INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

CARACTERIZAÇÃO DO JADE E DOS SILICATOS DA FAMÍLIA DO JADE PARA
APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES

ADEILSON PESSÔA DE MELO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear-
Aplicações.

Orientadora:
Dra. Linda V.E. Caldas

São Paulo

2007

Aos meus filhos Victor Matheus e Ana
Carolina com muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

À Dra Linda Caldas, de forma muito especial, pela dedicada orientação, pelo incentivo e incansável apoio com motivação, ética, competência, críticas e pela sincera e humilde amizade.

Ao Dr. Mário Valério, pela oportunidade oferecida, pela disposição do apoio, incentivo constante na minha vida acadêmica e importantes colaborações científicas.

Aos amigos do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, pela amizade e colaboração científica, em especial à Dra. Divanízia Souza e ao doutorando Romel Araújo.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Sergipe, pelo apoio e incentivo à capacitação docente e em especial aos meus colegas da Coordenação de Ciências.

Ao Eng. Carlos Silveira e à Enga. Elizabeth Somessari, do Centro de Tecnologia das Radiações / IPEN, que gentilmente se prontificaram a irradiar as amostras nas fontes Gamma-Cell e Panorâmica.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), e em particular ao Centro de Metrologia das Radiações, pela infra-estrutura e por possibilitar o desenvolvimento deste projeto.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro.

À Dra. Maria da Penha Potiens e ao Dr. Vítor Vivolo, pelo apoio e colaboração nas irradiações com raios X no Laboratório de Calibração de Instrumentos, do Centro de Metrologia das Radiações/IPEN.

Aos técnicos Sr. Antônio Cornélio de Souza e Sra. Maria de Lourdes do Nascimento, pela produção dosimétricas com Teflon.

A todos os funcionários da Oficina Mecânica do IPEN, em especial ao Sr. José Sabino, por ter auxiliado nos projetos mecânicos necessários ao desenvolvimento desta tese.

À Dra. Letícia Rodrigues, por suas inestimáveis sugestões na elaboração deste trabalho.

À Dra. Maria Inês Teixeira, pela atenção dispensada na análise e interpretação das medidas de RPE e pelo apoio e amizade dedicada durante todo este trabalho.

Ao Dr. Gilberto Ferraz, pela colaboração nas medidas e interpretação dos dados de RPE e pelas suas importantes sugestões.

Às secretárias Sra. Adriana Lima e Sra. Donata Zanin, pela gentil colaboração nos assuntos administrativos.

Ao Dr. José Osman dos Santos, pela amizade e calorosas discussões sobre física, estatística e pela colaboração nas análises por ativação com nêutrons das amostras estudadas.

Ao Dr. Flávio Carvalho, na colaboração das medidas de difração de raios X e ao Dr. Rainer Schultz-Güttler, por fornecer as amostras de actinolita, diopsídio e rodonita, além da disposição e simpatia e competência no atendimento das dúvidas sobre mineralogia e gemologia, que ajudaram na elaboração deste trabalho.

Aos colegas do grupo de pesquisa do CMR, Dra. Sônia Ceccati, Dr. Oscar Alvarez, Eric da Silva, Ana Carolina Bessa, Jurema Miranda e Priscila Franciscatto.

Aos amigos e amigas do CMR, Tereza Vasconcelos, Raphael Diniz, Marcos Xavier, Valdir Carvalho, Gelson Santos, Claudinei Cescon, David Fukumori, Flávio Betti, Marina Lima e Sérgio dos Santos, pelos momentos de descontração, amizade e dedicação na solução dos problemas que possibilitaram muitos dos resultados deste trabalho.

Ao meu pai e a minha mãe (in memoriam) que durante a maior parte da minha vida me incentivaram e apoiaram nessa árdua caminhada de pesquisa e ensino na área das ciências exatas.

A todas as outras pessoas, que direta ou indiretamente colaboraram de alguma maneira e não foram citadas.

Caracterização do Jade e dos Silicatos da Família do Jade para Aplicação em Dosimetria das Radiações

Adeilson Pessoa de Melo

RESUMO

As propriedades dosimétricas principais do jade e dos silicatos brasileiros da família do jade foram estudadas para aplicações em processos de radiação de doses altas. Jade é uma denominação comum a dois silicatos diferentes: jadeita, $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, e nefrita, $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, que pertencem respectivamente à subclasse dos piroxênios e anfibólios. As amostras de jade, estudadas neste trabalho, são provenientes da Áustria, Nova Zelândia, Estados Unidos e Brasil. Os silicatos brasileiros da família do jade estudados neste trabalho foram os anfibólios: tremolita, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ e actinolita, $\text{Ca}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$; e os piroxênios: rodonita, MnSiO_3 e diopsídio, $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. A composição mineralógica e química foi obtida pelas técnicas de análise por ativação com nêutrons e difração de raios X. As propriedades dosimétricas principais (curvas de emissão, curvas de calibração, dose mínima detectável, dependência angular e energética, entre outras) foram estudadas, utilizando as técnicas de termoluminescência, emissão exoeletrônica termicamente estimulada e ressonância paramagnética eletrônica. As amostras de jade-Teflon e as amostras de silicatos-Teflon apresentam pelo menos dois picos TL, um em torno de 115°C (pico 1) e outro próximo de 210°C (pico 2). As curvas de calibração (TL) dos materiais estudados apresentaram comportamento linear na faixa de 0,5Gy a 1kGy. O pico de emissão TSEE ocorre em 240°C para todas as amostras e as curvas de calibração apresentaram comportamento sublinear na faixa entre 100Gy e 20kGy. No caso da técnica de RPE, apenas o jade originário dos Estados Unidos tem potencial de aplicação em dosimetria das radiações. Além disso, ainda foi realizada uma simulação computacional estática dos prováveis defeitos intrínsecos e extrínsecos presentes na rodonita. Entre os defeitos básicos, o defeito Schottky do MnSiO_3 é o mais provável de ocorrer e, entre os defeitos extrínsecos, os dopantes bivalentes e trivalentes apresentam uma possibilidade maior de inserção na rodonita.

Characterization of Jade and Silicates of the Jade Family for Application in Radiation Dosimetry

Adeilson Pessoa de Melo

ABSTRACT

The main dosimetric properties of jade and of Brazilian silicates of the jade family were studied for application in radiation dosimetry of high doses. Jade is a common denomination of two different silicates: jadeite, $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, and nephrite, $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, that belong to the subclasses of the pyroxenes and amphiboles respectively. The jade samples studied in this work were from: Austria, New Zealand, United States and Brazil. The Brazilian silicates of the jade family studied in this work were the amphiboles: tremolite, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ e actinolite, $\text{Ca}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$; and the pyroxenes: rhodonite, MnSiO_3 and diopside, $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. The mineralogical and chemical composition of these materials were obtained using the neutron activation analysis and X-ray diffraction techniques. The main dosimetric properties (emission curves, calibration curves, reproducibility, lower detection limits, angular and energy dependence, etc) were studied using the thermoluminescent (TL), thermally stimulated exo-emission (TSEE) and electronic paramagnetic resonance (EPR) techniques. The jade-Teflon and the silicate-Teflon samples present two TL peaks around 115°C (peak 1) and 210°C (peak 2). The calibration curves of the studied materials present a linear behaviour between 0.5Gy and 1kGy. The TSEE emission peak occurs at 240°C for all samples, and the calibration curves present a sublinear behaviour between 100Gy and 20kGy. In the case of the EPR technique, only jade USA has a potencial application for radiation dosimetry. A static computational simulation of the most probable intrinsic and extrinsic defects in rhodonite was also realized. Among the basic defects, the Schottky defects of rhodonite are the most probable to occur and, among the extrinsic defects, the divalent and trivalent dopants present the best possibility of inclusion in rhodonite.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	6
3.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
3.1	Estrutura dos silicatos.....	7
3.2	Termoluminescência.....	15
3.2.1	Introdução ao estudo da termoluminescência.....	15
3.2.2	O fenômeno termoluminescente.....	16
3.2.3	Curva de emissão TL.....	18
3.2.4	Espectro de emissão TL.....	19
3.2.5	Propriedades dos dosímetros TL.....	22
3.3	Emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE).....	27
3.4	Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	30
3.5	Conceitos de dosimetria das radiações.....	34
3.5.1	Atividade.....	34
3.5.2	Exposição	34
3.5.3	Dose absorvida	35
3.5.4	Kerma no ar.....	35
3.5.5	Relação entre dose absorvida e kerma no ar.....	36
3.6	Sistemas dosimétricos sólidos.....	36
3.7	Aplicações da dosimetria de doses altas.....	38
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	Materiais.....	41
4.2	Preparação das amostras.....	43
4.3	Difratometria de raios X.....	44
4.4	Análise por ativação com nêutrons.....	45
4.5	Tratamentos térmicos.....	46
4.6	Sistemas de radiação.....	46
4.7	Medidas de termoluminescência (TL).....	49

4.8	Medidas de emissão exoeletrônica termicamente estimulada. (TSEE).....	51
4.9	Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	53
5.	RESULTADOS	55
5.1	Caracterização mineralógica e química dos materiais estudados.....	55
5.1.1	Difração de raios X.....	55
5.1.2	Análise por ativação com nêutrons.....	57
5.2	Seleção das pastilhas dos compósitos com Teflon.....	60
5.3	Estudo das propriedades dosimétricas pela técnica termoluminescente (TL).....	63
5.3.1	Curvas de emissão TL.....	63
5.3.2	Reprodutibilidade da resposta TL.....	67
5.3.3	Dose mínima detectável	68
5.3.4	Curvas de calibração	69
5.3.5	Dependência energética	73
5.3.6	Dependência com a taxa de dose	76
5.3.7	Dependência angular	80
5.3.8	Espectros de emissão	82
5.4	Estudo das propriedades dosimétricas pela técnica de emissão exo-eletrônica termicamente estimulada (TSEE).....	90
5.4.1	Curvas de emissão TSEE	90
5.4.2	Reprodutibilidade da resposta TSEE	94
5.4.3	Dose mínima detectável	95
5.4.4	Curvas de calibração	96
5.5	Estudo das propriedades dosimétricas pela técnica da ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	98
6.	CONCLUSÕES	108
ANEXO	Simulação computacional estática da rodonita (MnSiO_3).....	111
A.1	Considerações iniciais.....	112
A.2	Estudo dos defeitos intrínsecos.....	115
A.3	Estudo dos defeitos extrínsecos.....	117

1. INTRODUÇÃO

Os processos que envolvem doses altas de radiação ionizante estão se tornando cada vez mais comuns. Doses entre 10Gy e 3kGy são usadas para inibir a germinação de alimentos e no tratamento de grãos em armazenagem de produtos alimentícios. Doses entre 1kGy e 10kGy são usadas para purificação da água, na pasteurização e na desinfecção de rejeitos, e doses entre 5kGy e 100kGy são aplicadas na coloração de gemas, aos processos de esterilização de produtos médicos e alimentares, tratamento de rejeitos industriais, tratamentos de plásticos e cabos elétricos e na polimerização (McLaughlin et al, 1989; Farrar, 1999; Morrissey e Herring, 2002; Diehl, 2002; Murphy et al, 2002).

Diversas técnicas experimentais como Termoluminescência (TL), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Emissão Exo-eletrônica Termicamente Estimulada (TSEE), Absorção Óptica (AO), Correntes de Polarização/Depolarização Termicamente Estimuladas (TSPC/TSDC), entre outras, têm sido usadas para estudar as propriedades dosimétricas em materiais naturais ou numa quantidade sempre crescente de novos materiais, incluindo semicondutores, filmes finos, cerâmicas, vidros e cristais iônicos. Desses últimos, os fluoretos, os óxidos, os boratos e os sulfatos têm sido os mais estudados (McKeever et al, 1995).

Dentre essas diversas técnicas experimentais, a termoluminescência, que é a emissão de luz de um material durante o aquecimento provocado por algum estímulo prévio, utiliza equipamento de custo e operação relativamente baixos e pode ser em geral adquirido por um centro de pesquisas com recursos financeiros limitados, para produção de trabalhos técnico-científicos de boa qualidade. A técnica TL tem alta sensibilidade; a presença de algumas partes por milhão (ppm) na concentração de alguma impureza no material já produz diferenças mensuráveis nos sinais TL (McKeever, 1985).

Quase todos os sistemas dosimétricos apresentam algum tipo de limitação nas propriedades físicas ou químicas para uso como dosímetro de doses altas (McLaughlin et al, 1989). Além disso, uma grande parte dos dosímetros termoluminescentes (TLD) usados no Brasil para doses altas são importados e de valor econômico relativamente altos.

Uma fonte abundante de recursos minerais na natureza é representada pelos silicatos, que são cerca de 92% do volume estimado dos minerais da crosta terrestre (Deer et al, 1974) e são essenciais para a vida. Os vegetais incluem os silicatos do solo na dieta e, por sua vez, os animais e seres humanos incluem os vegetais na alimentação. Os silicatos estão presentes na indústria da construção civil, eletrônica e ciência dos novos materiais (Klein e Dana, 2002).

Silicatos na forma de vidros comerciais têm sido estudados desde 1956 em relação às suas propriedades para a dosimetria de doses altas (Davison et al, 1956). No Laboratório de Calibração de Instrumentos do IPEN já foram estudadas amostras de vidros nacionais e importadas, quanto à possibilidade de sua utilização em dosimetria da radiação gama (Caldas, 1989; Teixeira, 2004), e de vidro nacional, para dosimetria de radiação de elétrons (Caldas e Souza, 1991), utilizando a técnica da termoluminescência. Recentemente Costa et al (2007) estudaram algumas propriedades dosimétricas de biovidros e os seus defeitos induzidos pela radiação gama (^{60}Co).

Vaijapurkar e Bhatnager (1993) estudaram areia proveniente de Rajasthan, Índia, que apresentou na curva TL dois picos: a 80°C e a 220°C. O primeiro pico não é utilizado em dosimetria devido ao seu rápido decaimento térmico à temperatura ambiente, enquanto que o segundo pico TL apresenta resposta adequada em função da dose absorvida. Teixeira et al (2006) estudaram a areia de diversas praias brasileiras e obtiveram resultados que demonstram a possibilidade de uso do segundo pico TL (205°C) deste material em dosimetria de doses altas.

Recentemente Yoshimura e Yukihiro (2006) investigaram as propriedades dosimétricas do $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$ usando a técnica da Luminescência Estimulada Ópticamente (OSL - Optically Stimulated Luminescence). Esse material aparece na natureza como olivina, mas foi manufaturado como um TLD com térbio como dopante. Devido à sua maior sensibilidade, os dosímetros de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$ permitem reduzir o tempo de exposição em medidas ambientais, o que representa uma vantagem significativa em relação aos de LiF.

O quartzo, por ser um silicato disponível em cerâmicas e nas construções civis (tijolos, telhas, porcelanas, etc.), tem sido usado como dosímetro natural para datação arqueológica em cerâmicas e para a dosimetria de acidentes (Veronese et al, 2006; David e

Sunta, 1985), principalmente após os acidentes de Chernobyl e Techa River na Rússia (0,1Gy - 10Gy); Hiroshima e Nagasaki (> 30Gy); Nevada Test Site USA (<100mGy) e outros (McKeever et al, 1995).

O topázio foi estudado por Souza (2002) e foi mostrado que nas pastilhas de Topázio-Teflon a resposta TL possui uma forte dependência energética com a dose absorvida, e para doses maiores que 1kGy há uma tendência à saturação na resposta termoluminescente de amostras irradiadas (radiação beta e gama). Uma modificação sensível nas intensidades e na quantidade de picos das curvas de emissão foi observada devida à temperatura de tratamento térmico de pré-irradiação.

Rocha et al (2003) estudaram a ametista brasileira e mostraram as possibilidades de uso desse material em dosimetria de feixes de raios X e para a radiação gama. Tatum et al (2003) usaram o feldspato para datação de sedimentos aluviais quaternários do planalto brasileiro.

O grupo do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, liderado pelo Prof. Dr. Shiguo Watanabe, tem estudado as principais características termoluminescentes dos silicatos brasileiros, inclusive rodonita (Paião, 2003). Recentemente, Souza et al (2004) estudaram a influência do ferro e do manganês na termoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica do espodumênio, e Tomaz et al (2005) estudaram as aplicações da fenacita (Be_2SiO_4) para datação arqueológica.

A ressonância paramagnética eletrônica vem sendo estudada também com considerável sucesso para aplicação em dosimetria das radiações. A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica ou de ressonância de spin eletrônico (RPE, ou EPR, do inglês *electron paramagnetic resonance* ou ainda ESR, do inglês *electron spin resonance*) é uma técnica espectroscópica que detecta espécies contendo electrons desemparelhados, ou seja, espécies paramagnéticas. Um dos primeiros trabalhos sobre RPE foi de Cole et al (1957) que estudaram o espectro de RPE do nitrogênio sólido. Mascarenhas et al (1973) estudaram o espectro de RPE de ossos de vítimas da bomba atômica de Hiroshima (1945). Em hospitais na França foram utilizadas pastilhas de alanina para controle de tratamentos de radioterapia também utilizando a técnica de RPE (Marchioni et al, 2002). Num recente trabalho, Souza et al (2006) estudaram os sinais de

RPE no topázio proveniente de Santo Antônio do Jacinto, em Minas Gerais (Brasil), e os seus mecanismos envolvidos no armadilhamento dos portadores de carga e nos processos de recombinação termoluminescente e concluíram que o espectro de RPE varia com o tratamento térmico antes da irradiação em consequência da variação da população de AlO_4 do topázio.

Outra técnica utilizada neste trabalho para auxiliar a caracterização dosimétrica dos materiais estudados foi a emissão exoeletrônica termicamente estimulada, que é a emissão de elétrons de energias baixas, que ocorre da superfície de muitos sólidos isolantes (cristais iônicos), a temperaturas abaixo daquelas em que ocorre a emissão termoiônica, provocada por deformação mecânica, mudanças de fase, reações químicas ou exposição à radiação ionizante. Em alguns materiais, um suprimento extra de energia térmica pode estimular a emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE, do inglês *thermally stimulated exoelectronic emission*). Um dos primeiros trabalhos sobre TSEE foi de Becker (1969) que estudou esta técnica como método para medir a dose absorvida no LiF. As propriedades da TSEE dos compósitos de topázio-vidro foram estudadas por Magalhães et al (2006) com o objetivo de utilizá-los como dosímetros de estado sólido.

Na literatura existem poucos trabalhos sobre as propriedades dosimétricas dos inossilicatos. Quase todos os trabalhos sobre jade discutem apenas os aspectos termodinâmicos ou cristalográficos usando amostras sintéticas comparadas com as naturais (Zhao et al, 1994). Souza et al (2007) estudaram compósitos de wolastonita-Teflon com aplicações para doses altas de radiação gama (^{60}Co). A wolastonita é um silicato que pertence à família dos inossilicatos, onde estão os piroxênios.

Neste trabalho, o jade e alguns inossilicatos, como os anfibólios: tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$) e actinolita ($\text{Ca}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$); e os piroxênios: rodonita (MnSiO_3) e diopsídio ($\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$) foram estudados.

De um modo geral, pode-se dizer que os piroxênios e os anfibólios pertencem ao grupo dos inossilicatos e são importantes minerais formadores de rocha. Os piroxênios se formam de rochas metamórficas ou em geral se cristalizam a partir de líquidos silicáticos (magmas) a temperaturas mais elevadas que os anfibólios. Além disto, a formação de anfibólios requer concentrações mais elevadas de água, como ocorre nos estágios finais da cristalização dos magmas, não sendo raros os piroxênios serem substituídos por anfibólios

em rochas ígneas. Transformações de piroxênios em anfibólios e vice-versa podem ocorrer também em processos metamórficos (Klein e Dana, 2002).

A escolha adequada de um material dosimétrico para doses altas é muito importante e deve satisfazer às condições que limitam quase todos os sistemas dosimétricos; por isso este trabalho pretende estudar e caracterizar as principais propriedades dosimétricas de alguns inossilicatos quando expostos a diferentes tipos de radiação com a finalidade de usá-los como dosímetros ou detectores de radiação, com principalmente a técnica da termoluminescência.

Na medicina, as radiações ionizantes têm contribuído para a cura de doenças; na agricultura, para o aumento da produção de alimentos com a esterilização de fungos e bactérias; e na indústria, para a segurança na verificação da qualidade de soldas. Essas atividades exigem doses absorvidas que vão de mGy a kGy, por isso pretende-se também neste trabalho caracterizar o material quanto as suas propriedades dosimétricas TL para definição de suas aplicações em dosimetria na área industrial.

Foram utilizadas neste trabalho ainda as técnicas auxiliares de TSEE e RPE para a caracterização dosimétrica dos materiais e a verificação da possibilidade de sua aplicação em dosimetria de doses altas. Além disso, foi realizada uma simulação computacional estática. Esta técnica foi aplicada a um dos silicatos estudados, rodonita (MnSiO_3); foi calculada a energia dos defeitos intrínsecos e extrínsecos, segundo uma metodologia bem sucedida incorporada ao programa GULP (Araújo, 2004 e Araújo et al, 2006). O objetivo dessa simulação foi dar início a um estudo do entendimento dos mecanismos físicos envolvidos nos inossilicatos. Optou-se, neste trabalho, pela rodonita por possuir uma estrutura cristalina mais simples que os anfibólios: actinolita e tremolita; além disso, Gatzemeir e Wright (2006) já realizaram um estudo detalhado de modelagem computacional estática do diopsídio e da jadeíta. Os resultados da simulação computacional estática da rodonita estão apresentados no anexo deste trabalho. Os cálculos foram realizados junto ao grupo de Simulação Computacional do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

Não há registros na literatura de outros grupos no Brasil ou no exterior sobre estudos relativos à aplicação do jade e dos inossilicatos em dosimetria das radiações.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivos estudar o jade e alguns inossilatos quando expostos à radiação X e gama, com a finalidade de verificar a possibilidade de sua utilização como dosímetros ou detectores de radiação para doses altas, caracterizando-os quanto as suas propriedades dosimétricas, utilizando principalmente a técnica da termoluminescência e as técnicas auxiliares da emissão exo-eletrônica termicamente estimulada e ressonância paramagnética eletrônica. Adicionalmente, pretende-se estudar os mecanismos de defeitos intrínsecos e extrínsecos envolvidos na rodonita, como uma aplicação.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Estrutura dos silicatos

A alta afinidade do silício com o oxigênio permite a existência de um grande número de minerais compostos de silício, oxigênio e metais denominados silicatos. Ronov e Yaroshevsky (1969) classificaram os silicatos como o maior grupo de minerais na terra, sendo identificados mais de seiscentas variedades que representam cerca de 92% do volume percentual dos minerais da crosta terrestre (Figura 3.1).

FIGURA 3.1–Volume percentual estimado dos minerais mais comuns da crosta terrestre (Ronov e Yaroshevsky, 1969).

Sua fórmula química pode ser complexa. Uma espécie mineral tem, em geral, uma fórmula que varia de uma amostra para outra. Os silicatos são fundamentalmente constituídos por um tetraedro formado por ligações covalentes de um íon de Si^{4+} circundado por quatro íons de O^{2-} . Esse tetraedro pode ser visualizado na Figura 3.2 e tem carga -4 (Klein e Dana, 2002).

A razão Si/O varia de 1:4 a 1:2 segundo as espécies e o tipo de cristal e principalmente na forma como os tetraedros de SiO_4 se arranjam (Guinier, 1996).

