



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

**NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**CARACTERIZAÇÃO DE DETECTORES DE  
RADIÇÃO DE ESPODUMÊNIO**

Raquel Aline Pessoa Oliveira d' Amorim

Orientadora: Dra. Susana de Souza Lalic

SÃO CRISTÓVÃO/SE  
10/2012

RAQUEL ALINE PESSOA OLIVEIRA D'AMORIM

**CARACTERIZAÇÃO DE DETECTORES DE  
RADIAÇÃO DE ESPODUMÊNIO**

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte do requisito para obtenção do título de Doutor, área de concentração: Física da Matéria Condensada.

DRA. SUSANA DE SOUZA LALIC

SÃO CRISTÓVÃO  
2012

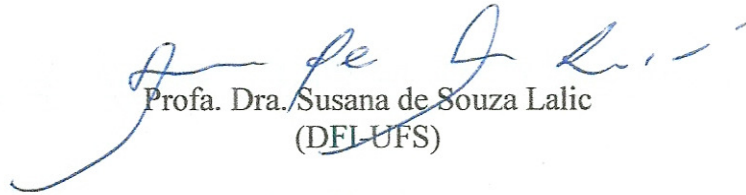
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Núcleo de Pós-Graduação em Física

*Caracterização de detectores de radiação de  
espodumênio*


por

Raquel Aline Pessoa Oliveira d'Amorim


Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia dois de outubro do ano dois mil e doze perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:




Profª. Dra. Susana de Souza Lalic  
(DFL-UFS)



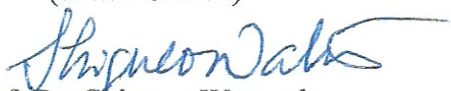
Prof. Dr. Milan Lalic  
(DFI-UFS)



Profª. Dra. Divanizia do Nascimento Souza  
(DFI-UFS)



Profª. Dra. Linda Viola Ehlin Caldas  
(IPEN-CNEN)



Prof. Dr. Shiguelo Watanabe  
(IF-USP)

À minha mãe Eulina e ao meu esposo  
Petrus.

## AGRADECIMENTOS

À prof<sup>a</sup>. Dra. Susana de Souza Lalic pela dedicada orientação, paciência, amizade e por todas as suas demonstrações de competência e ética que tanto me incentivaram na minha formação acadêmica.

Agradeço de forma especial à prof<sup>a</sup>. Dra. Helen Jamil Khoury que me recebeu em seu laboratório dando-me todo o apoio necessário, tanto do ponto de vista profissional quanto pessoal. Agradeço também aos funcionários e amigos do Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN-DEN-UFPE).

Várias pessoas contribuíram para a realização deste trabalho, aos quais sou extremamente grata: à prof<sup>a</sup>. Dra. Linda Caldas (Laboratório de Metrologia das Radiações-IPEN), ao prof. Dr. Shiguelo Watanabe, à prof<sup>a</sup>. Dra. Roseli Gennari e ao Dr. Gilberto Ferraz (Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação– IFUSP), à Elisabeth Somessari e Carlos da Silveira pelas irradiações no IPEN, ao prof. Dr. José Marcos Sasaki (Laboratório de Raios X - UFCE), à equipe técnica da Central Analítica do DQF/UFPE.

Ao Laboratório Associado de Nanodispositivos Fotônicos-DQF/UFPE pelas diversas colaborações que se fizeram essenciais para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE, a Rede Nanobiotec-Brasil/CAPES, ao Instituto Nacional de Metrologia das Radiações na Medicina e ao Instituto Nacional de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (INCT-INAMI) pelo apoio financeiro.

Aos professores do Departamento de Física/UFS.

Aos amigos (as) da UFS por tantos momentos de estudos e descontração compartilhados.

Ao meu esposo Petrus pelo carinho, companheirismo e constante incentivo. Seu apoio foi imprescindível.

À minha mãe Eulina e minha sogra Magui pelo carinho e afeto necessário para a minha tranquilidade no decorrer deste trabalho. A toda minha família por acreditar em mim, torcer e vibrar em cada etapa da minha vida.

Agradeço a todas as pessoas que me deram tranquilidade e apoio necessário para a elaboração deste trabalho. Espero que a minha realização compense os momentos de dificuldades que compartilhei. A todas estas pessoas, o meu sincero muito obrigada.

“Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?”

Fernando Pessoa

## RESUMO

Dosímetros são muito empregados na monitoração de doses de radiação ionizante, sobretudo na dosimetria clínica e ambiental, fazendo-se o uso de técnicas como termoluminescência (TL), emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE) e luminescência opticamente estimulada (LOE). Diversas pesquisas têm sido feitas buscando desenvolver materiais TL, TSEE e LOE mais sensíveis para aplicação na dosimetria de altas doses. Neste contexto, diversos trabalhos mostraram a potencialidade do espodumênio ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ), um silicato, em dosimetria de altas doses para raios gama. Sendo assim, a caracterização do  $\beta$ -espodumênio puro e com diferentes dopagens para uso em sistemas para a detecção de radiações é um estudo inédito que motiva este trabalho, juntamente com o estudo da influência do Teflon® em materiais dosimétricos. Por meio de análises térmicas no intervalo de 0 a 300 °C, observou-se que não ocorre nenhuma perda de massa considerável no policristal de  $\beta$ -espodumênio. Verificou-se a partir da difração de raios X e do refinamento Rietveld o sucesso da técnica de desvitrificação em produzir amostras adequadas de  $\beta$ -espodumênio para uso como dosímetro. O Teflon® pode influenciar a forma e a intensidade do sinal TL e, portanto, ao se aglutinar os pós cristalinos, extremo cuidado deve ser tomado para evitar alterações na composição das pastilhas, o que prejudicaria o resultado final do dosímetro termoluminescente produzido. Os resultados da termoluminescência levaram à conclusão de que a amostra natural de espodumênio apresenta uma emissão TL mais intensa que as amostras sintéticas, isso possivelmente pelas diferentes estruturas cristalinas do  $\alpha$ -espodumênio e do  $\beta$ -espodumênio, respectivamente, além das diferentes impurezas presentes na amostra natural, que aumentam a emissão da luz TL. O  $\alpha$ -espodumênio e  $\beta$ -espodumênio apresentam emissão TSEE bastante intensa, que poderá ter aplicação em dosimetria. Os resultados da luminescência opticamente estimulada mostram que o  $\alpha$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ /Teflon® possui um grande potencial para uso em dosimetria de doses altas.

Palavras-chave: espodumênio, termoluminescência, emissão exoeletrônica termicamente estimulada, luminescência opticamente estimulada, Teflon.

## ABSTRACT

Dosimeters are much employed in monitoring doses of ionizing radiation, especially in clinical and environmental dosimetry, by the use of techniques such as thermoluminescence (TL), thermally stimulated exoelectronic emission (TSEE) and optically stimulated luminescence (OSL). Several researches have been performed in order to develop TL, TSEE and OSL materials more sensitive to the application of high-dose dosimetry. In this context, several studies have shown the potential of spodumene ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ), a silicate, in the high dose dosimetry for gamma rays. Thus, the characterization of the  $\beta$ -spodumene pure and with different dopants for application in systems for detecting radiation is an unpublished study that motivates this work together with the study of the influence of Teflon® for dosimetric materials. Through thermal analysis over the range from 0 to 300 °C, it was observed that there occurs no significant weight loss of the polycrystal  $\beta$ -spodumene. It was found, with the X-ray diffraction and Rietveld refinement, the success of devitrification technique to produce samples of  $\beta$ -spodumene suitable for use as a dosimeter. Teflon® can influence the shape and intensity of the TL signal and thus extreme care must be taken to coalesce the crystalline powders to avoid changes in the composition of the pellets, which would undermine the outcome of the thermoluminescent dosimeter produced. The results of thermoluminescence lead to the conclusion that the natural sample of spodumene has a rather intense TL emission compared to the synthetic samples, possibly due to the different crystal structures of  $\alpha$ -spodumene and  $\beta$ -spodumene, respectively, and the various impurities naturally present in the sample which enhance its TL emission. The  $\alpha$ - and  $\beta$ -spodumene exhibit TSEE emission quite intense, which may have application in dosimetry. The results of optically stimulated luminescence show that  $\alpha$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ /Teflon® has great potential for use in high dose dosimetry.

Keywords: spodumene, thermoluminescence, thermally stimulated exoelectronic emission, optically stimulated luminescence, Teflon.

# LISTAS

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Algumas aplicações das radiações ionizantes.....	02
Figura 2.1 – (a) Foto do mineral de espodumênio amarelo denominado de hiddenita, (b) estrutura cristalina do $\alpha$ -espodumênio.....	08
Figura 2.2 – Região de predominância das três formas de interação de fótons.....	09
Figura 2.3 – Representação de uma rede cristalina tridimensional.....	11
Figura 2.4 – Defeitos pontuais encontrados em cristais.....	12
Figura 2.5 – Modelo simplificado do fenômeno da termoluminescência.....	14
Figura 2.6 – Diagrama esquemático de leitora termoluminescente.....	15
Figura 2.7 – A forma do pico (I) para cinética de primeira ordem e (II) para cinética de segunda ordem.....	19
Figura 2.8 – Definição dos parâmetros $\delta$ e $\omega$ usados para caracterizar a cinética dos processos de TL.....	21
Figura 3.1 – Organograma com a síntese do plano de trabalho para obtenção dos resultados.....	36
Figura 3.2 – Foto da amostra de espodumênio natural analisado.....	37
Figura 3.3 – (a) Forno montado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação. (b) Forno Jung pertencente ao Laboratório de Arquitetura de Nanodispositivos Fotônicos.....	38
Figura 3.4 – Ciclo do processo de desvitrificação utilizado para obtenção de policristal de espodumênio puro.....	39
Figura 3.5 – Ciclo do processo de desvitrificação utilizado para obtenção de policristal de espodumênio sintético dopado com manganês.....	40
Figura 3.6 – (a) Homogeneizador Mini-Beadbeater™; (b) pastilhador desmontado; (c) pastilhador montado.....	42
Figura 3.7 – Prensa hidráulica do DQF/UFPE.....	42
Figura 3.8 – Suporte confeccionado por usinagem convencional para a realização de sinterização.....	43
Figura 3.9 – Ciclo de sinterização utilizado no preparo das pastilhas.....	44
Figura 3.10 – Foto do arranjo experimental de irradiação utilizado no presente trabalho.....	45

Figura 3.11 – Irradiadores utilizados neste trabalho.....	45
Figura 3.12 - Sistema leitor de TL; a) Harshaw modelo 2000A/B, (b) Harshaw-Bicron M3500.....	48
Figura 3.13 - Sistema de leitura de exoemissão termicamente estimulada (TSEE).....	50
Figura 3.14 – (a) Diagrama esquemático da leitora para luminescência opticamente estimulada, (b) foto do equipamento montado no Departamento de Energia Nuclear para leituras de LOE.....	51
Figura 3.15 – Tela de configurações do software WinLOE.....	51
Figura 3.16 – Dispositivo para tratamento óptico das amostras de $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® para sua reutilização.....	52
Figura 3.17 – Teste de tratamento óptico em amostras de $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon®.....	53
Figura 4.1 – Fotos dos espodumênio sintéticos produzidos.....	55
Figura 4.2 – (a) Curvas de DTA/TGA dos reagentes de composição básica do espodumênio, (b) curvas de DTA/TGA do policristal puro de $\beta$ -espodumênio obtido.	56
Figura 4.3 – (a) Micrografia obtida do espodumênio natural, (b) Espectro de FRX do espodumênio natural.....	57
Figura 4.4 – Concentração dos íons encontrados na amostra (a) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (b) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn, (c) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> : Eu e (d) Teflon® por meio da técnica de fluorescência de raios X.....	59
Figura 4.5 – Y(obs) padrão de DRX de pó da amostra de espodumênio natural e Y(cal) espectro calculado pelo método de Rietveld Y(cal). O resultado do refinamento é apresentado pela diferença Y(obs) – Y(cal).....	60
Figura 4.6 – Amostras de (a) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , (b) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn, (c) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Eu e (d) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :B. Y(obs) padrão de DRX de pó e Y (cal) espectro calculado pelo método de Rietveld. O resultado do refinamento é apresentado pela diferença Y(obs) – Y(cal). .....	61
Figura 4.7 – Padrão de DRX de pós das amostras de $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> puro e dopado com Mn, Eu, B, Er/Yb.....	63
Figura 4.8 – Micrografias obtidas por MEV (a) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :B, (b) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Er, Yb e (c) $\beta$ - LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn, todas com aumento de 35 ×.....	65
Figura 4.9 – Micrografias obtidas por MEV (a) $\beta$ - LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :B com aumento de 500 ×, (b) $\beta$ - LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :B com aumento de 750 × (c) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> com aumento de 1000 ×....	66
Figura 4.10 – Padrão de DRX de pó da amostra de Teflon® (Politetrafluoretileno) comparada ao padrão PDF2 00-047-2217.....	68

Figura 4.11– Padrão de difração do pó produzido com pastilhas de espodumênio natural/Teflon®.....	69
Figura 4.12 – Curvas de DTA/TGA do Teflon® DuPont.....	70
Figura 4.13 – Micrografia obtida do Teflon® na forma em que é comprado para ser usado como aglutinante (a) (aumento: 40 ×) e (b) (aumento: 200 ×).....	71
Figura 4.14 – Micrografia obtida da pastilha $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -Teflon® (a) (aumento:1000 ×) e (b) (aumento: 4500 ×).....	72
Figura 4.15 – Curvas de emissão TL do espodumênio natural em pó e em pastilha aglutinada com Teflon®. Amostras irradiadas numa fonte gama de Co-60 à temperatura ambiente.....	73
Figura 4.16 – (a) Curvas de dose-resposta das amostras de espodumênio natural em pó e (b) pastilhas espodumênio natural/Teflon® ambas irradiadas com doses de 10 a 50 Gy numa fonte Co-60.....	74
Figura 4.17 – Curvas de emissão TL de pastilhas de Teflon® irradiadas com Co-60...	75
Figura 4.18 – Curva de emissão TL das diferentes amostras de espodumênio (natural e sintética).....	77
Figura 4.19 – Reprodutibilidade das pastilhas $\alpha$ -espodumênio/Teflon® irradiadas com uma dose-teste de 1 Gy na fonte de radioterapia de Co-60 (GMR/IPEN).....	79
Figura 4.20 – Reprodutibilidade (a) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O/Teflon® e (b) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn/Teflon®, ambas irradiadas com uma dose teste de 1 Gy na fonte de radioterapia de Co-60 (GMR/IPEN).....	80
Figura 4.21 – Curvas de emissão TL das pastilhas de $\alpha$ -espodumênio/Teflon® de 20 mg tratadas a 300 °C/1h, irradiadas com dose entre 1 Gy e 10 kGy (Co-60 ) e taxa de aquecimento de 10 °C/s.....	81
Figura 4.22 – Curvas de emissão TL das pastilhas de $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® de 20 mg tratadas a 300 °C/1h, irradiadas com doses entre 1 Gy e 10 kGy (Co-60) e taxa de aquecimento de 10 °C/s.....	81
Figura 4.23 – Curvas de emissão TL das pastilhas de $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn/Teflon® irradiadas com doses entre 1 Gy e 1 kGy (Co-60). (a) TL medida algum tempo depois de irradiada, e (b) TL medida logo após a irradiação, na qual aparece o pico de menor temperatura. ....	82
Figura 4.24 – Curvas de dose-resposta de amostras de a) $\alpha$ -espodumênio/Teflon® e b) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon®, irradiadas na fonte de radioterapia de Co-60 (GMR/IPEN) (1 Gy	

a 50 Gy) e na fonte panorâmica de Co-60 (CTR/IPEN) (50 Gy a 10 kGy). As retas tracejadas mostram um comportamento linear.....	84
Figura 4.25 – Curvas de emissão TL do (a) espodumênio natural/Teflon® e (b) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon®. Ambos foram tratados a 300 °C/1h e irradiados com diferentes taxas de exposição e taxa de aquecimento de 10 °C/s.....	86
Figura 4.26 – Resposta TL do $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn/Teflon® em função do tempo de armazenamento. ....	87
Figura 4.27 – Curvas de emissão TL do $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn/Teflon® em diversos intervalos tempos de armazenamento.....	88
Figura 4.28 – Curvas de emissão TL do $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn/Teflon® em diversos pré-aquecimentos do material em temperaturas abaixo do pico estável.....	88
Figura 4.29 – Espectro de emissão da amostra de $\alpha$ -espodumênio/Teflon® irradiada com doses de 3 kGy na gammacell de Co-60 (LMRI/UFPE).....	89
Figura 4.30 – (a) Espectro de emissão TL do $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn/Teflon®.....	90
Figura 4.31 – Diagrama de cromaticidade indicando a cor resultante da emissão TL do $\alpha$ -espodumênio e do $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn.....	91
Figura 4.32 – Curva de emissão TL do $\alpha$ -espodumênio/Teflon® e o fator geométrico que caracteriza a cinética do processo de TL. As definições dos parâmetros geométricos ( $\tau$ , $\delta$ e $\omega$ ) também são apresentadas.....	94
Figura 4.33 – Curvas de emissão TL do $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn/Teflon® e o fator geométrico que caracteriza a cinética do processo de TL. As definições dos parâmetros geométricos ( $\tau$ , $\delta$ e $\omega$ ) também são apresentadas.....	95
Figura 4.34 – Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico em torno de 225 °C do $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® supondo uma possível cinética de ordem geral e uma cinética de primeira ordem.....	96
Figura 4.35 – Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico de 180 °C do LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn/Teflon® supondo uma possível cinética de ordem geral e uma cinética de primeira ordem.....	97
Figura 4.36 – Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico de 200 °C do LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :Mn/Teflon® supondo uma possível cinética de ordem geral e uma cinética de primeira ordem (I) leitura após 90 dias de armazenamento e (II) leitura após pré-aquecimento de 130 °C por 10 min.....	98
Figura 4.37 – Curvas de emissão TSEE das pastilhas de $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® e $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon®, ambas de 20 mg e irradiadas com 50 Gy (Co-60).....	102

