora o termo “*dopante*” seja empregado para o Gd, é fato que, para concentrações altas deste elemento na matriz, como no presente caso (aproximadamente 8 % em mol), o mesmo deixa de ser propriamente um dopante e passa a fazer parte da composição química do material, pois, está na mesma ordem de concentração que os principais elementos da matriz. Contudo, o termo “*dopante*” ainda será utilizado a fim de distingui-lo dos demais elementos que compõe a matriz, de modo a facilitar o entendimento das alterações que, a sua inserção em diferentes proporções, causa no sinal luminescente das amostras.

Figura 4.12 – Curvas médias de emissão TL, para uma dose absorvida de 10 Gy, na região do UV, para diferentes porcentagens de inserção Gd na matriz.

Figura 4.13 – Intensidade TL do pico de 160°C, na região do UV, em função da composição para as amostras dopadas com Gd.

Figura 4.14 - Curvas médias de decaimento da LOE, na região do UV, com excitação por LEDs em 470 nm, para diferentes porcentagens de inserção Gd na matriz.

Figura 4.15 - Intensidade inicial da LOE, na região do UV, em função da composição para as amostras dopadas com Gd.

Assim, mediante os resultados obtidos, os principais estudos que foram realizados posteriormente, foram feitos impreterivelmente para as amostras dopadas com 0,5 % em mol de Mn e 8 % em mol de Gd. Quando necessário utilizou-se a amostra não dopada e as dopadas com outras concentrações, de modo a se realizar estudos de natureza comparativa.

4.4. Terceira etapa – Caracterizações e análises auxiliares.

4.4.1. Difração de Raios-X.

Foram obtidos os padrões de difração da amostra não dopada, das dopadas com 0,5 e 5 % de Mn, e das dopadas com 8 e 10 % de Gd (Figuras de 4.16 a 4.21). Como regra geral, foi escolhida para cada série dopada, a amostra com a maior concentração de dopante, pois, a presença de uma eventual segunda fase composta por este elemento, seria melhor visualizada, além da amostra que forneceu as maiores intensidades luminescentes. Para nenhuma das amostras estudadas obteve-se um padrão típico de estrutura cristalina, sendo predominante a estrutura amorfa, o que mostra serem as amostras, predominantemente vidros, com pequenas regiões de fase cristalina.

Com relação às amostras dopadas com Mn, tanto a com 0,5% quanto a com 5% apresentaram um padrão praticamente idêntico ao da amostra não dopada, sendo compostos por uma região de difração do amorfo que atinge sua intensidade máxima em torno de $25,7^\circ$, e dois picos cujas intensidades máximas o sobrepõem em $28,5$ e $34,4^\circ$. Por outro lado, as amostras dopadas com Gd exibiram uma quantidade superior de picos que sobrepuseram o padrão da fase amorfa, sendo de destaque, os visualizados em $16,4$; $26,0$; $27,2$ e $31,8^\circ$. Embora não se tenha encontrado, nas bases de dados pesquisada, algum padrão de fase cristalina, para possíveis composições, que coincidissem com os picos aqui obtidos, imagens de TEM, que serão detalhadas posteriormente, mostraram que estes picos são devidos a uma segunda fase em que há a presença de Gd, porém, sua fórmula química não pode ser determinada, mesmo por meio da difração de elétrons.

Figura 4.16 – Padrão de difração de raios-X obtido para amostra não dopada.

Figura 4.17 - Padrão de difração de raios-X obtido para amostra dopada com 0,5% em mol. de Mn.

Figura 4.18 - Padrão de difração de raios-X obtido para amostra dopada com 5% em mol. de Mn.

Figura 4.19 - Padrão de difração de raios-X obtido para amostra dopada com 8% em mol. de Gd.

Figura 4.20 - Padrão de difração de raios-X obtido para amostra dopada com 10% em mol. de Gd.

Figura 4.21 – Padrões de difração sobrepostos das amostras não dopada, dopada com 0,5 e 5 % de Mn e dopada com 8 e 10% de Gd.

4.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão, análise da composição elementar e difração de elétrons.

Neste trabalho, a microscopia de transmissão foi utilizada com o objetivo de estudar melhor as características morfológicas das diferentes amostras, o que inclui:

forma das partículas, textura, procura por eventuais segundas fase, análise da composição em regiões com fases diferentes. A difração de elétrons, por sua vez, foi empregada com o mesmo objetivo da DRX, porém, se trata de uma técnica que, permite a análise de áreas de tamanho ínfimo, da ordem de μm^2 .

A Figura 4.22 mostra em a), uma imagem de campo claro da amostra não dopada, para o qual na região a análise por EDS (b), revelou a presença dos elementos químicos que compõe a matriz, sendo eles O, Al, Si e K. A presença de Cu é devido à contaminação da grade utilizada como porta amostras. Não foi encontrado para esta amostra, regiões de cristalização e dimensão característica das partículas ficaram em torno de 0,6 μm .

Figura 4.22 - a) Imagem de campo claro da amostra não dopada, sendo nenhuma fase cristalina observada (totalidade da fase amorfa), (valor da escala = 200 nm); b) Análise da composição elementar na região da imagem, mostrando a presença de O, Al, Si e K, sendo a presença de Cu, devido ao porta amostras.

A amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn mostrou para algumas regiões a presença de Mn junto à região de matriz vítrea (Figura 4.23 a) e b), indicando que o Mn está incorporado à rede, sem formar uma segunda fase. Contudo, foi observada para outras regiões, a presença de um segundo composto de natureza cristalina, formado majoritariamente por Mn (Placa), agregado à fase vítrea (Figura 4.24). A difração de elétrons nesta região mostrou ser este, provavelmente um composto da

seguinte composição Mn_2SiO_4 . Para esta amostra, o tamanho característico de partícula também ficou em torno de $0,6 \mu\text{m}$.

Figura 4.23 - a) Imagem de campo claro da amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn, sendo nenhuma fase cristalina observada (totalidade da fase amorfa), (valor da escala = 200 nm); b) Análise da composição elementar na região da imagem, mostrando a presença de O, Al, Si e K e Mn, sendo a presença de Cu, devido ao porta amostras.

Figura 4.24 - a) Imagem de campo claro da amostra dopada com 0,5 % de Mn, mostrando a presença de uma região com composição diferente da matriz amorfa (placa) (valor da escala = 200 nm); b) difração de elétrons sobre a região denominada (placa), com presença de fase cristalina (valor da escala = 10 nm); c) Análise da composição elementar na região da (placa), mostrando a presença de O, Al, Si, K, Mn e Cu, sendo a presença de Cu, devido ao porta amostras; e d) Análise da composição elementar na região da matriz, mostrando a presença de O, Al, Si, K e Cu, sendo a presença de Cu, devido ao porta amostras.

A Figura 4.25 a) e b), mostra respectivamente, imagens de TEM da amostra dopada com 8% em mol de Gd, em campo claro e escuro, onde é evidente a presença de uma segunda fase, certamente cristalina (devido ao brilho), dentro da matriz amorfa. Análise por EDS da região da Figura confirmou a presença de Gd, além dos demais elementos que compõe a matriz (Figura 4.25 d)). A difração de elétrons (Figura 4.25 c)), contudo, não foi capaz de determinar uma composição

para a fase cristalina, uma vez que o padrão obtido não casou com nenhum dos padrões da base de dados utilizada. Contudo é possível se afirmar que, certamente, a composição da fase cristalina é composta por Gd e alguns ou todos os componentes da matriz.

Figura 4.25 – a) Imagem de campo claro da amostra dopada com 8 % de Gd, mostrando a presença de fase cristalina dentro da matriz amorfa (valor da escala = 200 nm); b) Imagem de campo escuro da amostra dopada com 8 % de Gd, mostrando a presença de fase cristalina dentro da matriz amorfa (valor da escala = 200 nm); c) difração de elétrons sobre uma das regiões com presença de fase cristalina (valor da escala = 10 nm); d) Análise da composição elemental na região da imagem, mostrando a presença de O, Gd, Al, Si e K, sendo a presença de Cu, devido ao porta amostras.

4.4.3. Análise por ativação com nêutrons.

A Tabela 4.3 mostra as impurezas encontradas, e suas respectivas concentrações, nas amostras não dopada, dopada com 0,5 % em mol de Mn e dopada com 8 % em mol de Gd.

Tabela 4.3 – Concentrações das impurezas encontradas nas principais amostras do estudo, utilizando a técnica de análise por ativação com nêutrons.

Amostra	Impureza	Concentração
Amostra não dopada	Rb	$34,6 \pm 8,7 \mu\text{g/g}$
	Eu	$157,9 \pm 64,0 \text{ ng/g}$
Amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn	Cr	$5,4 \pm 1,4 \mu\text{g/g}$
	Eu	$540,7 \pm 59,0 \text{ ng/g}$
Amostra dopada com 8 % em mol de Gd	Rb	$17,9 \pm 4,9 \mu\text{g/g}$
	Ce	$221,2 \pm 3,5 \mu\text{g/g}$
	Eu	$3,5 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$
	Lu	$1,3 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$

Observa-se que não há a presença em concentração significativa de impurezas em nenhuma das três amostras, o que é um forte indício de que a alta intensidade luminescente obtida, principalmente com as amostras dopadas, é proveniente de defeitos gerados pelo próprio elemento dopante ou pela matriz, ou ainda, por uma combinação de ambos. Embora haja a ocorrência de Eu nas três amostras, que se sabe ter uma emissão luminescente característica em 615 nm, para seu íon trivalente (Godlewska, et al., 2008), nenhum resultado experimental de TL e LOE, justificou a sua incorporação nesta forma; ou então, a sua não influência, foi devido à pequena concentração, que foi da ordem de ng/g, para a amostra não dopada e a dopada com 0,5 % de Mn, e $\mu\text{g/g}$, para a amostra dopada com 8 % de Gd. Também não foi identificada a presença do íon Fe, conhecido por ser um supressor de luminescência.