Em geral, a fórmula química que descreve os silicatos é dada por:

onde X representa os íons alcalinos (por exemplo: Na^+ e K^+) ou alcalinos terrosos (por exemplo: Ca^{2+}) em coordenação 8 ou maior com o oxigênio. Y é o Mg^{2+} ou os íons dos metais de transição (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+}) em coordenação 6; Z , os íons Si^{4+} e raramente o Al^{3+} , em coordenação tetraédrica com o oxigênio; O é o oxigênio e W representa grupos aniônicos, tais como (OH) , ou os ânions Cl^- , F^- , etc. A relação $p:q$ depende do grau de polimerização da estrutura do silicato e os subíndices das outras variáveis, a saber: m , n e r dependem da condição de neutralidade elétrica (Klein e Dana, 2002).

FIGURA 3.2 - Três notações possíveis para a célula básica da estrutura cristalina dos silicatos com um Si rodeado por quatro átomos de oxigênio simetricamente organizados em posições que correspondem aos vértices de um tetraedro: (a), tetraedro em perspectiva; (b) vista de cima; (c) os átomos de oxigênio e silício foram omitidos por simplificação (Klein e Dana, 2002).

A relação $p:q$ na fórmula geral, a proporção estequiométrica dos óxidos, as propriedades físicas e a estabilidade química do mineral regem a estrutura dos silicatos. Além disso, dependendo do grau de polimerização e da amplitude da participação do oxigênio entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode consistir de tetraedros independentes, em grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples ou duplas, folhas ou armações tridimensionais.

Na Figura 3.3, o silicato é constituído por dois íons: o tetraedro isolado de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e o metal M^{4+} , como por exemplo o zircão (ZrSiO_4) e a olivina $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$. Os silicatos que têm esse tipo de estrutura são chamados de **nesossilicatos**.

FIGURA 3.3 - Estrutura do zircão. A compensação de cargas do tetraedro de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ é compensada pelo Zr^{4+} em verde (Klein e Dana, 2002).

Na Figura 3.4, os tetraedros podem associar-se em pequenos grupos, como dois tetraedros opostos pelo vértice formando um íon $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, como por exemplo nos casos de dissilicato de cálcio e magnésio: $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ e da clinozoisita: $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$. Os silicatos que têm esse tipo de estrutura são chamados de **sorossilicatos**.

FIGURA 3.4 - Dois tetraedros opostos pelo vértice formando um íon $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ (Klein e Dana, 2002).

Na Figura 3.5, os tetraedros também podem formar anéis na forma triangular resultando no íon $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, ou mesmo em formas hexagonais formando o íon $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$. Esses íons complexos geralmente estão associados a íons metálicos que garantem a coesão e a neutralidade do conjunto, como por exemplo o berilo: $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ e a turmalina:

$(\text{Na,Ca})(\text{Al, Fe}^{2+}, \text{Li, Mg})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})$. Os silicatos que têm esse tipo de estrutura são chamados de **ciclossilicatos**.

FIGURA 3.5 - Representação dos ciclossilicatos: (a) anel triangular de tetraedros formando o íon $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$; e (b) anel hexagonal de tetraedros formando o íon $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ (Klein e Dana, 2002).

Na Figura 3.6, os tetraedros de SiO_4 podem associar três de seus vértices a três tetraedros vizinhos, de forma que suas bases estejam em um mesmo plano, obtendo-se assim camadas infinitas numa rede de duas dimensões formando o íon $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Essas camadas aparecem em forma de folhas carregadas negativamente que se alternam com camadas de cátions carregados positivamente, constituindo-se assim num cristal. São exemplos o crisotilo: $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ do grupo das serpentinas, a muscovita: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ do grupo das micas e a caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ do grupo das argilas. Os silicatos que têm esse tipo de estrutura são chamados de **filossilicatos**.

Na Figura 3.7, os tetraedros de SiO_4 podem estar ligados entre si pelos quatros vértices em um arranjo regular de três dimensões, formando o cristal de SiO_2 . A estrutura não é compacta e possui interstícios importantes. A rigidez da estrutura vem das ligações O-Si-O entrecruzadas. Pode-se citar como exemplo o quartzo: SiO_2 . Os silicatos que têm esse tipo de estrutura são chamados de **tectossilicatos**.

FIGURA 3.6 - Tetraedros ligados pelos três vértices resultando num íon $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. A estrutura planar dessas ligações caracteriza os filossilicatos (Klein e Dana, 2002).

Os tetraedros de SiO_4 podem estar unidos em cadeias simples, compartilhando os átomos de oxigênio com os tetraedros adjacentes (piroxênios) ou essas cadeias simples podem se unir lateralmente umas com as outras, mediante a participação posterior de átomos de oxigênio em alguns tetraedros para formar faixas ou cadeias duplas (anfíbólios). Essas cadeias simples e duplas de SiO_4 caracterizam os **inossilicatos** (Klein e Dana, 2002; Guinier, 1996; Deer et al, 1974).

FIGURA 3.7 - Tetraedros ligados pelos quatro vértices resultando num íon (SiO_2) . Esse tipo de estrutura caracteriza os tectosilicatos (Klein e Dana, 2002).

Na estrutura da cadeia simples, dois dos quatro átomos de oxigênio em cada tetraedro de SiO_4 são compartilhados com os tetraedros vizinhos, ao passo que, na estrutura em cadeia dupla, metade dos tetraedros compartilham três átomos de oxigênio e a outra metade somente dois. Essas configurações produzem relações de silício para oxigênio de 1:3, nas cadeias simples e de 4:11 nas cadeias duplas.

Quando os tetraedros são ligados pelos átomos de oxigênio nos vértices e apontam alternadamente de um lado para o outro numa cadeia reta, como na Figura 3.8, tem-se um íon de $(\text{SiO}_3)^{2-}$. O íon de $(\text{SiO}_3)^{2-}$ é compensado eletricamente na rede cristalina por íons positivos resultando os silicatos denominados de piroxênios; são exemplos a Jadeíta: $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$, o Diopsídio: $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ do sistema monoclinico. A Rodonita: $\text{Mn}(\text{SiO}_3)$ é um piroxenóide e possui sistema triclínico.

FIGURA 3.8 - Cadeia simples de tetraedros resultando no íon $(\text{SiO}_3)^{2-}$, característico dos piroxênios (Klein e Dana, 2002).

Os piroxênios têm a seguinte fórmula química: $\text{XY}(\text{Z}_2\text{O}_6)$. A introdução de um íon de carga maior ou menor pode ser compensada mediante uma substituição simultânea, como do silício pelo alumínio nas posições tetraédricas.

Os piroxênios são em geral monoclinicos quando as posições X e Y são ocupadas por íons grandes e pequenos respectivamente. Se X e Y forem ocupadas por íons pequenos, tem-se uma simetria ortorrômbica. Quando X e Y são íons maiores, pode ocorrer um retículo triclínico que é o caso da Rodonita, $\text{Mn}(\text{SiO}_3)$. Quando as posições X são ocupadas pelos íons de cálcio em coordenação 8, e as posições Y , pelo magnésio, ferro ferroso, ou manganês bivalente em coordenação 6, resulta no Diopsídio: $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

Neste caso podem ocorrer muitas substituições mútuas, completa, do magnésio, ferro ferroso e manganês bivalente, provocando pequenas modificações nas dimensões da cela e nas suas propriedades. Quando X é ocupado por um íon metálico, alcalino, monovalente, de tamanho moderado a grande e Y substituído por cátion trivalente, resulta um membro da série do espodumênio, como a Jadeíta: $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Pode acontecer também da posição X ser ocupada por cálcio ou sódio e a posição Y pelo magnésio, ferro ferroso, ferro férrico, manganês, alumínio e titânio tetravalente. Pode acontecer também do alumínio substituir o silício. Nesses casos, tem-se a Augita: $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Mn},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ de composição complexa e variável, pois varia de acordo com o ambiente de formação.

Quando duas cadeias simples paralelas se associam para formar uma fita infinita, resulta em íon $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ como na Figura 3.9. O íon $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ é compensado eletricamente na rede cristalina por íons positivos resultando num silicato denominado anfibólio. As fitas duplas nos anfibólios são responsáveis pelo seu aspecto prismático. Pode-se citar como exemplo a Nefrita: $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2 (\text{OH})_2$.

As cadeias duplas dos anfibólios, semelhantemente aos piroxênios, são formadas por ligações iônicas por meio de dois tipos de posições do cátion, ocupadas, em geral pelos íons dos tipos X e Y , como definidos anteriormente.

Os íons OH^- ocupam os espaços vazios, resultantes da junção das cadeias isoladas, lado a lado, para a formação da cadeia dupla. A geometria do arranjo é de tal forma que os cátions X , maiores, estão em coordenação 8, ao passo que os cátions Y , menores, em coordenação 6. Tendo em conta a neutralidade elétrica, a fórmula química do anfibólio pode ser escrita de acordo com a expressão: $\text{X}_2\text{Y}_5\text{Z}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$.

FIGURA 3.9 - Cadeia dupla de tetraedros resultando no íon $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$, característico dos anfibólios (Klein e Dana, 2002).

Os íons X são em geral o sódio e o cálcio, com o potássio como constituinte de menor importância. Os íons Y incluem magnésio, o ferro ferroso, o férrico, alumínio, manganês bi e trivalentes e o titânio, tal como nos piroxênios. Pode ocorrer a substituição iônica completa entre o sódio e o cálcio, e entre magnésio, o ferro ferroso, manganês bivalente. Também pode ocorrer uma substituição limitada entre o ferro férrico e o alumínio, e entre o titânio e outros íons do tipo Y. Pode ocorrer nas posições do tipo Z substituição parcial do silício pelo alumínio, dentro das cadeias duplas, necessárias para a compensação de valência e a neutralidade elétrica. A substituição parcial do OH⁻ pelo flúor e pelo oxigênio nas posições das hidroxilas é também comum. No anfibólio hornblenda, formador de rocha, ocorrem muitas das possibilidades de substituição, inclusive com combinações, resultando uma fórmula complexa (Deer et al, 1974).

Os piroxênios cristalizam-se em temperaturas mais elevadas do que os anfibólios e por isso são formados mais precocemente, em geral, em um magma ígneo, em resfriamento, mas também pode ter origem metamórfica. Geralmente um piroxênio que se forma mais cedo altera-se para um anfibólio, num momento mais tarde da história de uma rocha ígnea; por exemplo, um piroxênio cristalizado a partir da fusão de silicatos pode assemelhar-se em composição aos magmas naturais, cuja reação, ao se baixar a temperatura vagarosamente, com a fusão líquida formaria um piroxênio. Se a água estiver presente, este piroxênio pode reagir com o líquido residual em temperaturas ainda mais baixas para formar um anfibólio (Deer et al, 1974).

Pode-se resumir a estrutura dos silicatos em sete classes, de acordo com a classificação da Tabela 3.1 (Klein e Dana, 2002).

TABELA 3.1 - Classificação dos silicatos (Klein e Dana, 2002).

Classe	Arranjo dos tetraedros SiO ₄	Razão Si:O	Exemplos de minerais
Nesosilicatos	Isolados	1:4	Olivina: (Mg, Fe) ₂ (SiO ₄) Fenacita: (Be,Zn) ₂ (SiO ₄) Zircão: Zr(SiO ₄)
Sorossilicatos	Duplo	2:7	Clinozoisita: Ca ₂ Al ₃ O(SiO ₄)(Si ₂ O ₇)(OH)
Ciclossilicatos	Anéis	1:3	Berilo: Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈) Turmalina*: XY ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄
Inossilicatos	Cadeias simples (Piroxênios)	1:3	Piroxênio: Jadeíta: NaAlSi ₂ O ₆
	Cadeias duplas (Anfibólios)	4:11	Anfibólio: Nefrita: Ca ₂ (Mg, Fe) ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH)
Filossilicatos	Folhas	2:5	Serpentina: Mg ₆ (Si ₂ O ₅) ₂ (OH) ₈
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais	1:2	Quartzo: SiO ₂

*Na turmalina, X pode ser o sódio ou cálcio e Y pode ser magnésio, ferro ferroso, alumínio, ferro férrico, manganês bivalente, e lítio.

3.2 Termoluminescência

3.2.1 Introdução ao estudo da termoluminescência

A luminescência é a resposta de um material em forma de luz, quando excitado por uma forma de energia externa. A emissão luminescente é classificada em fluorescente e fosforescente. Quando o fenômeno luminescente ocorre até 10^{-8} s após a excitação externa, trata-se de fluorescência, mas se o intervalo de tempo for superior a 10^{-8} s, trata-se de fosforescência (McKeever et al, 1995).

A termoluminescência é um fenômeno fosforescente devido à emissão de luz termicamente estimulada por um material, isolante ou semicondutor que foi previamente excitado, em geral, por uma radiação ionizante. A energia recebida da radiação pode ficar armazenada até que a amostra seja aquecida a temperaturas que provoquem a transferência dessa energia armazenada na forma de luz. Se após a emissão de luz termicamente estimulada o material for reaquecido até a mesma temperatura, ele não exibirá a termoluminescência, a não ser que o material seja novamente exposto a uma radiação

seguida de aquecimento para exibir a emissão termoluminescente. É oportuno salientar a diferença entre incandescência e termoluminescência; apesar de serem fenômenos fosforescentes, são distintos quanto à forma de emissão. Na incandescência a emissão de luz ocorre sempre continuamente, crescente com a temperatura, enquanto na termoluminescência a emissão de luz ocorre uma única vez em determinadas faixas de temperatura, resultado da quantidade de energia previamente armazenada.

Tem-se procurado adotar o emprego de prefixos distintos que identificam a forma prévia de excitação da amostra e a natureza necessária para produzir a luminescência (Chen e Kirsh, 1981). Assim, a radiofotoluminescência (RFL) significa que a energia é inicialmente comunicada à amostra por radiação ionizante (rádio) e liberada por iluminação (foto). Da mesma forma, outras combinações são analogamente sugestivas como: triboluminescência (TTL), eletrofotoluminescência (EFL), quimiotermoluminescência (QTL), etc.

3.2.2 O fenômeno termoluminescente

Quando um material, previamente exposto à radiação ionizante, for excitado termicamente e produzir uma luminescência, trata-se de uma radiotermoluminescência (RTL). Entretanto, devido à grande aplicação da RTL na dosimetria das radiações é mais comum a expressão de termoluminescência (TL), subentendendo que a prévia excitação do material ocorreu por radiação ionizante.

Os processos físicos que ocorrem nos materiais que apresentam características TL podem ser convenientemente generalizados usando-se o modelo de bandas (Randall e Wilkins, 1945). De um modo geral, o modelo de bandas para cristais dielétricos (por exemplo: CaF_2) e semicondutores estabelece que os portadores de carga só podem ter certos níveis de energia compreendidos em faixas separadas por uma banda proibida (BP) que os portadores de carga não podem ocupar (Figura 3.10).

FIGURA 3.10 - Esquema das possíveis transições dos elétrons (•) e dos buracos (o) na estrutura de bandas para um cristal isolante. Transição: **a** e **h** (banda-banda); **b** e **e** (banda-centro); **c** e **f** (centro-banda); **d** e **g** é a recombinação. BV e BC são respectivamente as bandas de valência e de condução. BP é a banda proibida. E_a é a energia de ativação e E_f é a energia de Fermi (McKeever et al, 1995).

Quando o cristal isolante ou semiconductor está à temperatura do zero absoluto, todos os seus portadores de maior energia preenchem completamente a faixa de energia máxima permitida, denominada banda de valência (BV). A faixa de energia logo acima da BV separada pela banda proibida (BP) é denominada de banda de condução (BC). Durante a irradiação, os elétrons da BV adquirem energia suficiente para saltar a BP e se promoverem à BC (Figura 3.10, transição a). Esta situação instável do elétron na BC pode levá-lo de volta à BV (transição h). Entretanto, a existência de níveis metaestáveis na BP, devido a defeitos (intrínsecos ou extrínsecos), permite a captura dos elétrons nos Centros de Armadilhamento (CA) próximos à BC (transição b). Uma vez armadilhado, o elétron pode ser desarmadilhado devido a uma excitação térmica (transição c). De volta à BC, o elétron pode ser recombinado nos centros de recombinação (CR) (transição g), provocando o fenômeno da emissão TL. A análise das transições dos buracos é análoga às descrições para os elétrons (McKeever et al, 1995).

Para sólidos isolantes (dielétricos), a largura da BP é da ordem de 10eV. Nos sólidos

semicondutores essa largura é de cerca de 1,5eV e nos sólidos condutores há uma superposição entre as duas bandas permitidas, isto é, não há banda proibida. E_a é a energia de ativação, que é a energia necessária para desarmadilhar uma carga da armadilha. E_f é a energia de Fermi, que é a energia do elétron mais energético a 0K.

É importante salientar a diferença entre armadilha e centro de recombinação. No primeiro caso, o tempo de vida dos portadores de carga diminui com o aquecimento provocando o desarmadilhamento. No segundo caso, o tempo de vida permanece inalterado durante o aquecimento na faixa de temperatura considerada.

Na recombinação dos elétrons com os buracos, a dissipação de energia do sistema pode ser por fônons (vibração da rede) ou fótons (luminescência). Quando a recombinação se dá via fótons, os centros de recombinação (CR) são denominados Centros de Luminescência (CL).

3.2.3 Curva de emissão TL

Os defeitos presentes nos materiais permitem que portadores de carga possam ser capturados na banda proibida formando níveis metaestáveis. A instabilidade dos portadores nestes níveis está associada à energia necessária (energia de ativação, E_a) para libertá-los dos Centros de Armadilhamento e promovê-los à banda de condução. Quanto menor for a energia de ativação, mais instáveis serão os portadores de carga armadilhados. No aquecimento, à medida que a temperatura aumenta, os portadores de carga são desarmadilhados dos seus níveis metaestáveis e promovidos à banda de condução. Na banda de condução, os portadores de carga podem decair para níveis mais estáveis na banda proibida ou na banda de valência, ou podem mesmo ser rearmadilhados. Na recombinação dos portadores nos CL, há emissão de luz, isto é, a emissão de luz está diretamente relacionada com a recombinação dos portadores de carga nos CL. Desta forma, à medida que determinados grupos de portadores são desarmadilhados a uma certa temperatura, eles podem se recombinar nos CL originando picos de termoluminescência. A representação gráfica da intensidade de luz em função da temperatura numa medida TL é denominada Curva de Emissão (McKeever et al, 1995).

Na curva $I \times T$ pode-se associar as posições dos picos de emissão aos níveis metaestáveis de armadilhamento (CA).

Na Figura 3.11, que representa uma curva de emissão típica de TL, pode-se observar claramente a existência de 4 picos de emissão TL às temperaturas de 60, 85, 150 e 235°C, associados respectivamente a 4 conjuntos de centros de armadilhamento.

FIGURA 3.11 - Representação de uma curva de emissão TL hipotética (Melo, 1998).

3.2.4 Espectro de emissão TL

Numa medida de TL, o acréscimo de temperatura aumenta a probabilidade de desarmadilhamento dos portadores de carga nos CA e à medida que os portadores são desarmadilhados eles podem se recombinar em diversos conjuntos de CL situados na banda proibida do material. As profundidades dos CL na BP determinam a forma do espectro de emissão TL numa determinada faixa de temperatura. Pode-se esperar, portanto, que cada pico de emissão TL esteja associado a uma banda espectral de um determinado conjunto de CL. Uma medida da intensidade TL dos materiais em função do comprimento de onda da emissão TL ($I \times \lambda$) pode revelar, a uma certa temperatura, bandas espectrais que são denominadas espectros de emissão TL. Na Figura 3.12 tem-se um espectro de emissão TL hipotético.

A Figura 3.12 mostra que os portadores de carga associados aos CA do primeiro, terceiro e quarto picos de emissão TL têm o mesmo conjunto de CL ($\Delta\lambda_2$), isto é, os defeitos

responsáveis pela recombinação são os mesmos, enquanto que o defeito responsável pela recombinação dos portadores de carga desarmadilhados no CA associado ao segundo pico de emissão ($\Delta\lambda_1$) é bem diferente dos outros três.

FIGURA 3.12 - Representação de espectros de emissão TL do material hipotético da Figura 3.11. Cada curva está associada a um pico de emissão TL (Melo, 1998).

A Figura 3.13 pode representar o modelo físico para os gráficos $I \times T$ (Figura 3.11) e $I \times \lambda$ (Figura 3.12), considerando que as duas figuras representam o mesmo material. As armadilhas 1, 2, 3 e 4 estão associadas respectivamente aos picos de emissão 1, 2, 3 e 4 e os CL **A** e **B** estão associados respectivamente às bandas espectrais $\Delta\lambda_1$ e $\Delta\lambda_2$.

O fenômeno termoluminescente pode ser explicado de uma forma geral usando os modelos de Randall-Wilkins, Garlick-Gibson e Adirovitch, citados por McKeever et al (1995). O modelo de Randall-Wilkins é conhecido como modelo de 1ª ordem, porque admite apenas a probabilidade de desarmadilhamento (p) dos portadores de carga (n) dos centros de armadilhamento (CA). O modelo de Garlick-Gibson é também conhecido como modelo de 2ª ordem, pois admite, além da probabilidade de desarmadilhamento, a probabilidade de recaptura dos portadores (A_n).

O modelo de Adirovitch sintetiza os modelos de 1ª e 2ª ordens, sendo também conhecido como modelo de ordem geral. Adirovitch usou um conjunto de equações diferenciais que governam o tráfego entre elétrons armadilhados (n) nas N armadilhas dos

CA e os buracos (m) nos centros de recombinação (CL). Ele também usou constantes de probabilidades de desarmadilhamento (p), recaptura (A_n) e recombinação (A_m), de acordo com o esquema da Figura 3.14.

FIGURA 3.13 - Representação do modelo de bandas com os exemplos da curva de emissão TL (Figura 3.11) e do espectro de emissão TL (Figura 3.12). A banda de condução e de valência são respectivamente BC e BV. A banda proibida é BP. Os números 1,2,3 e 4 representam os centros de armadilhamento de elétrons (CA); A e B são os centros de recombinação de elétrons ou centros de luminescência (CL); $\Delta\lambda_1$ e $\Delta\lambda_2$ são os comprimentos de onda relacionados aos espectros de emissão (Melo, 1998).

FIGURA 3.14 – Representação, de acordo com o modelo de Adirovitch, das probabilidades de desarmadilhamento (p), re-armadilhamento (A_n) e recombinação (A_m) dos n elétrons nas N armadilhas dos CA (centro de armadilhamento) e nos CL (centro de luminescência) com m buracos. BV e BC são respectivamente as bandas de valência e condução. $\Delta\lambda$ é o comprimento de onda relacionado ao espectro de emissão (McKeever et al, 1995).

3.2.5 Propriedades dos dosímetros TL

Um material termoluminescente pode ser usado como dosímetro se algumas características específicas forem combinadas tais como resposta com a dose absorvida, dependência energética, decaimento térmico (*fading*), tratamento térmico e reutilização. Além disso, deve-se levar em conta outras propriedades importantes do material como não ser reativo nem fotossensível, não ser sensível à umidade e ter baixo custo. Todas essas características limitam bastante a quantidade de materiais com possibilidade de utilização na dosimetria termoluminescente.

Em seguida serão destacadas algumas dessas propriedades.

a) Resposta com a dose absorvida

É desejável que os materiais dosimétricos apresentem uma resposta TL linear em função da dose absorvida, no intervalo de aplicação destes materiais. Entretanto, pode-se utilizar alguns detectores de radiação em dosimetria que não apresentam resposta linear, bastando conhecer-se o comportamento da resposta TL em função da dose absorvida e aplicando fatores de correção.

O limite inferior de detecção muitas vezes é imposto pelas limitações do equipamento utilizado nas medidas, o qual é responsável, muitas vezes, por respostas espúrias causadas pelo ruído eletrônico.

O limite superior de detecção pode ser imposto por condições externas, tais como leituras fora da região de sensibilidade do equipamento ou por danos de irradiação causados aos dosímetros (McKeever et al, 1995).