Figura 4.38 – Curvas de emissão TSEE do $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon®, de 20 mg tratados a 300 °C/1h e irradiados com dose entre 5 Gy e 10 kGy (Co-60).....	103
Figura 4.39 – Curvas de emissão TSEE do $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® de 20 mg tratados a 300 °C/1h e irradiados com dose entre 5 Gy e 10 kGy (Co-60).....	104
Figura 4.40 – Curvas de dose-resposta (a) de $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® e (b) $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® irradiadas com doses de 5 Gy a 10 kGy (Co-60).....	105
Figura 4.41 – Reprodutibilidade LOE $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® irradiados uma dose absorvida de 30 Gy utilizando a fonte de Co-60.....	107
Figura 4.42 – Curvas de decaimento LOE do $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® em função do tempo, para diferentes doses absorvidas numa fonte Co-60, modo contínuo (CW)....	108
Figura 4.43 – Curvas de decaimento LOE do $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® em função do tempo, para diferentes doses absorvidas numa fonte Co-60, modo pulsado (POSL)...	110
Figura 4.44 – Resposta LOE do $\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Teflon® em função da dose absorvida irradiadas com fonte Co-60, (a) para o modo contínuo e (b) para o modo pulsado.....	111

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Número atômico efetivo de alguns materiais.....	10
<b>Tabela 2.2</b> – Constantes $c_\gamma$ e $b_\gamma$ da equação (2.17) para o caso de primeira e segunda ordem.....	22
<b>Tabela 2.3</b> – <i>Fading</i> de alguns materiais dosimétricos (IAEA, 2007).....	33
<b>Tabela 4.1</b> – Resultados do refinamento Rietveld. Valor de erro permitido ( $R_p$ ), erro obtido ( $R_{WP}$ ), erro esperado ( $R_E$ ), fator de qualidade $R_{WP}/R_E$ (ou simplesmente S) e $R_{Bragg}$ .....	62
<b>Tabela 4.2</b> – Parâmetros cinéticos de diversos picos e amostras do espodumênio. MFP – método da forma do pico; MAC – método do ajuste da curva.....	99
<b>Tabela 4.3</b> – Resultados do fator de sensibilidade de cada dosímetro.....	105

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
1.1 Considerações Gerais.....	02
1.2 Objetivos.....	05
1.2.1 Objetivos Específicos.....	05
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>06</b>
2.1 O Espodumênio.....	07
2.2 Interação da Radiação com a Matéria.....	08
2.3 Rede Cristalina.....	10
2.4 Defeitos do Cristal.....	11
2.5 Termoluminescência (TL).....	12
2.5.1 A Curva de Emissão TL.....	15
2.5.2 Modelos da TL.....	16
2.5.3 Métodos para Determinação de Parâmetros Cinéticos.....	20
2.5.4 Dosimetria TL.....	23
2.6 Emissão Exoeletrônica Termicamente Estimulada (TSEE).....	25
2.7 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).....	26
2.8 Análise Térmica.....	28
2.9 Fluorescência de Raios X.....	28
2.10 Difração de Raios X.....	29
2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
2.12 Grandezas Dosimétricas.....	30
2.13 O Estado da Arte.....	32
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
3.1 Amostras.....	37
3.1.1 Origem.....	37
3.1.2 Preparação das Amostras para Análises.....	41
3.2 Sinterização.....	42
3.3 Sistemas de Radiação Gama.....	44
3.4 Métodos Analíticos.....	46

3.4.1	Análise Térmica.....	46
3.4.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	46
3.4.3	Fluorescência de Raios X (FRX).....	47
3.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
3.4.5	Termoluminescência (TL).....	48
3.4.6	Emissão Exoeletrônica Termicamente Estimulada (TSEE).....	49
3.4.7	Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).....	50
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>
4.1	Caracterização da Amostra.....	55
4.1.1	Análise Térmica.....	55
4.1.2	Análise de Impurezas.....	57
4.1.3	Difração de Raios X (DRX).....	59
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
4.2	Influência do Aglutinante Teflon® em Materiais Dosimétricos.....	66
4.2.1	Influência do Teflon® na Resposta TL.....	72
4.3	Número Atômico Efetivo.....	75
4.4	Dosimetria por Termoluminescência (TL).....	76
4.4.1	Curva de Emissão TL.....	76
4.4.2	Reprodutibilidade .....	77
4.4.3	Dependência da Emissão TL com a Dose.....	80
4.4.4	Dependência da Emissão TL com a Taxa de Dose.....	85
4.4.5	Estabilidade da Resposta TL ao Longo do Tempo (Estudo do <i>Fading</i> )....	86
4.4.6	Espectro de Emissão TL do Espodumênio.....	89
4.4.7	Análise dos Parâmetros Cinéticos.....	93
4.4.7.1	Método da Forma do Pico.....	93
4.4.7.2	Método do Ajuste de Curva.....	96
4.5	Dosimetria por Emissão Exoeletrônica Termicamente Estimulada (TSEE).....	101
4.5.1	Curva de Emissão TSEE.....	102
4.5.2	Dependência da Emissão TSEE com a Dose.....	103
4.6	Dosimetria por Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).....	105
4.6.1	Fator de Sensibilidade ( $f_s$ ).....	105
4.6.2	Reprodutibilidade.....	106
4.6.3	Curvas de Decaimento LOE.....	107
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>112</b>

5.1 Conclusões.....	113
5.2 Perspectivas.....	115
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>116</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>123</b>

## **1. INTRODUÇÃO**

O capítulo introduz o fenômeno da termoluminescência, da emissão exoeletrônica termicamente estimulada e luminescência opticamente estimulada em linhas gerais, ressaltando as possíveis aplicações das técnicas, bem como as motivações para a produção e caracterização do  $\beta$ -espodumênio visando ao desenvolvimento de um detector de radiação produzido artificialmente e economicamente viável. Ao final, pontuaremos os objetivos do presente estudo.

## 1.1 Considerações Gerais

O desenvolvimento de novos materiais luminescentes com melhor desempenho encontra grande respaldo nas diversas aplicações das radiações ionizantes, tais como: irradiação de alimentos para eliminação de fungos, retardo do amadurecimento de frutas e legumes (INAMURA *et al.*, 2012), detectores de fumaça, esterilização de materiais cirúrgicos (GOPAL, 1978), geração de eletricidade e medidor de nível. A Figura 1.1 mostra algumas destas aplicações.



Figura 1.1 – Algumas aplicações das radiações ionizantes. 1) sensor de radiação feito de garrafa PET (CICLOVIVO, 2012), 2) geração elétrica, 3) coloração de gemas, 4) esterilização de materiais cirúrgicos, 5) irradiação de alimentos (CENA, 2012), 6) irradiador de cobalto-60.

A aplicação segura da radiação ionizante nas diversas áreas requer o uso de detectores de radiação, ou seja, um equipamento capaz de detectar sua presença ou quantificá-la. O dosímetro é um detector obrigatório nas atividades com radiações ionizantes, sendo o termoluminescente um dos principais dosímetros atualmente utilizados.

O Laboratório de Dosimetria das Radiações do Departamento de Física da UFS desenvolve pesquisas com cristais naturais e artificiais como espodumênio, topázio, actinolita, quartzo, amazonita, utilizando o Teflon® ou o vidro como aglutinante na área de dosimetria e Física Médica para o desenvolvimento de novos detectores de radiação (MAGALHÃES *et al.*, 2006; MELO *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2000). Na busca de novos materiais deve-se focar em algumas características mais marcantes, tais como: alta sensibilidade, resposta linear em

função da dose absorvida, intensidade da luminescência, temperatura e comprimento de onda de emissão. Porém, dificilmente um material apresenta todas as características desejadas em um bom dosímetro e servirá para medir todos os tipos de radiações. Por isso, a pesquisa para o desenvolvimento de novos materiais dosimétricos é tão importante, tendo impactos benéficos na indústria, saúde e meio ambiente.

A termoluminescência (TL) é a luz emitida por alguns cristais, quando aquecidos, previamente expostos à radiação (MCKEEVER, 1985). Fenômeno análogo pode também ser observado por estímulo óptico, ou seja, durante a iluminação com luz visível, infravermelha ou ultravioleta. Neste caso, o elétron capturado escapa do defeito por absorção de um fóton e o fenômeno é denominado luminescência opticamente estimulada (LOE) (McKEEVER, 2001). Mesmo no Brasil, o acrônimo de *Optically Stimulated Luminescence* – OSL – é frequentemente utilizado no lugar de LOE. Outro fenômeno também utilizado em dosimetria é a emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE). Neste caso, são medidos os elétrons de energias baixas que são liberados da superfície de muitos sólidos isolantes a temperaturas abaixo daquelas em que ocorre a emissão termoiônica, provocada por deformação mecânica, mudanças de fase, reações químicas ou exposição à radiação ionizante (ROCHA, 1997). Estas três técnicas, TL, TSEE e LOE serão utilizadas neste trabalho.

Fatores como sensibilidade e facilidade de produção dos dosímetros empregados em TL, TSEE e LOE são de extrema importância e, para grandes programas de monitoração, o fator “custo” destes pode ser um fator decisivo na escolha do melhor dosímetro. Para TL, vários dosímetros produzidos com fluoreto de lítio e sulfatos dopados com terras-raras são os que melhor satisfazem esses requerimentos. Como exemplo, tem-se o dosímetros de LiF:Mg, Ti (TLD-100) (CAMERON *et al.*, 1968), o CaSO<sub>4</sub>:Dy (BORRÁS *et al.*, 1987) e o CaSO<sub>4</sub>:Mn (CAMERON *et al.*, 1968) para dosimetria por TL. Para TSEE, os materiais mais utilizados são Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, LiF e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SCHARMANN; KRIEGSEIS, 1986; AKSELROD *et al.*, 1994). Para a LOE, os materiais mais utilizados são quartzo, feldspato e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C (YOSHIMURA; YUKIHARA, 2006). É importante ressaltar que apesar de já existirem diversos dosímetros comerciais, nenhum deles apresenta todas as características ideais para sua utilização nas várias aplicações necessárias.

O cristal natural de  $\alpha$ -espodumênio, silicato de alumínio e lítio (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), foi escolhido por ser relativamente abundante na natureza, e por apresentar tanto a emissão TL quanto a TSEE com intensidades relativamente elevadas. Além disso, apresenta algumas

propriedades termoluminescentes exploradas nas aplicações de datação e dosimetria de radiações ionizantes (BROVETTO *et al.*,1993; ISOTANI *et al.*,1991; SALIS, 1995; SOUZA *et al.*,2004).

O cristal natural de espodumênio, denominado  $\alpha$ -espodumênio, cuja estrutura é monoclinica, possui espaço de grupo  $C2/c$ . Quando este é aquecido até aproximadamente 1080 °C, uma transição de fase irreversível ocorre e produz uma fase  $\beta$ -espodumênio, com estrutura cristalina tetragonal ( $P4_12_12$ ). Em laboratório é bastante complexo produzir o  $\alpha$ -espodumênio. Porém, SOUZA *et al.* (2004) produziram policristais sintéticos de  $\beta$ -espodumênio pelo método de desvitrificação com o intuito de analisar a influência dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  sobre as propriedades termoluminescentes e de ressonância paramagnética eletrônica destes policristais. Utilizando-se do mesmo método, FERRAZ *et al.* (2008) obtiveram policristais sintéticos de  $\beta$ -espodumênio puro e dopados com os íons  $Ce^{3+}$  ou  $Mn^{2+}$ . As curvas de emissão TL mais intensas foram obtidas das amostras dopadas com  $Ce^{3+}$ . Os autores estudaram algumas propriedades dosimétricas deste policristal, como a resposta TL à radiação gama e *fading* da intensidade dos picos a 180 °C e 280 °C. Ambos os picos TL apresentaram viabilidade para a dosimetria e os autores indicaram em seu trabalho a necessidade de continuar as pesquisas para melhoria da resposta TL à radiação gama.

Quando se pretende obter dosímetros termoluminescentes (TLD) coesos, em diversos trabalhos é muito comum o relato da mistura de 50% politetrafluoretileno, um tipo de polímero, aos policristais, para 50% de cristal (MELO *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2000; ROCHA *et al.* 2003). Cada tipo de polímero é indicado para uma ou mais aplicações, dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, ópticas etc. O tipo de polímero mais utilizado no mercado brasileiro é o Teflon® (DuPont). Bastante inerte e estável, ele não corrói, tem baixíssimo índice de atrito e não reage com outros produtos químicos, sendo bastante utilizado como aglutinante na produção de dosímetros TLD de  $CaSO_4$ . Entretanto, ainda não foram estudados os efeitos da radiação ionizante sobre o Teflon® separadamente. Neste trabalho optou-se também por analisar a influência do Teflon® em um tipo de TLD diferente, com cristais de espodumênio.

Sendo assim, a caracterização do  $\beta$ -espodumênio puro e com diferentes dopagens para uso em sistemas para a detecção de radiações é um estudo inédito que motiva este trabalho. Outro ponto muito gratificante é a oportunidade de trabalhar com um material até então pouco conhecido e cuja literatura está dispersa em artigos de caracterização superficial da

termoluminescência, publicados em revistas dedicadas à dosimetria e na área de estado sólido, e artigos ou teses sobre defeitos em sólidos cristalinos.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar características no processo de produção do  $\beta$ -espodumênio obtido pelo método da desvitrificação visando ao desenvolvimento de um dosímetro produzido com um cristal sintético e economicamente viável para a aplicação em dosimetria de doses altas.

### **1.2.1 Objetivos Específicos**

Como objetivo específico, propõe-se sintetizar e caracterizar o  $\beta$ -espodumênio com o intuito de estudar as propriedades dosimétricas conforme os itens a seguir:

- Sintetizar o  $\beta$ -espodumênio puro e com diferentes dopagens pelo método da desvitrificação.
- Avaliar a influência do Teflon® em materiais dosimétricos.
- Caracterizar os materiais produzidos por difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX).
- Produzir pastilhas de  $\alpha$ -espodumênio e  $\beta$ -espodumênio, ambas aglutinadas com Teflon® para comparação de resultados.
- Caracterizar as pastilhas produzidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Estudar as propriedades dosimétricas das pastilhas de espodumênio por meio das técnicas de TL, TSEE e LOE sob efeito de diferentes tipos de radiação ionizante.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

O objetivo do presente capítulo é introduzir os conceitos básicos usados para o planejamento dos experimentos, análise dos dados e interpretação dos resultados. Neste sentido, foi feita uma breve revisão bibliográfica em temas como: o cristal de espodumênio, interação da radiação com a matéria, definições de cristal e defeitos, conceitos básicos do modelo simplificado dos fenômenos da termoluminescência, emissão exoeletrônica termicamente estimulada e luminescência opticamente estimulada.

## 2.1O Espodumênio

O espodumênio ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) é uma variedade de cristal natural com densidade entre 3,15 e 3,20  $\text{g/cm}^3$  de significativo interesse tecnológico, pois ele é matéria-prima na obtenção de sais de lítio empregados em cerâmica e fabricação de vidro, e as variedades transparentes e de bela coloração constituem pedras preciosas de grande valor (EBERT, 2012). Designa-se espodumênio ao termo “spodumenos”, que significa “reduzido a cinza”, devido à coloração branca-cinza normalmente apresentada por cristais não gemológicos com dimensões avantajadas.

Segundo Figueiras (1986), o espodumênio juntamente com a petalita, a escapolita, a criolita e oito novas variedades de minerais conhecidos foram descobertas em meados de 1794 por José Bonifácio durante uma viagem na Escandinávia. Em 1800 estes minerais foram descritos num artigo publicado em alemão no *Allgemeines Journal der Chemie* sob o título “Curta notícia das propriedades e caracteres de alguns novos fósseis. Dois dos novos minerais vieram a ter grande importância histórica, o que fez José Bonifácio tornar-se o único brasileiro de certa forma ligado à história da classificação periódica, uma vez que nesta época o lítio não tinha sido descoberto. Estes dois minerais são a petalita e o espodumênio, foco deste trabalho, originalmente identificados na Suécia e hoje encontrados no vale do rio brasileiro por ele chamado de Gigitignoma. Ambos são silicatos bastante inertes à ação química; com efeito, seu descobridor observa a propósito do espodumênio que “o ácido nítrico não o dissolve, nem produz qualquer efervescência”.