4.4.4. Ressonância paramagnética eletrônica.

A análise por EPR é bastante complexa e somente por ela, já se é possível fazer estudos no campo da dosimetria, uma vez que, para determinados materiais, é uma técnica sensível a radiação ionizante. Contudo, neste trabalho ela foi utilizada unicamente com a função de comprovar a incorporação dos dopantes utilizados.

A EPR é amplamente utilizada no estudo de materiais paramagnéticos, isto é,

que possuem elétrons desemparelhados, e por isto, interagem com o campo magnético. Tanto o íon Mn^{2+} quanto o Gd^{3+} , são bastante conhecidos e estudados por suas propriedades paramagnéticas.

Em geral, quanto maior a quantidade de íons paramagnéticos presente no material, maior será o sinal de EPR. Porém, é fato que cada material paramagnético, apresenta um sinal de EPR diferente dos demais, que é devido às diferentes interações entre o spin eletrônico do íon e campo cristalino.

No caso das amostras dopadas com Mn, obteve-se um sinal que mostrou as seis linhas hiper-finas características do íon bivalente deste elemento. Estas linhas são extensamente descritas na literatura e aparecem em torno do campo ressonante, isto é, aproximadamente 339 mT. Tais linhas podem ser observadas nas Figuras de 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29, e que mostram a primeira derivada da absorção em função do campo magnético. As linhas hiper-finas são os aparentes seis “degraus” que aparecem quando o campo magnético está entre 330 e 360 mT. Com relação à amplitude do sinal EPR (diferença entre os pontos em que a derivada atinge os valores de máximo e mínimo, observa-se que está seguiu a ordem das composições, exceto para amostra dopada com 0,5% de Mn, que apresentou amplitude bem próxima a amostra dopada com 2 % de Mn.

Figura 4.26 - Espectros de EPR da amostra não dopada e da amostra dopada com 0,25% em mol de Mn, para um ganho de 1000 vezes.

Figura 4.27 - Espectros de EPR das amostras dopadas com 0,5% e 1% em mol de Mn, para um ganho de 1000 vezes.

Figura 4.28 - Espectros de EPR das amostras dopadas com 2% e 5% em mol de Mn, para um ganho de 1000 vezes.

Figura 4.29 - Espectros de EPR da amostra não dopada e das amostras da série dopada com Mn, para um ganho de 1000 vezes.

Para as amostras dopadas com Gd, as amplitudes seguiram a mesma ordem das intensidades dos sinais de TL e LOE no UV, sendo a amostra dopada com 8%, a que apresentou o maior valor. Este resultado sugere que o limite de incorporação desta matriz para o íon de Gd está em torno de 8% em mol (Figuras de 4.30 a 4.33).

Figura 4.30 - Espectros de EPR da amostra não dopada e da amostra dopada com 1% em mol de Gd, para um ganho de 1000 vezes.

Figura 4.31 - Espectros de EPR das amostras dopadas com 2% e 4% em mol de Gd, para um ganho de 1000 vezes.

Figura 4.32 - Espectros de EPR das amostras dopadas com 8% e 10% em mol de Gd, para um ganho de 1000 vezes.

Figura 4.33 – Espectros de EPR da amostra não dopada e das amostras da série dopada com Gd, para um ganho de 1000 vezes.

4.5. Quarta etapa – Estudo das propriedades dosimétricas de TL e LOE.

Igualmente aos estudos realizados na segunda etapa, para a amostra dopada com 0,5 % de Mn, foram feitas apenas medidas de TL no VIS. Já para amostra dopada com 8 % de Gd, foram feitas medidas de TL e LOE no UV. Para amostra não dopada, foram feitas apenas medidas de TL no VIS, uma vez que na região do UV, os valores de intensidade obtidos, são bastante baixos, sendo a influência de ruídos oriundos do equipamento de leitura, bastante influentes sobre o resultado final.

4.5.1. Dependência energética.

O estudo da dependência energética foi feito aplicando-se uma mesma dose de raios-X de 1 Gy, variando a energia para cada conjunto de alíquotas. A faixa de energia dos raios-X utilizada foi de 27 a 40,75 keV, que é a utilizada na maioria dos processos hospitalares. De fato, esta também é a região do espectro de energia em que, para materiais com $\bar{Z}$ próximo ao da água, o efeito fotoelétrico começa a ser menos influente do que o efeito Compton no processo de interação com a radiação

ionizante (Johns, et al., 1983). A Figura 4.34 mostra a região de predominância de cada efeito tendo como variáveis a energia do fóton incidente e o $\bar{Z}$ do material absorvedor. No caso das amostras estudadas, isto é, a não dopada, a dopada com 0,5% em mol de Mn e a dopada com 8% em mol de Gd, observa-se pela análise da Figura 4.35, que há predominância total do efeito fotoelétrico, sendo o efeito Compton não atuante sobre a faixa de energias estudadas. Sabe-se que o coeficiente de efeito fotoelétrico por elétron ou grama depende do $\bar{Z}$ do material, variando com $Z^{3,8}$ para materiais com baixo $\bar{Z}$; ao passo que, o coeficiente por átomo varia com $Z^{4,8}$ para a mesma classe de materiais. É fato também que, a o efeito fotoelétrico é atenuado na proporção de $1/(h\nu)^3$ à medida que a energia do fóton incidente aumenta (Figura 4.36) (Johns, 1983).

Figura 4.34 – Gráfico mostrando a região predominância de cada efeito físico tendo como variáveis a energia do fóton incidente e o $\bar{Z}$ do material absorvedor.

Figura 4.35 – Gráfico mostrando o efeito predominante sobre as amostras nas quais foi feito o estudo da dependência energética, isto é, na amostra não dopada, na dopada com 0,5 % em mol de Mn e na dopada com 8% em mol de Gd. (adaptado da Figura 4.34).

Figura 4.36 – Curva de atenuação do efeito fotoelétrico para um material com $\bar{Z}$ próximo ao da água. Para materiais com maior valor de $\bar{Z}$, a curva se desloca para direita. (Curva adaptada – obtida de Johns & Harold, 1983)

A Figura 4.37 mostra as curvas médias de emissão TL no VIS, obtidas para diferentes energias de raios-X, para amostra não dopada. Observa-se que a posição do pico em torno de 170°C não sofreu alteração, embora diferentes valores de intensidade máxima tenham sido obtidos.

Pode-se concluir pela análise da Figura 4.38, que exibe a intensidade do pico em 170°C em função da energia de raios-X, que não houve uma alteração significativa na intensidade luminescente para os pontos estudados, sendo a flutuação observada, em que os pontos estão próximos ao limite de uma média, provavelmente devido às incertezas de medida.

Figura 4.37 – Curvas médias de emissão TL, na região do VIS, para amostra pura irradiada com 1 Gy, com diferentes energias de Raios-X.

Figura 4.38 – Curva da dependência energética do pico TL de 180°C, para amostra pura, em função da energia de raios-X, para uma dose de 1 Gy.

As curvas médias da amostra dopada com 0,5% em mol de Mn também não

apresentaram alteração na posição do pico em torno de 170 °C, tendendo suas intensidades, a um decréscimo à medida que energia aumenta (Figura 4.39).

Pela análise da Figura 4.40, vê-se que a amostra dopada com Mn seguiu uma tendência à atenuação da intensidade à medida que intensidade aumentou. Comparando-se a intensidade média da energia mais baixa com a da energia mais alta, vê-se que a atenuação foi de aproximadamente 35 %. Para este mesmo intervalo de energia, a atenuação do coeficiente fotoelétrico está em torno de 70% segundo a Figura 4.36.

Figura 4.39 - Curvas médias de emissão TL, na região do VIS, para amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn, irradiada com 1 Gy, com diferentes energias de Raios-X.

Figura 4.40 - Curva da dependência energética do pico TL de 180°C, para amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn, em função da energia de raios-X, para uma dose de 1 Gy.

Com relação à posição do pico, a amostra dopada com 8 % em mol de Gd, seguiu um comportamento similar as demais, não apresentando variação no pico em ao redor de 160 °C (Figura 4.41). Apresentou, contudo, um comportamento distinto das demais, no que se refere à intensidade, uma vez que, é observado um decréscimo da intensidade para os três primeiros pontos, seguido por um aumento repentino da intensidade para o quarto ponto, e novo decréscimo para o último ponto (Figura 4.42).

A LOE mostrou um comportamento similar ao da TL, porém com um decréscimo com melhor definição para os três primeiros pontos (Figuras 4.43 e 4.44).

Figura 4.41 - Curvas médias de emissão TL, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, irradiada com 1 Gy, com diferentes energias de Raios-X.

Figura 4.42 - Curva da dependência energética do pico TL de 180°C, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, em função da energia de raios-X, para uma dose de 1 Gy.

Figura 4.43 - Curvas médias do decaimento da LOE, na região do UV, com excitação por LEDs em 470 nm, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, irradiada com 1 Gy, com diferentes energias de Raios-X.

Figura 4.44 - Curva da dependência energética da LOE, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, em função da energia de raios-X, para uma dose de 1 Gy.

De maneira geral, o estudo mostrou não haver uma dependência significativa da intensidade TL ou da LOE com a energia no intervalo estudado. Apenas no que se refere aos resultados obtidos para amostra dopada com Mn, foi possível observar uma atenuação da intensidade com o aumento da energia. Para os demais resultados, não se pode afirmar haver uma dependência energética, uma vez que a

flutuação dos pontos obtidos parece ser mais devido às incertezas de medida do que aos fenômenos físicos.