A Figura 3.15 mostra a curva de calibração da intensidade TL com a dose absorvida de três fósforos termoluminescentes (McKeever et al, 1995). A reta tracejada seria a resposta linear.

FIGURA 3.15 –Exemplos de curvas de calibração de três fósforos TL. A reta tracejada mostra um comportamento linear. A: resposta com a dose do pico de 100°C do SiO₂. B: reposta com a dose do pico 5 do TLD-100 (LiF:Mg,Ti). C: resposta com a dose do TLD-400 (CaF₂:Mn) (McKeever et al, 1995).

O material A apresenta comportamento supralinear em todo intervalo e representa a resposta TL do pico de 100°C do SiO₂. O material B apresenta um comportamento linear-supralinear-sublinear do pico 5 do TLD-100 (LiF:Mg,Ti). O material C apresenta um comportamento com pequena supralinearidade e representa a resposta com a dose do TLD-400 (CaF₂:Mn).

A resposta TL do dosímetro deve ter um alto grau de reprodutibilidade. Este conceito está vinculado à precisão da medida.

A precisão é estimada a partir de dados obtidos em medidas repetidas, e é geralmente estabelecida em termos do desvio padrão da média. Um desvio padrão baixo resulta em alta precisão e portanto num alto grau de reprodutibilidade de resposta TL.

A exatidão expressa o quanto o valor experimental está próximo do valor verdadeiro da grandeza. Quanto menor o erro, maior a exatidão, isto é, um valor exato é muito próximo do valor verdadeiro (Rosa, 2000).

Vale salientar que é importante não confundir erro com incerteza. O erro é a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro de uma grandeza. O erro é um conceito idealizado e não pode ser conhecido exatamante; por isso procura-se expressar os resultados de uma quantificação de grandeza usando a incerteza. A incerteza da medição compreende, em geral, muitos componentes. Alguns desses componentes podem ser estimados com base na distribuição estatística dos resultados das séries de medições e são caracterizados por um desvio padrão experimental. Neste trabalho, os resultados são expressos em termos de suas incertezas seguindo as recomendações da norma GUM (do inglês: *Guide to the expression of uncertainty in measurement*) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2003) para expressões das incertezas.

b) Dependência energética

Um dosímetro ideal não deve apresentar dependência energética. É desejável que o dosímetro tenha uma resposta do sinal TL constante para uma ampla faixa de energia. Dessa forma, quando se vai utilizar um dosímetro TL num campo de radiação eletromagnética é importante conhecer a dependência da resposta TL com a energia da radiação (Caldas, 1980). Sabe-se que a resposta TL é proporcional à quantidade de energia absorvida pelo material, pois depende da interação da radiação com a matéria como os efeitos fotoelétrico, Compton e a produção de pares. Dessa forma, a resposta TL em função da energia dos fótons incidentes, especialmente para os raios X, é muito afetada devido ao número atômico efetivo (Z_{eff}) do fósforo. Essa característica sugere que um fósforo TL tenha Z_{eff} próximo do material que vai ser irradiado (Vij, 1998).

Quanto maior for o número atômico efetivo do material TL e menor a energia incidente, mais intenso é o efeito fotoelétrico. Assim, para energias baixas, existe a absorção de fótons pelas primeiras camadas do detector, impedindo uma interação da radiação com todo o material. Materiais com números atômicos efetivos maiores apresentam dependência energética mais acentuada.

É importante salientar que a dependência energética também é afetada pela distribuição espectral do feixe de radiação. Por exemplo, um feixe largo de raios X resulta numa curva suave da dependência energética e um feixe estreito de raios X resulta numa

curva mais acentuada da dependência energética. Além disso, para radiação beta a dependência com a resposta aumenta com a espessura do fósforo TL para energias abaixo de 1MeV (Rosa, 2000).

A Figura 3.16 mostra a intensidade TL em função da energia do fóton incidente para três fósforos: LiF, CaF₂ e um material teórico com $Z_{\text{eff}}=55$ (McKeever et al, 1995).

FIGURA 3.16 - Intensidade TL em função da energia do fóton incidente para três fósforos: LiF, CaF₂ e um material teórico com número atômico efetivo de 55 (McKeever et al, 1995).

c) Decaimento térmico (*Fading*)

Um dosímetro ideal não apresenta decaimento térmico de sua resposta TL. Decaimento térmico é o fenômeno da perda da intensidade TL de um fósforo devido à liberação espontânea dos elétrons das suas armadilhas, proporcionando recombinações e perda da intensidade TL do material com o tempo. Esse fenômeno é normalmente provocado pelas variações imprevisíveis da temperatura alterando a probabilidade de escape dos elétrons armadilhados:

$$P = s \cdot \exp(-E/kT) \quad \text{Equação 3.1}$$

onde P é a probabilidade de transição, s é o fator de frequência ou vibracional característico de centro de armadilhamento, E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann, e T é a

temperatura absoluta. Entretanto, o escape pode ainda ocorrer devido à influência da luz, principalmente ultravioleta, ou ainda, devido à umidade do material.

É importante observar que as armadilhas mais rasas vão apresentar decaimento térmico mais rápido que as mais profundas; essa instabilidade pode afetar os resultados de avaliação do fósforo como dosímetro TL. Por isso recomenda-se o tratamento térmico de pós-irradiação para eliminar as armadilhas mais rasas antes de avaliação TL do material. Pode-se também isolar picos de emissão TL pela técnica de deconvolução numérica (Rosa, 2000). A Tabela 3.2 mostra os decaimentos térmico e óptico de alguns fósforos TL.

TABELA 3.2 - Decaimentos térmico (25°C) e óptico (luz visível) de alguns fósforos TL (Rosa, 2000).

Material	Decaimento	
	Térmico	Óptico
LiF:Mg, Ti	5% em 1 ano	Fraco
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	10% em 2 meses	Fraco
CaF ₂ :Mn	1% em 1 dia	-
CaF ₂ :Dy	13% em 1 mês	Forte
BeO	8% em 3 meses	Forte
CaSO ₄ :Mn	50-85% em 3 dias	-

d) Tratamento térmico e reutilização

Um dosímetro TL ideal pode ser tratado termicamente inúmeras vezes sem perder as propriedades dosimétricas. Por isso é importante o estabelecimento dos tratamentos térmicos específicos para cada material, com o objetivo de restaurar suas propriedades originais para reutilização. Existem diferentes tipos de tratamentos térmicos tais como os de pré-irradiação com ou sem resfriamento rápido, ou a combinação de diferentes tratamentos térmicos.

Essas exigências, além de outras, como evitar ser reativo e fotossensível, não ser sensível à umidade e ter baixo custo, limitam bastante a quantidade de materiais passíveis de utilização na dosimetria termoluminescente.

A Tabela 3.3 mostra os tratamentos térmicos pré- e pós-irradiação mais utilizados pelos principais dosímetros TL.

TABELA 3.3 – Tratamentos térmicos pré- e pós-irradiação de alguns fósforos TL (Rosa,2000).

Material	Tratamento térmico	
	Pré-irradiação	Pós-irradiação
LiF:Mg,Ti	400°C/1h+100°C/2h	100°C/15min
CaF ₂ :Dy	400°C/1h+100°C/2h	100°C/15min
CaSO ₄ :Dy	300°C/3h	100°C/15min
CaF ₂ :Mn	400°C/1h	-
LiF: Mg, P, Cu	240°C/10min	-
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	300°C/15min	100°C/15min

3.3 Emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE)

A emissão exoeletrônica ou exoemissão é a emissão de elétrons de energia baixa que ocorre da superfície de muitos cristais iônicos a temperaturas abaixo daquelas em que ocorre a emissão termoiônica. A exoemissão pode ser provocada por efeito mecânico, mudanças de fase, reações químicas, exposição à radiação e termicamente (neste caso a exoemissão é chamada de emissão exoeletrônica termicamente estimulada). Neste texto será utilizada a sigla conhecida internacionalmente: TSEE (do inglês: *thermally stimulated exoelectronic emission*).

Observado desde o final do século XIX, o fenômeno da emissão eletrônica, também conhecido como “Efeito Kramer”, só foi estudado sistematicamente a partir dos trabalhos de Kramer em 1949 (Cruse, 1971), seguidos por Becker (1973) e Spurny (1985). Kramer relatou o surgimento de picos de emissão em materiais iônicos, tratados termicamente ou

expostos à radiação, durante o aquecimento. Caldas (1980) demonstrou que, entre vários outros materiais, o BeO e $\alpha\beta$ -Al₂O₃ em base de grafite são bons detectores de radiação beta usando a técnica de TSEE. Herbaut et al (1983) apresentaram os resultados de TSEE para pastilhas sintetizadas de fluoreto de lítio (LiF) com grafite para dosimetria beta e gama com um leitor comercial. Rocha (1997) montou no Centro de Metrologia das Radiações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, um sistema leitor para medidas de TSEE.

O fenômeno da emissão exoeletrônica ocorre numa camada muito fina do material, entre 10^{-4} a 10^{-3} mm e pode ser fortemente influenciada por defeitos na superfície. A temperatura dos picos de exoemissão ocorre, em geral, desde -240°C até acima de 500°C com energias médias abaixo de 1eV e máximas de até 8eV (Glaefke, 1979).

Por ser sensível às radiações pouco penetrantes, o fenômeno da TSEE tem sido aplicado à dosimetria das radiações X de energias baixas, beta e alfa. Atualmente os materiais mais usados como detectores TSEE são Al₂O₃, BeO, LiF e α -Al₂O₃ (Wieters et al, 1984).

A descrição do fenômeno de TSEE é semelhante à da termoluminescência, utilizando a teoria de bandas de energia, como pode ser visto na Figura 3.17.

Sabe-se da teoria TL que os elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução de um material isolante por um estímulo térmico, mecânico, elétrico ou devido à radiação ionizante. No caso da TSEE esse estímulo é a radiação ionizante (α , β , γ , X) de energias baixas. Uma vez promovidos para a banda de condução, os elétrons podem ser capturados nas armadilhas superficiais ou volumétricas, situadas na banda proibida.

A partir de um outro estímulo, por exemplo térmico, os elétrons podem se recombinar diretamente com os buracos, podem ser recapturados pelas armadilhas de elétrons, ou ainda por um terceiro mecanismo, que ocorre na superfície de alguns materiais originando elétrons de energia baixa emitidos da banda de condução durante o aquecimento.

Esses elétrons emitidos estão em temperaturas abaixo da emissão termiônica e são chamados de exoeletrons (Oberhofer e Scharmann, 1981; Holzapfel e Petel, 1976). Para que esses exoeletrons possam deixar a superfície do cristal, eles devem superar a função trabalho ou afinidade eletrônica χ .

A Figura 3.18 mostra uma medida típica de TSEE utilizando BeO irradiado com 10mGy de raios X (16keV).

FIGURA 3.17 - Modelo de bandas para o fenômeno da emissão exoeletrônica, onde: BC e BV são respectivamente a banda de condução e a banda de valência, E_g é a energia da banda proibida, (a) luminescência, (b) excitação, (c) rearmadilhamento, E_e é a energia de ativação dos elétrons, E_h é a energia de ativação dos buracos, e χ é a afinidade eletrônica ou função trabalho (Becker, 1973).

FIGURA 3.18 – Curva de emissão exoeletrônica do BeO irradiado com 10mGy de raios X (16keV) (Rocha, 1997).

3.4 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Muitos materiais sólidos que produzem radicais livres quando são irradiados estão sendo estudados para aplicações na dosimetria de altas doses utilizando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Além disto, a técnica de RPE pode ser muito útil para estudos específicos de centros de cor e conseqüente caracterização dos elementos presentes nos materiais (Ikeya et al, 1993; Raffi et al, 2002).

O fenômeno da RPE surge quando um campo magnético (H_0) é aplicado numa dada direção z em materiais que possuem spins eletrônicos desemparelhados aleatoriamente com momento magnético total μ e um momento magnético líquido $\mathbf{J}$, onde $\mathbf{J}$ é a soma do momento angular orbital $\mathbf{L}$ e de spin $\mathbf{S}$. O campo H_0 forçará os elétrons na direção z , fazendo com que eles executem um movimento de precessão em torno dessa direção com uma frequência característica, chamada frequência de Larmor.

Pode-se escrever o momento magnético total de um elétron tendo spin S :

$$\mu = -g \cdot \beta \cdot S = \gamma \cdot \hbar \cdot S \quad \text{Equação 3.2}$$

onde $\beta = e \cdot \hbar / 2 \cdot m \cdot c$ é o magnéton de Bohr, e é a carga eletrônica elementar, $\hbar$ é a constante de Planck modificada, m é a massa da carga e c é a velocidade da luz. O fator $\gamma = -g \cdot \hbar / 2 \cdot m \cdot c$ é a razão giromagnética e g é o fator de desdobramento espectroscópico que é igual a 2,0023 para um elétron livre.

O fator g é definido a partir da condição de ressonância $h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência de oscilação. O fator g expressa a proporcionalidade entre o campo magnético e a diferença de energia entre os níveis. As interações das espécies paramagnéticas num material estudado provocam um desvio no valor do fator g para um elétron livre e determinam a posição e o número de linhas de absorção paramagnética. Para um dado valor da intensidade do campo magnético aplicado, obtém-se um valor do fator g . Essas interações das espécies paramagnéticas no material provocam um desvio no valor do fator g para um elétron livre (Aldrich e Pass, 1986).

A interação do campo magnético aplicado (H_0) sobre o elétron de um material resulta numa energia dada pela Hamiltoniana:

$$H = -\mu \cdot H_0 \quad \text{Equação 3.3}$$

Considerando que o campo magnético tem a direção z , pode-se escrever a hamiltoniana na seguinte forma:

$$H = -\gamma \hbar H_0 S_z = g \beta H_0 S_z$$

Equação 3.4

A energia do sistema pode ser descrito na forma:

$$E = g \beta H_0 S_z$$

Equação 3.5

Nessa relação, os autovalores são os números quânticos de spin M_s .

Nos sistemas com um elétron desemparelhado, $S = 1/2$ e os autovalores M_s podem ser $+1/2$ e $-1/2$. Isso significa que um elétron submetido a um campo magnético pode ter duas energias.

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g \beta H_0$$

Equação 3.6

Esse desdobramento dos níveis de energia do elétron pode ser visto na Figura 3.19.

Pode-se induzir transições entre esses níveis de energia a partir da diferença entre esses dois níveis, isto é $\Delta E = \gamma \beta \hbar H$. Isto pode ser feito aplicando-se ao sistema um campo de microondas de frequência fixa e componente magnética perpendicular ao campo magnético estático conforme pode ser visto na Figura 3.20.

O campo magnético oscilante produz transições igualmente prováveis para a absorção e a emissão. De acordo com o fator de Boltzmann: $\exp(-g \beta H_0 / kT)$, a absorção ocorre porque no equilíbrio térmico tem mais spins no estado inferior do que no superior. Esse fato faz com que o número de transições que absorvem energia predomine sobre o número daquelas que emitem energia. Esse mecanismo leva a um equilíbrio na população dos dois níveis, mas devido ao reservatório térmico da rede cristalina na qual os spins estão imersos, a diferença entre essas populações tende a ser restabelecida.

Dessa forma, na ressonância paramagnética eletrônica dois processos ocorrem simultaneamente: o campo magnético oscilante que tende a igualar a população dos vários níveis e as interações internas que tendem a restabelecer a distribuição de Boltzmann, por meio da conversão da energia absorvida do campo oscilante em calor.

A Figura 3.21 mostra um espectro de RPE de amostras de vidro comercial transparente irradiadas com doses diferentes de radiação gama (^{60}Co). O valor de $g = 2,01$ é devido à formação de pares de Fe^{3+} (Teixeira, 2004). Observa-se que o sinal RPE varia com a dose absorvida. A Figura 3.22 mostra algumas curvas de calibração de RPE de alguns vidros estudados por Teixeira (2004) inclusive da amostra de vidro transparente da Figura 3.24.

FIGURA 3.19 - Representação do desdobramento dos níveis de energia de um elétron submetido a um campo magnético, onde W_a , W_e , E_+ , E_- , N_- e N_+ são respectivamente a probabilidade de absorção, a probabilidade de emissão, a energia do estado superior, a energia do estado inferior, e a população dos níveis inferior e superior.

FIGURA 3.20 - Variação da energia (E) de um elétron submetido a um campo magnético (H_0).

FIGURA 3.21 – Espectro de RPE de vidro comercial transparente irradiado com ^{60}Co (Teixeira, 2004).

FIGURA 3.22 – Curvas de calibração de amostras de vidros transparentes e coloridos irradiados com ^{60}Co (Teixeira, 2004).

3.5 Conceitos de dosimetria das radiações

Os conceitos e definições a seguir estão de acordo com as autoridades credenciadas para definir as grandezas dosimétricas e suas unidades: International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU-60, 1998) e International Commission on Radiation Protection (ICRP-60, 1991).

3.5.1 Atividade

Quando um radionuclídeo, num instante inicial t_0 tem N_0 núcleos radioativos e depois de um intervalo de tempo dt num instante t passa a ter N núcleos radioativos, conclui-se que existe uma transformação nuclear por unidade de tempo, isto é, uma atividade nuclear (A). Nessa transformação nuclear podem ser emitidas várias radiações de vários tipos e energias resultantes da dinâmica nuclear, inclusive com desintegração nuclear. Como $N < N_0$, essa transformação nuclear é associada a uma desintegração (Tauhata et al, 2002).

Atividade (A) de um radionuclídeo é definida como o número de transformações nucleares por unidade de tempo:

$$A = dN/dt \quad \text{Equação 3.7}$$

A unidade de atividade no sistema internacional é o inverso do segundo (s^{-1}) que é igual a um bequerel (1Bq), isto é, $1s^{-1}=1Bq$. A unidade antiga era o Curie: $1Ci = 3,7 \cdot 10^{10}s^{-1}$.

3.5.2 Exposição

A grandeza exposição mede a capacidade dos raios X e gama em produzir ionizações em uma massa de ar (m). A energia transportada pela radiação é transferida para uma massa m provocando sua ionização. O quociente entre o valor absoluto de todas as cargas de um mesmo sinal produzidas no ar e já completamente freadas (dQ) pela massa de ar (dm) é a exposição (McLaughlin, 1989):

$$X = dQ/dm \quad \text{Equação 3.8}$$

A carga é medida, por exemplo, a partir dos íons negativos produzidos.

$dQ = n \cdot e$, sendo n o número de elétrons produzidos e e a carga elementar ($1,6 \cdot 10^{-19}C$).

No sistema internacional, a unidade da exposição é coulomb por kilograma (C.kg^{-1}), e a unidade antiga era o roentgen (R): $1\text{R}=2,58.10^{-4}\text{C.kg}^{-1}$.

A variação da exposição com o tempo, taxa de exposição, tem como unidade no sistema internacional o coulomb por kilograma e por segundo ($\text{C.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

3.5.3 Dose absorvida

Outro efeito da interação da radiação com a matéria é a transferência de energia. Esta nem sempre é toda absorvida, devido à variedade de modos de interação e à natureza do material. A relação entre a energia absorvida e a massa do volume de material atingido é a base da definição da grandeza dose absorvida. Assim, por exemplo, uma quantidade da energia transferida pode ser captada no processo de excitação dos átomos, ou perdida por radiação de freamento (raios X), cujos fótons podem escapar do material (Tauhata et al, 2002).

Para especificar melhor as variações espaciais e evitar a variação da quantidade de energia absorvida em diferentes pontos do volume do material, a dose absorvida é definida como uma função num ponto P, de interesse, ou seja,

$$D = dE/dm \quad \text{Equação 3.9}$$

onde dE é a energia média depositada pela radiação no ponto P de interesse, num meio de massa dm . Dessa forma $1 \text{ J kg}^{-1} = 1 \text{ Gy}$ (gray). A unidade antiga de dose absorvida, era o rad (*radiation absorbed dose*). Em relação à unidade atual, tem-se: $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$ (Tahuata et.al, 2002).

3.5.4 Kerma no ar

O processo de transferência de energia de uma radiação indiretamente ionizante para um material ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, a ionização direta, produzida pela radiação é insignificante comparada com a ionização indireta desencadeada pelas partículas secundárias carregadas (Tauhata et al, 2002).

Considerando que o kerma (K) é uma grandeza só válida para radiação indiretamente ionizante, é possível defini-la como o quociente da soma de todas as energias cinéticas

iniciais de todas as partículas carregadas liberadas por partículas neutras ou fótons (dEr), incidentes em um material de massa dm :

$$K_{ar} = dEr/dm \quad \text{Equação 3.10}$$

A unidade de kerma no ar, no sistema internacional de medidas, é o joule por quilograma (J.kg^{-1}) que corresponde a um gray (Gy), isto é, $1 \text{ J.kg}^{-1} = 1 \text{ Gy}$.

3.5.5 Relação entre dose absorvida e kerma no ar

A partir das definições já apresentadas, sabe-se que a dose absorvida depende da energia média absorvida na região de interação local, enquanto que o kerma depende da energia total transferida ao material. No caso do kerma, o valor da energia transferida é em parte dissipada por radiação de freamento e em parte sob forma de luz ou raios X característicos resultados da excitação e desexcitação dos átomos que interagiram com os elétrons de ionização.

A relação entre dose absorvida e kerma no ar é:

$$D_{mat} = K_{ar} (\mu/\rho)_{mat} / (\mu/\rho)_{ar} \quad \text{Equação 3.11}$$

onde $(\mu/\rho)_{mat}$ e $(\mu/\rho)_{ar}$ são respectivamente os valores médios dos coeficientes de absorção de energia em massa do material e do ar. Para materiais que têm densidade relativa próxima à da água e submetidos a radiações com energias de 0,1 a 10 MeV sob condições de equilíbrio eletrônico e quando a radiação de freamento puder ser desprezada, a dose absorvida é igual ao kerma, isto é: $D_{mat} = K_{ar}$ (Pasqualletto e Fuga, 1997). Em outras palavras (Tauhata et al, 2002), a dose absorvida é igual ao kerma quando ocorre equilíbrio eletrônico, isto é, a composição atômica do meio é homogêneo, a densidade do meio é homogênea, existe um campo uniforme indiretamente ionizante e não existem campos elétricos ou magnéticos não homogêneos.

3.6 Sistemas dosimétricos sólidos

A maioria dos materiais sólidos usados em dosimetria de doses altas são materiais cristalinos orgânicos (amino ácidos) e inorgânicos (minerais naturais e artificiais), ou

materiais amorfos (vidros, cerâmicas e polímeros) e quase cristalinos (semicondutores). Esses sólidos têm as seguintes vantagens:

- ✓ Alguns sólidos são crescidos com controle dos defeitos intrínsecos
- ✓ As dimensões podem ser reduzidas oferecendo uma melhor distribuição da medida da dose absorvida.
- ✓ São robustos, de fácil manuseio e podem ser produzidos em série.

Além dessas vantagens, podem ser usadas várias técnicas para a avaliação dosimétrica de sólidos, como a espectrofotometria, a ressonância paramagnética eletrônica, a emissão exoeletrônica termicamente estimulada, espectrofluorimetria, absorção óptica, e termoluminescência, entre outras. Apesar dessa variedade de técnicas, cada uma delas deve estar associada a cada tipo de aplicação para otimizar a resposta nos procedimentos dosimétricos.

Sólidos dosimétricos são geralmente usados nas mais diversas formas, desde pó até compósitos em forma de pastilhas dosimétricas.