Esse cristal ocorre na natureza mais frequentemente na forma incolor, mas também é encontrado nas cores lilás (kunzita), transparente ou amarelo (trifano) apresentado na figura 2.1 (a) ou verde (hiddenita) (DEER *et al.*, 1992). As variedades transparentes de belas colorações são consideradas joias semipreciosas. A cor é devido à absorção da luz por várias impurezas, principalmente Mn, Fe e Cr. O processo de irradiação causa mudanças na cor, tornando o espodumênio um material interessante para a indústria de joias. Aqui, vale ressaltar que em 1885 foi encontrado nos Estados Unidos um cristal gigante de espodumênio com aproximadamente 12 m de comprimento e 32 cm de espessura (MONTGOMERY, 1900).

Há três polimorfos de  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ . O  $\alpha$ -espodumênio ocorre em temperaturas baixas com uma estrutura de piroxênio monoclinica (figura 2.1 (b)); sendo a única forma natural. O

$\beta$ -espodumênio é uma forma tetragonal e ocorre em temperaturas altas. A terceira fase, o  $\gamma$ -espodumênio, é considerada do tipo quartzo- $\beta$ ; tem simetria hexagonal (MELLOR, 1925).

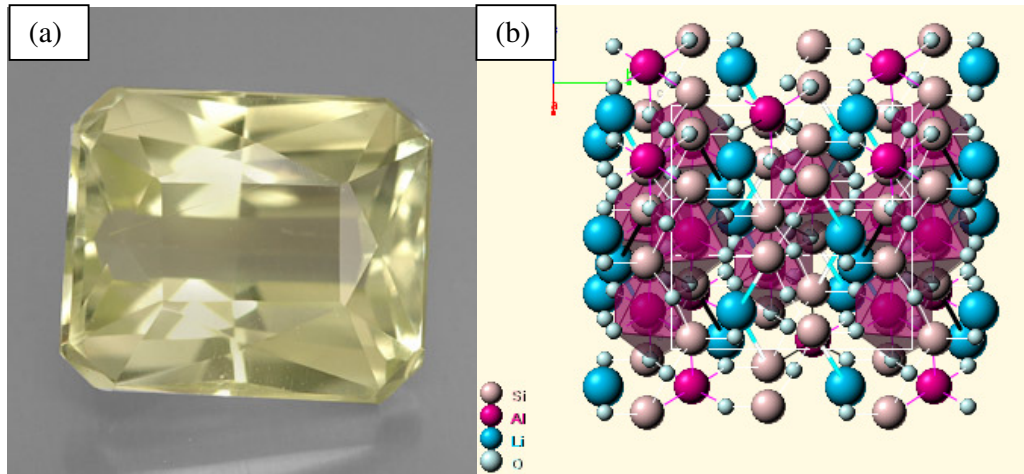


Figura 2.1 – (a) Foto do mineral de espodumênio amarelo denominado de trifano, (b) estrutura cristalina do  $\alpha$ -espodumênio (WEBMINERAL, 2010).

Neste âmbito, ressalta-se que, além do material natural existir em grande quantidade no Brasil, o espodumênio sintético pode ser facilmente produzido por métodos diversos de crescimento de cristais e já demonstrou algumas potencialidades interessantes para as aplicações dosimétricas desejadas (SOUZA *et al.*, 2004).

## 2.2 Interação da Radiação com a Matéria

A interação da radiação  $\gamma$  ou X com a matéria é marcadamente diferente da que ocorre com partículas carregadas. Isso porque a penetrabilidade dos raios  $\gamma$  ou X é muito maior devido ao seu caráter ondulatório, e sua absorção depende do tipo de interação que provoca (OKUNO, 1998).

Embora sejam conhecidos vários mecanismos de interação dos raios  $\gamma$  com a matéria, no presente trabalho serão abordados apenas três principais. São eles: efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares.

O efeito fotoelétrico é caracterizado pela transferência total da energia da radiação  $\gamma$  ou X (que desaparece) a um único elétron orbital, que é expelido como uma energia cinética  $E_c$  bem definida dada por:

$$E_c = h\nu - E_b \quad (2.1)$$

na qual  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  é frequência da radiação e  $E_b$  é a energia de ligação do elétron orbital.

No efeito Compton, o fóton de raio X ou gama é desviado por um elétron das camadas mais externas, transferindo a esses elétrons parte de sua energia. Neste tipo de interação, o fóton incidente pode interagir com elétrons localizados em qualquer nível de energia. Na colisão do fóton com o elétron, também chamado de elétron de recuo, o elétron absorve parte da energia total do fóton incidente, dando origem a um fóton de menor energia e frequência mais baixa (EISBERG; RESNICK, 1979).

A produção de pares ocorre somente quando fótons de energia igual ou superior a 1,02 MeV passam próximos a núcleos. Nesse caso, a radiação gama ou X interage com o núcleo e desaparece, dando origem a um par elétron-pósitron. O pósitron e o elétron perderão sua energia cinética pela ionização e excitação. O pósitron, então interage com algum elétron, ocorrendo a aniquilação de ambos, que gera dois raios gama. A criação de pares é o processo dominante para altas energias do feixe incidente.

A figura 2.2 mostra que a probabilidade relativa de ocorrência dos três processos citados acima depende da energia dos fótons ( $h\nu$ ) e do número atômico  $Z$  do material absorvedor. O efeito fotoelétrico predomina para fótons de baixa energia e para alto número atômico; a criação de pares predomina para energias altas e, também, alto  $Z$ ; e o efeito Compton predomina para energias intermediárias.

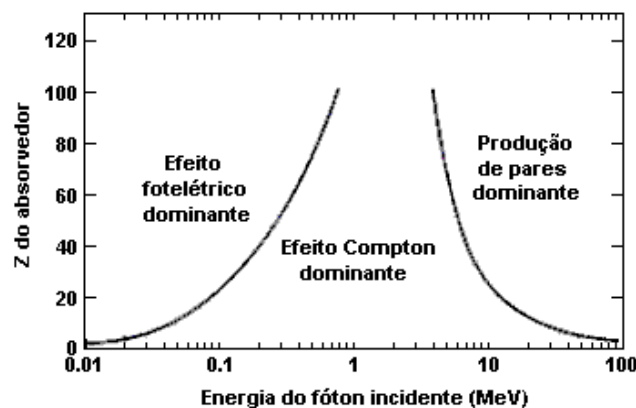


Figura 2.2 – Região de predominância das três formas de interação de fótons. As curvas indicam os valores de  $Z$  e  $h\nu$  para os quais as probabilidades dos processos vizinhos são iguais (Adaptado de PRICE, 1958).

A resposta luminescente pela dosimetria TL, OSL ou TSEE, é uma consequência direta da interação da radiação ionizante com o material. Portanto, dois parâmetros importantes na avaliação de materiais para fins dosimétricos são a energia da radiação incidente e o número atômico efetivo do material. No presente trabalho, as amostras de maneira geral foram irradiadas com fontes de Co-60, que produzem raios gama com energias de 1,17 MeV e 1,33 MeV. O número atômico efetivo do espodumênio (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) pode ser calculado pela expressão obtida por Murty (1965):

$$Z_{eff} = \sqrt[2,94]{f_1 \times (Z_1)^{2,94} + f_2 \times (Z_2)^{2,94} + f_3 \times (Z_3)^{2,94} + \dots} \quad (2.2)$$

onde  $f_n$  é a fração do número total de elétrons associados a cada elemento e  $Z_n$  é o número atômico de cada elemento.

Preferencialmente, o dosímetro para aplicação pessoal deve ser tecido equivalente, isto é, possuir número atômico efetivo próximo ao do tecido mole ( $\approx 7,6$ ). A tabela 2.1 apresenta valores de  $Z_{eff}$  de alguns materiais utilizados como dosímetros, a exceção do polietileno, que normalmente é utilizado como cápsula com espessura que garante o equilíbrio eletrônico para radiação gama para os dosímetros de LiF.

**Tabela 2.1**– Número atômico efetivo de alguns materiais (Adaptado de BOS, 2001).

Material	$Z_{eff}$
LiF	8,31
H <sub>2</sub> O	7,51
CaSO <sub>4</sub>	15,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,28
SiO <sub>2</sub>	11,75
CaF <sub>2</sub>	16,90
BeO	7,21
Polietileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	5,53

## 2.3 Rede Cristalina

Um cristal pode ser definido como um arranjo tridimensional periódico de átomos (figura 2.3).

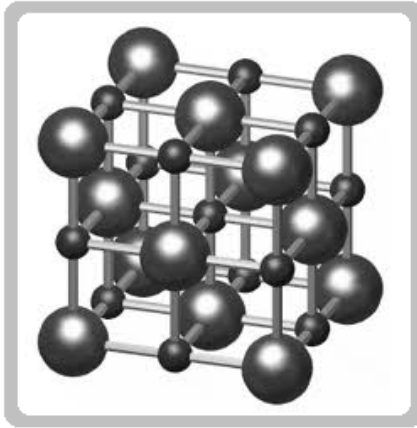


Figura 2.3 – Representação de uma rede cristalina tridimensional (KITTEL, 1996).

Bube (1967) define um cristal perfeito como sendo aquele no qual cada átomo ocupa a posição que deveria ocupar no arranjo periódico e no qual não há nem a ausência de átomos do arranjo nem a presença de átomos que não deveriam participar do arranjo. Com a interação dos átomos, tem-se a formação das bandas de energia permitidas para os elétrons nos sólidos, de maneira oposta aos níveis discretos existentes nos átomos livres. Nos sólidos isolantes, a separação da banda de valência para a banda de condução ocorre em um intervalo de energia proibida (banda proibida ou *gap*). Contudo, na prática, um cristal perfeito é um conceito hipotético, uma vez que existe uma grande variedade de defeitos cristalográficos, ou seja, imperfeição geométrica no arranjo regular dos átomos em um sólido cristalino.

## 2.4 Defeitos do Cristal

Defeitos em cristais são definidos como quaisquer alterações que quebrem a periodicidade da rede cristalina. São pontuais quando envolvem um ou poucos átomos e extensos quando têm a participação de um maior número de átomos. Dentre eles, os mais relevantes para a termoluminescência são os defeitos pontuais apresentados na figura 2.4, ou seja, impurezas que ocupam posições normalmente ocupadas por átomos do cristal perfeito (impurezas substitucionais); impurezas ocupando posições entre aquelas normalmente ocupadas (impurezas intersticiais); falta de átomos do cristal perfeito (vacâncias da rede ou defeito Schottky) e o defeito Frenkel, que é aquele em que um átomo é transferido de um local da rede para uma posição intersticial, i.e., uma posição não ocupada originalmente por um átomo. O par átomo intersticial e vacância é dito par Frenkel (KITTEL, 1996).

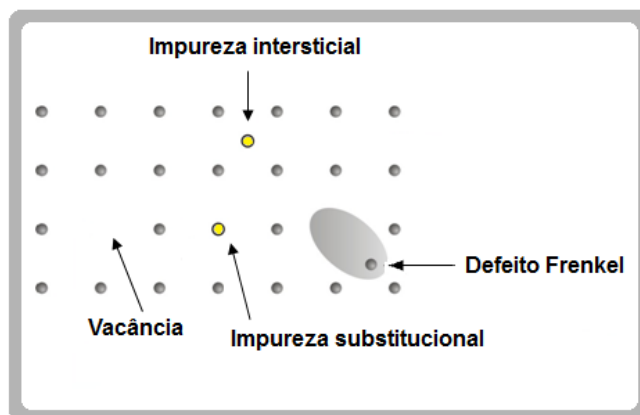


Figura 2.4 – Defeitos pontuais encontrados em cristais.

A introdução de defeitos ou impurezas cria estados metaestáveis (do tipo elétrons ou buracos aprisionados) dentro da banda de energia proibida do material. Se um feixe de luz monocromático incidir em um meio cristalino e o sistema for capaz de absorver luz do espectro visível, os defeitos são denominados centros de cor. Se o comprimento de onda da radiação incidente corresponde à diferença de energia entre o nível do estado fundamental ( $E_f$ ) e algum nível de estado excitado ( $E_{exc}$ ), obtém-se:

$$\frac{hc}{\lambda} = h\nu = E_{exc} - E_f \quad (2.3)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\nu$  é a frequência da radiação incidente e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

Neste âmbito, 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, indispensável para uma clara compreensão dos processos termicamente e opticamente estimulados, seja numa amostra natural ou sintética.

## 2.5 Termoluminescência (TL)

Os primeiros estudos da TL sugeriam que o calor era transformado diretamente em luz. Provavelmente a primeira referência científica sobre a termoluminescência foi apresentada por Robert Boyle na *Royal Society of London*, em 1663, na qual descreve a TL

como uma luz observada durante o aquecimento de um diamante no escuro. Du Fay, em 1738, trabalhando com quartzo, mostrou que a termoluminescência poderia ser reativada pela exposição da amostra à luz e que o calor agia apenas como estímulo para emissão e não como causa. Em 1895, Weidemann e Schmidt trabalharam com diversos materiais e induziram a termoluminescência irradiando amostras com feixe de elétrons. Marie Curie, em 1904, fez referência à termoluminescência do  $\text{CaF}_2$  exposto ao rádio. Em 1953, Daniel *et al.* publicaram as primeiras aplicações da TL em dosimetria. Eles observam que alguns materiais apresentavam uma intensidade TL proporcional à dose absorvida de radiação. Nesse mesmo ano surgiu a primeira aplicação prática da dosimetria termoluminescente, quando o cristal de LiF foi utilizado para medir as doses de radiação provenientes dos testes da bomba atômica.

Alguns cristais, quando aquecidos, após receberem uma exposição à radiação ionizante, tornam-se capazes de emitir luz. Esses materiais são ditos termoluminescentes. O fenômeno da TL pode ser explicado em termos das “armadilhas para elétrons ou buracos” através do modelo de bandas para os níveis de energia.

Tendo-se  $N \gg 1$  átomos separados entre si por uma distância maior do que aquela em que eles interagem, os níveis de energia desse sistema de  $N$  átomos das camadas 1s, 2s, 2p, ... estão todos degenerados. À medida que se aproximam a uma distância de separação pequena e interagem, o princípio de exclusão atua de tal forma que os elétrons de uma dada camada passam a ter níveis separados formando uma banda de energia. Em geral, os materiais termoluminescentes possuem a banda de valência repleta de elétrons, enquanto que a de condução está vazia. Entre essas bandas existe uma faixa constituída de estados energéticos não permitidos a elétrons e, por isso, denominada banda proibida (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

A radiação ionizante faz retirar elétrons da banda de valência para a banda de condução até serem capturados em armadilha de elétrons. Da mesma forma os buracos irão se difundir pela banda de valência, até ficarem presos em armadilhas de buracos. A meia-vida dos elétrons (buracos) depende da profundidade  $E$  das armadilhas. A amostra é aquecida até certa temperatura, suficiente para que o elétron escape, recombina-se em um centro de luminescência e podendo ocasionar a emissão de luz TL. Uma representação esquemática do modelo simplificado é apresentada na figura 2.5.

A quantidade de luz TL emitida é mensurável, aumentando a sua intensidade com a população de elétrons ou buracos aprisionados, conforme o tipo de armadilha. Ela cresce em

decorrência da exposição à radiação até atingir um máximo. Desta forma, a luz medida na emissão termoluminescente depende da população de elétrons ou buracos aprisionados que, por sua vez, depende da quantidade de radiação recebida pelo cristal. O objetivo, portanto, da dosimetria termoluminescente, uma vez que a energia absorvida pelos detectores termoluminescentes (TLD), ao serem irradiados, é liberada como luz quando o material é aquecido, é determinar a quantidade de energia absorvida por unidade de massa do material durante o processo (McKEEVER, 1985).