4.5.2. Comportamento do sinal de TL e LOE em função da dose aplicada.

Este estudo se concentrou no comportamento dos sinais de TL e LOE apenas para doses iguais e superiores a 1 Gy.

A Figura 4.45 mostra as curvas médias de emissão TL no VIS, para a amostra não dopada, para doses de 1 a 10 Gy. Como se observa, não houve alteração no formato e posição do pico em torno de 170 °C, sendo observado também um pico na região de alta temperatura, mas que não seguiu uma reprodutibilidade com a dose. A curva da intensidade TL em função da dose permitiu um ajuste linear dos pontos (Figura 4.46). Considerando todas as doses até 50 Gy, nota-se que o padrão se repete (Figuras 4.47 e 4.48).

Figura 4.45 – Curvas médias de emissão TL, na região do VIS, para amostra não dopada, com doses de radiação- γ variando de 1 a 10 Gy.

Figura 4.46 – Curva de crescimento da intensidade TL do pico em 170 °C em função da dose, na região do VIS, para amostra não dopada, para doses de 1 a 10 Gy.

Figura 4.47 - Curvas médias de emissão TL, na região do VIS, para amostra não dopada, com doses de radiação- γ variando de 1 a 50 Gy.

Figura 4.48 - Curva de crescimento da intensidade TL do pico em 170 °C em função da dose, na região do VIS, para amostra não dopada, para doses de 1 a 50 Gy.

Para amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn, também não foi observado alteração no formato e posição do pico em torno de 170 °C (Figura 4.49).

A curva da intensidade TL para o pico em estudo em função da dose também possibilitou um ajuste linear para doses até 10 Gy (Figura 4.50). Considerando todas as doses até 50 Gy, o mesmo padrão de curva e comportamento com a dose é observado (Figuras 4.51 e 4.52).

Figura 4.49 - Curvas médias de emissão TL, na região do VIS, para amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn, com doses de radiação- γ variando de 1 a 10 Gy.

Figura 4.50 - Curva de crescimento da intensidade TL do pico em 170 °C em função da dose, na região do VIS, para amostra dopada com 0,5 % em mol. de Mn, para doses de 1 a 10 Gy.

Figura 4.51 - Curvas médias de emissão TL, na região do VIS, para amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn, com doses de radiação- γ variando de 1 a 50 Gy.

Figura 4.52 - Curva de crescimento da intensidade TL do pico em 170 °C em função da dose, na região do VIS, para amostra dopada com 0,5 % em mol. de Mn, para doses de 1 a 50 Gy.

Com relação à amostra dopada com 8 % em mol de Gd, não foi observada nenhuma alteração no padrão e posição do pico TL em torno de 160 °C, e também na curva de decaimento da LOE, tanto para as doses até 10 Gy quanto para as doses até 50 Gy. Todas as curvas de crescimento da intensidade TL ou LOE em função da dose, também permitiram um ajuste linear (Figuras de 4.53 a 4.60)

Figura 4.53 - Curvas médias de emissão TL, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, com doses de radiação-γ variando de 1 a 10 Gy.

Figura 4.54 - Curva de crescimento da intensidade TL do pico em 160 °C em função da dose, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, para doses de 1 a 10 Gy.

Figura 4.55 - Curvas médias de emissão TL, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, com doses de radiação- γ variando de 1 a 50 Gy.

Figura 4.56 - Curva de crescimento da intensidade TL do pico em 160 °C em função da dose, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, para doses de 1 a 50 Gy.

Figura 4.57 - Curvas médias de decaimento da LOE, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, com doses de radiação- γ variando de 1 a 10 Gy.

Figura 4.58 - Curva de crescimento da intensidade inicial da LOE em função da dose, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, para doses de 1 a 10 Gy.

Figura 4.59 - Curvas médias de decaimento da LOE, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, com doses de radiação- γ variando de 1 a 50 Gy.

Figura 4.60 - Curva de crescimento da intensidade inicial da LOE em função da dose, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, para doses de 1 a 50 Gy.

4.5.3. Estudo da mínima dose detectável.

No estudo da mínima dose detectável, o objetivo é descobrir o quão sensível à radiação, é o material a ser utilizado como elemento sensor, para determinadas condições do equipamento que fará a leitura do sinal luminescente do dosímetro.

Graficamente, determina-se a mínima dose detectável por meio da intersecção da curva de calibração com a linha paralela ao eixo das doses e que representa o ruído médio do equipamento, mais três vezes o seu desvio padrão. O valor de ruído médio é obtido por meio da medição do sinal de TL ou LOE de alíquotas de amostras sem dose.

A Figura 4.61 mostra as curvas médias de emissão TL no VIS, obtidas para amostra dopada com 0,5% em mol de Mn, para doses de 10 a 500 mGy. Para estas doses, há uma grande influência do ruído oriundo da leitora, que pode ser observado pelas distorções nas curvas. Observa-se também que, para este intervalo de doses, a amostra exibiu um comportamento linear (Figura 4.62), sendo a dose mínima de detecção em torno de 20,4 mGy, onde a linha tracejada representa o valor de ruído médio mais três vezes o seu desvio padrão.

Figura 4.61 - Curvas médias de emissão TL, na região do VIS, para amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn, com doses de radiação- γ variando de 10 a 500 mGy.

Figura 4.62 - Curva de crescimento da intensidade TL do pico em 170 °C em função da dose, na região do VIS, para amostra dopada com 0,5 % em mol. de Mn, para doses de 10 a 500 mGy, com faixa de detecção da mínima dose.

Para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, também se verificou grande influência de ruído nas curvas obtidas, tanto para TL quanto para LOE (Figuras 4.63, 4.64 e 4.65), sendo, contudo, o padrão das curvas outrora observado para doses mais altas, mantido. Em ambos os casos, as curvas de crescimento da intensidade

luminescente em função da dose possibilitaram um ajuste linear para o intervalo estudado, tendo sido obtido o valor de dose mínima de 50,8 mGy para TL e 36,5 mGy para LOE (Figuras 4.64 e 4.66).

Figura 4.63 - Curvas médias de emissão TL, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, com doses de radiação- γ variando de 10 a 500 mGy.

Figura 4.64 - Curva de crescimento da intensidade TL do pico em 160 °C em função da dose, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol. de Gd, para doses de 10 a 500 mGy, com faixa de detecção da mínima dose.

Figura 4.65 - Curvas médias de decaimento da LOE, na região do UV, com excitação por LEDs em 470 nm, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, com doses de radiação- γ variando de 10 a 500 mGy.

Figura 4.66 - Curva de crescimento da intensidade inicial da LOE em função da dose, na região do UV, para amostra dopada com 8 % em mol. de Gd, para doses de 10 a 500 mGy, com faixa de detecção da mínima dose.

Os resultados obtidos no estudo da mínima dose sugerem que as amostras têm grande potencial para aplicação em dosimetria, uma vez que valores de dose mínima, relativamente baixos, foram obtidos para condições não críticas de utilização do equipamento de leitura. Sabe-se que as PMTs exibem um comportamento supralinear de ganho na sensibilidade à medida que a tensão de

operação é aumentada. No caso da PMT utilizada no estudo, como dito anteriormente, operou-se com tensão de -888V, sendo que sua tensão máxima de operação é de -1200V. Portanto, só por aumentar a tensão de operação, doses bastante abaixo das que foram apresentadas neste trabalho, poderiam ser detectadas. Outras possibilidades são: aumentar a área útil dos filtros ópticos, ou trabalhar com maiores valores de massa nas alíquotas.

4.5.4. Estudo do decaimento espontâneo a temperatura ambiente (“fading”).

Um valor baixo de decaimento espontâneo do sinal luminescente à temperatura ambiente, também conhecido por “fading”, é uma das principais propriedades que um material a ser utilizado como elemento sensor em um dosímetro por TL e LOE deve apresentar. É fato, contudo, que isto é mais importante nos dosímetros convencionais, onde o mesmo fica em exposição em ambientes sujeitos a radiação ionizante por um longo período de tempo, geralmente por um mês, antes que a leitura do sinal de TL ou LOE seja feita. Na dosimetria *em tempo real* o fato do material apresentar, ou não, valores altos de fading, não é fator determinante sobre sua viabilidade de aplicação, isto porque, as medidas dos sinais luminescentes são feitas simultaneamente ao processo de irradiação. Assim, não há tempo hábil para que haja decaimento expressivo de sinal.

Para se fazer o estudo de “fading” neste trabalho, irradiou-se simultaneamente, vários conjuntos de alíquotas de uma mesma amostra, com uma dose padrão de 10 Gy, sendo posteriormente, a aquisição dos sinais luminescentes, de cada conjunto de alíquotas, feita em períodos diferentes pós-irradiação.

A Figura 4.67 mostra as curvas médias de emissão TL obtidas para amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn. Pode-se observar que embora o formato do pico não tenha sido alterado, houve um deslocamento em sua posição para temperaturas mais altas, bem como uma diminuição de sua intensidade para as medidas feitas após períodos maiores pós-irradiação. De acordo com a Figura 4.68, que mostra a curva de fading para o pico em 170 °C observar-se que houve diminuição rápida da intensidade (cerca de 40%), no decorrer dos 10 primeiros dias, seguido por uma tendência a estabilização para o restante do período estudado, sendo a queda total, para os 321,5 dias, de aproximadamente 55%.