Os materiais sólidos inorgânicos mais comuns utilizados na dosimetria TL são o LiF, CaF₂, CaSO₄, Li₂B₄O₇, e Al₂O₃, dopados com terras raras ou metais de transição. O uso de materiais TL é mais comum para doses baixas. A alanina, [CH₃-CH(NH₂)-COOH], é um material sólido orgânico muito utilizado na dosimetria de doses altas; possui resposta linear entre 10⁻¹Gy e 10⁵Gy, e algumas vantagens como leitura não destrutiva por RPE, facilidade de manuseio, boa reprodutibilidade, pequeno decaimento térmico, não possui dependência energética. Por outro lado, o custo de implantação e manutenção do equipamento de RPE é alto. Devido a essas características, a alanina é utilizada como dosímetro de transferência pelo Laboratório de Dosimetria e Processos de Radiação, Centro de Tecnologia das Radiações, IPEN, para as intercomparações anuais com o *International Dosimetry Assurance Service, International Atomic Energy Agency* (IDAS-IAEA).

Um outro tipo de dosímetro muito utilizado para doses altas é o dosímetro plástico. Esse dosímetro é avaliado por meio de técnicas como RPE, espectroscopia óptica e viscosimetria, entre outros, para se medir a dose absorvida; o principal inconveniente deste tipo de material é a sua instabilidade de resposta à variação de temperatura, à presença do oxigênio e à falta de linearidade de resposta. Os dosímetros de PMMA (polimetilmetacrilato) são ótimos exemplos deste tipo de material plástico, pois são muito

utilizados também para doses altas, em dosimetria rotineira nos processos de irradiação do Centro de Tecnologia das Radiações, IPEN. Os principais plásticos PMMA utilizados são: GAMMACHROME com faixa de uso entre 100Gy e 3kGy; AMBER 3042 com faixa de uso entre 1kGy e 30kGy; e o RED PERSPEX com faixa de uso entre 5kGy e 50kGy.

Em doses altas, o uso é mais complicado pela falta de linearidade da resposta; ocorre supralinearidade em doses intermediárias, em seguida, a saturação e decréscimo do sinal TL, devidos aos danos provocados pela radiação e à auto absorção da luz emitida com o escurecimento do material (McLaughlin, 1989).

Um dos problemas verificados na dosimetria TL de doses altas é que os repetidos ciclos de tratamento térmico-irradiação-leitura TL afetam as características da curva de calibração. Além disso, com exceção do LiF, a maioria dos dosímetros TL comerciais apresentam resposta com dependência energética (Gorbics et al, 1973).

Deve-se observar que os sistemas dosimétricos para doses altas são freqüentemente sensíveis a mudanças das condições ambientais. Diferenças entre condições de calibração podem levar a erros dosimétricos sérios. Instabilidades nos sistemas para medir doses altas têm geralmente origem na combinação de vários fatores como temperatura, difusão de oxigênio e taxa de dose. A influência dos vários fatores do ambiente deve ser investigada na pesquisa para o desenvolvimento de novos sistemas dosimétricos, principalmente controlando-se as condições da umidade relativa e a concentração de oxigênio. Devem ser evitados também os efeitos da luz no manuseio de alguns tipos de dosímetros. Mudanças de temperatura durante e após a irradiação não podem ser evitados, mas durante a leitura do dosímetro, o controle da temperatura é importante para se evitar inexatidão na avaliação da dose absorvida (McLaughlin, 1989).

3.7 Aplicações da dosimetria de doses altas

Na dosimetria de doses altas estão envolvidas medidas de dose que vão desde 10Gy até 100kGy. As doses altas são aplicadas em reatores nucleares, testes de materiais, e principalmente em processos industriais sob condições extremas como na gamagrafia, na cura de tintas e vernizes, na polimerização de fios e cabos, na irradiação de pedras semipreciosas, na esterilização de materiais cirúrgicos; e na irradiação de alimentos, etc.

A Tabela 3.4 resume algumas das aplicações das doses altas de radiação (McLaughlin, 1989). A dosimetria de sistemas líquidos, principalmente utilizando a solução de Fricke, tem sido usada com sucesso, assim como métodos calorimétricos, mas esses métodos são trabalhosos e caros para dosimetria de rotina de doses altas na área industrial.

Por isso, muitos pesquisadores têm procurado substituir a dosimetria de sistemas líquidos pela dosimetria de sistemas sólidos, principalmente com o uso de dosímetros TL (McLaughlin, 1989). Gorbics et al (1973) investigaram várias qualidades dosimétricas em muitos dosímetros para aplicação em doses altas. Na Tabela 3.5 são apresentados alguns dos fósforos TL usados na dosimetria de doses altas.

TABELA 3.4 - Algumas aplicações das doses altas de radiação (McLaughlin, 1989).

Doses		Aplicações
Doses “baixas”	10Gy	Inibição da germinação
	a	Tratamento de grãos
	3kGy	Armazenagem de alimentos
Doses “médias”	1kGy	Purificação de água
	a	Pasteurização
	10kGy	Desinfecção de rejeitos
Doses “altas”	5kGy a 100kGy	Reatores nucleares
		Teste de materiais
		Gamagrafia
		Cura de tintas e vernizes
		Polimerização de fios e cabos
		Cor em pedras semipreciosas
		Esterilização de objetos cirúrgicos
		Irradiação de alimentos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Neste trabalho foram estudadas as propriedades dosimétricas principalmente do jade e de alguns outros inossilatos.

As amostras adquiridas como jade são provenientes da Nova Zelândia (NZL), Áustria (AUS), Estados Unidos (EUA) e Brasil (BRA), e são apresentados na Figura 4.1.

FIGURA 4.1 - Amostras estudadas adquiridas como jade.

O jade é uma denominação comum a dois tipos distintos de minerais: jadeíta, $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ e nefrita, $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, que pertencem respectivamente às subclasses dos piroxênios e anfibólios.

Os silicatos estudados neste trabalho foram os piroxênios: rodonita, MnSiO_3 e diopsídio, $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$; e os anfibólios: tremolita, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ e actinolita, $\text{Ca}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, mostrados na Figura 4.2. Todos foram adquiridos no Brasil.

Os piroxênios e os anfibólios apresentam semelhanças estruturais, químicas e físicas. Ambos são formados pelos mesmos cátions e admitem grande variedade de substituições catiônicas (Klein e Dana, 2002). Na estrutura dos piroxênios, os tetraedros

estão unidos em cadeias simples compartilhando 2 dos 4 oxigênios de cada tetraedro ($\text{Si:O}=1:3$). Nos anfibólios, as cadeias são duplas ($\text{Si:O}=4:11$).

FIGURA 4.2 - Amostras dos inossilicatos estudados: a) actinolita; b) tremolita; c) rodonita; d) diopsídio.

A actinolita, adquirida na forma de mineral bruto com inclusões de quartzo, é proveniente da cidade de Governador Valadares, Minas Gerais, Brasil (Figura 4.2a); a tremolita estudada é também proveniente de Governador Valadares, Minas Gerais tendo sido ela também recebida na forma de mineral bruto, mas sem inclusões de outros minerais (Figura 4. 2b).

O diopsídio é proveniente da Fazenda Benedito Honório da cidade de Malacacheta, Minas Gerais; as amostras foram recebidas na forma de mineral bruto com inclusões de

quartzo (Figura 4.2c). A rodonita é proveniente da cidade de Lafayette Coutinho, Bahia, e foi adquirida com inclusões de calcita (CaCO_3) (Figura 4.2d).

Um resumo com a origem, subclasse e sigla das amostras utilizadas neste trabalho pode ser visto na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - Amostras de silicatos utilizadas neste trabalho.

Amostra	Origem	Subclasse	Sigla
Jade (nephrita)	Áustria	Anfibólio	AUS
Jade (nephrita)	Nova Zelândia	Anfibólio	NZL
Jade (nephrita)	Estados Unidos	Anfibólio	EUA
Jade	PB-Brasil	Sílica	BRA
Actinolita	MG-Brasil	Anfibólio	ACT
Tremolita	MG-Brasil	Anfibólio	TRE
Diopsídio	MG-Brasil	Piroxênio	DIO
Rodonita	BA-Brasil	Piroxênio	ROD

4.2 Preparação das amostras

Todas as amostras foram inicialmente limpas com escova de cerdas de nylon e álcool isopropílico. Em seguida, as amostras foram quebradas com martelo geológico com ponta de vídia e separadas opticamente com lupa gemológica com ampliação de 10 vezes.

A rodonita selecionada foi imersa numa solução de HCl concentrada para dissolver a calcita, segundo a reação: $2\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$. Depois de 24h, a rodonita foi coletada e lavada com água destilada. Esse processo foi repetido três vezes até se retirar toda a calcita.

A actinolita e o diopsídio foram obtidos separando-se o quartzo dos metais com o auxílio de um separador magnético S. G. Frantz Com. Ind., Isodinâmico, modelo L-1. Para a adequada separação, o sistema Frantz foi ajustado para um ângulo de 25° de inclinação longitudinal e 10° de inclinação lateral. A corrente utilizada foi entre 0,5 e 1,5 A.

As amostras de jade e tremolita, após a separação óptica, foram apenas limpas com álcool isopropílico.

Após a limpeza de todas as amostras, os cristais foram pulverizados em almofariz com pistilo de porcelana. A seleção granulométrica foi realizada com peneiras entre 80 e 200mesh/Tyler. Os grãos com dimensões entre 0,074 e 0,177mm foram selecionados e misturados manualmente na proporção 1(amostra):2(Teflon). Essa mistura foi resfriada com nitrogênio líquido (LNT: -196°C) para otimizar a homogeneização, conforme procedimento rotineiro do Laboratório de Produção de Materiais Dosimétricos do IPEN, em seguida a mistura foi prensada com $1,6 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ (prensa semi-industrial Fred Frey modelo FC5) para produção de pastilhas de 50mg (0,8mm de espessura) e 20mg (0,2mm de espessura) e ambas com 6 mm de diâmetro.

4.3 Difratometria de raios X

Com a finalidade de identificar a natureza das amostras adquiridas como jade, tornou-se necessário realizar medidas de difratometria de raios X das amostras selecionadas na forma de pó.

Essas medidas foram realizadas pela equipe do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), utilizando um equipamento Siemens D5000, com varredura *fast-scan* de 4.000° até 64.943° , com passos de $0,041^{\circ}$ e 0,1s, à temperatura ambiente de 25°C (Figura 4.3).

FIGURA 4.3 - Difratometro Siemens D5000, do Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

4.4 Análise por ativação com nêutrons

A análise por ativação com nêutrons quantitativa fornece os elementos presentes nas amostras estudadas, permitindo sua identificação.

Neste caso, as amostras selecionadas na forma de pó foram enviadas para análise química por ativação com nêutrons no Reator IEA-R1 com um fluxo de $5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por 3min. Como padrão, foi usado o material de referência W-1 (USGS), além de uma solução de alumínio de concentração conhecida.

As medidas da radiação induzida foram realizadas em um detector de HGe ORTEC, modelo GMX, com resolução de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co , acoplado a um analisador multicanal e eletrônica associada (Figura 4.4).

Estas medidas foram realizadas pela equipe do Laboratório de Radioquímica do Centro do Reator de Pesquisa (CRPq/IPEN).

FIGURA 4.4. Espectrômetro gama com detector de HGe ORTEC, modelo GMX, do Centro do Reator de Pesquisa (CRPq/IPEN), utilizado para análise das amostras por ativação com nêutrons: a) espectrômetro gama; b) computador pessoal.

4.5 Tratamentos térmicos

Na sinterização, as pastilhas foram aquecidas até 300°C/30min e em seguida levadas a 400°C/1,5h num forno de microondas CEM Corporation U.S.A., modelo MAS-7000. O resfriamento das amostras foi realizado lentamente no próprio forno. A seguir, essas pastilhas receberam um tratamento térmico de 300°C/1h em forno de atmosfera aberta seguida de resfriamento rápido sobre uma placa de metal. O tratamento térmico das pastilhas para re-utilização foi realizado sobre uma base de alumínio, com posições numericamente marcadas, a 300°C/1h em forno de atmosfera aberta de pequena cavidade (construído no Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, modelo 671), seguido de resfriamento rápido sobre uma placa metálica de ferro à temperatura ambiente. Esse tratamento térmico teve como objetivo a eliminação da termoluminescência residual das amostras.

4.6 Sistemas de radiação

Na Figura 4.5 são apresentados os sistemas de radiação de ^{60}Co utilizados nesse trabalho. As irradiações com ^{60}Co (1,25 eV) de foram realizadas à temperatura ambiente, no irradiador tipo Gamma-Cell 220 (dose absorvida > 10Gy), e no irradiador tipo panorâmico (dose absorvida < 10Gy). O irradiador tipo Gamma-Cell 220 tinha uma taxa de dose absorvida de 2,94kGy/h (determinada pelo método de Fricke) e uma atividade de 131,8TBq (fevereiro/2007); o campo de radiação foi de $5 \times 10 \text{cm}^2$. O irradiador tipo panorâmico tinha uma taxa de dose absorvida de 37,0Gy/h (determinada pelo método de Fricke), à distância de 40cm da fonte, e uma atividade de 24,2TBq (fevereiro/2007). Essas fontes pertencem ao Centro de Tecnologia das Radiações (IPEN) e foram calibradas também com dosímetros de alanina pelo Laboratório de Dosimetria e Processos de Radiação do Centro de Tecnologia das Radiações (IPEN) com uma incerteza máxima de 1%. Essa calibração tem rastreabilidade ao laboratório internacional, que coordena os laboratórios padrões secundários: *International Dosimetry Assurance Service*, *International Atomic Energy Agency* (IDAS-IAEA), cujos resultados apresentam uma incerteza máxima

de 1,7%, rastreável, por sua vez, ao laboratório padrão primário *National Physical Laboratory, United Kingdom* (NPL/UK).

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 4.5 - Irradiadores utilizados neste trabalho: a) Fonte Gamma Cell, modelo-220, de ^{60}Co (CTR/IPEN); b) Fonte Panorâmica de ^{60}Co (CTR/IPEN); c) Fonte de ^{137}Cs (CMR/IPEN); d) Sistema de raios X Pantak/Seifert, modelo 160HS (CMR/IPEN).

As irradiações com ^{137}Cs (662 eV) foram realizadas com uma fonte de radioterapia (Gammatron/Siemens) e as amostras foram posicionadas a uma distância de 30cm da fonte.

A taxa de dose absorvida foi de 15,43 Gy/h e a atividade era de 15,5TBq (novembro/2006). Essa fonte de ^{137}Cs pertence ao Laboratório de Calibração de Instrumentos (LCI), do Centro de Metrologia das Radiações, IPEN. A fim de se manter as condições de equilíbrio eletrônico das amostras durante as irradiações (^{60}Co e ^{137}Cs) e para simular um porta dosímetro, foram utilizadas placas de Lucite com 5mm de espessura de cada lado das amostras.

As irradiações com raios X foram realizadas com feixes padronizados do sistema Pantak/Seifert (160HS) com energias entre 27 e 41keV estabelecidas no Laboratório de Calibração de Instrumentos do IPEN, conforme recomendação da norma IEC 61267 (1994) (IEC, *International Electrotechnical Commission*). As características e as qualidades da radiação X utilizadas podem ser vistas na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Características dos feixes de raios X estabelecidos no Laboratório de Calibração - IPEN. Filtração total: 2,5mmAl. Sistema Pantak/Seifert (160HS).

Qualidade da Radiação	Tensão (kV)	Energia Efetiva (keV)	Camada Semi-Redutora (mmAl)	Taxa de Kerma no Ar (mGy/min)
RQR3	50	27,15	1,79	24,06
RQR5	70	30,15	2,35	47,17
RQR7	90	33,05	2,95	74,51
RQR9	120	37,05	3,84	121,8
RQR10	150	40,75	4,73	175,19

A filtração total foi de 2,5mmAl. O diâmetro do colimador foi de 50,8mm. A distância da fonte à amostra e a corrente utilizada foram respectivamente de 1m e 10mA.

O sistema de referência constituiu-se de uma câmara de ionização de placas paralelas *Physikalisch-Technische Werkstätten* (PTW), modelo 77334, número de série 2052, que possui certificado de calibração do *Physikalisch-Technische Bundesanstalt*

(PTB), Alemanha, para as qualidades RQR (*Radiation Qualities in Radiaton Beams Emerging from the X-Ray Source*, feixes diretos).

4.7 Medidas de termoluminescência

As medidas de termoluminescência (TL) das amostras estudadas foram realizadas num leitor Harshaw modelo 2000 A/B, fabricado pela *Nuclear Instruments Systems*, pertencente ao Laboratório de Calibração de Instrumentos, do Centro de Metrologia das Radiações do IPEN (Figura 4.6).

O intervalo de tempo entre o fim de cada irradiação e o início de cada medida TL foi mantido sempre em 1,5h.

FIGURA 4.6 - Sistema leitor para medidas de termoluminescência; a) Harshaw modelo 2000A/B; b) nitrogênio gasoso tipo industrial; c) sistema de aquisição de dados; d) computador pessoal. Sistema pertencente ao Centro de Metrologia das Radiações IPEN.

Com o objetivo de corrigir distorções na resposta TL das pastilhas dos compósitos (jade-Teflon ou silicatos-Teflon) devido às flutuações de corrente no equipamento leitor de TL, foram realizadas, no início e no final de cada 10 medidas de TL, 10 medidas de um

sistema de controle (“lâmpada padrão”), constituído por uma fonte radioativa de ^{14}C embutida no equipamento de medida de TL.

A taxa de aquecimento e a tensão estabelecida nas medidas de TL no equipamento leitor foram de respectivamente de 10°C/s e 600V . Foi utilizada uma atmosfera inerte de N_2 com uma vazão de 5 L/s na câmara de aquecimento das amostras do sistema leitor.

As respostas TL das pastilhas dos compósitos jade-Teflon ou silicatos-Teflon foram obtidas em função da carga integrada (nC) e/ou da intensidade máxima do pico TL (u.a.), ambas em função da temperatura entre 50°C e 300°C .

O sistema de aquisição de dados utilizado foi um instrumento virtual ADC-212, fabricado pela Pico Technology Limited, acoplado a um computador pessoal.

Os espectros de emissão foram obtidos entre 200nm e 700nm com passos de 10nm usando um monocromador UNICROM 100, adaptado a uma fotomultiplicadora do tipo EMI 9789QB com uma eletrônica associada, constituindo um sistema *home-made* do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (Figura 4.7).

FIGURA 4.7 - Sistema medidor de termoluminescência *home-made* para obtenção dos espectros de emissão TL: a) gaveta; b) monocromador; c) fotomultiplicadora; d) fonte de alta tensão; e) amplificador; f) computador pessoal. Sistema pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

A Figura 4.8 mostra os principais módulos de um sistema experimental para medir a emissão termoluminescente de um fósforo.

FIGURA 4.8 - Esquema simplificado de um equipamento de medida de termoluminescência (Teixeira, 2004).

4.8 Medidas de emissão exoeletrônica termicamente estimulada

O sistema de medida de emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE) consistiu de um detector proporcional de fluxo contínuo de gás (mistura P10: Metano 10% e Argônio 90%) e eletrônica associada, e de um programador de temperaturas (TP-2000. TECO – Theall Engineering Co.) conforme Figura 4.9.

A taxa de aquecimento utilizada foi de 5,0 °C/s. O controle e a calibração do detector proporcional foi realizado com uma fonte de Carbono (^{14}C) com taxa de emissão beta de 1244 s⁻¹ e energia máxima de 156,5 keV. O sistema leitor de TSEE é *home-made* do Centro de Metrologia das Radiações IPEN (Rocha, 1997). Uma representação

esquemática do sistema leitor TSEE com a eletrônica associada pode ser vista na Figura 4.10.

FIGURA 4.9 - Sistema de medida de exoemissão termicamente estimulada (TSEE) do Centro de Metrologia das Radiações (CMR/IPEN): a) programador de temperatura; b) câmara e detector proporcional; c) medidor de contagens; d) amplificador; e) gás P-10; f) microcomputador pessoal; g) indicador de temperatura.

FIGURA 4.10 - Diagrama esquemático do sistema de TSEE do Centro de Metrologia das Radiações do IPEN (Rocha, 1997).

4.9 Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram realizadas utilizando-se um espectrômetro BRUKER EMX com cavidade retangular padrão tipo ER4102 ST (Figura 4.11), pertencente ao Laboratório de Biofísica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com frequência de microondas de 9,75 GHz (banda X), potência de microondas de 20mW e com frequência e amplitude de modulação do campo de 100 kHz e 0,1 mT (pico a pico), respectivamente. A Figura 4.12 representa esquematicamente o funcionamento do sistema leitor de RPE.

FIGURA 4.11 - Espectrômetro BRUKER EMX de cavidade retangular (ER4102 ST) do Instituto de Física/Universidade de São Paulo: a) painel de controle; b) campo magnético; c). ímãs; d) cavidade; e e) computador pessoal.

FIGURA 4.12 - Representação esquemática do espectrômetro BRUKER EMX (Teixeira, 2004).

5. RESULTADOS

Os resultados apresentados a seguir destacam as principais propriedades dosimétricas do jade e dos demais inossilicatos estudados quando expostos às radiações X e gama, com a finalidade de utilizá-los como dosímetros ou detectores de radiação. Inicialmente as amostras estudadas de jade (Áustria, Nova Zelândia, Estados Unidos e Brasil) e dos inossilicatos (actinolita, tremolita, diopsídio e rodonita) foram caracterizadas por difração de raios X e análise por ativação com nêutrons para se conhecer seus constituintes mineralógicos e químicos. Em seguida, as pastilhas produzidas com os materiais em questão e com o agregante de Teflon foram selecionadas e as suas características dosimétricas principais foram determinadas: curvas de emissão TL, reprodutibilidade da resposta TL, dose mínima detectável, curvas de calibração, dependência energética, dependência com a taxa de dose, dependência angular, espectros de emissão TL e estabilidade da resposta TL. Também foram determinadas algumas características dosimétricas das amostras na forma de pó de jade e dos inossilicatos estudados por meio das técnicas de TSEE e RPE.

Adicionalmente, foi ainda realizada uma simulação computacional estática dos prováveis defeitos intrínsecos e extrínsecos presentes na rodonita, cujos resultados estão apresentados no anexo.

5.1 Caracterização mineralógica e química dos materiais estudados

5.1.1 Difração de raios X

O padrão de difração é único para cada tipo de cristal. Dessa forma, é possível descobrir a estrutura de materiais por meio da técnica de difração de raios X. Esse processo é chamado caracterização do material.

Foram analisados os padrões de difração dos policristais (na forma de pó) adquiridos como jade (AUS, EUA, NZL e BRA) e dos inossilicatos estudados (piroxênios: diopsídio, rodonita; e anfibólios: actinolita e tremolita).

Na Figura 5.1 pode-se observar os difratogramas do jade (AUS, NZL, EUA e BRA). Pode-se observar que o jade EUA é o único policristalino. É composto por várias

outras fases de minerais tais como: calcita, CaCO_3 ; magnesiohornblenda rica em ferro, $\text{CaF}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$; actinolita, $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$; clinocloro $(\text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e talco, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. No caso do jade NZL e AUS, os resultados indicam que ambos são nefritas. Esta técnica de análise indicou que o jade BRA é quartzo verde, SiO_2 , mas continuará com a denominação jade BRA no decorrer deste trabalho, pois no Brasil esse material consta como jade brasileiro (Atencio, 2000).

A Figura 5.2 apresenta os difratogramas dos inossilatos estudados, na forma de pó. Os principais picos dos difratogramas identificam apenas uma única fase do material analisado.

FIGURA 5.1 - Difração de raios X das amostras na forma de pó adquiridas como jade.

Os símbolos a, b, c, m, t e q significam respectivamente: actinolita, clinocloro, calcita, magnesiohornblenda, talco e quartzo. As medidas foram realizadas pela equipe do Laboratório de Difração de Raios X – LDRX, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 2θ é o ângulo de varredura.