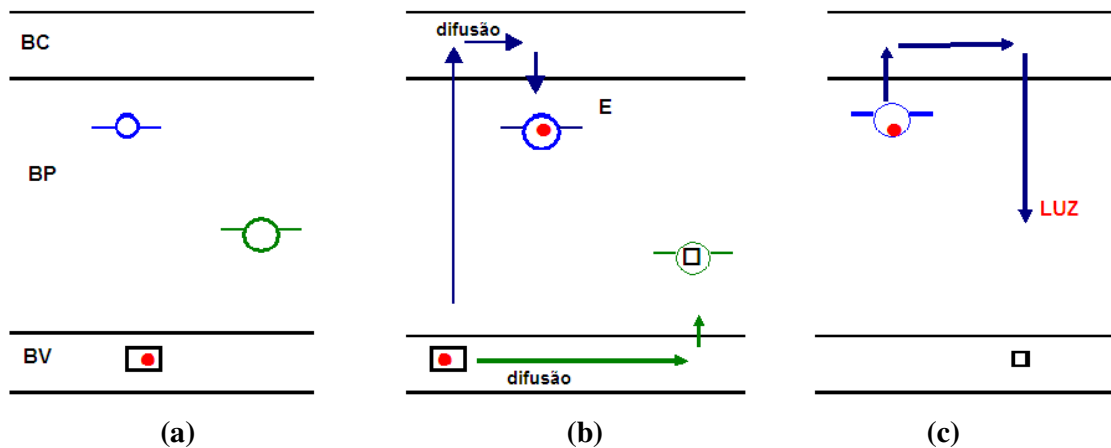


Figura 2.5 – Modelo simplificado do fenômeno da termoluminescência: (a) estado inicial, (b) irradiação e (c) durante aquecimento. BV – banda de valência; BC – banda de condução; BP – banda proibida (gap); E – energia.

Quanto ao sistema de medida TL, este é constituído basicamente de um dispositivo para aquecer a amostra e uma fotomultiplicadora para captar a luz emitida e amplificar o sinal relativo, conforme o esquema apresentado na figura 2.6. Ao ser aquecida, a amostra emite luz, que é enviada à válvula fotomultiplicadora (PMT). A PMT é um tubo em vácuo que inclui um anodo, que trabalha normalmente com 1000 V, e um catodo fotossensível, além de uma série de dinodos, os quais multiplicam os elétrons gerados no catodo com a interação da luz TL. Os elétrons são atraídos pela voltagem positiva dos dinodos, gerando dois ou três elétrons emitidos para cada elétron que atinge um deles. Assim, milhares de elétrons alcançam o anodo formando a corrente elétrica que será captada pelo sistema eletrônico de contagem. A intensidade da corrente é proporcional à luz emitida pela amostra que, por sua vez, é proporcional à dose de radiação recebida pela amostra.

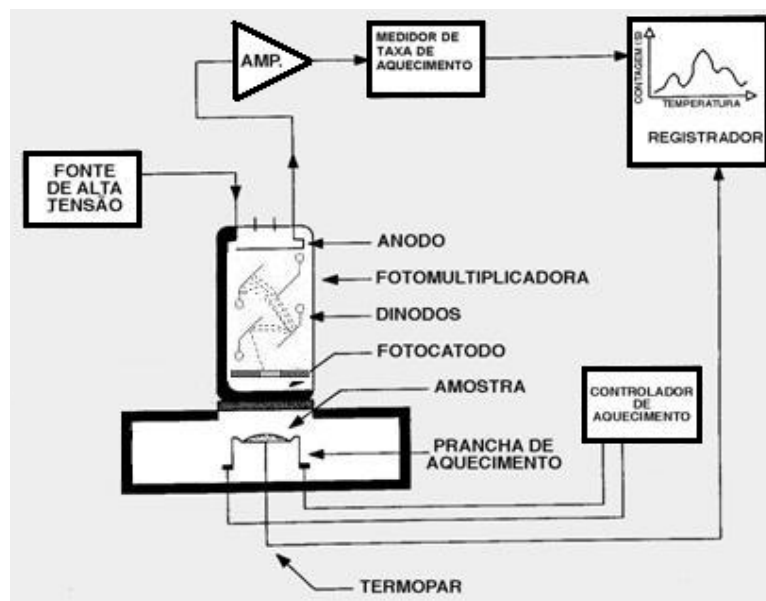


Figura 2.6 – Diagrama esquemático de uma leitora termoluminescente (Adaptado de SOUZA, 2002).

### 2.5.1 A Curva de Emissão TL

A curva de emissão TL está relacionada com a intensidade da luz emitida pelo material TL em função do tempo de aquecimento ou em função da temperatura (CAMERON *et al.*, 1968; McKEEVER, 1985) e, em geral, consiste de vários picos. Cada um deles está associado a um determinado nível de armadilha, que pode ser de elétrons ou buracos, e é caracterizado pela temperatura em que ocorre o máximo de emissão. A formação de um pico de emissão TL está relacionada com a probabilidade de escape do elétron, ou buraco, da armadilha correspondente, ou seja, quando a temperatura do material é menor que a do pico considerado, poucos portadores de carga (elétrons ou buracos) são liberados, e a luz emitida é fraca. Quando se aquece o cristal, a probabilidade de escape aumenta, causando um aumento da emissão, que é máxima na temperatura do pico. A intensidade decresce, em seguida, devido à redução de portadores de carga aprisionados (CAMPOS, 1998).

Acerca do tema, cabe salientar que tanto a posição dos picos na curva de emissão TL quanto a intensidade deles pode variar conforme a amostra utilizada, mesmo tendo os devidos cuidados na escolha de amostras com menores índices de variação na resposta TL. Outros fatores que também podem influenciar são a existência de erros sistemáticos na avaliação da temperatura pelo equipamento leitor, taxa de aquecimento, dose de irradiação, filtros ópticos

utilizados etc. Neste sentido, é importante que os sistemas de medição utilizados sejam capazes de reproduzir os procedimentos com fidelidade.

### 2.5.2 Modelos da TL

Existem vários modelos complexos como, por exemplo, o modelo de Ordem Mista (CHEN; McKEEVER, 1997) que são utilizados para o estudo da emissão termoluminescente. Porém, neste trabalho será considerado o modelo simplificado, o qual considera um único tipo de armadilha que fornece elétrons, que vão se recombinar em um único tipo de centro de buracos, resultando na emissão de luz. Assim, não é necessário que a curva de emissão TL apresente um único pico, mas a análise pode ser válida desde que os picos estejam suficientemente separados um do outro.

### A Cinética de Primeira Ordem

A equação que permite determinar a probabilidade  $p$  de um elétron escapar de uma armadilha, obedecendo à lei de Arrhenius, conforme descrita pela equação:

$$p = I/\tau = s.exp(-E/kT) \quad (2.4)$$

onde  $t$  é o tempo de vida,  $s$  o fator de frequência ( $s^{-1}$ ) de vibração da rede,  $E$  a energia de ativação (eV),  $k$  a constante de Boltzmann ( $k = 8,617 \times 10^{-5}$  eV/K) e  $T$  a temperatura absoluta (K).

Proposto por Randall e Wilkins (1945), no modelo de TL de primeira ordem, a probabilidade de recaptura dos elétrons pelas armadilhas pode ser considerada nula. Nesse caso as armadilhas seriam monoenergéticas e a intensidade TL ( $I$ ) é proporcional à variação (diminuição) da concentração de elétrons aprisionados ( $n$ ) com o tempo ( $t$ ):

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} \quad (2.5)$$

Considerando uma taxa de aquecimento  $\beta$  e  $T_0$  a temperatura inicial do sistema:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2.6)$$

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot t \quad (2.7)$$

Aplicando-se essa condição na eq. (2.4), obtém-se:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (2.8)$$

Substituindo (2.8) em (2.9) e integrando, é obtida a equação:

$$n(t) = n_0 \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt\right] \quad (2.9)$$

onde  $n_0$  é a concentração inicial de elétrons aprisionados.

Para a intensidade TL, considerando o aquecimento linear da eq. (2.6), tem-se:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (2.10)$$

ou

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (2.11)$$

que é a expressão obtida por Randall e Wilkins (1945).

A característica mais importante do modelo de cinética de primeira ordem está no fato de que o parâmetro  $n_0$  apenas muda a escala de intensidade e não altera a posição ou a forma das curvas de emissão termoluminescente. Pode-se verificar na eq. (2.11) que o fator  $n_0$  aparece apenas como uma constante multiplicativa. Isso significa que a posição do pico é

independente da dose absorvida e da aplicação de pré-aquecimentos empregados para esvaziar parcialmente as armadilhas.

## A Cinética de Segunda Ordem

Neste caso, a probabilidade de recombinação é muito menor do que a de recaptura; isto significa dizer que o elétron tem dois caminhos prováveis, de forma que a eq. (2.8) reduz-se a:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 p \quad (2.12)$$

Mantendo-se a taxa de aquecimento  $\beta$  constante, para  $n$  obtém-se a seguinte relação:

$$n(t) = n_0 \left\{ 1 + n_0 s \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right\}^{-1} \quad (2.13)$$

e para a intensidade TL, tem-se:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ 1 + \frac{n_0 s}{N\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right]^{-2} \quad (2.14)$$

A eq. (2.14) é conhecida também como o modelo de Garlik & Gibson (1948). Os tratamentos matemáticos destes modelos não serão deduzidos nesse trabalho. Tais modelos estão em maiores detalhes no trabalho de Bräunlich & Scharmann de 1966 (apud McKEEVER; CHEN, 1997).

Na figura 2.7 é possível observar um pico típico de primeira ordem (I) e um pico típico de segunda ordem (II). Ambas as curvas foram simuladas numericamente com  $E=0,4$  eV e são normalizadas em relação à intensidade máxima.

A curva do modelo de segunda ordem é mais simétrica do que a do modelo de primeira ordem, porque a sua principal característica é que a posição dos picos depende da ocupação das armadilhas através do fator  $n_0/N$ , o que implica na dependência da posição dos picos com quaisquer fatores que alterem a população inicial das armadilhas, tais como a dose de radiação ou temperatura de pré-aquecimentos. Visto de outra forma, pode-se dizer que,

com o aumento da temperatura, os elétrons são liberados e a recombinação toma lugar, reduzindo a concentração de buracos capturados e aumentando a intensidade da termoluminescência. Como as armadilhas de elétrons são progressivamente esvaziadas, a taxa de recombinação decresce e, por conseguinte, a intensidade da termoluminescência decresce.

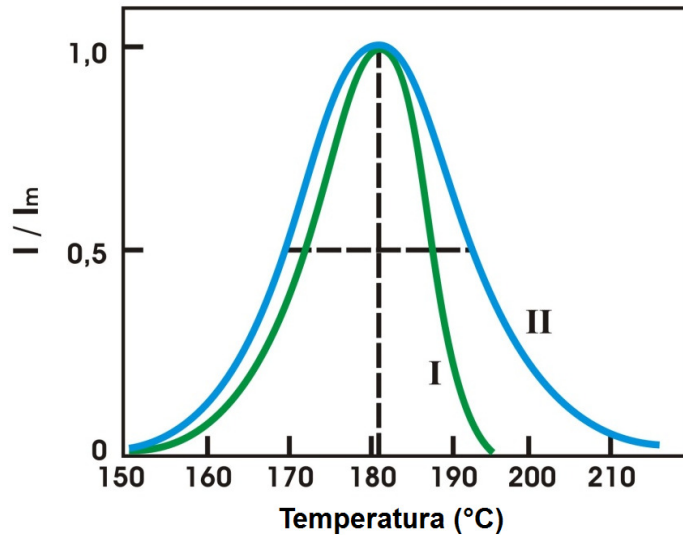


Figura 2.7 – A forma do pico (I) para cinética de primeira ordem e (II) para cinética de segunda ordem (adaptado de McKEEVER; CHEN, 1997).

## A Cinética de Ordem Geral

Considerando as equações obtidas por Randall & Wilkins (1945) e Garlick & Gibson (1948), May & Partridge (1964) utilizaram uma expressão do tipo  $dn/dt = -n^b s' \exp(-E/kT)$ , na qual  $b$  é um número que denomina a ordem cinética, para obter a intensidade TL:

$$I = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ 1 + (b-1) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (2.15)$$

onde  $s'' = s' n_0^{(b-1)}$ .

Um dos problemas desse modelo empírico é que as dimensões do parâmetro  $s' [m^{3(b-1)} s]^{-1}$  variam conforme a ordem da cinética. Chen e McKeever (1997) mencionam que

Rasheedy (1993), para contornar esse problema, propôs a utilização da expressão  $dn/dt = (n^b / N^{b-1})s \exp(-E/kT)$  para obter a expressão:

$$I = n_0^b s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) N^{(1-b)} \left[ 1 + (b-1) \frac{s(b-1)(n_0/N)^{(b-1)}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (2.16)$$

de tal modo que remove o problema da interpretação de  $s$ .

As expressões 2.15 e 2.16 podem ser reduzidas à expressão de Randall-Wilkins no caso de  $b \rightarrow 1$  e à de Garlick-Gibson para  $b \rightarrow 2$ .

### 2.5.3 Métodos para Determinação de Parâmetros Cinéticos.

Para se aplicar a termoluminescência na dosimetria da radiação ou na datação geológica e arqueológica é necessário conhecer algumas propriedades TL do material, tais como a forma da curva de emissão e a resposta em função da dose. A análise das curvas TL possibilita determinar o modelo apropriado e extrair os parâmetros que estão relacionados com a estrutura interna do material, dentre os quais os mais importantes são: a energia de ativação ( $E$ ), o fator pré-exponencial ou fator de frequência ( $s$ ) e a ordem de cinética ( $b$ ).

Vários métodos de análise têm sido propostos para estimar os parâmetros dos modelos de TL. As descrições dos métodos mais importantes, vantagens e desvantagens podem ser encontradas nas referências (McKEEVER, 1985) e (CHEN; McKEEVER, 1997). Devido às dificuldades inerentes a cada método, a recomendação geral é que as curvas sejam analisadas sempre por mais de um método e em várias condições experimentais, variando a dose, taxa de aquecimento etc, e que os resultados sejam comparados (CHEN; McKEEVER, 1997). Nesse trabalho efetuou-se o cálculo dos parâmetros  $E$ ,  $s$  e  $b$  usando o Método da Forma do Pico e o de Método de Ajuste da Curva.

### Método da Forma do Pico

O Método da Forma do Pico utiliza um número muito reduzido de pontos da curva e, portanto, é facilmente aplicado. Estes pontos são correspondentes à temperatura de máxima intensidade ( $T_m$ ) e à metade da intensidade máxima de modo que  $T_1 < T_m$  e  $T_2 > T_m$ . Em seguida utilizam-se as relações  $\delta$ ,  $\tau$ ,  $\omega$  como sendo:  $\delta = T_2 - T_m$ ;  $\tau = T_m - T_1$  e  $\omega = T_m - T_1$ .

Determina-se a ordem cinética conhecendo o fator geométrico dado por  $\mu_g = \delta / \omega$ , no qual  $\omega$  é a largura à meia-altura e  $\delta$  é a meia-largura à meia-altura do lado direito (figura 2.8), que é caracteristicamente 0,42 para picos de primeira ordem e 0,52 para picos de segunda ordem (CHEN; KIRSH, 1981).

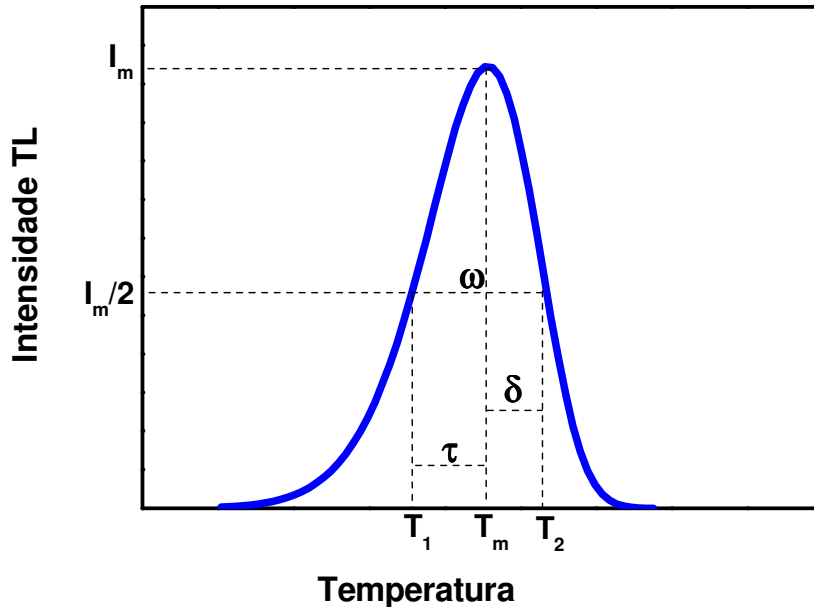


Figura 2.8 – Definição dos parâmetros  $\delta$  e  $\omega$  usados para caracterizar a cinética dos processos de TL (adaptado de CHEN; KIRSCH, 1981).

A ordem cinética está relacionada à importância dos processos de recaptura e de recombinação dos elétrons na banda de condução (ou buracos na banda de valência). No caso geral, a taxa em que esses processos ocorrem pode variar consideravelmente ao longo de uma leitura TL e, portanto, a ordem cinética não pode ser definida por um parâmetro  $b$  de valor constante ao longo de toda a curva TL.

Chen e McKeever (1997) ressaltam que a equação de obtenção da energia de ativação é dada por:

$$E = c_\gamma (kT_m^2 / \gamma) - b_\gamma (2kT_m) \quad (2.17)$$

A equação (2.17) relaciona a profundidade da armadilha com a meia largura à meia altura, e com a largura total à meia altura. Os valores para as constantes  $c_\gamma$  e  $b_\gamma$  desta equação são apresentados na tabela 2.2.