Estes resultados mostram que há a presença de picos provenientes de centros de aprisionamento de menor energia, sendo, portanto, menos estáveis, e que sobrepõe o pico em 170°C, tornando-se este último, apenas visível, quando os picos de temperaturas mais baixas decaem, processo este que, para esta amostra demora aproximadamente 10 dias.

Figura 4.67 – Curvas médias de emissão TL no VIS, obtidas para uma dose de 10 Gy, para amostra dopada com 0,5 % em mol de Mn, para um período de aproximadamente 321 dias.

Figura 4.68 – Curva de “fading” para o pico TL em 170 °C, no VIS, para uma dose de 10 Gy.

A Figura 4.69 mostra as curvas médias de emissão TL no UV, obtidas para amostra dopada com 8% em mol de Gd para medidas feitas em diversos períodos pós-irradiação. Observa-se claramente a presença de um pico em torno de 140°C cuja intensidade máxima decai de maneira brusca nos primeiros períodos pós-irradiação em que foram obtidas as curvas. De fato, este resultado mostra que o pico até então tido como em torno de 160°C, na verdade é composto por uma larga faixa de centros de aprisionamento que, à medida que os elétrons nos centros mais rasos são esvaziados com tempo, faz a temperatura máxima do pico se deslocar para direita. Este deslocamento é rápido para os primeiros dias pós-irradiação, se tornando bastante lento para o período seguinte, o que indica o tempo de decaimento dos centros considerados instáveis a temperatura ambiente.

Na Figura 4.70 é mostrada a curva de fading obtida para o pico em torno de 160°C para um período de tempo de aproximadamente 180 dias. A queda nos 10 primeiros dias é bastante intensa, fazendo com que a intensidade do único pico aparente seja reduzida a 25% daquela apresentada 2 h e 30 min. após a irradiação. Contudo, para o período restante, a intensidade se mantém praticamente constante, chegando ao período de 182 dias com uma queda total de aproximadamente 80% do sinal inicial.

A LOE da amostra dopada com Gd mostrou a princípio uma queda ainda mais acentuada do que a TL, chegando a sua intensidade após 10 dias da radiação, a 10% do valor de intensidade obtido com a amostra medida 2 h e 15 min. após a irradiação (Figura 4.72). Visualmente se observa que as curvas médias de LOE obtidas para os primeiros períodos após a irradiação exibem um decaimento rápido, seguidos de um decaimento mais lento, ao passo que, as curvas obtidas para períodos mais logos pós-irradiação, aparentam apenas serem compostas pelo decaimento lento (Figura 4.71).

Figura 4.69 - Curvas médias de emissão TL no UV, obtidas para uma dose de 10 Gy, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, para um período de aproximadamente 182 dias.

Figura 4.70 - Curva de "fading" para o pico TL em 160 °C, no UV, para uma dose de 10 Gy.

Figura 4.71 - Curvas médias de decaimento da LOE no UV, obtidas para uma dose de 10 Gy, para amostra dopada com 8 % em mol de Gd, para um período de aproximadamente 182 dias.

Figura 4.72 - Curva de "fading" para a intensidade inicial da LOE, no UV, para uma dose de 10 Gy.

Os resultados obtidos, aparentemente, fazem chegar à conclusão de que os materiais estudados não têm possibilidade de aplicação em dosimetria convencional, dados que seus percentuais de perda de sinal por *fading* são bastante altos. Em geral os dosímetros tradicionais podem apresentar no máximo, aproximadamente

10% de perda de sinal ao ano. Quando se compara os resultados obtidos nesta pesquisa com o valor de *fading* apresentado pela $Al_2O_3:C$ desenvolvida por McKeever et al, que apresenta apenas 3 % de perda de sinal ao ano, a situação se torna ainda mais limitante. Contudo, é fato que, principalmente no que diz respeito à amostra dopada com Gd, toda a perda de sinal ocorre até 10 dias após a irradiação, mostrando que, este sinal é devido a um pico instável com temperatura em torno de 140°C, cujo sinal se sobrepõe ao do pico em 160°C. Assim, estudos futuros poderão ser feitos a fim de se determinar uma temperatura ideal de tratamento térmico, que é feita antes da medida de LOE ou TL e que visa eliminar este pico. Assim, a sua influência do sinal oriundo do pico de 140°C sobre o pico de 160°C, que mostrou ser mais estável, será eliminada ou reduzida, reduzindo bastante os valores de *fading* apresentado por este material.

O fato do sinal da LOE ter apresentado uma perda maior do que a TL no UV para amostra dopada com Gd é previsível, isto porque, em geral, a energia proveniente da fonte de excitação (LEDs), não é sempre suficientemente energética, para ativar os mesmos centros de aprisionamento que a temperatura consegue ativar. É sabido também que, geralmente, tanto a TL como a LOE em vidros apresentam este problema de decaimento, simplesmente por não ter uma estrutura estável para manter os centros luminescentes por muito tempo.

Outro fator que pode ainda contribuir para diminuição do problema referente às altas perdas por *fading* apresentada por este material, vem de estudos recentes como os apresentados por Squari et. al. (2007) e Larsen (2009), que propõem respectivamente, a correção do *fading* apresentado por materiais utilizados na dosimetria convencional, como os TLDs-LiF:Mg, Ti, e também, dos feldspatos, amplamente utilizados na datação por TL e LOE, por meio da modificação nos parâmetros de entrada do programa controla a leitora TL, ou por meio da criação de algoritmos, que visam corrigir o sinal de TL e LOE obtidos após longos períodos pós-irradiação.

5. CONCLUSÕES FINAIS

A técnica sol-gel se mostrou um método simples e eficiente na obtenção de materiais com boas propriedades de TL e LOE, com grau de pureza elevada e relativo baixo custo, dadas as baixas temperaturas utilizadas no processo, que foram de no máximo 1100°C. Embora as amostras de matriz KAlSi_3O_8 , obtidas por meio desta técnica, tenham apresentado estrutura majoritariamente amorfa, reproduziram as propriedade de intensidades luminescentes altas verificadas em feldspatos naturais, propriedade esta, que justificou a escolha desta composição para matriz.

Os elementos Mn e Gd, escolhidos como dopantes, se mostraram eficazes, cada um em uma região diferente do espectro de emissão, aumentando a intensidade luminescente em comparação com os valores apresentados pela amostra não dopada.

Os resultados de AAN confirmaram o elevado grau de pureza na obtenção de materiais que a técnica sol-gel possibilita. Nenhuma impureza em escala significativa foi encontrada. O elemento Eu foi encontrado em todas as amostras, porém, em escala de ng/g ou $\mu\text{g/g}$, que para maioria dos dopantes, não é suficiente para criar defeitos em quantidades que provoquem alterações no padrão das curvas de TL e LOE.

A incorporação na matriz se deu de maneira diferente para cada dopante. Os padrões de DRX obtidos mostraram a presença de uma estrutura predominantemente amorfa, com alguns picos sobrepostos, que ocorreram em maior quantidade nas amostras dopadas com Gd, e que indicam a existência de uma fase cristalina; porém, não foram encontrados padrões de difração de possíveis estruturas, que confirmassem as fases presentes dentro da matriz vítrea.

As imagens de TEM confirmaram a predominância da matriz vítrea sobre as fases cristalinas. A amostra não dopada não mostrou zonas com princípio de cristalização, e as análises de EDS confirmaram qualitativamente a presença dos elementos K, Al, Si e O que compõem a matriz. A amostra dopada com Mn mostrou diferentes formas de incorporação do Mn, sendo que em alguns resultados de EDS, verificou-se a presença deste elemento, juntamente com os demais elementos da matriz, em regiões amorfas; em outras regiões, fases cristalinas agregadas à matriz vítrea, confirmadas pela difração de elétrons, e de estequiometria Mn_2SiO_4 , foram encontradas. No caso da amostra dopada com Gd, uma segunda fase certamente

cristalina, distribuída de maneira homogênea dentro da matriz, foi observada; contudo, a difração de elétrons não foi capaz de determinar o composto, mas que devido às análises de EDS nestas regiões, permitem afirmar que, certamente contém o elemento Gd em sua composição.

As curvas de EPR confirmaram a incorporação dos elementos na forma de Mn^{2+} e Gd^{3+} . Os sinais obtidos para as amostras dopadas com Mn^{2+} mostraram as 6 linhas hiperfinas, características deste íon, e os valores de amplitude seguiram a ordem da concentração de Mn, exceto para amostra dopada com 0,5% que mostrou valor de amplitude de sinal EPR da ordem do apresentado pela amostra dopada com 2%. Os valores de amplitude das amostras dopadas com Gd mostraram conformidade para com as concentrações de Gd de até 8%, para valores maiores de concentração, se observou uma queda na amplitude, que está associada ao limite de incorporação deste elemento na matriz. A fim de que conclusões mais definitivas, que permitam correlacionar o sinal de EPR e a estrutura apresentada pelas amostras, possam ser tomados, estudos mais detalhados, que incluem a aquisição de sinais de amostras previamente irradiadas, devem ser feitos.

Em todas as regiões do espectro a amostra dopada com Mn apresentou o mesmo padrão de curva TL, que foi idêntico ao apresentado pela amostra não dopada, sendo composto por único pico aparente em torno 170°C, e outro pico sem reprodutibilidade que não atingiu a sua intensidade máxima no intervalo de medição. Esta amostra se mostrou mais eficaz para os estudos realizados no VIS, onde sua intensidade TL para o pico em torno de 170°C foi aproximadamente 7,3 vezes superior ao apresentado pela amostra não dopada. Para as demais regiões do espectro estudado e para as medidas de LOE no UV, os resultados se mostraram bastante aquém daqueles obtidos para as medidas de TL no VIS.