FIGURA 5.2 - Difração de raios X das amostras em forma de pó dos silicatos da família do jade: Os difratogramas ACT, TRE, DIO e ROD apresentam apenas uma fase respectivamente das seguintes espécies: actinolita, tremolita, diopsídio e rodonita. As medidas foram realizadas pela equipe do Laboratório de Difração de Raios X, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 2θ é o ângulo de varredura.

A amostra ACT é composta somente pela fase actinolita, a amostra TRE apresenta unicamente a fase tremolita, a amostra DIO contém apenas a fase diopsídio, e a amostra ROD possui apenas a fase rodonita.

5.1.2 Análise por ativação com nêutrons

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da análise por ativação com nêutrons realizada nas amostras de jade EUA, AUS, NZL. Os elementos em quantidades maiores presentes são o magnésio, cálcio e ferro, exceto no caso do jade NZL que não apresenta ferro. Entre os elementos traços, alumínio e cromo são os mais significativos.

TABELA 5.1 - Resultados das análises de pó de jade de diversas origens por ativação neutrônica. As medidas foram realizadas pela equipe do Laboratório de Radioquímica, Centro do Reator de Pesquisa, IPEN.

Elemento	Jade AUS	Jade EUA	Jade NZL
Mg (%)	$13,2 \pm 0,3$	$14,2 \pm 0,4$	$12,1 \pm 0,3$
Ca (%)	$5,8 \pm 0,4$	$9,8 \pm 0,7$	$6,6 \pm 0,5$
Fe (%)	$3,72 \pm 0,07$	$0,64 \pm 0,01$	---
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1072 ± 29	185 ± 6	853 ± 23
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	165 ± 71	460 ± 50
V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$28,8 \pm 0,9$	47 ± 1	25 ± 1
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5078 ± 5	16021 ± 165	3924 ± 69
Ti ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	462 ± 95	---
La ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,12 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,01$
Ce ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	8 ± 1	---
Sm ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,10 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,02$	---
Eu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	$0,13 \pm 0,01$	---
Yb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,12 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	---
U ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	$0,38 \pm 0,01$	---
Th ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	$1,46 \pm 0,01$	---
Sb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,23 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,03$
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1925 ± 82	133 ± 6	1686 ± 71
Hf ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	$1,48 \pm 0,05$	---
Cs ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,49 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,01$
Sc ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$4,5 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,2$
Rb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$8,6 \pm 0,8$	---	---
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	101 ± 10	---	111 ± 12
Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	72 ± 1	$1,90 \pm 0,03$	74 ± 1

O cromo é responsável pela cor verde das amostras de jade (Deer et al, 1974). As amostras de jade BRA não foram analisadas, porque a técnica de difração de raios X deixou clara a evidência de uma única fase: quartzo. Além disso, a quantidade de material disponível adquirida de jade BRA mostrava-se apenas suficiente para completar sua caracterização dosimétrica. A falta de detecção do ferro na amostra jade NZL pode ser devida a uma falha na distinção entre as linhas espectrais do decaimento gama do ferro e do manganês.

A Tabela 5.2 apresenta o resultado da análise por ativação com nêutrons realizada nas amostras dos inossilicatos estudados: actinolita, tremolita, diopsídio e rodonita.

TABELA 5.2 - Resultados da análise por ativação neutrônica do pó dos inossilicatos estudados. Actinolita: $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$. Tremolita: $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$. Diopsídio: $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Rodonita: $\text{Mn}(\text{SiO}_3)$. As medidas foram realizadas pela equipe do Laboratório de Radioquímica, Centro do Reator de Pesquisa, IPEN.

Elemento	Actinolita	Tremolita	Diopsídio	Rodonita
Ca (%)	15,80±2,22	8,63±1,23	16,26±2,29	5,32±0,77
Fe (%)	3,41±0,11	2,02±0,06	4,36±0,12	0,80±0,03
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1280±53	856,55±37,61	2330±98	106,55±9,38
La ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2,03±0,07	3,26±0,09	55,79±0,47	6,08±0,12
Ce ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	8,91±0,00	93,33±1,16	14,18±0,31
Sm ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,14±0,01	0,29±0,01	1,84±0,01	0,16±0,00
Eu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,16±0,02	0,12±0,02	1,50±0,07	0,11±0,02
Tb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	---	0,70±0,20	---
Yb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,37±0,04	0,26±0,04	1,51±0,11	0,27±0,04
Sb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	---	---	1,19±0,20
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	846,44±24,71	11,037±0,000	8515±247	4,83±0,37
Hf ($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	0,11±0,04	0,05±0,15	0,05±0,15
Sc ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,18±0,03	0,10±0,01	7,64±0,04	0,31±0,00
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	48,26±3,50	60,05±3,33	183,59±6,99	223,94±7,91
Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	58,65±0,73	7,52±0,19	31,79±0,46	15,90±0,29
Nd($\mu\text{g g}^{-1}$)	---	---	46,46±13,61	---
Lu($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,07±0,01	0,06±0,01	0,24±0,03	0,02±0,00

Os elementos detectados em maior quantidade foram o cálcio e o ferro. Os elementos de primeira contagem como o magnésio e manganês, que deveriam aparecer como elementos em quantidades maiores, não foram detectados por limitações técnicas da estação de contagem do Centro do Reator de Pesquisa do IPEN.

O sódio está presente em quantidades significativas em todas as amostras. O cromo destaca-se na actinolita e principalmente no diopsídio. A rodonita tem o zinco como principal elemento traço.

A falta de alguns elementos na análise por ativação (exemplo: silício) deve-se a inoperância da estação de primeira contagem do centro do reator de pesquisa (IPEN).

5.2 Seleção das pastilhas dos compósitos com Teflon

Para seleção das pastilhas utilizadas neste trabalho, optou-se por uma metodologia cujo objetivo foi obter dez (10) pastilhas de cada tipo de compósito com o menor coeficiente de variação em relação à resposta TL. Com este propósito, foram produzidas sessenta (60) pastilhas de cada material e com o auxílio de uma lupa gemológica (ampliação de 10 vezes) foram selecionadas trinta (30) pastilhas que apresentavam uma distribuição homogênea de cristais nas duas faces.

Em seguida, as 30 pastilhas selecionadas foram tratadas termicamente a 300°C/1h e irradiadas com 10Gy (^{60}Co) na fonte do tipo panorâmica (CTR). Após a irradiação, foram feitas as medidas TL e por meio de um programa estatístico foram construídos os *box plot* para obtenção das amostras discrepantes (*outliers*) em relação às medidas TL, obtidas para cada material. O *box plot* é um método gráfico que mostra a distribuição de um conjunto de dados usando a mediana, quartis e os seus extremos superior e inferior. A Figura 5.3 apresenta a mediana, os valores de máximos e mínimos, bem como os valores obtidos (entre 25% a 75%) da resposta TL das dez (10) amostras selecionadas.

Eliminando-se as amostras identificadas como discrepantes no *box plot* foram construídos em seguida os histogramas para verificação das distribuições das intensidades TL para cada material estudado (Figura 5.4). A distribuição dos sinais TL sugere uma distribuição gaussiana, apesar da assimetria de algumas das distribuições obtidas. Esta última afirmação pôde ser confirmada pelo teste de Shapiro-Wilks para verificação da normalidade dos dados, pois, para todos os casos, a significância do teste (p) apresentou valores superiores a 0,2. Se p for maior que 0,05, a distribuição é normal (Vuolo, 1996).

FIGURA 5.3 - Diagrama de caixa (*box plot*) para obtenção das amostras discrepantes em relação à resposta TL das pastilhas de compósitos jade-Teflon e silicatos-Teflon tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 10Gy (^{60}Co).

FIGURA 5.4 - Histogramas da seleção das pastilhas de jade-Teflon e silicatos-Teflon. Em todas as pastilhas o teste de significância resultou em $p > 0,2$. A linha vermelha indica como seria uma distribuição normal.

Observando-se os histogramas, foram selecionadas dez (10) amostras cujas intensidades TL estavam localizadas mais próximas do valor mais provável da distribuição, que corresponde neste caso à média dos valores. Este procedimento garante que as amostras escolhidas tenham respostas TL similares e que o coeficiente de variação tenha o menor valor possível de 12,6% para as pastilhas de jade e 5,3% para as pastilhas de silicatos-Teflon.

5.3 Estudo das propriedades dosimétricas pela técnica termoluminescente (TL)

Em todas as medidas de TL foram utilizadas dez amostras de cada material, de forma que cada ponto de medição corresponde à leitura média destes detectores. Antes de cada medida de TL foram realizadas dez medidas de referência da "lâmpada padrão". Estas medidas têm o objetivo de controle da resposta TL do sistema leitor Harshaw 2000 A/B, utilizando uma fonte radioativa de ^{14}C selada com CaF_2 (Eu). A incerteza máxima determinada foi de 2,6%.

5.3.1 Curvas de emissão TL

A curva de emissão é a melhor característica de um material TL. Neste trabalho as curvas de emissão TL das amostras estudadas estão apresentadas como a resposta TL em unidades arbitrárias (u.a.) ou como carga integrada em função da temperatura no intervalo de 50° a 300°C.

A Figura 5.5 mostra as curvas de emissão termoluminescente das amostras de jade AUS, NZL, EUA e BRA utilizando pastilhas de compósito jade-Teflon de 25mg e 50mg, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co (10Gy) na fonte tipo panorâmica do CTR.

Pode-se observar na Figura 5.5 das curvas de emissão TL das pastilhas de 25mg que todas as amostras de jade apresentam dois picos TL, um em torno de 115°C (pico 1) e outro próximo de 210°C (pico 2), sendo a emissão principal dada pelo pico 2.

Nas amostras de 50mg, os picos TL sofrem um deslocamento de cerca de +10°C, provavelmente devido ao gradiente de temperatura em amostras de maior espessura.

A forma da curva de emissão TL é semelhante para as amostras de jade AUS, NZL e EUA, sendo o pico 2 sempre o mais destacado. O jade BRA tem a forma da curva de emissão TL diferente dos outros tipos de jade, com o pico 2 deslocado para próximo de 250°C. Esse resultado é semelhante ao obtido por Guzzo et al (2006) para o pico 2 em

230°C com o quartzo natural brasileiro na forma de pó e para uma dose absorvida de até 20mGy.

FIGURA 5.5 - Curvas de emissão TL das pastilhas de jade-Teflon (AUS, NZL, EUA, BRA) de 25mg e 50mg irradiadas com 10Gy (^{60}Co).

As intensidades dos picos TL variam de acordo com o tipo de amostra e a dose absorvida pela amostra, como será visto na Figura 5.6.

Na Figura 5.5, a relação entre as intensidades TL dos picos 2 e 1 das amostras de jade AUS, NZL e EUA é de 2,5:1. No caso das amostras de jade BRA (quartzo verde brasileiro), o pico 1 apresenta intensidade TL maior ou igual ao do pico 2.

FIGURA 5.6 - Curvas de emissão TL das pastilhas de 25mg de jade-Teflon, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com doses entre 10Gy e 20kGy (^{60}Co).

Na Figura 5.6 podem ser vistas as curvas de emissão das pastilhas de jade-Teflon de 25mg tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co (Fonte Gamma-Cell) com doses absorvidas de 10Gy, 100Gy, 1kGy, 10kGy e 20kGy.

Um aumento do sinal TL é observado com a dose para todas as amostras e as posições dos picos TL independem da dose absorvida e do tipo de amostra de jade-Teflon (AUS, NZL e EUA). No caso do jade BRA o pico 2 ficou mais destacado que o pico 1 com o aumento da dose absorvida.

Os resultados apresentados a seguir tratam apenas da resposta da intensidade TL do pico 2, ou da carga integrada sob a curva de emissão TL entre 50° e 300°C, depois de decorrido o intervalo de tempo pré-estipulado de 1,5h da irradiação das pastilhas de 50mg.

Na Figura 5.7 podem ser vistas as curvas de emissão TL das pastilhas de 50mg de compósitos dos inossilicatos estudados (actinolita, tremolita, diopsídio e rodonita) tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co (fonte tipo Gamma-Cell) com doses absorvidas de 10Gy, 100Gy, 1kGy, 10kGy e 20kGy. Todos os resultados com pastilhas de compósitos silicatos-Teflon apresentados neste trabalho tinham 50mg.

FIGURA 5.7 - Curvas de emissão das pastilhas de 50mg dos compósitos de silicatos da família do jade com Teflon, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com doses entre 10Gy e 20kGy (^{60}Co).

Pode-se observar na Figura 5.7 que todas as amostras dos inossilicatos estudados apresentam dois picos TL, um em torno de 115°C (pico 1) e outro próximo de 220°C (pico 2), sendo a emissão principal dada pelo pico 2. Todas as amostras de silicatos-Teflon apresentam curvas de emissão TL semelhantes.

Um aumento da resposta TL é observado com a dose para todas as amostras, mas as formas e as posições dos picos TL independem da dose absorvida e do tipo de amostra (ACT, TRE, DIO e ROD).

As intensidades dos picos TL das pastilhas de compósito da família variam pouco de amostra para amostra de acordo com a dose absorvida. As pastilhas de ACT apresentaram uma resposta TL mais destacada que as demais pastilhas da família do jade.

5.3.2 Reprodutibilidade da resposta TL

O teste de reprodutibilidade da resposta TL, medida como carga integrada (nC) no intervalo entre 50°C e 300°C, foi realizado com as pastilhas de 50mg de jade-Teflon e de silicatos-Teflon.

Foram utilizadas dez pastilhas de cada tipo, numeradas com grafite, que foram tratadas a 300°C/1h (tratamento térmico definido para reutilização) e foram irradiadas com uma dose absorvida de 10Gy (^{60}Co) na fonte tipo panorâmica e leitura TL. Esse procedimento foi repetido dez vezes para cada pastilha.

O fator de calibração de cada amostra foi obtido pelo quociente entre o valor da dose absorvida e a média das suas respostas TL. A reprodutibilidade neste experimento é dada pelo coeficiente de variação percentual (CV%), isto é, o quociente entre o desvio padrão das medidas e a média das medidas de cada pastilha (Vuolo, 1996). Os valores máximos obtidos do $CV_{\text{Máx}}$ podem ser vistos na Tabela 5.3.

Entre as amostras de jade-Teflon, o valor de $CV_{\text{Máx}}$ ficou entre 4,50% e 6,33%, e entre as amostras de silicatos-Teflon, o valor de $CV_{\text{Máx}}$ foi menor, isto é, variou entre 1,40% e 4,39%. O jade BRA apresentou o maior valor de $CV_{\text{Máx}}$ que foi de 11,3%.

TABELA 5.3 - Reprodutibilidade da resposta TL em termos do coeficiente de variação máxima percentual ($CV_{M\acute{a}x}$) das pastilhas jade-Teflon e silicatos-Teflon.

Amostras		$CV_{M\acute{a}x}$ (%)
Jade - Teflon	AUS	4,50
	NZL	4,62
	EUA	6,33
	BRA	11,3
Silicato - Teflon	ACT	1,40
	TRE	1,73
	ROD	1,93
	DIO	4,39

5.3.3 Dose mínima detectável

A dose mínima detectável (DMD) foi obtida multiplicando-se por três o valor do desvio padrão de dez medidas de cada uma das dez pastilhas de jade-Teflon e silicatos-Teflon tratadas a 300°C/1h e não irradiadas. O resultado é expresso em unidades de dose absorvida na Tabela 5.4.

Os resultados demonstram que as pastilhas de compósitos jade-Teflon: AUS e NZL possuem valores próximos de DMD, enquanto o jade EUA revela-se acentuadamente diferente das outras pastilhas de jade. O jade BRA apresenta DMD pelos menos duas vezes maior que o jade EUA.

Os resultados demonstram que as pastilhas de compósitos de silicatos-Teflon: ACT, TRE, ROD possuem valores próximos entre si, mas o jade DIO revela-se acentuadamente diferente das outras pastilhas de silicatos-Teflon.

TABELA 5.4 - Dose mínima detectável (TL) para as pastilhas de compósitos com Teflon.

Amostras		Dose Mínima Detectável (mGy)
Jade - Teflon	AUS	$14,8 \pm 2,3$
	NZL	$21,0 \pm 1,5$
	EUA	$72,5 \pm 9,8$
	BRA	146 ± 16
Silicato - Teflon	ACT	$26,0 \pm 6,7$
	TRE	$27,8 \pm 3,0$
	DIO	$68,0 \pm 1,5$
	ROD	$22,2 \pm 5,0$

5.3.4 Curvas de calibração

A curva da resposta de um dosímetro TL em função da dose compreende, geralmente, quatro regiões: linear, supralinear, sublinear e de saturação. A primeira é a de maior interesse em dosimetria, visto que permite uma maior exatidão nas medidas. Na região supralinear, a resposta TL deixa de ser proporcional à dose. Na sublinearidade o fenômeno é interpretado como uma diminuição do número de armadilhas disponíveis para a captura dos elétrons. Na região de saturação, todas as armadilhas estão totalmente preenchidas com a dose. Essa região não é de interesse da dosimetria.

Na Figura 5.8 são apresentadas as curvas de calibração das pastilhas de jade-Teflon de 25mg, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co (fonte tipo Gamma-Cell) com doses entre 10Gy e 10kGy. O comportamento obtido sugere linearidade no intervalo estudado de doses, para todas as amostras de jade (AUS, NZL, EUA e BRA). O desgaste pelo uso das pastilhas de 25mg de jade-Teflon, resultado de deformação e quebra, conduziu o experimento para ser completado com pastilhas de 50mg e não foram mais utilizadas as pastilhas de 25mg de jade-Teflon neste trabalho.

Na Figura 5.9 são apresentadas as curvas de calibração das pastilhas de Jade-Teflon de 50mg, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co (fonte panorâmica) com doses entre 0,5Gy e 10Gy. O comportamento de todas as amostras é linear na faixa de dose estudada, como esperado, tendo em vista os resultados da Figura 5.8.

Na Figura 5.10 são apresentadas as curvas de calibração das pastilhas de silicatos-Teflon, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co (fonte tipo Gamma-Cell) com doses entre 0,5Gy e 20kGy. O comportamento sugere linearidade até 1kGy, e depois uma supralinearidade para todas as amostras (ACT, TRE, DIO e ROD) até 10kGy. A partir desse valor, ocorre um comportamento da resposta TL com tendência à saturação.

FIGURA 5.8 - Curvas de calibração das pastilhas de Jade-Teflon (25mg), tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co com doses entre 10Gy e 10kGy. A linha tracejada indica um comportamento linear na faixa de dose estudada.

FIGURA 5.9 - Curvas de calibração das pastilhas de jade-Teflon (50mg), tratadas a $300^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ e irradiadas com ^{60}Co com doses entre 0,5Gy e 10Gy. A linha tracejada indica um comportamento linear na faixa de dose estudada.

FIGURA 5.10 - Curvas de calibração das pastilhas de silicatos-Teflon (ACT, TER, DIO e ROD) de 50mg, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co com doses entre 0,5Gy e 20kGy. A linha tracejada indica apenas como seria um comportamento linear na faixa de dose estudada.

5.3.5 Dependência energética

As pastilhas de jade-Teflon: AUS, NZL, EUA e BRA foram expostas a uma dose absorvida de 10Gy, de radiação gama de ^{60}Co (fonte panorâmica) e de ^{137}Cs (fonte de radioterapia da Gammatron - Siemens) para se estudar a dependência energética da resposta TL. Os resultados podem ser observados na Figura 5.11.

Observa-se que as posições dos picos não mudam com a energia da radiação gama, mas as intensidades TL dependem do tipo de pastilha Jade-Teflon e da energia da radiação gama. A diferença percentual entre as intensidades TL do pico 2 das amostras irradiadas com ^{137}Cs em relação a ^{60}Co pode ser vista na Tabela 5.5.

O valor máximo da dependência energética da resposta TL dos compósitos de jade-Teflon foi obtido para o jade AUS de 25,0%, e o valor mínimo foi obtido para o jade NZL de 18,4%. O jade EUA apresentou 22,5% e a dependência energética da resposta TL das pastilhas de jade BRA para a dose absorvida de 10Gy de radiação gama (^{60}Co e ^{137}Cs) apresentou o menor valor: 14,1%.

FIGURA 5.11 - Dependência energética da resposta TL das pastilhas de compósito Jade-Teflon (AUS, NZL e EUA) para a dose absorvida de 10Gy de radiação gama (^{60}Co e ^{137}Cs).

A dependência energética da resposta TL das pastilhas de silicatos-Teflon (ACT, TRE, DIO e ROD), para a dose absorvida de 10Gy, de radiação gama do ^{60}Co (fonte panorâmica) e de ^{137}Cs (fonte de radioterapia Gammatron-Siemens) pode ser vista na Figura 5.12.

Observa-se que neste caso as posições dos picos também não mudam com a energia da radiação gama, mas as respostas TL dependem do tipo de compósito silicato-Teflon e da energia da radiação gama.

O valor máximo de 14,5% foi obtido para as pastilhas de ACT-Teflon e o valor mínimo de 9,4% para as pastilhas de ROD-Teflon. As diferenças percentuais entre as respostas TL do pico 2 das amostras irradiadas com ^{137}Cs , em relação a ^{60}Co , podem ser vistas também na Tabela 5.5.

FIGURA 5.12 - Dependência energética das pastilhas de compósito silicato-Teflon (ACT, TRE, DIO e ROD) para a dose absorvida de 10Gy de radiação gama (^{60}Co e ^{137}Cs).

TABELA 5.5 - Dependência energética da resposta TL das pastilhas Jade-Teflon e silicatos-Teflon para radiação gama (^{60}Co e ^{137}Cs). O símbolo $\Delta(\%)$ representa a diferença percentual entre os valores de máximo e mínimo de emissão TL dos resultados das Figuras 5.11 e 5.12.

Amostras		$\Delta(\%)$
Jade - Teflon	AUS	25,0
	NZL	18,4
	EUA	22,5
	BRA	14,1
Silicato - Teflon	ACT	14,5
	TRE	12,8
	DIO	10,6
	ROD	9,4

Foi ainda estudada a dependência energética da resposta TL dos compósitos jade-Teflon e silicatos-Teflon para radiação X. As pastilhas foram irradiadas com uma dose absorvida de 1Gy em feixes de radiação X com energias entre 27keV e 41keV (Tabela 4.2). Os resultados podem ser vistos na Figura 5.13.

Neste caso, o valor da dependência energética é dado a partir da razão entre os valores máximo e mínimo da carga integrada no intervalo entre 50°C e 300°C. Os resultados exibem uma dependência energética considerável.

As pastilhas de jade-Teflon (AUS, NZL e EUA) apresentaram os valores mais altos da dependência energética com a radiação X, acima de 40%, enquanto o que o menor valor foi do jade BRA de 15%.

As pastilhas de silicatos-Teflon apresentaram valores de dependência energética da resposta TL para radiação X em geral menores do que as pastilhas jade-Teflon. O valor máximo obtido da dependência energética foi de 27,6% (ACT e ROD) e o menor de 21,5% (TRE e DIO).

FIGURA 5.13 - Dependência energética das pastilhas de compostos jade-Teflon (AUS, NZL, EUA, BRA) e silicatos-Teflon (ACT, TER, ROD, DIO) com radiação X (1Gy).

Os resultados da dependência energética da resposta TL das pastilhas de compósitos Jade-Teflon e de silicatos-Teflon com raios X estão resumidos na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 - Dependência energética da resposta TL das pastilhas de jade-Teflon e silicatos-Teflon para radiação X (1Gy). O símbolo $\Delta(\%)$ representa a diferença percentual entre os valores de máximo e mínimo da emissão TL dos resultados da Figura 5.13.