**Tabela 2.2**– Constantes  $c_\gamma$  e  $b_\gamma$  da equação (2.17) para o caso de primeira e segunda ordem (PAGONIS *et al.*, 2006).

	Primeira ordem			Segunda ordem		
	$\omega$	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$\tau$	$\delta$
$c_\gamma$	2,52	1,51	0,976	3,54	1,81	1,71
$b_\gamma$	1,0	1,58	0	1,0	2,0	0

Esse método usa o fato de que a temperatura de máximo dos picos na emissão TL muda se for aplicada uma taxa de aquecimento  $\beta$  diferente. A importância de  $\beta$  pode ser demonstrada para o caso de cinética de primeira ordem no cálculo do fator de frequência, como se pode observar na equação (2.18):

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp(-E/kT) \quad (2.18)$$

Chen & Winer (1970) estenderam esse conceito para o caso de cinética de ordem geral e encontraram:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \left[ 1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right] \exp(-E/kT_m) \quad (2.19)$$

O tempo de vida independente da ordem cinética é, então, calculado indiretamente por meio da equação:

$$\tau = s^{-1} \exp(E/kT) \quad (2.20)$$

em que T é a temperatura ambiente à qual a amostra está submetida.

## Método de Ajuste de Curva

O método consiste em estabelecer a posição aproximada do pico mais proeminente da curva de emissão e estimar os valores de E, s e b. Uma curva teórica é, então, gerada, seja pelo modelo geral em que  $b \neq 1$ , ou através da equação de primeira ordem em que  $b = 1$ . A curva computada é comparada com a curva de dados experimentais e o desvio entre as duas é calculado. O procedimento é continuado variando-se E, s e b até que o mínimo desvio seja alcançado. Para isso, deve-se ressaltar a necessidade de resolver numericamente a integral (PAGONIS *et al.*, 2006):

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/kT) \times dT \quad (2.21).$$

No que se refere à determinação dos parâmetros cinéticos, pelo método do ajuste de curva, foi utilizada a equação (2.22) pelo modelo de ordem geral, em que  $b \neq 1$ , e a equação (2.23) pelo modelo de primeira ordem, em que  $b=1$ .

$$I(T) = I_m [b]^{b(b-1)} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) \times \left[ (b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{b(1-b)} \quad (2.22)$$

com  $\Delta = 2kT/E$  e  $\Delta_m = 2kT_m/E$ .

$$I(T) = I_m \exp\left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left\{\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right\} (1-\Delta) - \Delta\right] \quad (2.23)$$

onde:

$$\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}, \quad \Delta = \frac{2kT}{E}, \quad I_m = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} Z_m^{-1} \left[\frac{b}{Z_m}\right]^{b/(1-b)} \quad \text{e} \quad Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$$

As duas equações descritas, 2.22 e 2.23, possuem vantagens na sua execução pelo fato de que somente a energia de ativação necessita de ajuste, já que os parâmetros  $T_m$  e  $I_m$  são facilmente obtidos da curva experimental. Nesse trabalho, o procedimento consistiu em escrever estas equações no programa Origin® versão 7.5 da Borland. Este programa possui uma rotina que ajusta a curva gerada com a equação definida pelo usuário e retorna uma curva sobreposta aos dados experimentais, mostrando o ajuste e relatando o valor do teste Chi-quadrado.

## 2.5.4 Dosimetria TL

Para poder ser considerado um dosímetro, o material TL deve apresentar algumas características tais como:

- ✓ Pico dosimétrico definido na região entre 180 e 400 °C.

Os picos de emissão TL que ocorrem em temperaturas inferiores a 180 °C estão associados a armadilhas mais rasas, e por esta razão são muito instáveis. Já os picos que ocorrem a temperaturas superiores a 400 °C podem ter a leitura do sinal TL comprometida pela emissão dos raios infravermelhos provocada pela placa de aquecimento.

- ✓ Resposta reprodutível e estável.

A reprodutibilidade se refere às respostas TL obtidas por repetições sucessivas usando o mesmo método de medida, mas com diferentes operadores e/ou equipamentos. A estabilidade está associada à resposta TL em função do tempo. Se um material é instável ao longo do tempo, isto é, a resposta TL decresce com o tempo decorrido após a irradiação, caracteriza-se um fenômeno conhecido como desvanecimento ou *fading*. Esse desvanecimento pode ter várias causas, sendo necessário avaliar se os portadores de carga, aprisionados após a exposição do material à radiação ionizante são liberados antes do procedimento de leitura TL por calor (*fading* térmico), luz (*fading* óptico) ou qualquer outro meio (*fading* anômalo).

É importante ressaltar que a estabilidade do sinal TL no ambiente em que o dosímetro é operado deve ser levada em consideração quando se quer estudar novos materiais dosimétricos. Se os portadores de carga aprisionados forem liberados antes da leitura, o sinal TL lido não irá corresponder à dose absorvida.

As principais condições que influenciam o *fading* dos dosímetros TL são a temperatura (*fading* térmico) e a luz ambiente (*fading* óptico). Entretanto, existem outros fatores que podem provocar esta perda, como o *fading* causado pelo atrito mecânico. (McKEEVER, 1985).

- ✓ Variação linear da resposta TL para um amplo intervalo de doses absorvidas.

A resposta TL em função da dose absorvida é a característica mais importante dos materiais para aplicações em dosimetria TL. É desejável que o material TL apresente uma resposta linear em uma ampla faixa de doses.

- ✓ Resistência a fatores ambientais.

Os dosímetros TL devem possuir resistência a variações ambientais tais como calor (temperatura), luminosidade, umidade e agentes químicos. A exposição do dosímetro ao calor pode provocar a liberação de elétrons, ocorrendo a perda do sinal TL armazenado. Além disso, pode ocorrer a degradação do dosímetro quando exposto ao calor excessivo. Elétrons também podem ser libertados por excitação óptica se o dosímetro é exposto à luz. Por sua vez,

os dosímetros devem resistir a agentes químicos como solventes orgânicos, tendo em vista os processos de limpeza em que normalmente são empregados produtos químicos como álcool e acetona.

✓ Reutilização do dosímetro TL.

Uma das vantagens do uso da dosimetria TL é o fato dos dosímetros poderem ser reutilizados inúmeras vezes sem a perda de suas propriedades dosimétricas. Para isso, são realizados tratamentos térmicos após cada etapa de utilização (irradiação e leitura), com o intuito de restaurar suas propriedades originais. Estes tratamentos garantem o completo esvaziamento dos níveis metaestáveis de energia, eliminando sinais residuais e permitindo a reutilização do material. Para os dosímetros TLD-100 (LiF: Mg,Ti), por exemplo, recomenda-se que eles sejam submetidos a um tratamento térmico a 400 °C durante 1 h, antes dos procedimento de irradiação e leitura TL.

✓ Processo de fabricação simples.

É importante que o processo de fabricação de dosímetros TL seja simples, tendo em vista a redução dos custos e a possibilidade de ampliação de seu uso para diversos tipos de aplicações.

## **2.6 Emissão Exoeletrônica Termicamente Estimulada (TSEE)**

O fenômeno da emissão exoeletrônica só foi estudado sistematicamente a partir dos trabalhos de Kramer, em 1949 (CRASE, 1971), seguidos por Becker (1973) e Spurny *et al.* (1985). Rocha (1997) montou no Centro de Metrologia das Radiações, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) em São Paulo, um sistema leitor para medidas de TSEE.

Assim como na termoluminescência, a descrição do fenômeno da emissão exoeletrônica termicamente estimulada utiliza a teoria das bandas de energia. 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 de energias baixas. Uma vez promovidos para a banda de condução, os elétrons podem ser capturados nas armadilhas situadas na banda proibida. A partir de outro estímulo, por exemplo, térmico, os elétrons são liberados de suas armadilhas podendo se recombinar em centros de luminescência, ou deixar a superfície do cristal: a este fenômeno denomina-se exoemissão.

Os exoelectrons se originam numa camada muito fina da superfície, da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  mm (BECKER, 1973). Portanto, a exoemissão torna-se muito sensível a variações na estrutura da superfície de um dado material devido a defeitos e também à presença de impurezas nessa superfície.

No âmbito deste contexto, a emissão exoelectrônica termicamente estimulada é uma técnica não destrutiva que pode ser utilizada em dosimetria das radiações e na caracterização de superfícies. Esta técnica é, principalmente, utilizada para dosimetria de radiações X de energias baixas e radiações alfa e beta, em que é necessário medir a dose em camadas superficiais muito finas de um corpo. Assim, a TSEE pode ser usada como uma técnica complementar à TL quando é necessário distinguir as contribuições de diferentes fontes de radiação para a dose total, com a vantagem de que podem ser medidas simultaneamente no mesmo dosímetro de estado sólido (SOUZA *et al.*, 2000).

## **2.7 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)**

O fenômeno da luminescência opticamente estimulada corresponde à emissão de luz por um dado material, previamente irradiado, durante o processo de estimulação com feixes de fótons de determinados comprimentos de onda. As primeiras aplicações deste fenômeno para dosimetria das radiações ionizantes foi proposta na década de 1960. Entretanto, somente a partir da década de 1990 é que sua aplicação se intensificou.

Ressalta-se aqui que a radiação causa ionização no material, com excitação dos elétrons da camada de valência, e a consequente criação de par elétron/buraco. Defeitos pré-existentes no material capturam os elétrons livres e os buracos em estados metaestáveis. Ao expor o material à luz, estes elétrons e buracos aprisionados podem se recombinar e emitir sinal luminescente, que por sua vez, é proporcional à dose recebida pela amostra. Este fato possibilita o uso da técnica para a dosimetria ou datação.

De maneira geral, o processo físico responsável pela LOE é similar ao da TL e TSEE, com a diferença de que a estimulação do sinal é por luz e não aquecimento. A técnica possui algumas vantagens comparada com a TL (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003; McKEEVER, 2001):

- A possibilidade de medida próximo da temperatura ambiente, sendo um método menos destrutivo e potencialmente mais sensível do que a TL;

- O sinal LOE pode ser medido muitas vezes em uma mesma amostra. Uma medida TL envolve perda total do sinal;
- Um sinal TL geralmente pode ser medido depois das medidas LOE da mesma amostra.

A técnica da LOE possui diferentes modos de estimulação e coleta de luz. Os principais modos de operação são o modo contínuo e o modo pulsado. Para a LOE no modo contínuo, a amostra irradiada é estimulada com a fonte de luz constante e simultaneamente é efetuada a medida da luz emitida pela amostra. Já o método da LOE no modo pulsado consiste em estimular com pulsos de luz amostras previamente irradiadas, de forma que a luminescência da amostra é detectada após os pulsos, mas não durante eles. Ao se ignorar a luminescência durante o pulso, pode-se prevenir o problema da discriminação entre a intensa luz de estimulação e a fraca luminescência da amostra. Dessa forma, o uso de filtros pode ser reduzido, embora para evitar a superexposição da fotomultiplicadora ainda seja necessário a sua utilização.

A caracterização da luminescência opticamente estimulada do espodumênio é extremamente motivadora, complementando a caracterização da TL e TSEE através do estudo das armadilhas por estímulo óptico.

Seja pela técnica de TL, TSEE ou LOE, é importante frisar que a sensibilidade de um material está relacionada à quantidade de luz que ele emite para determinada dose de radiação que recebe. Logo, se duas amostras de mesma massa forem submetidas à mesma dose de radiação e uma emitir maior quantidade de luz do que a outra, a primeira amostra é dita mais sensível. Ressalta-se que a sensibilidade de um material pode ser alterada por tratamentos que envolvam radiação, temperatura ou ambos (McKEEVER, 1985).

A dispersão na distribuição da resposta luminescente em um lote aparentemente idêntico de dosímetros pode ocorrer devido a possíveis diferenças nas estruturas cristalinas, na constituição química e até mesmo no formato físico do dosímetro. O fator de sensibilidade ( $f_s$ ) é de suma importância para redução dessa dispersão nas respostas TL, TSEE e LOE em um lote de dosímetros para um mesmo valor de dose de radiação. Os valores dos  $f_s$  são calculados pela equação (2.24).

$$f_s = \frac{L_{ref}}{L_i} \quad (2.24)$$

onde:  $f_s$  = fator de sensibilidade;

$L_{ref}$  = intensidade luminescente de referência (valor médio de intensidade luminescente do grupo de dosímetros);

$L_i$  = intensidade luminescente de cada um dos dosímetros.

Para o estudo dosimétrico de um material sintético é importante a caracterização da amostra desde o preparo do cristal até a produção do dosímetro propriamente dito, e neste contexto, avaliou-se o material por técnicas complementares que serão descritas a seguir.

## 2.8 Análise Térmica

A análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura. A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA) é a técnica em que a variação de massa da amostra é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo. Na análise termogravimétrica a massa da amostra é comparada com a de uma referência inerte durante um programa de variação de temperatura à taxa constante. Na análise térmica diferencial (DTA), a temperatura da amostra é comparada com a de uma referência inerte durante um programa de variação de temperatura à taxa constante. Diferenças entre as temperaturas da amostra e da referência ocorrerão sempre que a amostra passar por algum processo endotérmico ou exotérmico.

A curva de DTA registra a diferença entre as temperaturas da amostra e da referência em função da temperatura da fonte de calor. As reações endotérmicas e exotérmicas correspondem, respectivamente, a vales e picos nesta curva. Transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

## 2.9 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva que permite, não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Quando um fóton de raios X energético interage com um átomo, muitos fenômenos podem ocorrer. Uma interação envolve a transferência da energia do fóton para um elétron desse átomo (camada K ou L), resultando na sua ejeção. Em curto espaço de tempo as transições eletrônicas internas podem produzir as radiações fluorescentes características do elemento emitido. De forma análoga, quando um feixe de elétrons incide sobre um determinado material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquela amostra.

Quanto aos equipamentos utilizados na obtenção das análises de FRX, existem basicamente três tipos: os espectrômetros por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF), por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total de raios X (TR-XRF). Diferenciam-se basicamente pela fonte de excitação, número de elementos que podem ser determinados, velocidade na determinação, nível de concentração que pode ser determinada e custo do equipamento (HOOLER *et al.*, 2009).

## **2.10 Difração de Raios X (DRX)**

Uma das técnicas instrumentais para a identificação da estrutura cristalina dos materiais, ou seja, a maneira pela qual os átomos, íons ou moléculas estão arranjados espacialmente, é a difratometria de raios X. Fazendo-se o uso da Difração de Raios X (DRX) é possível obter informação estrutural de materiais de forma a identificar as fases cristalinas. Esta técnica auxilia a investigar a microestrutura de sólidos e moléculas, incluindo as constantes e a geometria da rede, orientação de um cristal, identificação de materiais desconhecidos, defeitos e outros parâmetros estruturais.

No método de difração de raios X de pó, um feixe monocromático de raios X atinge uma amostra pulverizada, que deve ter cristais arranjados aleatoriamente em todas as orientações possíveis, para evitar o favorecimento de planos de difração específicos na medida. Quando os raios X incidem sobre um material, se este possuir planos paralelos de átomos regularmente espaçados, uma fração da radiação incidente é refletida por cada plano, como em um semi-espelho. Os planos cristalográficos do sólido cristalino estão separados por uma distância  $d$ . A diferença de caminho para os raios refletidos por planos adjacentes é duas

vezes a distância  $d\sin\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência, e a interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro  $n$  de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) dos raios incidentes. Logo, a interferência da radiação pelos raios difratados pode ser descrita pela lei de Bragg (ASHCROFT; MERMIN, 1976), dada pela equação (2.25):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.25)$$

Todo material cristalino tem seu próprio difratograma de pó característico e, por isto, o método de difração de raios X de pó é muito útil em análise qualitativa de fase cristalina.

### **2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura opera com um feixe de elétrons emitidos de um filamento e são acelerados por uma diferença de potencial, comumente na faixa de 1-30 kV. É uma técnica na qual a superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons colimado. A interação entre o feixe de elétrons incidentes e a superfície da amostra resulta na produção de elétrons secundários que são coletados por um detector e seus sinais são amplificados, gerando imagens da topografia da amostra (HOOLER *et al.*, 2009).

### **2.12 Grandezas Dosimétricas**

Desde que surgiram as primeiras preocupações com a possibilidade das radiações ionizantes induzirem detrimentos à saúde humana, apareceram os métodos de produção, caracterização e medição da radiação, bem como de definição de grandezas que expressassem com realismo a sua interação com o tecido humano. O objetivo final era estabelecer a correlação dos valores de tais grandezas, entre si e com os riscos de detrimento. A seguir serão abordadas as principais grandezas dosimétricas utilizadas no presente trabalho. Para isso, vale ressaltar que é a *International Commission on Radiological Protection* (ICRP) e a *International Commission on Radiation Units and Measurements* (ICRU) que definem grandezas e unidades importantes em proteção radiológica, analisando todas as problemáticas associadas à medição e dosimetria. No que diz respeito a orientações internacionais, a *International Organization for Standardization* (ISO) e a *International Electrotechnical*

*Commission* (IEC) são as organizações de referência que têm produzido padrões de referência no domínio da dosimetria de radiações.