A amostra dopada com Gd apresentou comportamento distinto para todas as regiões do espectro estudado, tendo as medidas no UV fornecido os melhores resultados, onde se observou um único pico aparente em 160°C, aproximadamente 104 vezes mais intenso do que o apresentado pela amostra não dopada. As medidas de LOE no UV apresentaram um decaimento mais lento do que o obtido com a amostra não dopada e dopada com Mn, porém com intensidade inicial, aproximadamente 54 vezes superior as demais.

O espectro TL da amostra dopada com Mn justificou os valores de intensidade TL altos obtidos nas medidas de TL no VIS, já que mostrou uma larga

faixa de emissão nesta região com centro em 570 nm para o pico em 170°C. Esta emissão pode ser atribuída à transição do estado excitado mais baixo $^4T_1$ para o estado fundamental $^6A_1$ do Mn^{2+} .

Pelo espectro da amostra dopada com Gd, que mostrou região de emissão mais intensa em torno de 470 nm, não foi possível justificar os valores de intensidade TL altos, obtidos para o pico em 160°C, para as medidas no UV. Contudo, este fato foi explicado pela grande absorção de UV apresentado por fibras ópticas, que foi o tipo de guia de onda utilizado para guiar a luz TL, proveniente das amostras, ao monocromador do fluorímetro.

Mediante aos resultados apresentados concluiu-se que, para os futuros estudos, as melhores respostas seriam obtidas para as medidas de TL no VIS, para a amostra dopada com Mn; e para TL e LOE no UV, para a dopada com Gd.

O estudo variando a concentração de dopantes mostrou que: concentrações em torno de 0,5% em mol de Mn, fornecem o melhor incremento possível no sinal TL para o pico em 170°C, sendo sua intensidade, 6,4 vezes maior do que a da amostra não dopada. No caso do Gd, o estudo mostrou que, tanto para TL quanto para LOE, os maiores incrementos de sinal seriam proporcionados pela amostra dopada com 8 % em mol. O porquê da existência de um limite ideal de concentração é explicado pelo excesso de íons na matriz, o que faz com que, por estarem muito próximos um dos outros, haja um mecanismo de transferência de energia entre os mesmos, fazendo com que parte dos fótons emitidos sejam absorvidos pelos vizinhos, causando supressão de luminescência.

O cálculo do $\bar{Z}$ mostrou que, as diferentes concentrações de Mn, não tiveram muita influência sobre este valor, que variou entre aproximadamente 13,2 para as menores concentrações e 13,6, para as maiores. No caso da série dopada com Gd, o valor do $\bar{Z}$ mostrou ser bastante influenciado pelo valor de concentração deste elemento. Os valores obtidos variaram entre aproximadamente 16,5, para amostra dopada com 1% em mol de Gd e 26,9 para amostra dopada com 10 %. Mesmo para os valores obtidos para a série do Mn, que foram semelhantes ao valor apresentado pela amostra não dopada, estes estão um pouco acima do padrão buscado pela dosimetria de processos hospitalares, que deve ser o mais próximo o possível do $\bar{Z}$ efetivo do corpo humano e que está em torno de 7,5. Contudo, para dosimetria ambiental, os valores obtidos não são ruins, uma vez que estes dependem do $\bar{Z}$ efetivo presente nos materiais da região em que se pretende utilizar o dosímetro.

Concluiu-se que para a continuidade da pesquisa, as amostras dopadas com 0,5% em mol de Mn e a dopada com 8% em mol de Gd, forneceriam os melhores resultados para os estudos futuros.

Os estudos específicos do campo da dosimetria por materiais luminescentes permitiram uma compreensão melhor do mecanismo de criação dos centros de aprisionamento das composições estudadas, bem como a capacidade e luminescente e sensibilidade a dose.

No estudo da dependência energética não se verificou para amostra não dopada e para a dopada com 8% em mol de Gd um padrão de alteração da intensidade TL ou da LOE para no intervalo de energias estudado, sendo a flutuação irregular observada, provavelmente devida às incertezas de medidas. Por outro lado, para amostra dopada com 0,5% em mol de Mn, observou-se uma tendência a atenuação da intensidade com o aumento da energia da radiação incidente, sendo a redução em torno de 35% para o intervalo estudado.

O estudo da resposta da intensidade luminescente para doses de 1 a 50 Gy mostrou um comportamento linear de crescimento da intensidade TL ou LOE em função da dose, para as três amostras estudadas. Valores de intensidade TL e da LOE relativamente altos (da ordem de 10^3 a 10^4 u.a), foram obtidos dadas as condições de operação do equipamento (tensão da PMT).

No estudo da mínima dose detectável, valores limites de detecção consideravelmente bons foram obtidos, para condições não críticas de operação da PMT. A amostra dopada com 0,5% de Mn foi a que forneceu o melhor limite de detecção (20,4 mGy), para as medidas de TL no VIS. Para a amostra dopada com 8% em mol de Gd, foram obtidos os valores de 50,8 e 36,5 mGy para TL e LOE respectivamente. Em todos os casos, as curvas obtidas também possibilitaram um ajuste linear com alto grau de confiabilidade (fator R^2 próximo de 1).

Os resultados de *fading*, a principio, limitam a aplicação, dos materiais estudados, a dosimetria em tempo real, que não depende desta propriedade. A amostra dopada com 0,5% em mol de Mn, apresentou para as medidas de TL no VIS, uma queda total de sinal de aproximadamente 56% para o período de 3 h e 38 min. a 321,5 dias pós-irradiação, tendo os primeiros 40%, decaído nos 10 primeiros dias. No caso da amostra dopada com 8% em mol de Gd, o decaimento observado foi mais expressivo, sendo de aproximadamente 80% para TL no UV, e 90% para LOE, para o período de 2 h e 15 min. a 182,5 dias pós-irradiação. Contudo,

praticamente, todo o decaimento se deu para os 10 primeiros dias, o que mostra a existência de um pico TL em temperaturas baixas, cujo sinal tem possibilidade de ser eliminado por meio de tratamento térmico prévio à medição do sinal luminescente. Porém, antes que conclusões definitivas sejam tomadas, um estudo que visa determinar a temperatura de tratamento ideal para eliminação da luminescência dos centros com energia de ativação baixa, deve ser feito.

Em suma, os resultados obtidos na pesquisa, mostram que os materiais estudados têm grande possibilidade de aplicação na dosimetria por TL e LOE, principalmente no que diz respeito à dosimetria em tempo real, já que os valores de intensidade obtidos podem ser considerados bastantes altos, quando comparado ao apresentado a outros materiais, cujos sinais de TL e LOE foram medidos na mesma condição. No caso, a dosimetria ambiental ou a dosimetria em datação se mostraram como aplicações mais prováveis do que a dosimetria de ambientes hospitalares; isto, devido a suas propriedades como $\bar{Z}$ e composição. Contudo, para que esta possibilidade se torne real, estudos mais detalhados deverão ser feitos, principalmente no que diz respeito à adequação do material a legislação que rege as leis referentes aos materiais para uso em dosimetria das radiações ionizantes por TL e LOE.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se agora em uma etapa futura, além dos estudos sugeridos acima, fazer-se um estudo sobre a reciclagem do sinal luminescente, isto é, o número de ciclos de trabalho que o material suporta sem que haja alteração significativa na reprodutibilidade de seu sinal. Em paralelo, também se pode iniciar os estudos visando à construção de um equipamento bem como seus respectivos dispositivos, que permita a leitura dos sinais de LOE em tempo real, tanto dos materiais estudados aqui quanto o proveniente de outros materiais já em estudo.

REFERÊNCIAS

[Livro].

Aitken M. J. An Introduction to Optical Dating [Livro]. - [s.l.] : Oxford University Press, 1998.

Attix F. H. e Roesch W. C. Radiation Dosimetry [Livro]. - New York and London : Academic Press, 1968. - Vol. I : III.

Bentor Y. Periodic Table: Manganese [Online] // Chemical Elements.com. - 2010. - 20 de 09 de 2010. - <http://www.chemicalelements.com/elements/mn.html>.

Bitencourt J. F. S. [et al.] Luminescence and ESR properties of brazilian feldspar [Artigo] // Radiation Measurements. - 2006. - Vol. 41. - pp. 948-953.

Blasse G. e Grabmaier B. C. Luminescent Materials [Livro]. - Berlin : Springer Verlag, 1994.

Botter Jensen L., McKeever S. W. S. e Wintle A. G. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry [Artigo] // Elsevier. - 2003.

Bradley D. C., Mehrotra R. C. e Gaur D. P. Metal Alkoxides [Livro]. - New York : Academic Press, 1978.

Brinker C. Jeffrey e Scherer Gerge W. Sol-gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing [Livro]. - San Diego : Academic Press, Inc., 1990.

Brito H. F. 2ª aula - (QFL-5807-Lantanídeos: Espectroscopia Eletrônica e Estrutura). - São Paulo : [s.n.], 23/09-18/11 de 2008.

Brito H. F. Propriedade magnética das Terras Raras (QFL-5807-Lantanídeos: Espectroscopia Eletrônica e Estrutura). - São Paulo : [s.n.], 23/09-18/11 de 2008.

Calderon T. [et al.] Crystal field effects on the thermoluminescence of manganese in carbonate lattices [Artigo] // Radiation Measurements. - 1996. - 5. - Vol. 26. - pp. 719-731.

Cameron J. R., Suntharalingam N. e Kenney G. N. Thermoluminescent Dosimetry [Livro]. - Londres : The University of Wisconsin Press, 1968.

Campos L. L. Termoluminescencia de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação [Artigo] // Cerâmica. - 1998. - 290 : Vol. 44. - pp. 244-251.