Amostras		$\Delta(\%)$
Jade - Teflon	AUS	44,1
	NZL	53,7
	EUA	58,3
	BRA	15,0
Silicato - Teflon	ACT	27,6
	TRE	21,5
	DIO	21,5
	ROD	27,3

5.3.6 Dependência com a taxa de dose

As pastilhas de jade-Teflon foram tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 10Gy (^{60}Co , fonte panorâmica), às distâncias de 10cm (330,9Gy/h), 20cm (132,3Gy/h), 30cm (73,4Gy/h), 40cm (46,2Gy/h) e 50cm (31,4Gy/h). Os resultados (Figura 5.14) mostram que a forma da curva de emissão TL, as intensidades e as posições dos picos independem da variação da taxa de dose.

Na Figura 5.15 são apresentadas as curvas de emissão TL das pastilhas de silicatos-Teflon, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 10Gy (^{60}Co , fonte panorâmica), às distâncias de 10cm (265,2Gy/h), 20cm (106,1Gy/h), 30cm (58,9Gy/h), 40cm (37,0Gy/h) e 50cm (25,2Gy/h). Neste caso também os resultados mostraram que a forma da curva de emissão TL, as intensidades e as posições dos picos independem da variação da taxa de dose. As respostas TL estão dentro das incertezas medidas que foram inferiores a 5,9%.

FIGURA 5.14 - Curvas de emissão TL das pastilhas dos compósitos de jade NZL - Teflon tratadas a 300 $^{\circ}\text{C}$ /1h e expostas a diferentes taxas de dose (^{60}Co).

FIGURA 5.15 - Curvas de emissão TL das pastilhas de silicatos-Teflon tratadas a 300°C/1h e expostas a diferentes taxas de dose (^{60}Co).

5.3.7 Dependência angular

Para o estudo da dependência angular da resposta TL dos materiais deste trabalho convencionou-se adotar o ângulo zero (0°), como formado entre a incidência do feixe de radiação sobre a pastilha e a sua normal.

As pastilhas de Jade-Teflon foram tratadas a $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ e irradiadas com 1Gy de dose absorvida com raios X (33,05keV) nos feixes do sistema Pantak/Seifert (160 HS). O ângulo de incidência da radiação X nas pastilhas variou entre -75° e $+75^\circ$ nas seguintes posições: 0 , $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$, $\pm 60^\circ$ e $\pm 75^\circ$. Na Figura 5.16 tem-se o resultado deste experimento.

FIGURA 5.16 - Dependência angular da resposta TL das pastilhas de jade-Teflon tratadas a $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ e expostas à radiação X (33,05keV, 1Gy).

Nota-se que o comportamento das curvas da resposta TL em função do ângulo de incidência apresenta comportamento semelhante para todas as amostras de jade-Teflon. O valor da resposta TL é máxima para o ângulo de incidência de 0° e decresce parabolicamente até 75° . A comparação entre os valores máximos e mínimos da resposta TL obtida fornece a diferença percentual, que é a dependência angular máxima de uma

dada amostra TL. Os valores obtidos foram de 30% para o jade AUS e o jade NZL, 23% para o jade EUA e 15% para o jade BRA.

Ainda na Figura 5.16 pode-se observar que a resposta TL das pastilhas de jade BRA apresenta uma resposta TL mais intensa que os demais tipos de pastilhas de jade-Teflon, conforme já visto nos testes anteriores. O jade BRA é mais sensível à radiação que os outros materiais deste trabalho.

O mesmo estudo de dependência angular da resposta TL foi realizado no caso das pastilhas de silicatos-Teflon, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 1Gy de dose absorvida com raios X no sistema Pantak/Seifert (160 HS). Como no experimento anterior, o ângulo de incidência da radiação X nas pastilhas variou entre -75° e +75° nas mesmas posições: 0, $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$, $\pm 60^\circ$ e $\pm 75^\circ$. Os resultados apresentados na Figura 5.17 mostram que a forma das curvas da resposta TL em função do ângulo de incidência praticamente independe da natureza da amostra, mas as intensidades TL dependem do tipo de amostra e do ângulo de incidência.

FIGURA 5.17 Dependência angular da resposta TL das pastilhas dos compósitos de silicatos-Teflon tratadas a 300°C/1h e expostas à radiação X (33,05keV, 1Gy).

Nota-se que a resposta TL em função do ângulo de incidência apresenta um comportamento parabólico, semelhante para todas as amostras de silicatos-Teflon estudadas. Os valores máximos obtidos para a dependência angular da resposta TL foram de 30% para as amostras silicatos-Teflon: ACT, TRE e DIO e de 35% para as amostras ROD-Teflon.

5.3.8 Espectros de emissão

Para a obtenção dos espectros de emissão TL foram utilizadas na forma de pó amostras de jade (AUS, NZL, EUA e BRA) e os inossilicatos estudados (ACT, TRE, DIO, ROD) nas condições já descritas no item 4.7. A resposta TL foi corrigida para o conjunto fotomultiplicadora e monocromador. Neste caso, foi utilizado o sistema *home-made* do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

Uma amostra natural possui inúmeros defeitos intrínsecos e extrínsecos; sua quantidade e identificação são muito complexas. Entretanto, um cristal crescido em condições controladas de dopagem permite reconhecer o possível defeito responsável pelo centro de luminescência. As apresentações a seguir dos espectros de emissão termoluminescente tratam da descrição das bandas existentes em alguns materiais estudados neste trabalho.

A Figura 5.18 mostra o gráfico tridimensional da resposta TL versus temperatura e comprimento de onda da emissão TL para uma amostra de jade AUS e sua respectiva superfície de nível. O material foi tratado termicamente a 300°C/1h e em seguida irradiado com dose de 10kGy (^{60}Co). O espectro de emissão TL foi medido entre 200nm e 700nm com passo de 10nm. Verifica-se uma estrutura complexa com vários picos de emissão TL desde 350nm até 600nm, distribuídos em três intervalos de comprimento de onda. No primeiro intervalo aparecem dois picos de emissão de baixa intensidade: 380nm e 400nm. No segundo intervalo surgem emissões intensas entre 400nm e 500nm com picos em: 430nm, 450nm, 480nm e 490nm. Neste intervalo concentra-se a maior parte das emissões TL. No terceiro intervalo apresentam-se dois picos: 580nm e 590nm. O pico TL em 590nm é o principal de todo o espectro obtido. Esses resultados revelam que os defeitos responsáveis pela emissão TL dos centros de luminescência estão distribuídos na maior parte do espectro visível.

FIGURA 5.18 - Espectros de emissão TL e superfícies de nível das amostras na forma de pó de jade AUS tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 10kGy (^{60}Co). Medida realizada 48h após a irradiação.

FIGURA 5.19 - Espectros de emissão TL e superfícies de nível das amostras na forma de pó de jade NZL tratadas a 300 $^{\circ}C$ /1h e irradiadas com 10kGy (^{60}Co). Medida realizada 48h após a irradiação.

A Figura 5.19 mostra o gráfico tridimensional da resposta TL versus temperatura e comprimento de onda da emissão para uma amostra de jade NZL e sua respectiva superfície de nível. O material foi tratado da mesma maneira que o jade AUS. Verifica-se uma estrutura simples com dois centros de luminescência associados aos picos de emissão TL em: 580nm e 610nm. O pico em 610nm é o principal de todo o espectro obtido.

A Figura 5.20 mostra o gráfico tridimensional da resposta TL versus temperatura e comprimento de onda da emissão para uma amostra de jade EUA e sua respectiva superfície de nível. O material foi tratado da mesma forma que as amostras anteriores. Observa-se uma estrutura complexa com pelos menos cinco centros de luminescência associados a dois intervalos no espectro de emissão. O primeiro intervalo apresenta um pequeno pico em 480nm e no segundo intervalo, entre 550nm e 650nm, surgem as emissões mais intensas com pelo menos quatro picos de emissão: 580nm, 590nm, 610nm e 650nm. O pico em 590nm é o principal de todo o espectro estudado.

A Figura 5.21 mostra o gráfico tridimensional da resposta TL versus temperatura e comprimento de onda da emissão para uma amostra de jade BRA e sua respectiva superfície de nível. O material foi tratado conforme as outras amostras. Nota-se uma banda de emissão entre 400nm e 500nm com pelo menos três centros de luminescência, associados a três picos de emissão: 450nm, 480nm e 500nm. Os três picos de emissão possuem praticamente a mesma intensidade.

A intensidade TL como função da distribuição espectral do pico 2 de todas as amostras de jade estudadas pode ser vista na Figure 5.22. As intensidades TL de cada tipo de jade foram ajustadas para se visualizar melhor as posições e a distribuição dos espectros de emissão. Observa-se que existem dois grupos de espectros de emissão. O primeiro grupo apresenta emissões entre 400nm e 500nm que é o caso do jade AUS e BRA. O segundo grupo apresenta uma banda de emissão entre 550nm e 660nm, que é o caso das amostras de jade NZL e EUA. Este fato sugere que ambos podem possuir o mesmo centro de recombinação.

FIGURA 5.20 - Espectros de emissão TL e superfícies de nível das amostras na forma de pó de jade EUA tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 10kGy (^{60}Co). Medida realizada 48h após a irradiação.

FIGURA 5.21 - Espectros de emissão TL e superfícies de nível das amostras na forma de pó de jade BRA, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 10kGy (^{60}Co). Medida realizada 48h após a irradiação.

FIGURA 5.22 - Espectros de emissão TL das amostras de jade AUS, NZL, EUA e BRA para o pico 2. As amostras na forma de pó foram tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 10kGy (^{60}Co). Medida realizada 48h após a irradiação.

A Figura 5.23 mostra o gráfico tridimensional da resposta TL versus temperatura e comprimento de onda da emissão para uma amostra de diopsídio e sua respectiva superfície de nível. Neste caso, o material foi também tratado termicamente a 300°C/1h e em seguida irradiado com dose de 10kGy (^{60}Co), como nos outros casos. O espectro de emissão foi também medido entre 200nm e 700nm com passo de 10nm. Verifica-se uma banda de emissão larga, na faixa de luz visível entre 575nm e 630nm com pelo menos quatro centros de luminescência, associados a quatro picos de emissão: 575nm, 590nm, 620nm e 630nm. Os três últimos picos de emissão possuem a mesma intensidade.

FIGURA 5.23 - Espectros de emissão TL e superfícies de nível das amostras na forma de pó do diopsídio, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 10kGy (^{60}Co). Medida realizada 48h após a irradiação.

Foram ainda realizadas medidas de espectros de emissão das amostras de actinolita, tremolita e rodonita; entretanto, os ruídos nos sinais da resposta TL não permitiram a obtenção dos gráficos tridimensionais da resposta TL versus temperatura e comprimento de onda da emissão.

Os resultados apresentados sobre as propriedades dosimétricas das pastilhas de jade-Teflon e de silicatos-Teflon sugerem que estes materiais apresentam utilidade como detectores de radiação para feixes de raios X e/ou radiação gama, em especial para fontes de ^{60}Co . Os resultados apresentados pelas pastilhas de silicatos-Teflon são, em geral, mais satisfatórios que os obtidos para as amostras de jade-Teflon. A aplicação na dosimetria da radiação de cada um dos tipos de pastilhas estudadas depende do interesse do usuário, pois os melhores resultados dependem do tipo da pastilha, da faixa de dose e da natureza da radiação X ou gama ($^{137}\text{Cs}/^{60}\text{Co}$) envolvidos no processo e do material silicático utilizado.

5.4 Estudo das propriedades dosimétricas pela técnica de emissão exo-eletrônica termicamente estimulada (TSEE)

Em todas as medidas de TSEE foram utilizadas dez amostras de cada material, de forma que cada ponto de medição corresponde à leitura média destes detectores. Antes de cada medida de TSEE, o número de contagens do detector proporcional foi medido dez vezes com a fonte de controle de ^{14}C , para se verificar a estabilidade do sistema. A incerteza máxima determinada foi de 3,1%.

5.4.1 Curvas de emissão TSEE

Na Figura 5.24 podem ser vistas as curvas de emissão TSEE características de pastilhas de 50mg de jade-Teflon tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 20kGy (^{60}Co).

Observa-se na Figura 5.24 que as pastilhas de jade-Teflon apresentam um pico de emissão TSEE em 240°C. Observa-se que para todas as amostras de jade-Teflon a forma da curva de emissão TSEE, a intensidade máxima dos picos (com uma diferença percentual entre o máximo e o mínimo de 12%) e a temperatura de máximo dos picos (240°C) praticamente independem da natureza da amostra de jade-Teflon.

A resposta TSEE do jade AUS apresenta-se mais destacado que os demais. Esses resultados sugerem que as armadilhas responsáveis pela emissão TSEE são as mesmas independentemente da natureza da amostra jade-Teflon.

Na Figura 5.25 podem ser vistas as curvas de emissão TSEE características de pastilhas de 50mg de compósitos de silicatos-Teflon (ACT, TRE, DIO, ROD) tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 20kGy (^{60}Co).

FIGURA 5.24 - Curvas de emissão TSEE de pastilhas de 50mg de jade-Teflon tratadas a 300°C/1h e irradiadas com doses de 20kGy (^{60}Co).

Observa-se na Figura 5.25 que a curva de emissão TSEE apresenta um pico em 240°C. Nota-se também que a forma da curva de emissão TSEE e a temperatura de máximo do pico de emissão TSEE (240°C) independem da natureza da pastilha de silicato-Teflon; entretanto, as intensidades máximas da resposta TSEE dependem do tipo de pastilha silicato-Teflon. As pastilhas de ACT-Teflon e TRE-Teflon apresentaram intensidade máxima da resposta TSEE muito próximas e superiores às respostas das pastilhas de ROD-Teflon e DIO-Teflon. Por sua vez, as pastilhas de DIO-Teflon apresentaram um sinal de intensidade máxima que representa aproximadamente o dobro do sinal da resposta TSEE máxima das pastilhas ROD-Teflon.

Na Figura 5.26 podem ser vistas as curvas de emissão TSEE das pastilhas de compósito jade-Teflon de 50mg, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co com doses absorvidas de 10Gy, 100Gy, 1kGy, 10kGy e 20kGy.

FIGURA 5.25 - Curvas de emissão TSEE de pastilhas de 50mg de silicatos-Teflon (ACT, TRE, DIO, ROD) tratadas a 300°C/1h e irradiadas com doses de 20kGy (^{60}Co).

Em todas as amostras estudadas verifica-se um aumento do sinal TSEE com a dose absorvida, que depende do tipo de amostra. A forma da curva TSEE e a posição do pico de emissão em 240°C independem do tipo de compósito jade-Teflon estudado. Esses resultados também sugerem que a armadilha responsável pela emissão TSEE deve ter mesma profundidade, isto é, mesma energia de ativação (McKeever, 1985).

Na Figura 5.27 podem ser vistas as curvas de emissão TSEE das pastilhas de compósitos de silicato-Teflon de 50mg, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co com doses absorvidas de 10Gy, 100Gy, 1kGy, 10kGy e 20kGy.

FIGURA 5.26 - Curvas de emissão TSEE de pastilhas de 50mg de jade-Teflon tratadas a 300°C/1h e irradiadas com doses entre 10Gy e 20kGy (^{60}Co).

Neste caso, em todas as amostras estudadas observa-se também um aumento do sinal TSEE com a dose absorvida, que depende do tipo de amostra, mas a forma da curva TSEE e a posição do pico de emissão em 240°C independem do tipo de compósito de silicato-Teflon estudado. Esses resultados também sugerem que as pastilhas de silicatos-Teflon possuem um centro de armadilhamento de mesma profundidade, isto é, com mesma energia de ativação, associado ao pico de emissão TSEE de 240°C (McKeever, 1985).

FIGURA 5.27 - Curvas de emissão TSEE de pastilhas de 50mg de silicatos-Teflon tratadas a 300°C/1h e irradiadas com doses entre 10Gy e 20kGy (^{60}Co).

5.4.2 Reprodutibilidade da resposta TSEE

Foram utilizadas dez pastilhas de cada tipo, numeradas com grafite, que foram tratadas a 300°C/1h (definido para reutilização), irradiadas com dose absorvida de 10Gy (^{60}Co) e realizadas as medidas TSEE no intervalo de 50°C a 300°C. Esse procedimento foi repetido dez vezes para cada pastilha.

O fator de calibração de cada amostra foi obtido pelo quociente entre o valor da dose absorvida e a média das suas respostas. A reprodutibilidade neste experimento é dada pelo coeficiente de variação percentual (CV%), isto é, o quociente entre o desvio padrão das medidas e a média das medidas de cada pastilha. Os valores máximos obtidos do podem ser vistos na Tabela 5.7.

Os resultados de $CV_{M\acute{a}x}$ % não ultrapassaram 20% para as pastilhas de jade-Teflon e silicato-Teflon. Os resultados para as pastilhas de jade-Teflon ficaram entre 12,3% (jade AUS) e 16,6% (jade BRA) e, no caso das pastilhas de silicatos-Teflon, ficaram entre 12,3% (TRE-Teflon) e 18,8% (DIO-Teflon).

TABELA 5.7 - Reprodutibilidade da resposta TSEE em termos do coeficiente de variação máxima percentual ($CV_{M\acute{a}x}$) das pastilhas jade-Teflon e silicatos-Teflon.

Amostras		$CV_{M\acute{a}x}$ (%)
Jade-Teflon	AUS	12,3
	NZL	15,3
	EUA	15,1
	BRA	16,6
Silicato-Teflon	ACT	17,4
	TRE	12,3
	ROD	15,1
	DIO	18,8

5.4.3 Dose mínima detectável

A dose mínima detectável (DMD) foi obtida multiplicando-se por três o valor do desvio padrão de dez medidas de cada uma das dez pastilhas de jade-Teflon e silicato-Teflon tratadas a 300°C/1h e não irradiadas.

As pastilhas de jade-AUS e jade-BRA apresentaram valores de DMD de $(5,0 \pm 1,0)$ Gy. O jade-NZL e o jade-EUA apresentaram valores de DMD de $(1,0 \pm 0,2)$ Gy.

Todas as pastilhas dos inossilicatos estudados (ACT, TRE, DIO e ROD) apresentaram valores de DMD de $(2,0 \pm 0,4)$ Gy.

5.4.4 Curvas de calibração

Na Figura 5.28 são apresentadas as curvas de calibração da resposta TSEE das pastilhas de jade-Teflon, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co com doses entre 10Gy e 20kGy.

FIGURA 5.28 - Curvas de calibração TSEE das pastilhas de jade-Teflon (AUS, NZL, EUA, BRA) de 50mg, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co com doses entre 10Gy e 20kGy. A linha tracejada indica apenas como seria um comportamento linear na faixa de dose estudada.

As curvas de calibração TSEE de todas as pastilhas de jade-Teflon têm aproximadamente a mesma forma e sugerem um comportamento sublinear durante todo o intervalo de dose absorvida estudado. Esse comportamento é mais acentuado para doses absorvidas inferiores a 100Gy.

Na Figura 5.29 são apresentadas as curvas de calibração da resposta TSEE das pastilhas de silicatos-Teflon, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co com doses entre 10Gy e 20kGy. As curvas de calibração de todas as pastilhas de silicatos-Teflon têm aproximadamente a mesma forma e também sugerem um comportamento sublinear durante todo o intervalo de dose absorvida estudado. Esse comportamento é mais acentuado para doses absorvidas inferiores a 100Gy. Esses resultados são semelhantes aos obtidos com jade-Teflon descritos anteriormente.

FIGURA 5.29 - Curvas de calibração TSEE das pastilhas de silicatos-Teflon (ACT, TRE, DIO, ROD) de 50mg, tratadas a 300°C/1h e irradiadas com ^{60}Co com doses entre 10Gy e 20kGy. A linha tracejada indica apenas como seria um comportamento linear na faixa de dose estudada.

Com relação às propriedades dosimétricas, os resultados mostraram que a reprodutibilidade da resposta TSEE dos materiais estudados (jade-Teflon e silicatos-Teflon) está entre 12,3% e 20%. Esses resultados estão próximos aos obtidos por Rocha (1997) que foi de 10,2% para o CaSO_4 ; 15% para o CaSO_4 com 10% de grafite; 12% para o LiF (Al); e 22% para o LiF (inox). O pico da resposta TSEE em 240°C que aparece em todas as amostras estudadas mostra-se bem definido para doses absorvidas a partir de 10Gy. Entre 100Gy e 20kGy, a resposta TSEE em função da dose absorvida, apresenta um comportamento sublinear bem definido. Esses resultados da resposta TSEE das pastilhas de jade-Teflon e silicatos-Teflon mostram a possibilidade de uso desses materiais em dosimetria de doses “baixas” (10Gy a 3kGy), utilizadas para inibição da germinação e tratamento de grãos e alimentos, bem como para dosimetria de doses “médias” (1kGy a 10kGy), utilizadas nos processos de purificação de água, pasteurização e desinfecção de objetos. As aplicações dos materiais estudados também podem ser estendidas até 20kGy para doses “altas” de acordo com a Tabela 3.4, para radiação gama. Assim, a resposta

TSEE das pastilhas de jade-Teflon e silicatos-Teflon mostrou-se útil para a dosimetria gama de doses altas.

5.5 Estudo das propriedades dosimétricas pela técnica da ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

O comportamento da resposta da RPE das amostras de jade (AUS, NZL, EUA e BRA) foi estudada para verificar seu uso potencial em dosimetria de doses altas em feixes de radiação gama de (^{60}Co).

A Figura 5.30 apresenta os espectros de RPE das amostras de jade na forma de pó, tratadas a 300°C/1h (definido para reutilização) e, quando informado, foram irradiados com 5kGy de ^{60}Co (fonte tipo Gamma-Cell). Inicialmente, foi realizada uma medida com campo magnético aberto de 500 Gauss a 6500 Gauss para se conhecer todo o espectro de emissão RPE das amostras estudadas e para identificar a banda de emissão RPE característica de cada amostra (Figuras 5.31a, 5.32a, 5.33a). Essas medidas foram realizadas junto com uma amostra padrão de Mn^{2+} , o qual possui seis picos de RPE bem definidos (Ikeya, 1993). Em seguida, o espectro RPE de cada amostra estudada foi medido com o campo magnético em um intervalo mais reduzido de no máximo de 1000 Gauss (Figuras 5.31b, 5.32b, 5.33b) para se identificar o sinal do fator-g característico apresentado nas Figuras 5.31c, 5.32c, 5.33c.

Os espectros RPE das amostras de jade AUS e jade NZL são semelhantes. A diferença está nos valores do fator-g ou de campo magnético (Gauss). A diferença entre as intensidades do sinal de RPE de ambas é discreta. Por outro lado, o espectro de RPE do jade EUA apresenta uma forma mais complexa que as outras duas amostras (jade AUS e jade NZL) e com uma intensidade de sinal 50 (cinquenta) vezes maior que do jade AUS.

Os espectros RPE de todas as amostras de jade AUS, NZL e EUA apresentam um sinal característico do íon Mn^{2+} , que corresponde ao sexteto observado na faixa de valores de fator-g entre 2,20 e 1,90. O estado de spin eletrônico do íon Mn^{2+} ($3d^5$, ^6S) é $S = 5/2$. Assim, seis níveis de energia ($2S + 1$) surgem devido ao efeito Zeeman (Ikeya, 1993). Esse fato pode ser observado nos espectros RPE das Figuras 5.31a e 5.31b, 5.32a e 5.32b e 5.33a e 5.33b.

FIGURA 5.30 - Espectros de RPE das amostras de jade AUS, NZL e EUA tratadas a 300°C/1h e irradiadas com 5kGy (^{60}Co).

FIGURA 5.31- Espectros de RPE em vários intervalos de medida do jade AUS submetidos a diversas doses de radiação (^{60}Co). O sinal RPE varia desordenadamente com a dose absorvida.

FIGURA 5.32 - Espectros de RPE em vários intervalos de medida do jade NZL submetidos a diversas doses de radiação (^{60}Co). O sinal RPE varia desordenadamente com a dose absorvida.

O espectro RPE do jade EUA destaca-se por apresentar um sinal que aumenta com a dose na região do fator-g em torno de 2,00 como pode ser visto na Figura 5.33c.