### **Atividade (A)**

A atividade de um material radioativo é o número de transformações nucleares por unidade de tempo. Matematicamente é expressa por:

$$A = \frac{dN}{dt} \quad (\text{Bq} = \text{s}^{-1}) \quad (2.26)$$

onde  $N$  é o número de núcleos radioativos contidos na amostra ou material.

A unidade, *becquerel* (Bq), corresponde a uma transformação por segundo, ou  $\text{s}^{-1}$ . A unidade antiga, *curie* (Ci) =  $3,7 \cdot 10^{10}$  Bq, é ainda utilizada em algumas situações.

### **Exposição (X)**

A exposição é uma grandeza física definida exclusivamente para radiação X e gama e para o ar. É a medição que permite conhecer como a radiação ioniza o ar. Ela é definida como a soma de todas as cargas elétricas  $dQ$ , dos íons de um mesmo sinal produzidos no ar, quando todos os elétrons liberados pelos fótons em um dado volume de ar, de massa  $dM$ , são freados, ou seja:

$$X = \frac{dQ}{dM} \quad (\text{C/kg}) \quad (2.27)$$

A unidade é o coulomb/quilograma (C/kg).

### **Dose Absorvida (D)**

Definida para qualquer radiação ionizante, a dose absorvida está relacionada à transferência de energia para a matéria, e é definida como a energia,  $dE$ , da radiação absorvida por unidade de massa,  $dm$ , de um meio qualquer. Logo:

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (\text{Gy} = \text{J/kg}). \quad (2.28)$$

A unidade é o gray (Gy), que é igual a 1 joule/quilograma (J/kg).

## Kerma (K)

É o quociente  $dE_{tr}$  por  $dm$ , onde  $dE_{tr}$  é a soma de todas as energias cinéticas iniciais de todas as partículas carregadas liberadas por partículas neutras ou fótons, incidentes em um material de massa  $dm$ :

$$K = \frac{dE_{tr}}{dm} \quad (\text{Gy} = \text{J/kg}). \quad (2.29)$$

Quando não é possível medir a grandeza dose absorvida, mede-se a grandeza kerma, embora na maioria das situações práticas os valores delas não difiram sensivelmente, podendo-se empregar o kerma como uma boa aproximação da dose absorvida. Elas são exatamente iguais quando houver equilíbrio eletrônico e a radiação *Bremsstrahlung* puder ser desprezada. A grandeza deve sempre ser definida com respeito ao material específico em que as interações estão ocorrendo (por exemplo: kerma no ar, kerma na água etc). Esta grandeza é bem definida em todas as energias e para todos os materiais.

## 2.13 O Estado da Arte

A termoluminescência (TL), a emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE) e a luminescência opticamente estimulada (LOE) são técnicas largamente empregadas para medidas quantitativas de exposição à radiação. Atualmente, os dosímetros TL comerciais mais utilizados são os da família do LiF (TLD-100, TLD-600 e TLD-700), produzidos pela empresa americana Harshaw Chemicals. Basicamente, esses materiais são produzidos por meio de homogeneização, fusão, solidificação, moagem, classificação granulométrica, extrusão, corte e polimento.

A preparação desses dosímetros é muito delicada, sendo necessários laboratórios equipados e mão de obra especializada para produzi-los com boa qualidade (MAHESH *et al.*, 1989). A metodologia para a obtenção de pastilhas sintetizadas que utiliza Teflon® como material aglutinante (BJARNGARD, 1966; CAMPOS *et al.*, 1983; IKEZOE *et al.*, 1986) eliminou problemas de fragilidade e higroscopicidade do detector e permitiu a obtenção de detectores de CaSO<sub>4</sub> com espessura menor. Entretanto, não foram estudados os efeitos da radiação ionizante sobre o Teflon® separadamente. Por isso, nesse trabalho foram analisadas características estruturais e dosimétricas preliminares sobre amostras de Teflon®.

As principais substâncias utilizadas como materiais termoluminescentes para dosimetria são o CaSO<sub>4</sub>:Dy; o CaSO<sub>4</sub>:Mn; o LiF e a CaF<sub>2</sub>. No Brasil, o CaSO<sub>4</sub>:Dy (produzido

no IPEN/CNEN-SP) e o LiF, são os mais utilizados. No entanto, existe divergência nos valores de *fading* dos diferentes materiais utilizados para fins dosimétricos. O LiF:Mg,Ti, o LiF:Mg,Cu,P e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C apresentam uma perda inferior a 5% ao ano, enquanto que o CaF<sub>2</sub>:Dy, por exemplo, chega a perder 25% em 4 semanas. Isso mostra a discrepância existente entre os diversos materiais utilizados para fins dosimétricos.

**Tabela 2.3** – *Fading* de alguns materiais dosimétricos (IAEA, 2007).

<b>Material termoluminescente</b>	<b><i>Fading</i></b>
LiF:Mg,Ti	< 5% por ano
LiF:Mg,Cu,P	< 5% por ano
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Mn	5% em 2 meses
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C	3% por ano
CaSO <sub>4</sub> :Dy	7 - 30% em 6 meses
CaF <sub>2</sub> :Dy	25% em 4 semanas
BeO	7% em 2 meses

O aumento da taxa de aquecimento favorece a ocorrência, no centro F, de transições não radioativas, o que reduz a intensidade do sinal TL, efeito denominado de *quenching* térmico ou *thermal quenching*. Neste contexto, ressalta-se, porém, que na última década a dosimetria por LOE tem sido crescentemente utilizada e aplicação do óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C) permite monitorar a luminescência em temperatura ambiente, contornando, assim, um dos problemas relacionados a esse material, que é o forte *thermal quenching*, além de aproveitar a sensibilidade do material à luz (McKEEVER; AKSELROD, 1999). Dados de LOE com o espodumênio não foram reportados em literatura, o que também motiva e contempla a importância do presente trabalho.

Apesar de tanto o LiF quanto o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C serem dosímetros bastante eficientes à aplicação a qual se destinam, há aplicações onde novos materiais poderiam despertar novos interesses no meio a ser estudado, isto porque a resposta luminescente pela dosimetria TL, LOE ou TSEE, é uma consequência direta da interação da radiação ionizante com o material. Dessa forma é de suma importância estudar a energia da radiação incidente e o número atômico efetivo do material na escolha de materiais para fins dosimétricos. Exemplos disto são os resultados apresentados por Mittani *et al.* (2007) para cristais de Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tb, Li<sub>2</sub>AlO<sub>2</sub>:Tb e Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Tb para dosimetria gama e de nêutrons, respectivamente.

Na busca de novos materiais para dosimetria, estudos preliminares acerca da termoluminescência e da radioluminescência de cristais de espodumênio mostraram que eles emitem luz intensa em torno de 600 nm sob excitação com raios gama, X e radiação beta de

$^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , sendo que seu espectro de emissão TL também se concentra em 600 nm (OLIVEIRA, 2009).

Na natureza é possível encontrar o  $\alpha$ -espodumênio, cuja estrutura é monoclinica, espaço de grupo  $C2/c$ . Lima (2010), através de um estudo teórico baseado no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), determinou a orientação dos três eixos principais em relação aos eixos cristalográficos do espodumênio, expressos em função do comprimento da onda da radiação incidente. Os cálculos mostram que todas as propriedades ópticas deste cristal são altamente anisotrópicas.

Salis (1995) reportou experimentos de emissão TL de amostras naturais de  $\alpha$ -espodumênio incolor e verde claro, em que ele encontrou uma emissão em 317 °C e 615 nm para a amostra incolor e dois picos em 187 °C e 307 °C para a amostra verde, ambos também em 615 nm. Souza (2002), estudando amostras naturais de cor lilás de  $\alpha$ -espodumênio encontrou duas emissões, uma em torno de 610 nm, bastante intensa, e outra perto de 480 nm.

Quando o cristal natural de  $\alpha$ -espodumênio é aquecido até aproximadamente 1080 °C, uma transição de fase irreversível ocorre e produz uma fase  $\beta$ -espodumênio, com estrutura cristalina tetragonal ( $P4_12_12$ ) (WALKER *et al.*, 1997). Roy *et al.* (1950) sintetizaram  $\alpha$ -espodumênio, aquecendo em 450 °C e 80 MPa uma mistura apropriada de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  por duas semanas em vasilhames de aço. O  $\alpha$ -espodumênio foi também obtido por Barrer & White (1951) em 360 °C, partindo de gel de  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 4-8 $\text{SiO}_2$ . Em estudos da termoluminescência deste material, Isotani *et al.* (1991) obtiveram na curva de emissão de uma amostra de kunzita (espodumênio lilás) um pico em 200 °C e outro em 400 °C. Salis (1995) encontrou no espodumênio natural incolor um pico TL em 327 °C com uma banda de emissão em 600 nm, enquanto que no espodumênio esverdeado (aparentemente contendo cromo) encontrou picos termoluminescentes em 187 e 307 °C com bandas de emissão em 615 nm. Souza *et al.* (2007) encontraram na kunzita natural picos proeminentes em torno de 215 °C e 370 °C com bandas de emissão em 600 nm.

Em laboratório é extremamente difícil produzir o  $\alpha$ -espodumênio, mas a produção de  $\beta$ -espodumênio é muito menos complexa. Objetos cerâmicos baseados em soluções sólidas de  $\beta$ -espodumênio têm sido produzidos e há vasta literatura sobre o assunto, incluindo patentes ( $\beta$ -SPODUMENE). Propriedades termoluminescentes de  $\beta$ -espodumênio produzidas pelo método sol-gel foram estudadas por Brovetto *et al.* (1993). Eles mostraram que este material tem um pico TL em 277 °C, com duas bandas no espectro de emissão em 480 e 700 nm. Mas

sol-gel é um processo relativamente caro e que também consome um grande intervalo de tempo para a produção de pequenos cristais.

Alternativamente, é bem conhecido que o resfriamento rápido de uma mistura estequiométrica de óxidos e sílica fundidos produz um vidro. No entanto, se o resfriamento da mistura fundida for realizado lentamente, obtém-se um policristal do correspondente silicato. Esta forma de se obter policristal por desvitrificação é de baixo custo e mais rápida em comparação com o método sol-gel ou os métodos de crescimento de cristal conhecidos, como por autoclaves. O estudo da fabricação de policristais sintéticos de  $\beta$ -espodumênio por desvitrificação já foi realizado e se mostrou de fácil aplicação e de custo relativamente baixo (SOUZA *et al.* 2004). Eles produziram  $\beta$ -espodumênio puro e dopado com Fe e Mn, observando também duas bandas de emissão em 400 e 600 nm, com um pico TL bastante intenso em torno de 180 °C. Utilizando-se do mesmo método, FERRAZ *et al.* (2008) obtiveram policristais sintéticos de  $\beta$ -espodumênio puro e dopados com os íons  $Ce^{3+}$  ou  $Mn^{2+}$ . As curvas de emissão termoluminescente mais intensas foram obtidas das amostras dopadas com  $Ce^{3+}$ . Os autores estudaram algumas propriedades dosimétricas deste policristal, como a resposta termoluminescente à radiação gama e o desvanecimento térmico da intensidade dos picos a 180 °C e 280 °C, que apresentaram grande respaldo para a dosimetria termoluminescente.

Campos (1998) discute que na dosimetria de doses altas estão envolvidas medidas de dose da ordem de  $10^2$  -  $10^8$  Gy, isto é, são medidas efetuadas em condições extremas, derivadas das aplicações industriais da radiação, tais como a esterilização de material cirúrgico, irradiação de alimentos, cura de tintas e vernizes, irradiação de pedras semipreciosas, polimerização etc. Lima *et al.* (2010) estudam as propriedades dosimétricas do espodumênio lilás e encontraram potencialidade do material para dosimetria de doses altas para raios gama. Nesse trabalho se conclui que espodumênio apresenta algumas excelentes características para dosimetria de doses altas para raios gama, tais como um pico bastante proeminente em temperatura adequada para dosimetria TL e com linearidade da sua resposta em um vasto intervalo de doses.

Diante de toda a informação apresentada, os cristais de espodumênio se tornam grandes candidatos para aplicações dosimétricas por TL, TSEE e LOE. Assim, o estudo das suas características combinadas com as características do aglutinante Teflon motiva este trabalho.

### 3.MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo é dedicado à descrição dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste projeto. Encontra-se organizado a partir da execução de cada objetivo. O organograma abaixo apresenta uma síntese geral do plano de trabalho para a obtenção dos resultados.

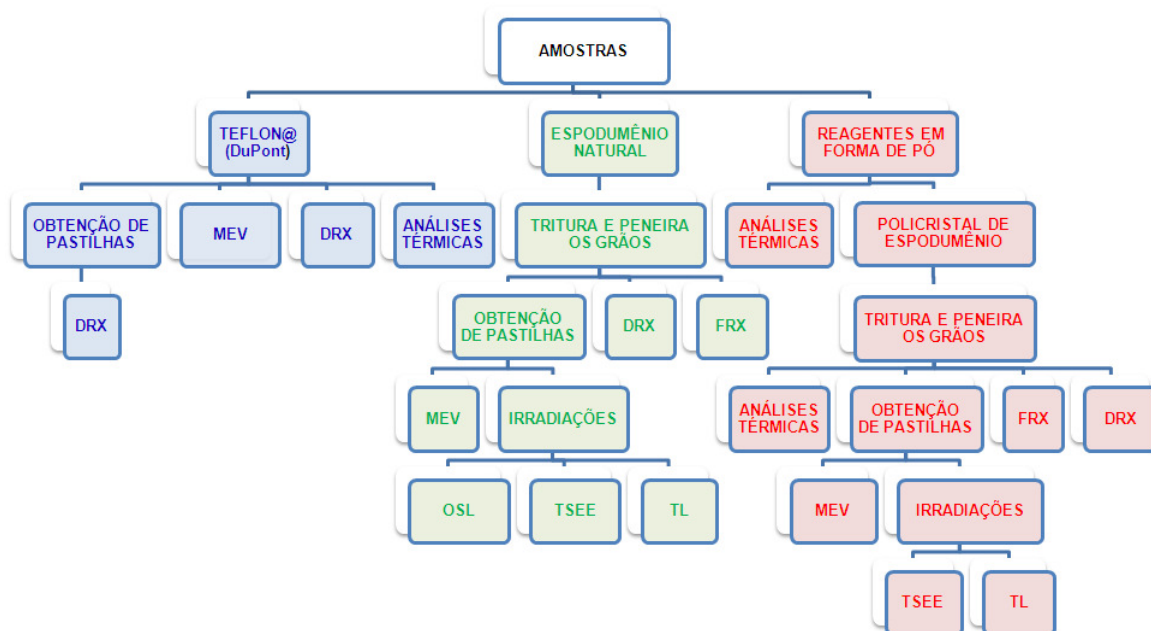


Figura 3.1 – Organograma com a síntese do plano de trabalho para obtenção dos resultados.

## 3.1 – Amostras

### 3.1.1. Origem

#### a) Naturais

As amostras de espodumênio natural lilás (kunzita) em geral foram utilizadas na forma bruta e virgem. Os cristais são provenientes da região de Governador Valadares (MG). A maioria das amostras de espodumênio obtidas é completamente incolor ou com uma leve tonalidade lilás ou amarela.

A figura 3.2 mostra a cor da amostra; observando-a perpendicularmente ao eixo c, ela era lilás; em qualquer outra direção o cristal era amarelado. Este fenômeno, denominado de pleocroísmo, é causado pela refração dupla da luz pelo cristal, ou seja, luz com diferentes polarizações é desviada em graus diferentes pelo mineral, e assim segue percursos diferentes através dele. Assim, é possível ver cores diferentes apenas mudando o ângulo de observação.



Figura 3.2 – Foto da amostra de espodumênio natural analisado (SOUZA, 2002).

#### b) Policristais de Espodumênio Sintético

Os reagentes utilizados na preparação das amostras de espodumênio sintético, com suas respectivas purezas e procedências, estão descritos a seguir:

- Carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 99% - MaxiFlux
- Carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 99% - Anydrol
- Óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 98% - Sigma Aldrich
- Óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 99,9% - Carlo Erba

- Sílica (SiO<sub>2</sub>) 98% - Sigma Aldrich
- Sílica (SiO<sub>2</sub>) 98% - Dinâmica
- Óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 99,9% - Sigma-Aldrich
- Óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 99,9% - Johnson Matthey
- Nitrato de Érbio- Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 99,9% - Sigma-Aldrich
- Nitrato de Itérbio-Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 99,9% - Alfa Aesar

Para a produção do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> utilizou-se o processo de desvitrificação (SOUZA *et al.*, 2004; FERRAZ *et al.*, 2008). Os reagentes de partida de composição básica foram misturados e homogeneizados seguindo a proporção adequada a cada uma das amostras desejadas. Em seguida, a mistura era transferida para um cadinho de Pt:5%Au e levada à fusão. A liga metálica (Pt-Au) facilita a retirada do policristal. Dois fornos foram utilizados, um deles montado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da USP, com resistências de carbeto de silício que pode alcançar 1500 °C, e o outro da marca Jung, linha laboratorial, pertencente ao Laboratório de Arquitetura de Nanodispositivos Fotônicos (LandFoton /DQF-UFPE), com abertura vertical motorizada para proteção do operador. Na figura 3.3 são mostrados os dois fornos utilizados.