Castillo J. del- [et al.] Luminescent properties of Eu³⁺-Ti³⁺-doped SiO₂-SnO₂-based nono-glass-ceramics prepared by sol-gel method [Artigo] // Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - Vol. 473. - pp. 571-575.

Chen R. e Kirsh Y. Analysis of Thermally Stimulated Processes [Livro]. - Oxford : Pergamon Press Ltd., 1981.

Duan C. J., Delsing A. C. A. e Hintzen H. T. Red emission from Mn²⁺ on a tetrahedral site in MgSiN₂ [Artigo] // Journal of Luminescence. - 2009. - Vol. 129. - pp. 645-649.

Ebelmen J. J. Ann. [Artigo]. - 1846. - 57. - p. 331.

Farias Thiago Michel de Brito Estudo das propriedades termoluminescentes e de absorção óptica de oito variedades de quartzo. - São Paulo : [s.n.], 2008. - Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Fragoso W. D. Espectroscopia e Transferência de Energia em Vidros La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃ [Relatório] : Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências / Universidade Federal de Pernambuco. - Recife : [s.n.], 2003.

Gamma-scout Geiger counter design [Online] // Gamma-scout. - GS Geiger group, 2002-2009. - 02 de 04 de 2010. - <http://www.gammascout.com/geiger-counter-design.html>.

Garcia G. F. B. (Organizador) Segurança e Medicina do Trabalho [Livro]. - São Paulo : Método. - 3^a.

Garlick G. F. J. e Gibson A. F. Proc. Roy. Soc London [Artigo]. - 1948. - A60. - p. 574.

Godlewska P., Macalik L. e Hanuza J. Emission spectra of the sol-gel glass doped with europium (III) complexes of picolinic acid N-oxide - A new UV-light sensor. [Artigo] // Journal of Alloys and Compounds. - 2008. - 451. - pp. 236-239.

Hiratsuka Renato Satoshi, Santilli Celso Valentim e Pulcinelli Sandra Helena O processo sol-gel: uma visão físico-química [Artigo] // Química nova. - 1995. - 2 : Vol. 18. - pp. 171-180.

Hoffman K. R. [et al.] Rare earths in sol-gel glasses [Online] // Web Physics. - Davidson Physics. - 28 de 01 de 2010. - webphysics.davidson.edu/faculty/dmb/.../posters/DPC07.Gddilution.pdf.

IAEA Chapter 2: Dosimetric principles, quantities and units [Online] // IAEA.org - International Atomic Energy Agency. - Division of Human Health, 2003-2004. - 06 de 12 de 2010. - http://www-naweb.iaea.org/nahu/dmnp/pdf_files/Chapter2.pdf.

Ikeya M. New Applications of Electorn Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy [Livro]. - Singapore : World Scientific, 1993.

Johns H. E. e Cunningham J. R. The Physics of Radiology [Livro]. - Springfield : Charles C. Thomas, 1983. - 4^a.

Johns Harold Elford The Physics of Radiology [Livro]. - Springfield : Charles C Thomas, 1983.

Kanemitsua Y. e Matsubara H. Optical properties of Mn-doped CdS nanocrystals fabricated by sequential ion implantation [Artigo] // Applied Physics Letters. - Julho de 2002. - 3 : Vol. 81.

Kawano T. [et al.] Preparation, crystal structure and photoluminescence of Mn²⁺ - doped magnesium pyroborates solid solution. (Mg_{1-x}Mn_x)₂B₂O₅ [Artigo] // Journal of Luminescence. - 2010. - 130. - pp. 2161-2165.

Landauer, Inc Landauer OSL Introduction [Online] // LANDAUER. - Landauer, Inc, 2008. - 04 de 06 de 2010. - <http://www.osldosimetry.com/introduction/>.

Lanthology A Lanthanide Lanthology (Part 1, A-L) [Livro]. - Mountain Pass : Molycorp. Inc, 1993.

Larsen A. [et al.] Developing a numerical simulation for fading in feldspar [Artigo] // Radiation Measurements. - 2009. - 44. - pp. 467-471.

Lima Clara Tereza dos Santos Tela conversora nacional de gadolínio para neutrongrafia. - Rio de Janeiro : [s.n.], Março de 2005.

Lima Patrícia Tavares e Bertran Celso Aparecido Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita [Artigo] // Química nova. - 1998. - 21. - Vol. 5. - pp. 608-613.

McKeever S. W. S. e Chen R. Luminescence Models [Artigo] // Radiation Measurements. - 1997. - Nº D/6 : Vol. 27. - pp. 625-661.

McKeever S. W. S. e Moscovitch M. Topics under Debate - On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry [Artigo] // Radiation Protection Dosimetry. - [s.l.] : Nuclear Technology Publishing, 2003. - 3 : Vol. 104. - pp. 263-270.

McKeever S. W. S., Moscovitch M. e Townsend P. D. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses [Livro]. - Ashford : Nuclear Technology Publishing, 1995.

McKeever S. W.S. Thermoluminescence of solids [Livro]. - Cambridge : Cambridge University Press, 1985.

MHRP History of Manganese [Online] // The Manganese Health Research Program (MHRP). - MHRP, 2010. - 22 de 09 de 2010. - <http://www.manganese-health.org/background/history>.

Mittani J. C. R. Mecanismo de emissão TL do pico de 310°C no feldspato potássico // Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo. - São Paulo : [s.n.], 1998. - p. 131.

Mittani J. C., Prokic M. e Yukihiro E. G. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence of terbium-activated silicate [Artigo] // books of abstract of 15th International Conference on Solid State Dosimetry. - Delph : [s.n.], 13 de 07 de 2007.

Mukasa K. [et al.] Luminescence properties of sol-gel synthesized silica glass induced by an ArF excimer laser [Artigo] // Journal of Physics D: Applied Physics. - 1997. - Vol. 30. - pp. 283-285.

Munita C. S. Contribuição da análise por ativação com nêutrons a estudos arqueométricos: estudo de caso. [Artigo] // Canindé. - 2005. - Vol. 6. - pp. 159-181.

Murali A., Chakradhar S. R. P. e Rao L. J. EPR studies of Gd³⁺ ions in lithiumtetra boro-gellurite and lithiumlead tetra boro-tellurite glasses [Artigo].

Nascimento Luana de Freitas Dosimetria usando luminescência opticamente estimulada: aplicações, propriedades físicas e caracterização de materiais dosimétricos. - São Carlos : [s.n.], 2007. - Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos para obtenção do título de mestre em Física Aplicada.

NIST Basic Atomic Spectroscopic Data [Online] // NIST - National Institute of Standards and Technology (Physics Laboratory). - U.S. Commerce Department., 01 de 07 de 2009. - 25 de 09 de 2010. - <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/manganesetable6.htm>.

Pandey A. [et al.] Thermoluminescence and photoluminescence characteristics of sol-gel prepared pure and europium doped silica glasses [Artigo] // Journal of physics d: applied physics. - 2004. - Vol. 37. - pp. 842-846.

Pandya Arun, Vaijapurkar S. G. e Bhatnagar P. K. Radiation dosimetry by potassium feldspar [Artigo] // Bull. Mater. Sci.. - Abril de 2000. - 2 : Vol. 23. - pp. 155-158.

Pouxviel J. C., Dunn B. e Zinkt J. I. Fluorescence Study of Aluminosilicate Sols and Gels Doped with Hidroxy Trfsulfonated iyrene [Artigo] // The Journal of Physical Chemistry. - 1989. - 93. - pp. 2134-2139.

Randall J. T. e Wilkins M. H. F. [Artigo] // Proc. Roy. Soc. - 1945a. - 184. - p. 366.

Rojas Seila Silva Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaB₄O₇-CaB₂O₄ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente. - São Carlos : [s.n.], 2005. - Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em ciências: Física aplicada.

Ropp R. C. LUminescence and the Solid State [Livro]. - New York : Elsevier, 1991.

Sanada T. [et al.] Green luminescence from Mn ions in ZnO-GeO₂ glasses prepared by sol-gel method and their glass ceramics [Artigo] // Thin solid films. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - 496. - pp. 169-173.

Sanada Tomoe [et al.] Green luminescence from Mn ions in ZnO-GeO₂ glasses prepared by sol-gel method and their glass ceramics [Artigo] // Thin Solid Films. - 2006. - Vol. 496. - pp. 169-173.

Schroeder H. [Artigo] // Phys. Thin Films. - 1969. - 5. - pp. 87-141.

Souza E. R. [et al.] Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds [Artigo] // Journal of Luminescence. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - Vol. 130. - pp. 283-291.

Squari P. L. [et al.] A method for correcting thermoluminescent signal fading of encapsulated LiF:Mg, Ti detectors in PTFE-Teflon [Conferência] // 2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007. - Santos : Associação Brasileira de Energia Nuclear - ABEN, 2007.

Sullasi Henry Socrates Lavalie Centros de cor, centros paramagnéticos e centros de luminescência dependentes de defeitos pontuais em zirconita. - São Paulo : [s.n.], 2005. - Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Tatumi S. H. [et al.] Optical dating using feldspar from Quaternary alluvial and colluvial sediments from SE Brazilian Plateau, Brazil [Artigo] // Journal of luminescence. - 2003. - pp. 566-570.

Tatumi S. H. [et al.] Study of paramagnetic and luminescence centers of Microcline feldspar [Artigo] // Applied Radiation and Isotopes. - 2005. - Vol. 62. - pp. 231-236.