FIGURA 5.33 - Espectros de RPE em vários intervalos de medida do jade EUA submetidos a diversas doses de radiação (^{60}Co). Observa-se que o sinal de RPE cresce com a dose na região de fator-g em torno de 2,00.

Estes níveis são desdobrados adicionalmente em outros seis níveis hiperfinos devido ao spin nuclear do próprio átomo de manganês ($I = 5/2$). As transições permitidas entre os 36 níveis de energia de spin ocorrem para seis valores diferentes de campo magnético, originando um sexteto com intensidades iguais e separados de 87 Gauss um do outro (Ikeya et al, 1993).

Os espectros RPE das amostras jade AUS e jade NZL (Figuras 5.31c e 5.32c) apresentam também um sinal cujo fator-g é aproximadamente 4,3, que corresponde ao íon Fe^{3+} substitucional ao íon Si^{4+} no tetraedro SiO_4 . Este tetraedro é distorcido devido à presença de um cátion monovalente em sua vizinhança para compensar o desequilíbrio eletrostático causado pela diferença de valência entre os íons Fe^{3+} e Si^{4+} (Marfunin, 1979).

Pode-se observar nas Figuras 5.31 e 5.32 que os espectros de RPE em vários intervalos de medida do jade AUS e NZL, submetidos a diversas doses de radiação (^{60}Co), apresentaram um sinal RPE que varia desordenadamente com a dose absorvida. Esse fato não permite a obtenção de curvas de calibração para a radiação gama (^{60}Co).

O sinal RPE cresce com a dose de radiação gama e corresponde ao centro de elétron CO_2^- . Este centro é formado devido ao armadilhamento de um elétron, durante a irradiação, por uma vacância de um dos oxigênios do radical carbonato CO_3^{2-} (Figura 5.33c). A presença de CO_2 no jade EUA pode ser devido às inclusões fluidas.

Dos espectros apresentados na Figura 5.34 foram determinados os seguintes valores do fator-g para o centro CO_2^- observado: $g_{\perp} = 2,0025$ e $g_{//} = 2,0009$.

Na Figura 5.35 são apresentadas as curvas de calibração das amostras de jade EUA para os fatores- $g_{\perp}$ e $g_{//}$. O fator- $g_{\perp}$ apresenta um comportamento sublinear entre 0,1kGy e 5kGy e depois o sinal decresce até 20kGy, mostrando um comportamento de saturação e decréscimo. O fator- $g_{//}$ apresenta um comportamento sublinear em todo intervalo estudado de 0,1kGy a 20kGy.

FIGURA 5.34 - Valores do fator-g para o centro CO_2^- observado no jade EUA: $g_{\perp}=2,0025$ e $g_{//} = 2,0009$.

FIGURA 5.35 - Curvas de calibração das amostras de jade EUA no espectrômetro RPE para os fatores-g de 2,0025 e 2,0009. A linha tracejada indica apenas como seria um comportamento linear na faixa de dose estudada.

Com relação ao jade BRA, na Figura 5.36 são apresentadas os espectros de emissão RPE deste material não irradiado e irradiado com 20kGy (^{60}Co). Verifica-se um decréscimo do sinal de RPE com a dose. O valor do fator-g determinado foi de 2,0072. Esse valor é próximo ao obtido por Nuttal e Weil (1981) para os centros de AlO_4 formados após a irradiação do quartzo. Os resultados da análise do jade BRA pela técnica da difração de raios X (Figura 5.1) mostraram que o jade BRA é na verdade uma espécie de quartzo verde brasileiro. Observa-se que o sinal de RPE cresce com a dose na região de fator-g em torno de 2,0072.

FIGURA 5.36 - Espectros de RPE do jade BRA, irradiado com uma dose de 20kGy (^{60}Co).

Na Figura 5.37 são apresentados os espectros de emissão RPE dos silicatos da família do jade: actinolita (ACT), tremolita (TRE), diopsídio (DIO) e rodonita (ROD).

Os resultados do comportamento do espectro de RPE da amostra ACT da Figura 5.37 revela que apesar da grande diferença entre as doses absorvidas de 20kGy (^{60}Co) e da amostra sem irradiação, o sinal de RPE da amostra ACT cresce cerca de 20% com a dose absorvida.

No caso das amostras TRE e DIO, Figura 5.37, medidas nas mesmas condições da amostra ACT, os espectros de RPE das amostras irradiadas não resultaram em sinais RPE crescentes.

No caso da amostra ROD (Figura 5.37), nas mesmas condições de medida das outras amostras observa-se uma significativa diferença na intensidade do sinal de RPE entre a amostra irradiada (20kGy, ^{60}Co) e a amostra sem irradiação. O sinal cresceu por um fator de 10^4 .

Na Figura 5.37 ainda são apresentados os valores do fator-g de cada amostra dos inossilicatos estudados.

FIGURA 5.37 – Determinação dos valores do fator-g dos silicatos da família do jade. Os valores do fator-g estão destacados nos gráficos. As amostras foram irradiadas com uma dose de 20kGy (^{60}Co).

Com relação às propriedades dosimétricas, os resultados de RPE mostram que as amostras de jade AUS e NZL possuem um sinal de RPE que varia desordenadamente com

a dose absorvida, entretanto o jade EUA tem uma curva de calibração que tem resposta sublinear entre 0,1kGy e 20kGy de acordo com o fator-g escolhido. O jade BRA apresentou um sinal de RPE que cresce com a dose absorvida.

Os resultados de RPE das amostras de silicatos da família do jade (ACT, TRE, DIO e ROD) revelaram que a diferença da intensidade do sinal de RPE entre as amostras irradiadas com doses altas (20kGy) e as amostras sem irradiação só é intensa para a amostra ROD, cresce pouco para a amostra ACT e para as demais amostras (TRE e DIO), a intensidade do sinal de RPE chega a diminuir com o aumento da dose absorvida, não apresentando utilidade para dosimetria de doses altas.

6. CONCLUSÕES

De um modo geral as características dosimétricas principais foram adequadas e os resultados obtidos mostram que todos os materiais estudados apresentam possibilidade de aplicação na dosimetria de doses altas para radiação gama e para feixes de raios X.

Análise mineralógica e química

A preparação das amostras foi satisfatória uma vez que os difratogramas obtidos revelaram que os materiais estudados são, em geral, monocristalinos, exceto o jade EUA que é policristalino.

O jade Brasil é na verdade uma espécie de quartzo verde monocristalino.

Os resultados da análise por ativação com nêutrons nos inossilicatos estudados mostraram a grande presença de íons trivalentes, em especial, as terras raras que são ótimos ativadores ópticos.

Termoluminescência

As curvas de emissão TL das pastilhas inossilicatos-Teflon têm a mesma forma. Elas apresentam pelo menos dois picos de emissão TL: 115°C (pico 1) e 210°C (pico 2), sendo o pico 2 o pico principal e dosimétrico. A posição e a forma dos picos independem da dose absorvida, mas a resposta TL depende da dose absorvida e da natureza da amostra. O jade BRA possui posição e forma dos picos diferente dos demais inossilicatos estudados.

Não há um tipo específico de pastilha de silicato-Teflon que reúna os melhores resultados entre as propriedades dosimétricas medidas neste trabalho, mas as pastilhas dos clinopiroxênios-Teflon (ACT-Teflon, TRE-Teflon, DIO-Teflon, ROD-Teflon)

apresentaram algumas características dosimétricas que foram mais destacadas, em especial as pastilhas de ROD-Teflon com dose mínima detectável mais baixa (22mGy) e menor dependência da resposta TL à radiação gama e X (respectivamente de 9,4% e 21,5%).

As curvas de calibração TL das pastilhas de jade-Teflon apresentaram comportamento linear na faixa de 0,5Gy a 20kGy. Para as pastilhas de silicatos-Teflon, a faixa linear ficou entre 0,5Gy e 1kGy. Acima deste valor, a curva é supralinear e, a partir de 10kGy, ocorre um comportamento que tende à saturação.

Provavelmente existem dois grupos de espectros de emissão TL. O primeiro grupo apresenta emissões entre 400nm e 500nm, que é o caso do jade AUS e jade-BRA. O segundo grupo apresenta uma banda de emissão entre 550nm e 660nm, que é o caso das amostras de jade NZL e EUA. Este fato sugere que ambos podem possuir o mesmo centro de recombinação. No caso do diopsídio, verifica-se uma banda de emissão larga, na faixa de luz visível entre 575nm e 630nm com pelo menos quatro centros de luminescência, associados a quatro picos de emissão: 575nm, 590nm, 620nm e 630nm. Os três últimos picos de emissão possuem a mesma intensidade.

Exo-emissão termicamente estimulada

Os resultados das propriedades dosimétricas obtidas das pastilhas de inossilicatos-Teflon estudadas mostram que todas as pastilhas estudadas têm a mesma forma da curva de emissão TSEE (curva de emissão com pico simples) e temperatura de máximo dos picos (240°C); além disso, as intensidades da resposta TSEE crescem de forma sublinear com a dose absorvida no intervalo de 10Gy a 20kGy, com um coeficiente de variação máximo $CV_{Máx}$ (%) da resposta TSEE abaixo de 20%. Essas características são desejáveis para um dosímetro comercial. O valor da dose mínima detectável variou entre 1,0Gy e 5Gy para as pastilhas de jade-Teflon e foi de 2,0Gy para as pastilhas de silicatos-Teflon.

Esses resultados demonstram que todas as pastilhas de inossilicatos-Teflon estudadas podem ser utilizadas, por meio da técnica de TSEE, para se fazer dosimetria de doses altas entre 1,0Gy e 20kGy.

Ressonância paramagnética eletrônica

Entre os espectros de RPE dos inossilicatos estudados, o espectro RPE do jade EUA destaca-se por apresentar um sinal que aumenta com a dose na região do fator-g em torno de 2,00. O sinal RPE cresce com a dose de radiação gama e corresponde ao centro de elétron CO_2^- . Este centro é formado devido ao armadilhamento de um elétron, durante a irradiação, por uma vacância de um dos oxigênios do radical carbonato CO_3^{2-} . A presença de CO_2 no jade EUA pode ser devido às inclusões fluidas. Foram determinados dois valores do fator-g para o centro CO_2^- observado: $g_{\perp} = 2,025$ e $g_{//} = 2,009$. Em relação à curva de calibração, no caso da técnica de RPE, o fator- $g_{\perp}$ apresenta um comportamento sublinear entre 0,1kGy e 5kGy e depois o sinal decresce até 20kGy, mostrando um comportamento de saturação e decréscimo. O fator- $g_{//}$ apresenta um comportamento sublinear em todo intervalo estudado de 0,1kGy a 20kGy.

Simulação computacional estática

A simulação computacional estática determinou as energias de formação dos defeitos intrínsecos na rodonita, MnSiO_3 , e constatou que o defeito mais provável é o defeito Frenkel do oxigênio; para os defeitos extrínsecos, os dopantes bivalentes e trivalentes apresentam uma possibilidade maior de inserção na rodonita para as devidas aplicações.

ANEXO

Simulação computacional estática da rodonita (MnSiO_3)

A.1 Considerações iniciais

A técnica da simulação computacional estática foi aplicada à rodonita (MnSiO_3) e consistiu em se calcular a energia dos defeitos intrínsecos e extrínsecos segundo uma metodologia bem sucedida incorporada no programa GULP (Araújo, 2004 e Araújo et al, 2006). Os cálculos foram realizados junto ao grupo de Simulação Computacional do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

O objetivo dessa simulação foi iniciar um estudo do entendimento dos mecanismos físicos envolvidos nos silicatos da família do jade. Optou-se pela rodonita por possuir uma estrutura cristalina mais simples que os anfibólios: actinolita e tremolita; além disso, Gatzemeir e Wright (2006) já realizaram um estudo detalhado de modelagem computacional estática do diopsídio e da jadeíta.

O MnSiO_3 compartilha ligações químicas tanto iônicas quanto moleculares. A natureza covalente advém das fortes interações Si-O interna ao grupo SiO_3 , formando o íon molecular SiO_3^{2-} . A natureza iônica é devida às interações deste íon com os íons Mn^{2+} . Por isso são utilizados dois potenciais para reproduzir a modelagem da estrutura do MnSiO_3 . O potencial de Buckingham é um potencial de curto alcance usado em interações iônicas, no caso deste trabalho para Mn-O, Si-O e O-O; para o termo covalente O-Si-O utiliza-se o potencial harmônico de três corpos.

O potencial de Buckinham é dado por:

$$V_{ij} = A_{ij} \exp(-Br_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6} + q_i q_j / r_{ij} \quad \text{Equação A.1}$$

O termo exponencial é repulsivo e está relacionado com o princípio da exclusão de Pauli devido à superposição das nuvens eletrônicas dos íons.

O segundo termo $-C r^{-6}$ é atrativo e está relacionado com forças que têm origem nos dipolos induzidos no cristal (forças de Van der Waals) e em algumas contribuições covalentes.

O terceiro termo representa a energia de interação eletrostática, onde q_i e q_j representam as cargas do i-ésimo e j-ésimo átomos.

O potencial de Buckingham é calculado em função de três parâmetros (A, B e C), que são definidos em função da distância $r_{i,j}$ entre os átomos. Os parâmetros A e C são calculados em função de ϵ (Kcal), que representa a dureza do átomo, e o parâmetro $B=1/\rho$, que é calculado em função do inverso de ρ que representa os raios efetivos de Van der Waals.

O potencial harmônico de três corpos é dado por:

$$V_{ijk} = \frac{1}{2} k_b (\theta - \theta_0)^2 \quad \text{Equação A.2}$$

onde k_b é a constante de ligação da molécula O-Si-O, e θ e θ_0 são respectivamente os ângulos de equilíbrio inicial e final dessa molécula.

A polarizabilidade do oxigênio é incluída utilizando-se o *shell-model*, ou modelo da “casca-carço” (Dick and Overhauser, 1958), onde o íon é dividido em “carço” e “casca”, acoplado por um potencial harmônico da forma:

$$V_i^{\text{core-shell}} = \frac{1}{2} k_s \Delta r_i^2 \quad \text{Equação A.3}$$

onde k_s é a constante de acoplamento entre a “casca” e o “carço”, que na Tabela A.1 é dado pelo valor 74,8299. As cargas são separadas nas cargas do “carço” e “casca”.

Todos os potenciais que aparecem na Tabela A.1 foram ajustados para os óxidos, já que a dopagem foi feita nas reações por meio da inclusão por óxido. Esses parâmetros foram calculados para cada par de interação entre o “carço” para os cátions e a “casca” para os ânions (oxigênio). Na verdade já existem muitos desses parâmetros calculados. Porém, alguns a serem utilizados nos cálculos dos defeitos não convergiram. Devido a isso, foi necessário encontrar um novo conjunto utilizando as mesmas cargas e mantendo o potencial do Catlow para a interação O-O como se pode ver na Tabela A.1. Desta forma, as energias dos defeitos convergiram. O “*cut-off*” representa o raio que limita os parâmetros A, ρ e C para os cálculos dos potenciais.

A partir da otimização desses potenciais foi possível melhorar os parâmetros estruturais que estão na Tabela A.2, que são: a,b,c (parâmetros de rede) e V(volume da célula unitária). Esses parâmetros são os parâmetros estruturais mais importantes, pois eles mantêm a simetria do cristal. Os valores foram obtidos na tabela com valor médio de 0,3% de incerteza. Os parâmetros físicos, tais como constantes elásticas e dielétricas, e curva de dispersão de fônons não foram determinados, pois essas referências não foram encontradas na literatura.

TABELA A.1 - Parâmetros dos potenciais utilizados nos cálculos.

Potencial de Buckingham					
Interações	A(eV)	$\rho(\text{\AA})$	C(eV x $\text{\AA}^6$)	Cut off($\text{\AA}$)	Refs.
Mn ²⁺ - O ²⁻	1269,88	0,3138	0,0	14,0	1
Ca ²⁺ - O ²⁻	1223,26	0,3372	0,0	14,0	1
Zn ²⁺ - O ²⁻	515,92	0,3581	0,0	14,0	1
Fe ²⁺ - O ²⁻	1355,95	0,2595	0,0	14,0	1
Fe ³⁺ - O ²⁻	1102,40	0,3299	0,0	14,0	1
Co ²⁺ - O ²⁻	775,55	0,3301	0,0	14,0	1
Co ⁴⁺ - O ²⁻	1993,09	0,2990	0,0	14,0	1
Cr ²⁺ - O ²⁺	442,70	0,3572	0,0	14,0	1
Cr ³⁺ - O ²⁻	5615,26	0,2492	0,0	14,0	1
Cr ⁴⁺ - O ²⁻	2432,53	0,2926	0,0	14,0	1
Hf ⁴⁺ - O ²⁻	1477,53	0,3500	0,0	14,0	1
Na ⁺ - O ²⁻	1675,06	0,2930	0,0	14,0	1
La ³⁺ - O ²⁻	1841,98	0,3460	23,25	14,0	1
Ce ³⁺ - O ²⁻	1934,47	0,3473	19,45	14,0	1
Sm ³⁺ - O ²⁻	2104,24	0,3367	17,89	14,0	1
Eu ³⁺ - O ²⁻	1977,99	0,3388	19,69	14,0	1
Yb ³⁺ - O ²⁻	1745,71	0,3347	15,78	14,0	1
Sc ³⁺ - O ²⁻	1462,57	0,3265	0,0	14,0	1
Lu ³⁺ - O ²⁻	1748,41	0,3343	18,32	14,0	1
Sb ⁵⁺ - O ²⁻	2345,29	0,3352	0,0	14,0	1
Sb ³⁺ - O ²⁻	2345,29	0,3352	0,0	14,0	1
Si ⁴⁺ - O ²⁻	1297,91	0,3205	10,66	14,0	1
O ²⁻ - O ²⁻	22764,0	0,1490	27,88	14,0	2
Potencial harmônico de três corpos					
	K ₀ (eVrad ⁻²)	θ_0			
O ²⁻ - Si - O ²⁻	2,0972	109,47	3		
Parâmetros do					
Core-Shell	q _{core}	q _{shell}	k _r (eV $\text{\AA}^{-2}$)		
O ²⁻ _c - O ²⁻ _{shell}	0,86902	-2,86902	74,8299	4	

1. Parâmetros ajustados para esses cálculos,
2. SCHRODER, KP; SAUER, J.; LESLIE M.; CATLOW, C.R.A.; THOMAS, J.M. Bridging hydroxyl groups in zeolitic catalysts: a computer simulation study, **Chem. Phys. Lett.** v. 188: p. 320-325, 1992.
3. SANDERS, M.J.; LESLIE, M.; CATLOW, C.R.A. Interatomic potentials for SiO₂, **J. Chem. Soc. Comm.**, p. 1271-1274, 1984.
4. LEWIS, G.V.; CATLOW, C.R.A. Potential models for ionic oxides, **J. Phys. Chem. Minerals** v. 4: p. 105-113, 1985.

TABELA A.2 - Comparação entre os parâmetros estruturais calculados e os valores experimentais para MnSiO_3 (rodonita).

Parâmetro	Valor experimental	Valor calculado	$\Delta\%$
$a(\text{\AA})$	7,616	7,649	0,43
$b(\text{\AA})$	11,851	11,782	-0,58
$c(\text{\AA})$	6,707	6,710	0,04
$V(\text{\AA}^3)$	579,900	580,448	0,09

A.2 Estudo dos defeitos intrínsecos

Na Tabela A.3 estão todos os resultados obtidos para os defeitos intrínsecos, divididos entre os defeitos básicos e os defeitos Frenkel e Schottky, entre outros.

Os defeitos intrínsecos são os defeitos mais comuns nos cristais. São responsáveis pelo mecanismo de compensação local de carga; a predominância de um destes tipos de defeitos determinará posteriormente os modelos que serão elaborados quando impurezas forem inseridas no material. Os defeitos tipo Schottky e Frenkel são constituídos de defeitos elementares chamados de vacâncias e intersticiais; e a combinação destes defeitos elementares produz defeitos ainda mais complexos. O defeito tipo Schottky é formado por vacâncias e tem carga nula, assim como os defeitos do tipo Frenkel, que são formados pela remoção de um íon da rede e a disposição deste num interstício. Inicialmente foram calculadas as energias de uma vacância e de um íon intersticial e, a partir dos resultados obtidos, foram determinadas as energias dos defeitos Schottky e Frenkel do material.

A energia do defeito tipo Schottky é obtida a partir da reação que representa a criação das vacâncias. O defeito pseudo-Schottky é uma parte do defeito Schottky e o defeito anti-Schottky é um defeito formado por intersticiais ao invés de vacâncias. O defeito Frenkel está dividido em dois tipos de defeitos: Frenkel aniônico e Frenkel catiônico. Pelo resultado obtido, pode-se observar que o defeito intrínseco mais provável de ocorrer é o defeito Frenkel do oxigênio, cuja energia de formação é de 3,09eV.

TABELA A.3 - Energia de formação dos defeitos intrínsecos.

Defeito	Energia de formação por defeito(eV)
(a) Energia de formação dos defeitos básicos(eV)	
$V_{Mn}^{''}$	23,87
$V_{Si}^{''''}$	99,81
$V_O^{''}$	24,23
$Mn_i^{''}$	-13,02
$O_i^{''}$	-18,04
$Si_i^{''''}$	-59,75
(b) Energia de formação dos defeitos Frenkel, Schottky, Pseudo-Schottky e Anti-Schottky(eV)	
Frenkel do Mn	5,43
Frenkel do O	3,09
Frenkel do Si	20,03
Schottky do MnSiO ₃	5,54
Anti-Schottky do MnSiO ₃	14,54
Pseudo-Schottky do MnO	4,70
Pseudo-Schottky do SiO ₂	6,67
(c) Energia da rede(eV)	
MnSiO ₃	-168,67
MnO	-38,71
SiO ₂	-128,27

As reações de formação dos defeitos intrínsecos no MnSiO₃ são as seguintes onde nas reações (•) significa positivo e (') significa negativo:

Defeito Shottky

Pseudo-Schottky

Anti-Schottky

Frenkel catiônico

Frenkel aniônico

Observando as reações, pode-se ver que são dois defeitos envolvendo vacâncias e intersticiais. Como a formação de energia é por defeito, os valores das energias dos defeitos intrínsecos depois de somados foram divididos por dois, já que são dois defeitos.

A.3 Estudo dos defeitos extrínsecos

Inicialmente foram calculados os defeitos substitucionais para os dopantes, com relação às impurezas detectadas na análise de ativação por nêutrons na Tabela 5.2. Os defeitos aqui citados foram os defeitos ligados (*bound*). Esses defeitos são criados por exemplo para os que têm compensação de carga, no caso todos, com exceção dos defeitos bivalentes que têm carga igual aos dos íons da rede hospedeira.

Os defeitos são identificados ao mesmo tempo em que a carga resultante é nula. Por exemplo, para o defeito monovalente que só tem um íon Na, o primeiro defeito ligado envolve dois átomos de sódio no sítio de Mn com compensação de carga por vacância de O. Como o Na tem carga +1 quando ele entra no sítio de Mn, que tem carga +2, fica com -1. Como a vacância de oxigênio tem carga +2, já que a carga da vacância é de sinal contrário à carga do íon, para manter o equilíbrio é necessário multiplicar a carga do Na por dois, como pode ser visto na Reação A.8. O sódio entra no sítio de Mn com compensação de carga por vacância de oxigênio, formando óxido de Mn. O mesmo raciocínio segue para todos os outros casos. No caso do defeito não-ligado, esse mecanismo com compensação de carga é calculado separadamente.

a) Defeitos monovalentes

Compensação de carga por vacância de oxigênio:

Compensação de carga por Mn intersticial:

b) Defeitos bivalentes

Ocorre com mesma valência que o íon da rede hospedeira, portanto não tem compensação de carga:

c) Defeitos trivalentes

Compensação de carga por vacância de Mn:

Compensação de carga por oxigênio intersticial:

d) Defeitos tetravalentes

Compensação de carga por vacância de Mn:

Compensação de carga por oxigênio intersticial:

As Tabelas A.4, A.5, A.6 e A.7 mostram os resultados da simulação computacional para as impurezas substitucionais da rodonita determinadas na Tabela 5.2 respectivamente para os dopantes monovalentes e bivalentes, dopantes trivalentes, dopantes tetravalentes e para a reação óxido(O)-metal (M) na rede do MnSiO₃.