(a)



(b)

Figura 3.3 – (a) Forno montado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação. (b) Forno Jung pertencente ao Laboratório de Arquitetura de Nanodispositivos Fotônicos.

As composições e ciclos realizados para a fusão e refriamentos estão descritos a seguir de acordo com o tipo de amostra produzida.

### i) Policristal não Dopado (Puro)

Os reagentes da composição básica foram 57,75% de  $\text{SiO}_2$ , 24,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 17,75% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (% em peso). A mistura foi fundida por 4 h a 1475 °C e em seguida mantida dentro do forno para o resfriamento de 1475 °C até 1000 °C por 48 h (cerca de 10 °C/h). Outra taxa de resfriamento foi feita por 20 h até alcançar 500 °C (cerca de 28 °C/h). O resfriamento de 500 °C até a temperatura ambiente ocorreu com a amostra mantida dentro do forno desligado. Uma síntese de todo o processo pode ser vista na figura 3.4.

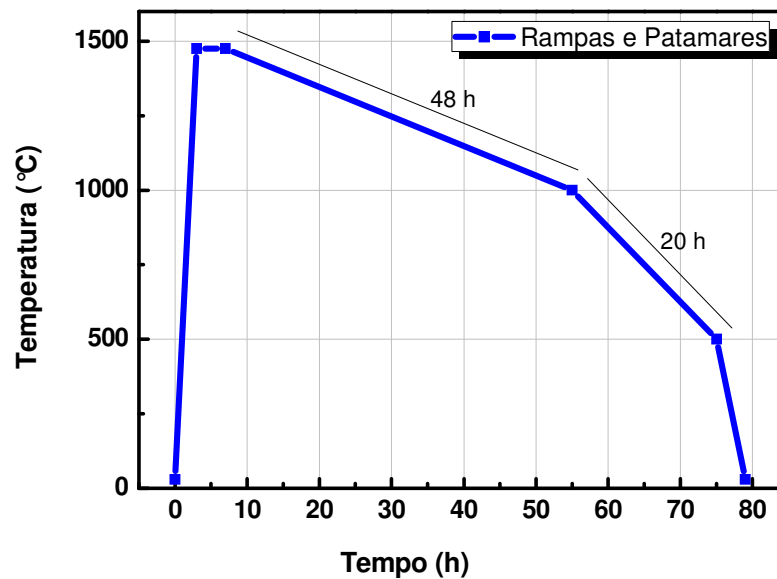


Figura 3.4 – Ciclo do processo de desvitrificação utilizado para obtenção de policristal de espodumênio puro.

### ii) Policristal Dopado com Óxido de Európio

Na preparação da amostra dopada com európio foram utilizados 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 57,55% de  $\text{SiO}_2$ , 24,30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 17,65% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (% em peso). O ciclo de fusão e resfriamento foi o mesmo procedimento utilizado para a produção do policristal puro.

### iii) Policristal Dopado com Manganês

Os reagentes de partida foram utilizados seguindo as proporções de 57,75% de  $\text{SiO}_2$ , 24,25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 17,50% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , com o acréscimo de 0,5% de  $\text{MnO}$  (% em peso).

Na preparação dessa amostra foi feita uma pequena mudança nos tempos de resfriamento com o intuito de verificar se a estrutura cristalina sofreria alguma alteração. Para isso, a amostra foi fundida por 4 h a 1475 °C, mantendo-a dentro do forno para o resfriamento lento desde 1475 °C até 1000 °C por 42 h (cerca de 10 °C/h). Em seguida, outra taxa de resfriamento foi mantida por 17 h até alcançar 500 °C (cerca de 28 °C/h). O resfriamento de 500 °C até a temperatura ambiente ocorreu com a amostra mantida dentro do forno desligado. Na figura 3.5 observa-se a síntese de todo o processo.

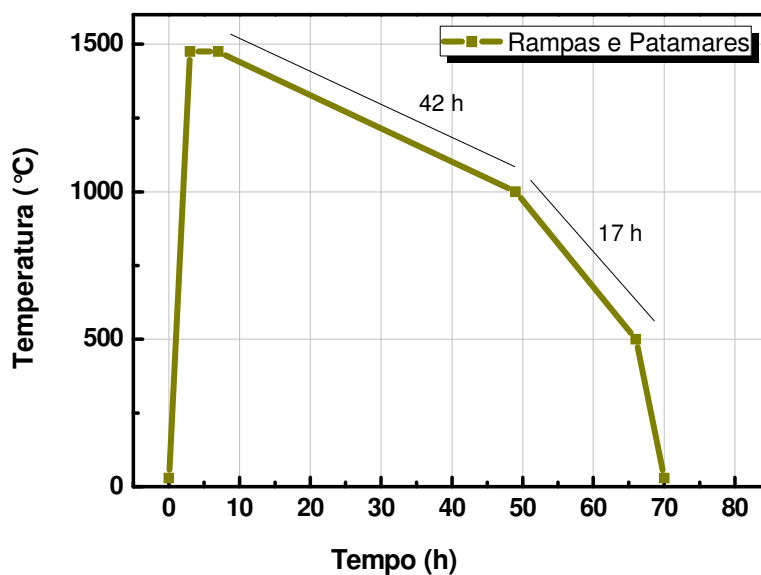


Figura 3.5 – Ciclo do processo de desvitrificação utilizado para obtenção de policristal de espodumênio sintético dopado com manganês.

### iv) Poliscristal Dopado com Boro

Os reagentes de composição básica 57,75% de  $\text{SiO}_2$ , 24,25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 17,50% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  acrescidos de 0,5% de óxido de boro (% em peso) foram homogêinizados e levados para o cadinho de Pt:5%Au seguindo os mesmos procedimentos citados no início da seção 3.1.1, item b). O ciclo do processo de desvitrificação foi programado no forno para seguir as temperaturas e tempos demonstrados na figura 3.4, porém houve pequenos problemas no

controlador de temperatura de forma que a primeira temperatura do ciclo ultrapassou 1475 °C atingindo 1650 °C. Neste momento desligou-se o forno e, pela inércia dele, aguardou-se o resfriamento até 1360 °C. A partir de então, ligou-se novamente o forno e o resfriamento lento foi reprogramado de 1100 °C até 500 °C por 20 h (cerca de 30 °C/h). A temperatura de 1100 °C foi escolhida, porque a transição de fase de fase  $\alpha$ -espodumênio para  $\beta$ -espodumênio ocorre aproximadamente em 1080 °C (WALKER *et al.*, 1997). Em seguida, outra taxa de resfriamento foi mantida por 5 h até alcançar 100 °C (cerca de 80 °C/h). O resfriamento de 100 °C até a temperatura ambiente ocorreu com a amostra mantida dentro do forno desligado.

#### v) Policristal Dopado com Érbio/Itérbio

Os reagentes 57,75% de SiO<sub>2</sub>, 9,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 17,75% de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acrescidos de 10% de nitrato de itérbio e 5% de nitrato de érbio (% em peso) foram homogeneizados e levados para o cadinho de Pt:5%Au seguindo os mesmos procedimentos citados no preparo da amostra dopada com boro.

### 3.1.2. Preparação das Amostras para Análises

As amostras naturais e sintéticas foram moídas em almofariz com o auxílio de um pistilo, ambos de ágata, peneirando sempre o material para selecionar grãos entre 150  $\mu$ m (100 mesh) e 75  $\mu$ m (200 mesh).

Para produção das pastilhas, os grãos policristalinos foram selecionados e misturados manualmente com um polímero. A proporção utilizada em todas as pastilhas foi de 1(amostra):2(Teflon®).

A mistura foi colocada dentro de um tubo plástico cilíndrico, com base cônica, rosqueado e com *o-ring* de vedação para ser utilizado no homogeneizador Mini-Beadbeater™ (Figura 3.6(a)), de forma a otimizar a homogeneização.

As figuras 3.6 (b) e (c) apresentam fotos do pastilhador confeccionado por usinagem convencional no Departamento de Física da UFPE, utilizado na produção dos TLD. A parte externa foi confeccionada em alumínio e a parte interna em aço prata. O pino de compressão, com 6 mm de diâmetro, foi produzido em aço prata.

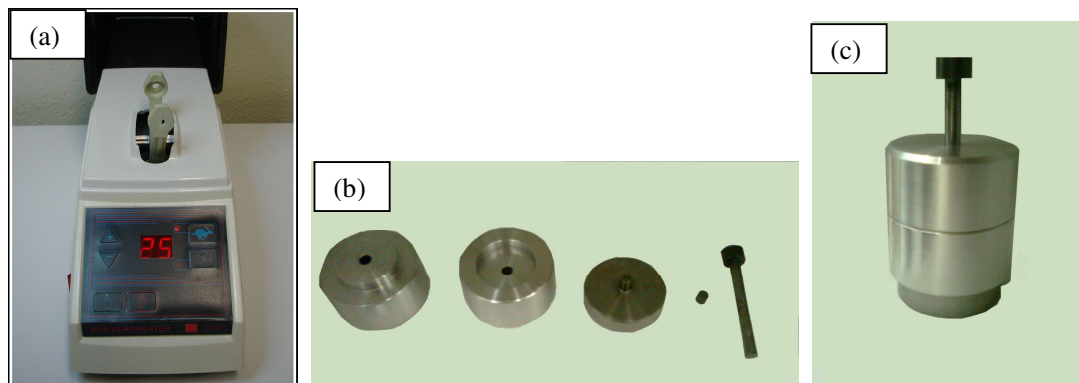


Figura 3.6 – (a) Homogeneizador Mini-Beadbeater™; (b) pastilhador desmontado; (c) pastilhador montado.

Para produção de cada pastilha com 20 mg, 2 mm de espessura e 6 mm de diâmetro, a mistura homogeneizada, em quantidade suficiente, era prensada dentro do volume útil do pastilhador com 1 tonelada em prensa hidráulica disponível nos laboratórios do GMR/IPEN e DQF/UFPE (Figura 3.7).



Figura 3.7 – Prensa hidráulica do DQF/UFPE.

### 3.2 – Sinterização

Uma vez prensadas, as pastilhas foram submetidas à sinterização, que consiste em um tratamento térmico a temperaturas adequadas para que ocorra o desenvolvimento de contatos entre partículas e eliminação da porosidade com aumento da densidade. O processo de

sinterização utilizado neste trabalho ocorreu a 300 °C por 30 min seguido de 400 °C por 1,5 h de acordo com o procedimento relatado em alguns trabalhos anteriores (SOUZA *et al.*, 2000; ROCHA *et al.*, 2003). Esse era feito com um suporte de placas de alumínio confeccionado por usinagem convencional no Departamento de Física da UFPE (Figura 3.8) colocadas de cada lado das amostras, em uma espécie de sanduíche, evitando possíveis deformações na forma da pastilha devido ao aquecimento. O suporte com amostras era colocado dentro do forno ainda frio e lá permanecia pelo tempo pré-determinado conforme apresentado na figura 3.9. Os dois fornos utilizados pertencem ao Laboratório de Produção de Materiais Dosimétricos do IPEN (forno de microondas CEM Corporation U.S.A., modelo MAS-7000) e ao Laboratório de Arquitetura de Nanodispositivos Fotônicos do DQF-UFPE (forno resistivo, modelo EDG-1800) de acordo com a disponibilidade. O resfriamento das amostras foi realizado lentamente no próprio forno.



Figura 3.8 – Suporte confeccionado por usinagem convencional para a realização de sinterização.

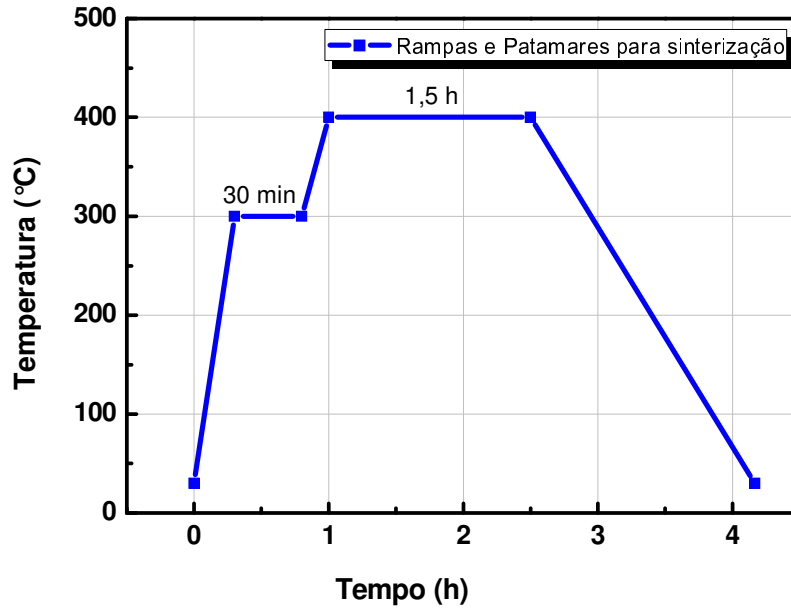


Figura 3.9 – Ciclo de sinterização utilizado no preparo das pastilhas.

### 3.3 – Sistemas de Radiação Gama

Os processos de irradiação foram realizados no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), no Laboratório de Calibração de Instrumentos (LCI), da Gerência de Metrologia das Radiações (GMR), ambos localizados no IPEN-SP e no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) do Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

As amostras em pastilhas eram sempre acondicionadas em um saco plástico preto, que era selado para protegê-las da luz. A fim de manter as condições de equilíbrio eletrônico das amostras durante as irradiações (Co-60), era feito um sanduíche com placas de Lucite de 5 mm de espessura colocadas em cada lado das pastilhas conforme arranjo experimental apresentado na figura 3.10.



Figura 3.10 – Foto do arranjo experimental de irradiação utilizado no presente trabalho.

Após esses procedimentos, as amostras eram expostas à radiação gama de uma fonte de Co-60 à temperatura ambiente. As irradiações foram feitas em três diferentes fontes: 1) tipo panorâmica com taxa de dose absorvida de 5,97 Gy/min (novembro/2009), à distância de 5 cm da fonte; 2) uma fonte de radioterapia (Gammatron/Siemens) com taxa de kerma no ar 54,81 mGy/mim (outubro/2009), à distância de 1 m da fonte; e 3) uma fonte Gamma Cell com taxa de dose absorvida de 5,678 kGy/h (julho/2011). Na figura 3.11 são apresentados os sistemas de radiação Co-60 utilizados nesse trabalho.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.11 – Irradiadores utilizados neste trabalho: (a) Fonte panorâmica de Co-60 (CTR/IPEN); (b) Fonte de radioterapia de Co-60 (GMR/IPEN); (c) Gammacell de Co-60 (LMRI/UFPE).

### 3.4 – Métodos Analíticos

#### 3.4.1- Análise Térmica

As medidas de análise térmica foram realizadas usando o instrumento TA SDT 2960, com um sistema simultâneo de TG/DTA pertencente ao Departamento de Física da UFS. As amostras com massa de aproximadamente 8,5 mg eram colocadas em um cadinho de platina e submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar. As curvas de TGA foram expressas em porcentagem de perda de massa *versus* temperatura em Celsius e as curvas de DTA variação de temperatura entre amostra e a referência *versus* temperatura.

#### 3.4.2- Difractometria de Raios X (DRX)

Neste trabalho, os espectros de difração de raios X do pó foram obtidos com três equipamentos diferentes: (1) No Departamento de Física, Universidade de Sergipe (UFS), utilizando um difratômetro de raios X Rigaku RINT 2000/PC, com radiação  $\text{CuK}_{\alpha}$  ( $\lambda=1,5418$  Å), com o tubo operando em 40 kV/25 mA, com varredura contínua de 5.000° até 80.000°, com passos de 2 °.min<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente. (2) Na Universidade Federal do Ceará com um difratômetro de raios X PANalytical (XPert Pro MPD), com radiação  $\text{CoK}_{\alpha}$  ( $\lambda=1,7889$  Å), com o tubo operando em 40 kV/30 mA, à temperatura ambiente. (3) No Instituto de Tecnologia de Pernambuco com um difratômetro de raios X Rigaku RINT 2000/PC, com radiação  $\text{CuK}_{\alpha}$  ( $\lambda=1,5418$  Å), com o tubo operando em 40 kV/20 mA, também à temperatura ambiente.