Tatumi Sonia Hatsue Datação de estalagmites e estalactites da caverna do diabo - SP, pelos métodos da dosimetria termoluminescente (DTL) e ESR. - São Paulo : [s.n.], 1987. - Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

TEC-RAD O que é Dosimetria Pessoal? [Online] // TEC-RAD - Soluções em Proteção Radiológica e Dosimetria Pessoal. - TEC-RAD - Tecnologia em Radioproteção Ltda., 06 de 27 de 2005. - 05 de 12 de 2010. - http://www.tec-rad.com.br/o_que_e_dosimetria.htm.

UFRGS Glossário [Online] // Radioatividade. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. - 05 de 12 de 2010. - <http://www.if.ufrgs.br/cref/radio/glossario.htm>.

www.hamamatsu.com [Online] // Hamamatsu Photonics. - Hamamatsu Photonics K. K., 04 de 06 de 2009. - 04 de 06 de 2009. - http://jp.hamamatsu.com/en/product_info/index.html.

Yang Ping [et al.] The luminescence of PbS nanoparticles embedded in sol-gel silica glass [Artigo] // Chemical physics letters. - 21 de Setembro de 2001. - pp. 429-434.

Ying H., Jiaqi Y. e Baojun Y. The positions of the energy levels of Mn^{2+} ZnS_xSe_{1-x} [Artigo] // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1986. - 19. - pp. 5405-5414.

Zaitoun M. A. [et al.] Luminescence properties of europium (III) cryptates trapped in sol-gel glass [Artigo] // Journal of luminescence. - 2008. - Vol. 128. - pp. 227-231.

ANEXOS

I. Definição de “dosímetro individual” segundo a Norma Regulamentadora 32 (NR-32).

A NR-32, que estabelece as diretrizes de segurança e trabalho em estabelecimentos de assistência à saúde, faz a seguinte definição de dosímetro, mais precisamente no que se refere ao dosímetro individual (Garcia):

“Dispositivo usado junto a partes do corpo de um indivíduo, com o objetivo de avaliar a dose efetiva ou a dose equivalente acumulada em um dado período. Construído de material tecido-equivalente com fator de calibração bem estabelecido e rastreado à rede nacional e internacional de metrologia, cujas características são regidas pelas Normas ISSO 4037-1 e IEC 731. Também chamado de monitor individual.”

II. Teoria de banda nos sólidos, termoluminescência e luminescência opticamente estimulada.

a) Os fenômenos luminescentes.

i) Resumo sobre teoria de bandas e defeitos em materiais.

Alguns materiais quando expostos por certo período de tempo às radiações ionizantes, adquirem a propriedade de emitir luz. Isto ocorre devido ao acúmulo de elétrons em níveis de energia metaestáveis, e que é resultante das interações entre a radiação ionizante e a matéria por meio de fenômenos físicos como o efeito fotoelétrico, o espalhamento Compton e a produção de pares.

Esse fenômeno ocorre principalmente em materiais onde há uma região de energias proibidas entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Esta região recebe o nome de banda proibida (BP), e ocorre de maneira mais expressiva em materiais considerados como bons isolantes térmicos e elétricos, embora também possa ocorrer em alguns semicondutores (Figura 0.1). No dia-a-dia, estes materiais são em sua grande maioria, pertencente à classe dos cerâmicos, sejam de estrutura cristalina ou amorfa.

Figura 0.1 – Modelo de bandas para materiais: a) condutores; b) semicondutores; e c) isolantes.

Em estruturas ideais, isto é, que não possuem defeitos, a região da BP não permite a presença de elétrons. Contudo, em estruturas reais, há a presença de defeitos, que por sua vez, geram níveis metaestáveis de energia na BP, permitindo o aprisionamento de elétrons ou buracos (Figura 0.2). A energia de Fermi (E_f) divide a regiões onde os elétrons e buracos são aprisionados.

Figura 0.2 – Modelo de bandas aplicado a um material real, mostrando a região em que devido a presença de defeitos na rede, elétrons e buracos podem ser aprisionados na banda proibida.

Os defeitos podem ser classificados como intrínsecos, quando não envolve átomos estranhos a rede do material; ou extrínsecos, quando o fazem. Também são classificados quanto à dimensão em que atuam na rede de átomos, podendo ser: pontuais, lineares, planares ou volumétricos. No que diz respeito às propriedades luminescentes, os defeitos pontuais, cujos principais são resumidos na Figura 0.3, são os mais influentes; os demais tipos de defeitos são mais influentes sobre as propriedades mecânicas do material.

Figura 0.3 - a) Vacância aniônica e vacância catiônica: ausência de átomos na rede; b) átomos substitucionais: átomos diferentes dos que formam a rede, substituem os mesmos em pontos específicos; c) átomos intersticiais: átomos diferentes dos que formam a rede se alojam entre os interstícios da mesma; d) defeito Frenkel: defeito que envolve a ausência de um par ânion/cátion, sendo a neutralidade conservada; e defeito Shottky: defeito em que um dos átomos sai de sua posição original de formação na rede e se aloja em um interstício.

ii) O mecanismo que possibilita a luminescência.

Quando um o material é submetido à radiação ionizante (partículas α , β , raios-X, raios- γ ...), parte dos elétrons na BV, saltam para BC devido à absorção de energia, deixando seus respectivos buracos na BV. Neste processo, fenômenos físicos como o efeito fotoétrico, efeito Compton e produção de pares, atuam em maior ou menor escala dependendo da faixa de energias da radiação que é absorvida.

No caso de materiais reais, devido à região de defeitos, os elétrons outrora excitados e que agora estão na BC, podem perder parte da energia absorvida e serem aprisionados na BP em centro de aprisionamentos. O mesmo ocorre com os buracos que ficaram na BC (Figura 0.4). O número de elétrons e buracos que podem

ser aprisionados depende de fatores como: quantidade de defeitos no material, que é responsável pelo maior ou menor número de níveis metaestáveis; quantidade (dose) e energia da radiação absorvida, que dita o número de pares elétrons/buraco que são criados e o número de elétrons que saltam para a BV; taxa de dose, entre outros fatores.

Figura 0.4 – Ilustração para o mecanismo que possibilita o aprisionamento de elétrons e buracos na banda proibida.

A emissão de luz pelo material só ocorre caso os elétrons que foram aprisionados, sejam novamente estimulados a fim de que possam absorver energia suficiente para saltarem novamente para a região da BC. É fato, contudo, que a energia necessária para liberar o elétron da armadilha para BC, é bem menor do que a energia necessária para realizar o processo de ionização. Por isto, fontes de excitação como calor, luz visível ou radiação infravermelha, muitas vezes já são suficientemente energéticas para liberar os elétrons.

O nome do processo de emissão luminescente é dado pela fonte de energia utilizada na liberação dos elétrons das armadilhas. Quando a estimulação é feita por meio de calor gerado por atrito mecânico, dá-se o nome de *triboluminescência*; se a fonte de excitação é elétrons, chama-se *catodoluminescência*; se a excitação é

química, *quimiluminescência*; por excitação com radiação nuclear, chama-se *radioluminescência*; à excitação com calor com controle da Temperatura, *termoluminescência*; e para excitação com luz visível, infravermelho ou ultravioleta, chama-se *fotoluminescência*.

Dentre os processos citados acima, os mais utilizados em dosimetria são a termoluminescência (TL) e a fotoluminescência, normalmente chamada de luminescência opticamente estimulada (LOE). Estas técnicas são mais baratas do que a radioluminescência ou a catodoluminescência, e permitem um maior controle da fonte de excitação do que a triboluminescência ou a quimiluminescência.

iii) Introdução a termoluminescência (TL).

O processo de emissão TL ocorre conforme ilustrado na Figura 0.5. Quando o material é submetido a uma fonte de aquecimento controlado, há uma dada temperatura em que a energia térmica fornecida aos elétrons que estão aprisionados nos níveis metaestáveis é suficiente para que retornem a BC.

Novamente livres na BC, alguns processos podem ocorrer com os elétrons, sendo estes, ilustrados na Figura 0.5. Eles podem perder novamente parte da energia absorvida e serem novamente aprisionados em níveis metaestáveis ou podem se recombinar com buracos aprisionados na BP ou livres na BV, emitindo luz, em processo anti-Stokes, que é a emissão TL.

Figura 0.5 - Ilustração para o mecanismo de emissão TL, mostrando as possibilidades de reaprisionamento dos elétrons ou recombinação com buracos.

Existem três modelos mais conhecidos, que descrevem matematicamente a cinética de emissão TL.

O primeiro deles, e mais simples, foi proposto por Randall e Wilkins (1945a,b), e considera que a probabilidade de haver reaprisionamento dos elétrons é nula. Assim, todos os elétrons após a excitação se recombinam com um buraco, emitindo luz TL. Considera-se que Intensidade TL é função da variação, que neste caso é entendido como a diminuição da concentração de elétrons aprisionados com o tempo:

$$— (0.1)$$

Considera-se também que a variação de elétrons aprisionados com o tempo é igual ao produto da concentração inicial de elétrons aprisionados pela probabilidade dos mesmos escaparem de suas armadilhas. Probabilidade está que segue a lei de Arrhenius. Assim temos:

$$— (0.2)$$

$$— (0.3)$$

Onde s é o fator de frequência do elétron na armadilha; E é a energia de

ativação do elétron; T a temperatura absoluta; e k , a constante de Boltzman.

Substituindo a equação (0.3) na equação (0.2) e em seguida integrando, teremos que a concentração de elétrons em função do tempo será dada pela seguinte equação:

$$n(t) = n_0 \exp \left\{ -s \int e^{-\frac{E}{kT}} dt \right\} \quad (0.4)$$

ou

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -s \int e^{-\frac{E}{kT}} dt \right\} \quad (0.5)$$

Sendo n_0 igual à concentração inicial de elétron aprisionados; portanto, I_0 é igual a intensidade inicial.