As Tabelas A.4, A.5 e A.6 são referentes ao cálculo dos defeitos substitucionais ligados (*bound defect*). O cálculo desses defeitos é feito por meio da inserção de impurezas, escolhendo-se uma posição ideal na rede e centrando esse defeito em um determinado ponto; em seguida verifica-se se as energias convergem para um determinado valor. Se convergirem, esses valores são utilizados no cálculo das energias de solução.

Os valores das energias substitucionais por si só não indicam se as impurezas são ideais para um dado material. É necessário conhecer a energia de solução, já que o processo de inclusão do defeito obedece a uma reação.

A energia de solução é obtida por:

$$E_{\text{sol}} = E_{\text{sub}}(2M_{\text{MnO}} - V_{\text{Mn}}) + 3E_{\text{rede}}(\text{MnO}) - E_{\text{rede}}(\text{M}_2\text{O}_3) \quad \text{Equação A.4}$$

A energia de solução é igual à energia do defeito substitucional, $E_{\text{sub}}(2M_{\text{MnO}} - V_{\text{Mn}})$, mais a energia da rede do óxido que se formou, $E_{\text{rede}}(\text{MnO})$, menos a energia da rede do óxido que entrou, $E_{\text{rede}}(\text{M}_2\text{O}_3)$. Foi considerada uma dopagem feita por meio da inclusão com óxidos (Paião et al, 2003).

Com relação à Tabela A.7 dos óxidos, foi tomado um conjunto de parâmetros de potenciais para os óxidos (CaO, FeO, CoO e os demais) para as interações Ca-O, Fe-O, Co-O e os demais, já que alguns potenciais existentes na literatura não convergiram. Desta forma, foi determinado um novo conjunto de parâmetros para o cálculo dos defeitos para esses dopantes. As energias dos óxidos são necessárias para o cálculo da energia de solução.

Os únicos dopantes que não envolvem compensação de carga, porque a carga dos íons é igual à carga dos íons da rede hospedeira, são os bivalentes.

Na Tabela A.4, os defeitos mais prováveis são as entradas dos íons de Ca^{2+} e Fe^{2+} no sítio do Mn^{2+} . O defeito mais improvável é a entrada de dois íons Na^+ num sítio metálico do Mn^{2+} formando com uma vacância de oxigênio o dipolo: $2\text{M}_{\text{Mn}}^{\bullet} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$.

Na Tabela A.5 todos os defeitos formados a partir da entrada de dois metais trivalentes M^{3+} no sítio do Mn^{2+} são altamente prováveis, em particular para o Cr^{3+} . O mais improvável é a entrada de dois Ce^{3+} no sítio metálico do Mn^{2+} , formando com a vacância do Mn^{2+} o dipolo: $2\text{M}_{\text{Mn}}^{\bullet} - \text{V}_{\text{Mn}}^{\bullet\bullet}$.

TABELA A.4 - Energia dos defeitos substitucionais para dopantes monovalentes e bivalentes ligados (eV).

Dopantes	Sítos de substituição		M_{Mn}
	$(2\text{M}_{\text{Mn}}^{\bullet} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})$	$(2\text{M}_{\text{Mn}}^{\bullet} - \text{Mn}_i^{\bullet\bullet})$	
Na^+	58,05	26,63	
Ca^{2+}			-7,18
Fe^{2+}			-6,91
Zn^{2+}			-1,66
Cr^{2+}			-1,38
Co^{2+}			-0,63

TABELA A.5 - Energia dos defeitos substitucionais para dopantes trivalentes ligados (eV).

Dopantes	Sítos de substituição	
	$(2\text{M}_{\text{Mn}}^{\bullet} - \text{V}_{\text{Mn}}^{\bullet\bullet})$	$(2\text{M}_{\text{Mn}}^{\bullet} - \text{O}_i^{\bullet\bullet})$
Cr^{3+}	-36,74	-75,04
Fe^{3+}	-29,21	-72,48
La^{3+}	-9,57	-51,90
Ce^{3+}	-7,33	-49,63
Sm^{2+}	-10,61	-52,92
Eu^{3+}	-11,21	-54,73
Yb^{3+}	-16,03	-58,44
Sc^{3+}	-22,43	-64,95
Lu^{3+}	-16,45	-55,04

Na Tabela A.6 todos os defeitos são muito prováveis, em especial a entrada do Cr^{4+} e Co^{4+} na posição metálica do Mn^{2+} , formando com o oxigênio intersticial o dipolo: $\text{M}_{\text{Mn}}^{\bullet\bullet} - \text{O}_i^{\bullet\bullet}$.

Na Tabela A.7 todos os defeitos formados da reação M_2O , MO , M_2O_3 e MO_2 são prováveis, sendo o Cr_2O_3 o mais provável e o Na_2O o menos provável.

TABELA A.6 - Energia dos defeitos substitucionais para dopantes tetravalentes ligados (eV).

Dopantes	Sítios de substituição	
	$(M_{\text{Mn}}^{\bullet\bullet} - V_{\text{Mn}}^{\bullet\bullet})$	$(M_{\text{Mn}}^{\bullet\bullet} - O_i^{\bullet\bullet})$
Cr^{4+}	-41,23	-82,93
Hf^{4+}	-27,72	-65,81
Co^{4+}	-42,47	-80,28

TABELA A.7 - Energia da rede para M_2O , MO , M_2O_3 e MO_2 utilizados no cálculo dos defeitos.

Óxidos	Energia da rede(eV)
CaO	-36,07
FeO	-39,19
ZnO	-39,29
CoO	-40,09
CrO	-40,69
MnO	-38,71
Na_2O	-26,53
Cr_2O_3	-159,51
Fe_2O_3	-151,13
La_2O_3	-130,29
Ce_2O_3	-128,30
Sm_2O_3	-132,01
Eu_2O_3	-132,59
Yb_2O_3	-137,45
Sc_2O_3	-144,56
Lu_2O_3	-137,86
CrO_2	-124,75
HfO_2	-110,57
CoO_2	-125,09

Os valores das energias substitucionais por si só não indicam o que realmente acontece quando um íon é inserido na rede. Somente quando as energias de solução são

calculadas é que se vai saber como se comportam essas impurezas. A Tabela A.8 mostra os valores da energia de solução para dopantes monovalentes e bivalentes ligados.

TABELA A.8 - Energia de solução para dopantes monovalentes e bivalentes ligados (eV).

Dopantes	Sítios de substituição		M_{Mn}
	$(2M_{\text{Mn}} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})$	$(2M_{\text{Mn}} - \text{Mn}_{\text{i}}^{\bullet\bullet})$	
Na^+	45,87	14,45	
Ca^{2+}			-9,91
Fe^{2+}			-6,43
Zn^{2+}			-1,08
Cr^{2+}			0,60
Co^{2+}			0,75

Analisando a Tabela A.9 para os dopantes trivalentes (são os que geralmente fornecem boa atividade óptica), os cálculos mostram uma tendência maior para a Reação A.16 que envolve compensação de carga com o oxigênio intersticial. Com relação à Tabela A.10, há um equilíbrio nas duas reações para o cálculo das energias de solução para dopantes tetravalentes ligados.

Em conclusão, diante destas observações, os dopantes bivalentes e trivalentes apresentam uma possibilidade maior de inserção na rodonita (MnSiO_3) para as devidas aplicações.

TABELA A.9 - Energia de solução para dopantes trivalentes ligados (eV),

Dopantes	Sítios de substituição	
	$(2M_{Mn}^{\bullet} - V_{Mn}^{\bullet})$	$(2M_{Mn}^{\bullet} - O_i^{\bullet})$
Cr ³⁺	6,64	-1,33
Fe ³⁺	5,79	1,23
La ³⁺	4,57	0,97
Ce ³⁺	4,84	1,25
Sm ²⁺	5,27	1,67
Eu ³⁺	5,25	0,44
Yb ³⁺	5,12	1,59
Sc ³⁺	6,00	2,19
Lu³⁺	5,28	5,40

TABELA A.10- Energia de solução para dopantes tetravalentes ligados (eV),

Dopantes	Sítios de substituição	
	$(M_{Mn}^{\bullet\bullet} - V_{Mn}^{\bullet\bullet})$	$(M_{Mn}^{\bullet\bullet} - O_i^{\bullet\bullet})$
Cr ⁴⁺	6,10	3,11
Hf ⁴⁺	5,43	6,05
Co⁴⁺	5,20	6,10

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), **Guia para expressão de incertezas de medição**, 3ª edição, 2003.
- ALDRICH, J.E., PASS, B. Dental enamel as an in vitro rudimentary dosimeter; separation of the diagnostic X-ray dose from dose due to natural sources. **Radiat. Prot. Dosim.**, v.17, p.175-179, 1986.
- ARAUJO, R.M. **Simulação computacional estática de defeitos gerados por metais substitucionais no CaCO₃**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2004.
- ARAUJO, R.M.; LENGYEL, K; JACKSON, RA; KOVACS, L; Valério M.E.G. A computational study of intrinsic and extrinsic defects in LiNbO₃. **J. Phys. Condens. Matter.**, v. 19, n. 4, 2007. (Em publicação)
- ATENCIO, D. **Type mineralogy of Brazil**. Universidade de São Paulo - Museu de Geociências, São Paulo, 2000.
- BECKER, K. Thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) as method for high dose measurements using lithium fluoride. **Health Phys.**, v.16, n. 4; p. 527-531. 1969.
- BECKER, K. **Solid state dosimetry**. Cleveland, Ohio: CRC, 1973.
- CALDAS, L.V.E. **Alguns métodos de calibração e de dosimetria da radiação beta**. 1980. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CALDAS, L.V.E. Utilização de vidros como detectores de radiação para altas doses, 1989. São Paulo. (**IPEN-Pub-261**).
- CALDAS, L.V.E.; SOUZA, C. N. High-dose dosimetry using glass detectors in electron beams. In: International Atomic Energy Agency: High Dose Dosimetry for Radiation Processing: **Proceedings of the Symposium on...**, held in Vienna, 5-9 November 1990, p. 93-99, 1991.
- CHEN, R.; KIRSH, Y. **Analysis of thermally stimulated processes**. New York.: Pergamon Press, 1981.
- COLE, T.; HARDING J.T.; PELLAM JR.; YOST. D.M. EPR spectrum of solid nitrogen after glow at 4.2-degrees-K. **J. Chem. Phys.**, v.27, n. 2: p. 593-594, 1957.

- COSTA, Z.M. **Desenvolvimento de um sistema dosimétrico para situações de emergência envolvendo pessoas do público em geral.**, 1999. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo, São Paulo.
- COSTA, Z. M.; MELO, A. P.; GIEHL, J. M.; LUDWIG, V.; PONTUSCHKA, W. M.; CALDAS, L. V. E. Defects induced in bioglass by gamma radiation for dosimetric purposes. **Phys. Stat. Sol. (c)**, v. 4, p.1118-1121, 2007.
- CRASE, K.W. **Parameters affecting the radiation induced thermally stimulated exoelectron emission from ceramic beryllium oxide.** 1971. Tese (Doutorado) – University of Tennessee, Tennessee, EUA.
- DAVID, M.; SUNTA, C.M. Quartz dosimeter for archaeological dating. **Nucl. Track. Radiat. Measur.** v.10, p. 625-629, 1985.
- DAVISON, S.; GOLDBLITH, A.S.; PROCTOR, E. B. Glass dosimetry. **Nucleonics**, v.14, n. 1, p. 34-39, 1956.
- DEER, W.A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock forming minerals.** Longman, London, 1974.
- DIEHL, J. F. Food irradiation – past, present and future. **Radiat. Phys. Chem.**, v.63, p. 211-215, 2002.
- DICK, B.G.; OVERHAUSER, A.W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals, **Phys. Rev.**, 112, p. 90-130, 1958.
- FARRAR, H. Dosimetry standars for radiation processing. Proceedings of Symposium Techniques for High Dose Dosimetry in Industry, Agriculture and Medicine, Vienna, November, 1998. **IAEA-TEC DOC – 1070**, p. 307-311, 1999.
- GARLICK, G.F.J.; GIBSON, A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. **Proc. Phys. Soc.**, London, v.60, p.574-590, 1948.
- GATZEMEIER, A.; WRIGHT, K. Computer modelling of hydrogen defects in the clinopyroxenes diopside and jadeite. **Phys. Chem. Minerals**, v. 33, p. 115-125, 2006.
- GLAEFEKE, H. **Exomission.** In: BRAUNLICH, P. (Ed.). Topics in applied physics. Thermally stimulated relaxation in solids. Springer-Verlag, Berlim., v.37, p. 225-272, 1979.
- GORBICS, S.G.; ATTIX, F.H.; KERRIS, K. Thermoluminescent dosimeters for high-dose applications. **Health Phys.**, v.25, p. 499-506, 1973.
- GUINIER, A. **A estrutura da matéria: do céu azul ao material plástico.** Ed. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

- GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J.; SOUZA, C. P.; SOUZA, A. M., JR.; SCHWARTZ, M. O. E.; AZEVEDO, W. M. Defect analysis in natural quartz from Brazilian sites for ionising radiation dosimetry. **Radiat. Prot. Dosim.**, v.119, p.168-171, 2006.
- HOLZAPFEL, G.; PETEL, M. Principes de l'émission exoelectronique. In: Congreso de la Societe Française de Radioprotection: Aspects fondamentaux et appliques de la dosimetrie, Saclay. **Recueil des Communications...Montrouge**, v.8, p. 23-26, 1976.
- HOROWITZ, Y.S. **Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry**. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1984.
- IKEYA, M.; ZIMMERMAN, M.R.; WHITEHEAD, N. **New applications of electron Spin resonance : dating, dosimetry and microscopy**. Singapore; River Edge, NJ: World Scientific, 1993.
- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Dosimetry for food irradiation**. IAEA, Vienna, Technical Report Series No. 409, 2002.
- ICRU 60 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS. **Fundamental quantities and units for ionizing radiation**. Bethesda, MD (Publication 60), 1998.
- ICRP 26 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. **1977 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection**. Oxford Pergamon Press, England, 1978.
- ICRP 60 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. **1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection**. Oxford Pergamon Press, England, 1991.
- IEC - INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **Medical diagnostic X-ray equipment – Radiation conditions for use in determination of characteristics**. Genève (IEC 61267), 1994.
- KLEIN, C.; DANA, J.D. **Manual of mineral science**. 22a ed. New York: John Wiley and Sons, 2002.
- LIMA, J.F. **Termoluminescência da calcita induzida por radiação gama e ultravioleta**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.
- MAGALHÃES, C.M.S; SOUZA D.N.; CALDAS LVE. Use of composites of topaz-glass as TSEE and TL doseimeters. **Radiat. Prot. Dosim.** v.119, n. 1-4, p. 323-326, 2006.

- MARCHIONI, E.; PABST, J.Y.; KUNTZ, F. Characterization and application of two kinds of ESR dosimeters. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 65, n. 2, p. 187-191, 2002.
- MARFUNIN, A.S. **Spectroscopy luminescence and radiation centers in minerals**. Springer Verlag: Berlin, ISBN 3-540-09070-3, 1979.
- MASCARENHAS, S; HASEGAWA, A; TAKESHIT, K. EPR dosimetry of bones from Hiroshima from A-bomb site. *Bull. Am. Phys. Soc.* v.18, n. 4, p. 579-579, 1973.
- MAY, C.E.; PARTRIDGE, J.A. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. **J. Chem. Phys.**, v.40, p.1401-1413, 1964.
- McKEEVER, S.W.S. **Thermoluminescence of solids**. London: Cambridge, 1985.
- McKEEVER, A.W.S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P.D. **Thermoluminescent dosimetry materials: properties and uses**. Nuclear Technology Publishing, Kent, 1995.
- McLAUGHLIN, W. L.; BOYD, A. W.; CHADWICK, K. H.; McDINALD, J. C.; MILLER, A. **Dosimetry for radiation processing**. Ed. Taylor & Francis, London, 1989.
- MELO, A.P. **Emissões termoluminescentes de soluções sólidas de CaF_2 com fluoretos de terras raras e alumínio**. 1998. Dissertação (Mestrado), Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe.
- MEDLIN, W.L. Trapping centers in thermoluminescent calcite. **Phys. Rev.**, v.135, p. 1770-1779, 1964.
- MORRISSEY, R.F.; HERRING, C.M. Radiation sterilization: past, present and future. **Radiat. Phys. Chem.**, v.63, p. 217-221, 2002.
- MURPHY, M. K.; MILLER, S. D.; KOVÁCS, A.; McLAUGHLIN, W. L.; SLEZSÁK, I. Characterization of a new photo-fluorescent film dosimeter for high-radiation dose applications. **Radiat.Phys.Chem.**, v.63, p. 751-754, 2002.
- NUTTAL, R. H. D.; WEIL, J.A. The magnetic properties of oxygen-hole aluminum centers in crystalline SiO_2 . **Can. J. Phys.**, v.59, p. 1697-1708. 1981.
- OBERHOFER, M.; SCHARMANN, A. **Applied thermoluminescence dosimetry**. Ed. Adam Hilger Ltd, Bristol, Luxembourg, 1981.
- OSTROWSKI, K. Biological dosimetry based on measurement by electron spin resonance technique (ESR) the radiation induced defects in the crystal-line fractions of bone materials. In Sterilization by ionizing radiation. **Multsci. Public.**, v.1, p.325-330, 1974.

- PAIÃO, J.R.B.; ASAMIK, K.; WATANABE, S. Radiation effect on TL and optical absorption of natural and laboratory grown rhodonite. **In: International Conference on Radiation Effects in Insulators**, Gramado, Brazil, 2003.
- PASQUALLETTO, H.; FUGA, R. **Apostila do curso preparatório de operadores do reator**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, v.3, São Paulo, 1997.
- RAFFI, J.; GELLY, S.; PICCERELLE, P.; CHAMAYOU, A.; BARON, M. Electron spin resonance – thermoluminescence studies on irradiated drugs and excipients. **Radiat. Phys. Chem.**, v.63, p. 705-707, 2002.
- RANDALL, J.T.; WILKINS, M.H.F. Phosphorescence and electron traps-1: The study of distributions. **Proc. Roy. Soc.**, London, v.184, p. 366-389, 1945.
- ROCHA, F.D.G. **Desenvolvimento de um sistema de emissão exoeletrônica termicamente estimulada para aplicação em dosimetria**. 1997. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ROCHA, F.D.G.; OLIVEIRA, M.L.; CECATTI, S.G.P.; CALDAS, L.V.E. Properties of sintered amethyst pellets as thermoluminescent dosimeters. **Appl. Radiat. Isot.**, v.58 n. 1, p. 85-88, 2003.
- RONOV, A.B.; YAROSHEVSKY. **Chemical composition of the earth's crust**. American Geophysical Union Monograph. v.3, New York, N.Y. 1969.
- ROSA, L.A.R. **Apostila do curso de dosimetria termoluminescente aplicada à física médica**. Instituto de Radioproteção e Dosimetria/Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 2000.
- SOUZA, D.N. **Caracterização do topázio natural para aplicações dosimétricas na faixa terapêutica**. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- SOUZA, D.N.; LIMA, J.F.; VALÉRIO, M.E.G.; CALDAS, L.V.E. Performance of pellets and composites of natural colourless topaz as radiation doseimeters. **Radiat. Prot. Dosim.**, v.100, n.1-4, p. 413-416, 2002.
- SOUZA, D.N.; LIMA, J.F.; VALERIO, M.E.G. Thermally stimulated luminescence and EPR studies on topaz. **Appl. Radiat. Isot.**, v.64, n. 8, p. 906-909, 2006.
- SOUZA, D. N.; MELO, A. P.; OLIVEIRA, M. G.; CALDAS, L. V. E. Dosimetric characterization of wollastonite-teflon composites. **Phys. Stat. Sol. (c)**, v. 4, p. 1175-1178, 2007.

- SOUZA, S.O, FERRAZ G.M., WATANABE, S. Effects of Mn and Fe impurities on the TL and EPR properties of artificial spodumene polycrystals under irradiation. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.**v. 218; p. 259-263, 2004
- SPURNY, Z.; MAHESH, K.; VIJ, D.R. **Exoelectron dosimetry. In: Techniques of radiation dosimetry.** New Dehli: Wiley, 1985.
- TATUMI, S. H.; GOZZI, G.; KOWATA, E. A.; KASSAB, L. R. P.; BRITO, S. L. M.; PEIXOTO, M. N. O.; R.S. MOURA, J.; MELLO, C. L.; CARMO, I. O. Optical dating using feldspar from quaternary alluvial and colluvial sediments from SE Brazilian plateau, Brazil. **J. Lumin.**, v.102, n.103, p. 566-570, 2003.
- TAUHATA, L. L.; SALATI, I.P.A.; PRINZIO, R.D.; PRINZIO, A.R.D. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos.** IRD/CNEN, v. 4, Rio de Janeiro, 2002.
- TEIXEIRA, M.I. **Propriedades dosimétricas de vidros comerciais e areia para doses altas.** São Paulo, 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo, São Paulo.
- TEIXEIRA, M.I.; FERRAZ, G.M.; CALDAS, L.V.E. Influence of thermal treatments on the response of sand radiation detectors for high-dose dosimetry. **Radiat Prot. Dosim.**, v.120, n. 1-4: p. 230-234, 2006.
- TOMAZ, L; FERRAZ, G.M; WATANABE, S. EPR and TL studies of phenakite crystal and application to dating. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.** v. 229, p. 253-260, 2005
- VAIJAPURKAR, S. G.; BHATNAGAR, P.K. Low cost thermoluminescence (TL) gamma dosimeter for radiotherapy. **Nucl. Track. Radiat. Meas.**, v.21, n. 2, p. 267-269, 1993.
- VERONESE, I.; GIUSSANI, A.; GOKSU; H.Y. Limits of thermoluminescence dosimetry using quartz extracted from recent building materials in urban settlements. **J. Environ. Radioact.**, v.86, n. 3, p. 319-336, 2006.
- VIJ, D. R. **Luminescence of solids.** New York, N.Y.: Plenum Press, 1998.
- VUOLO, J.H. **Fundamentos da teoria de erros.** São Paulo: Edgard Blücher; 1996.
- WIETERS, C.U.; KRIEGSEIS, W.; PETEL, M.; SCHARMANN, A. Electron dosimetry with thermally stimulated exoelectron emission (TSEE). **Phys. Med. Biol.**, v. 29, p. 1097-1107, 1984.
- WORRALL, D.R.; WILLIAMS, S.L.; WILKINSON, F.; CROSSLEY, J.E.; LAURENT, H.B.; DESVERGNE, J.P. Spectroscopy and ion-electron recombination kinetics of radical ions of anthracenes and substituted anilines on silica gel. **J. Chem. Phys.**, v. 103, p. 9255-61, 1999.

YOSHIMURA, E. M.; YUKIHARA, E. G. Optically stimulated luminescence: Searching for new dosimetric materials. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.**, v.250, p. 337-341, 2006.

ZHAO, Th.; YAN, X.W; CUI, J. The physical and chemical properties of synthetic and natural jadeite for jewelry. **J. Mater. Sci.**,v.29, n.6, p. 1514-1520, 1994.