Como a maioria dos equipamentos que fazem a leitura do sinal de TL trabalha com o controle da taxa de aquecimento (β), e não do tempo, é conveniente que a equação (0.5), seja expressa com função da temperatura (T), e não do tempo. Como geralmente a temperatura aumenta a uma taxa (β) constante com o tempo:

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (0.6)$$

Temos que a taxa de aquecimento é variação da temperatura no tempo:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (0.7)$$

Substituindo a equação (0.7) na equação (0.5), tem-se que a intensidade em função da temperatura $I(T)$, será dada pela seguinte equação:

$$I(T) = I_0 \exp \left\{ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right\} \quad (0.8)$$

O termo dentro da integral na equação (0.8) não tem solução analítica, sendo resolvido por meio de aproximações com expansão em séries.

A curva obtida por meio desta equação é conhecida como cinética de 1ª ordem e não é simétrica, apresentando um único pico em uma temperatura específica.

Os outros dois modelos conhecidos são o da cinética de 2ª ordem, desenvolvido por Garlick & Gibson (1948), e o da cinética de ordem geral desenvolvido por May & Partridge (1964). O modelo da cinética de 2ª ordem, diferentemente do modelo da cinética de 1ª ordem, considera que o elétron após ser liberado de sua armadilha, pode ser aprisionado novamente. Assim, o elétron liberado tem dois caminhos a percorrer: ou se recombina com um buraco emitindo

luz TL ou torna a ser aprisionado, podendo ser novamente liberado devido à absorção de energia proveniente do aquecimento. Garlick & Gibson (1948) mostram que a curva da intensidade TL em função da temperatura obtida, fazendo-se estas considerações é simétrica em relação ao pico de intensidade máxima, sendo a equação que a descreve a seguinte:

$$I(T) = n_0^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left(-\frac{n_0 s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} dT \right]^{-2} \quad (0.9)$$

No caso da cinética de ordem geral, esta foi desenvolvida a fim de possibilitar o ajuste de curvas cuja cinética não se encaixava com os modelos de 1ª ou 2ª ordem. Neste modelo, o valor do expoente, que na cinética de 1ª ordem é igual a 1, e na de 2ª ordem é igual a 2, no caso da ordem geral, assume um valor genérico b , que dependerá da ordem da cinética. May & Partridge (1964), mostram que para o caso da ordem geral, a equação que descreve a Intensidade em função da temperatura será:

$$I(T) = n_0^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left(-\frac{n_0 s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} dT \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (0.10)$$

A Figura 0.6 mostra um exemplo de curva de emissão TL com um único pico aparente. Quando a curva segue a cinética de 1ª ordem, o lado direito a linha de temperatura do pico é mais estreito do que o lado à esquerda. Para cinética de 2ª ordem, o pico é simétrico. No caso da ordem geral, o formato de pico dependerá da ordem do mesmo. Embora estes modelos, tenham sido inicialmente elaborados para o ajuste de picos isolados, na maioria dos materiais, estes aparecem em maior número, muitas vezes sobrepostos, o que dificulta um estudo teórico dos mesmos, sendo necessária, muitas vezes, a utilização de ferramentas matemáticas como a deconvolução, para se separar os picos. O porquê da possibilidade de existência de múltiplos picos está ligado à variedade de defeitos que pode haver em um material real, sendo cada um responsável pela criação de níveis de energias específicos na BP, ou seja, criação de armadilhas com diferentes energias de ativação.

Figura 0.6 – Exemplo de curva de emissão TL.

iv) Introdução a luminescência opticamente estimulada (LOE).

A técnica da LOE, por outro lado, é mais recente do que a TL, tendo seus primeiros estudos expressivos, feitos na década de 80 e, ao invés de temperatura, utiliza em geral, uma fonte de luz visível, o mais monocromática possível, para estimular os elétrons aprisionados, embora muitas vezes o uso de luz infravermelha, ou ultravioleta na estimulação seja necessário.

Existem três variantes da técnica da LOE amplamente estudados e utilizados. O primeiro e mais comum, sendo o empregado neste trabalho é a LOE com estimulação contínua, em que o material, previamente irradiado, é submetido a um feixe de luz, de intensidade constante, por um determinado período. A segunda técnica é a LOE linearmente modulada, em que a intensidade da fonte de excitação é aumentada de maneira linear com o tempo de estimulação, o que permite estudar melhor as características dos centros de aprisionamento. A última variante é a LOE pulsada, que como o próprio nome sugere, tem por princípio a estimulação do material com pulsos de luz, de intensidade constante, por períodos determinados entre a iluminação e o apagão.

A Figura 0.7 mostra uma ilustração para o processo da LOE, em que o elétron ao saltar do centro de aprisionamento para BC devido a absorção de energia proveniente da fonte de iluminação, pode ser novamente reaprisionado, ou se recombinar com um buraco aprisionado ou da BV, emitindo luz em um processo de

emissão anti-Stokes.

Figura 0.7 - Ilustração para o mecanismo de emissão da LOE, mostrando as possibilidades de reaprisionamento dos elétrons ou recombinação com buracos.

O modelo mais simples que se pode conceber para curva da intensidade da LOE com tempo de estimulação, também conhecido como curva de decaimento da LOE considera uma única armadilha e um centro de recombinação (McKeever, et al., 1997).

A maioria dos modelos para LOE admitem o transporte de cargas opticamente excitadas através de determinadas faixas a fim de atingir os sítios de recombinação (nc). No modelo de uma armadilha e um centro de recombinação, a luz estimula os elétrons aprisionados, de concentração (n), dentro da BP a uma taxa (f), seguida pela recombinação com buracos aprisionados, de concentração (m), produzindo LOE de intensidade (I_{LOE}), conforme pode ser observado na Figura 0.7. Com essas definições, a equação diferencial que descreve o fluxo de cargas é:

$$\frac{dnc}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (0.11)$$

que pode ser derivada da condição de neutralidade de cargas:

$$nc + n = m \quad (0.12)$$

Fazendo suposições de quase equilíbrio:

$$\frac{dnc}{dt} \ll \frac{dn}{dt}, \frac{dm}{dt} \text{ e } nc \ll n, m \quad (0.13)$$

e ignorando a possibilidade de reaprisionamento temos que:

$$I_{LOE} = -\frac{dn}{dt} = -\frac{dm}{dt} = nf \quad (0.14)$$

Sabendo que:

$$I_{LOE} = \frac{dn}{dt} \text{ e } -\frac{dn}{dt} = -nf$$

tem-se:

$$\frac{dn}{dt} = -nf \Rightarrow \frac{dn}{n} = -f dt \quad (0.15)$$

Integrando ambos os lados da equação...

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\int f dt$$

obtem-se:

$$n = n_0 \exp(-ft) \quad (0.16)$$

Substituindo a equação (3.16) na (3.14), têm-se:

$$I_{LOE} = n_0 \exp(-ft).f \quad (0.17)$$

onde $n_0 f$ é a intensidade inicial.

Logo:

$$I_{LOE} = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (0.18)$$

onde τ é igual $1/f$ que é a constante de decaimento.

A Figura 0.8 mostra um exemplo de curva de decaimento da LOE em função do tempo de estimulação.

Figura 0.8 - Exemplo de curva de decaimento da LOE.

Há de se saber que há outros modelos que buscam entender o comportamento de outros formatos de curva de decaimento da LOE. Alguns destes modelos consideram a possibilidade de armadilhas de elétrons que competem com centros de recombinação. Outros, a existência de mais de um centro de recombinação, entre outras possibilidades. A diferença nas equações resultantes, é que muitas delas consideram a existência de duas ou mais constantes de decaimento. Na prática, tais suposições se confirmam, onde há curvas de decaimento que exibem um rápido decaimento nos instantes iniciais de estimulação, seguidos por um decaimento mais lento.

III. Cálculo do $\bar{Z}$.

A

Tabela 0.1 mostra os dados e resultados da seqüência de cálculos feitos por (Johns, 1983) para se determinar o $\bar{Z}$ do ar, por meio da Equação (4.3). Assim, usando a somatória dos $a_n Z_n^{3,5}$ de cada um dos três principais elementos que compõe o ar, ele obteve que: $\bar{Z}_{ar} = \sqrt[3,5]{1314,4} = 7,78$.

Tabela 0.1 – Dados e seqüência lógica para o cálculo do $\bar{Z}_{ar}$. (Na Tabela: Z é o número atômico de cada elemento químico presente no composto; A são as suas respectivas massas atômica; w é fração da massa total que cada elemento tem na composição; N_0 é o número de Avogrado = $6,0225 \times 10^{23}$; e a, é fração de elétrons por grama de cada elemento presente no material).

1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
Material	Z	A	W	$N_0 Z w / A$	Calc. of a's	$a Z^{3,5}$
N ₂	7	14,007	0,755	$2,2722 \times 10^{23}$	$a_1 = 0,75586$	685,9
O ₂	8	16,000	0,232	$0,6986 \times 10^{23}$	$a_2 = 0,23329$	337,8
A	18	39,948	0,013	$0,0353 \times 10^{23}$	$a_3 = 0,01175$	290,7
				total = $3,0061 \times 10^{23}$	total = 1,00000	1314,4

IV. Curvas de resposta de alguns equipamentos e acessórios usados na pesquisa.

Figura 0.9 – Curva de sensibilidade da Fotomultiplicadora EMI9635B (Hamamatsu)¹¹.(2009)

¹¹ Modelo não fabricado atualmente.

Figura 0.10 – Curvas de transmitância dos filtros Schott U-340, Schott BG-39 e Kopp 7-59.