Para inspecionar se o material policristalino esperado foi obtido, os resultados foram comparados aos padrões disponíveis no banco de dados cristalográficos do PDF2 (*Power Diffraction File*). A identificação das fases se dá pela comparação das posições dos picos de Bragg da amostra com os padrões de referência, e suas respectivas intensidades relativas.

O refinamento dos dados obtidos foi feito pelo método de Rietveld (WILL, 2005; YOUNG *et al.*, 1995) com o objetivo de identificar as fases cristalinas e a suas respectivas quantificações. Utilizou-se do software *X'Pert HighScore Plus NEW* e do DBWSTools desenvolvido no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará, com opção para edição de arquivo de entrada (ICF), importação de dados cristalográficos do ICSD no formato CIF e execução do DBWS, JMOL e do programa gráfico DMPlot e Plot (Windows) . O

programa DBWSTools está disponível para download no site: <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>.

A fração cristalina/amorfa reflete o teor de cristalinidade do material. No presente trabalho, o índice de cristalinidade  $K_c$  foi calculado através da difração de raios X, em função das áreas correspondentes aos picos cristalinos ( $A_c$ ) e da área do halo amorfo ( $A_a$ ), pela equação (GUADAGNO *et. at.*, 2010):

$$K_c = \frac{A_c - A_a}{A_c} \times 100 \quad (3.1)$$

### 3.4.3- Fluorescência de Raios X (FRX)

No presente trabalho, dois tipos de equipamentos foram utilizados a depender da disponibilidade: um WD-XRF da marca Rigaku (ZSX Mini II), com um tubo de Pb operando em 40 kV  $\times$  1,2 mA, à temperatura ambiente, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará; um outro ED-XRF que fica acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550, com filamento de tungstênio, pertencente à Central Analítica do DQF-UFPE.

As amostras analisadas passaram pelo processo de moagem para reduzir a granulometria, sendo pulverizadas até 200 mesh, deixando os grãos uniformes para evitar o aparecimento do efeito de tamanho da partícula em análises de elementos leves.

### 3.4.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da porosidade e morfologia microestrutural foi feita por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu SS-550, com filamento de tungstênio, pertencente à Central Analítica do DQF-UFPE.

Inicialmente, foi feita uma vaporização de argônio para remoção de possíveis impurezas na superfície das pastilhas, que a seguir foram recobertas por uma fina camada de ouro de aproximadamente 20 nm no intuito de proporcionar condutividade elétrica para a microscopia eletrônica de varredura. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 35 e 4500 vezes, em baixo vácuo.

### 3.4.5- Termoluminescência (TL)

As curvas de emissão termoluminescente foram obtidas em dois equipamentos diferentes, apresentados na figura 3.12. O leitor Harshaw modelo 2000 A/B, pertencente ao Laboratório de Calibração de Instrumentos, do GMR do IPEN e o leitor Harshaw-Bicron M3500, pertencente ao Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) do DEN-UFPE.

Para a obtenção do espectro de emissão TL foram utilizadas pastilhas de 120 mg com 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura nas condições já descritas nas seções 3.1.2 e 3.2 deste capítulo. O sistema de leitura foi montado pelo Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco.



Figura 3.12 - Sistemas leitoras de TL; a) Harshaw modelo 2000A/B, (b) Harshaw-Bicron M3500.

Em sua grande maioria, as medidas foram realizadas numa taxa de aquecimento de 4 °C/s (caso contrário, será especificado), com temperatura máxima atingida de 400 °C.

Os tratamentos térmicos foram realizados a 300 °C por 1 h nos fornos descritos no item 3.2 da sinterização, todos em atmosfera aberta, com o mesmo suporte de placas de alumínio anteriormente apresentado na figura 3.8. O forno era pré-aquecido até a temperatura adequada para o tratamento das amostras, que em seguida eram colocadas dentro dele e lá permaneciam pelo período desejado. Um resfriamento rápido era empregado, retirando as amostras do forno e as depositando sobre uma chapa metálica espessa com o intuito de absorver rapidamente o calor.

Para fins dosimétricos, é importante ressaltar que dentro de um mesmo lote de fabricação, é desejável que a sensibilidade dos TLD seja a mesma. A homogeneidade do lote de detectores termoluminescentes refere-se à variação das leituras individuais em relação à média das leituras do lote e a reprodutibilidade do detector representa a capacidade dos dosímetros de manterem estáveis os resultados individualmente durante utilizações sucessivas. Para o cálculo do coeficiente de variação da homogeneidade, utilizou-se a equação 3.2 (SQUAIR, 2008):

$$CV_H = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde:  $CV_H$  é o coeficiente de variação da homogeneidade (%);

$s$  é o desvio padrão das leituras do lote de pastilhas TL (nC)

$\bar{x}$  é a média das leituras do lote de pastilhas TL (nC)

#### **3.4.6 - Emissão Exoeletrônica Termicamente Estimulada (TSEE)**

O sistema de leitura 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.), mostrado na figura 3.13.

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 (C-14) com taxa de emissão beta de 1244 s<sup>-1</sup> e energia máxima de 156,5 keV. O sistema leitor de TSEE é *home-made* do CMR do IPEN (ROCHA, 1997).

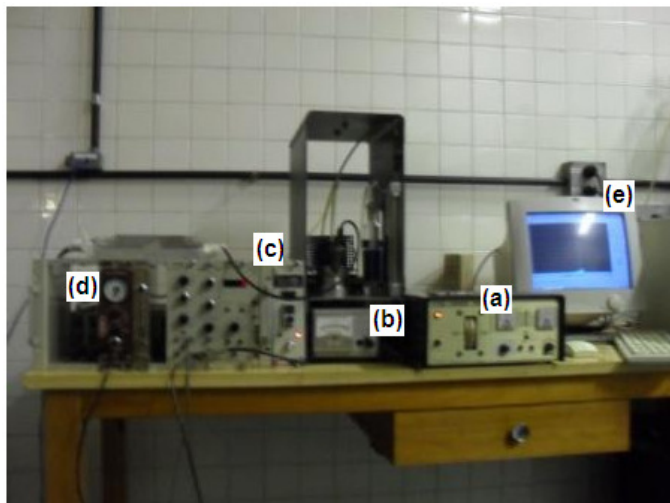
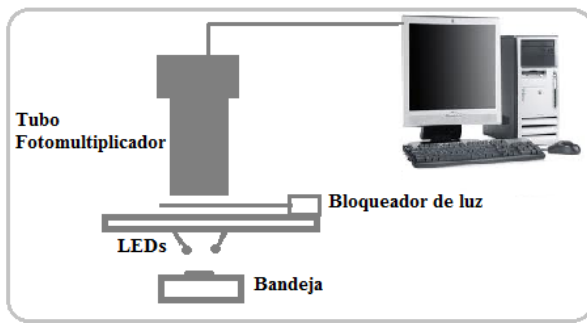


Figura 3.13 - Sistema de leitura de exoemissão termicamente estimulada (TSEE); a) programador de temperatura; b) câmara e detector proporcional; c) medidor de contagens; d) amplificador; e) computador pessoal.

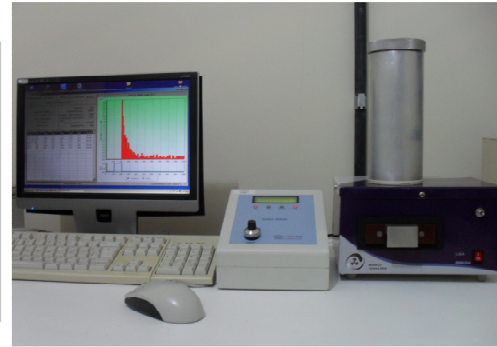
Para que as pastilhas possam ser reutilizadas várias vezes nas análises de TSEE é necessário realizar tratamentos térmicos antes de cada irradiação. Seguiu-se o mesmo procedimento do tratamento térmico da TL, ou seja, foram realizados a 300 °C por 1 h nos fornos descritos no item 3.2 da sinterização, todos em atmosfera aberta.

### 3.4.7 – Luminescência Opticamente Estimulada (LOE ou OSL)

As medidas de LOE foram realizadas no modo pulsado e contínuo. A figura 3.14 mostra o sistema montado no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) do DEN-UFPE utilizado neste trabalho. Basicamente é constituído de uma fonte de luz estimuladora, um *shutter* (bloqueador de luz), um sistema de controle eletrônico, um tubo fotomultiplicador para detecção do sinal emitido pela amostra e um sistema de visualização e medição.



(a)



(b)

Figura 3.14 – (a) Diagrama esquemático da leitora para luminescência opticamente estimulada, (b) foto do equipamento montado no Departamento de Energia Nuclear para leituras de LOE.

A fonte de estimulação utilizada é composta de um conjunto de 20 diodos emissores de luz (LEDs) azul (com  $\lambda=470$  nm e  $I_{\max}=50$  cd). Eles são acionados a partir do controle de LEDs no software WinLOE, também desenvolvido pelo LMRI do DEN-UFPE, conforme apresentado na figura 3.15. Foram utilizados filtros PG 420C e U 340 para cada LED azul e na frente da fotomultiplicadora, respectivamente, para cortar a luz azul de iluminação e impedir a interferência da luz visível no estímulo do sinal LOE. O *software* possibilita definir os parâmetros utilizados (tempo de estimulação, tempo de leitura, taxa etc) e a fazer a aquisição dos dados.

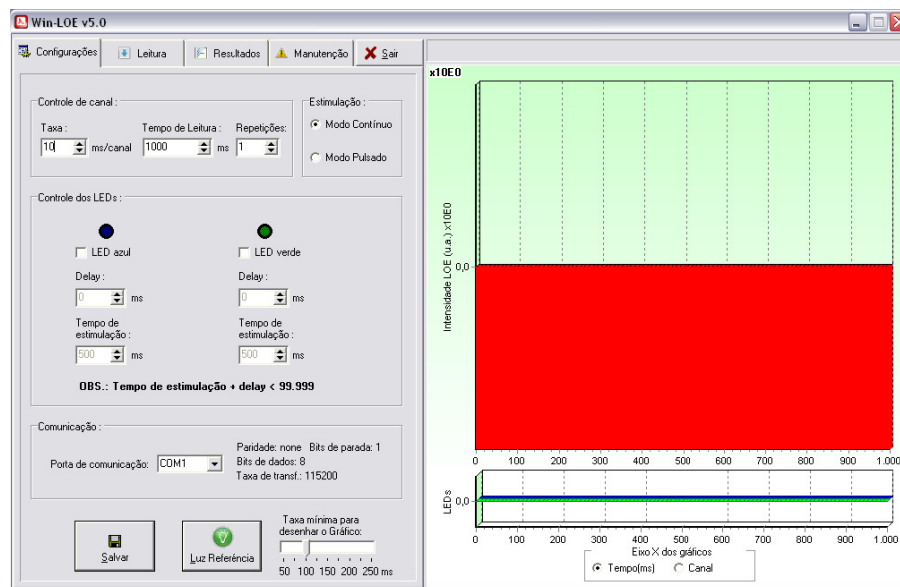


Figura 3.15– Tela de configurações do software WinLOE.

Para detecção foi utilizado um tubo fotomultiplicador EMI 9635 B, que possui uma curva de resposta com um pico máximo de detecção em 420 nm, satisfatório para o espectro de emissão da luminescência do  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  e do  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{Teflon}^\circledR$ . O dosímetro de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  padrão era sempre utilizado para fazer medidas de LOE antes de começar as análises com amostras de espodumênio para verificar a estabilidade do equipamento.

Para a reutilização da amostra irradiada, após a leitura LOE, utilizou-se inicialmente um dispositivo contendo um LED azul (Figura 3.16) com comprimento de onda em 470 nm. Uma amostra de  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{Teflon}^\circledR$  previamente irradiada com 1 kGy numa fonte gammacell de Co-60 (LMRI/UFPE) foi exposta à luz azul neste dispositivo por 30 min seguido da leitura LOE. Observou-se, então, que este tempo não tinha sido suficiente para um total esvaziamento das armadilhas ópticas. Somente depois de 1 h 15 min de exposição à luz azul (1 LED) é que a amostra foi totalmente “zerada”, podendo ser reutilizada (Figura 3.17 (a)). Este tempo inviabiliza o trabalho quando se têm muitos dosímetros, pois o dispositivo tem capacidade para apenas um dosímetro. Neste caso, optou-se por construir um novo dispositivo para a realização do tratamento óptico contendo cinco LEDs azuis, todos com 470 nm com o intuito de diminuir este tempo de exposição. Assim, foi possível esvaziar totalmente as armadilhas ópticas em 10 min de exposição à luz azul (Figura 3.17 (b)), porém definiu-se nos estudos do presente trabalho um tratamento óptico para amostras de  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{Teflon}^\circledR$  de 30 min em exposição à luz azul utilizando cinco LEDs azuis (470 nm) para garantir que todo o sinal tinha sido eliminado.



Figura 3.16 – Dispositivo para tratamento óptico das amostras de  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{Teflon}^\circledR$  para sua reutilização.

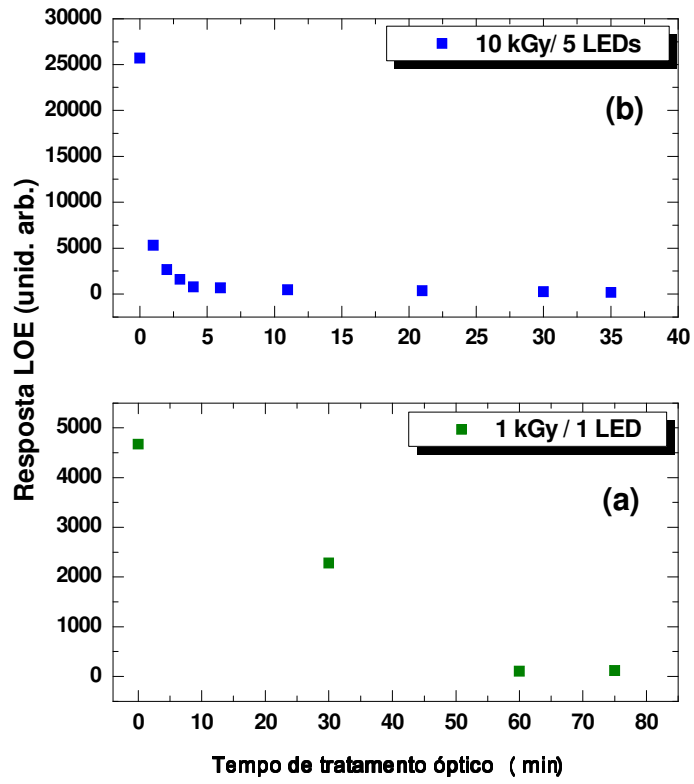


Figura 3.17 – Teste de tratamento óptico em amostras de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

O presente capítulo é dedicado à caracterização das amostras e à análise dosimétrica. Quanto à caracterização, serão discutidos resultados de análises térmicas, fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, enquanto que para o estudo dosimétrico as amostras serão estudadas pelas técnicas de termoluminescência, emissão exoeletrônica termicamente estimulada e luminescência opticamente estimulada.

## 4.1 – Caracterização da Amostra

No presente trabalho foram estudadas amostras de espodumênio natural (apresentado no capítulo anterior), além de diversas amostras de espodumênio sintético não dopado (puro) e com diferentes dopantes. Para facilitar o entendimento dos resultados que serão apresentados a seguir, a figura 4.1 mostra algumas fotos de amostras de espodumênio sintéticos produzidos. Como pode ser visto, o policristal não dopado e o policristal dopado com óxido de boro possuem tonalidade branca, enquanto que o dopado com óxido de európio é levemente rosa e o de manganês possui tonalidade marrom.



Figura 4.1 – Fotos dos espodumênio sintéticos produzidos.

### 4.1.1. Análise Térmica

As análises térmicas (DTA e TGA) foram feitas com os reagentes de composição básica do espodumênio descritos no capítulo 3, seção 3.1.1 b) antes e depois da sinterização, com o objetivo de avaliar a melhor rota de preparação e poder comparar com o policristal obtido.

A figura 4.2 (a) apresenta a análise térmica feita apenas com a mistura de reagentes da composição básica do espodumênio, mostrando uma banda exotérmica larga com pico em torno de 240 °C, relativa à perda de CO<sub>2</sub>, acompanhada de uma perda de massa de aproximadamente 17% do material entre 0 e 650 °C.

O processo de degradação atinge a máxima conversão na temperatura de 700 °C, gerando o pico endotérmico, o que nos confirma uma reação de decomposição, ou seja,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2 \rightarrow 2 \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{CO}_2$ .

Na figura 4.2 (b) é apresentada a análise térmica do policristal obtido. É possível ver que permanece uma banda exotérmica larga com pico em torno de 240 °C, porém a perda de massa é muito pequena levando em consideração o intervalo de 0 a 900 °C. No intervalo de 0 a 300 °C não ocorre nenhuma perda de massa considerável, resultado este de extrema importância, uma vez que para a reutilização das amostras nas medidas de TL e TSEE são feitos tratamentos térmicos em 300 °C/1h e a perda de massa poderia causar influências drásticas no sinal luminescente do material.

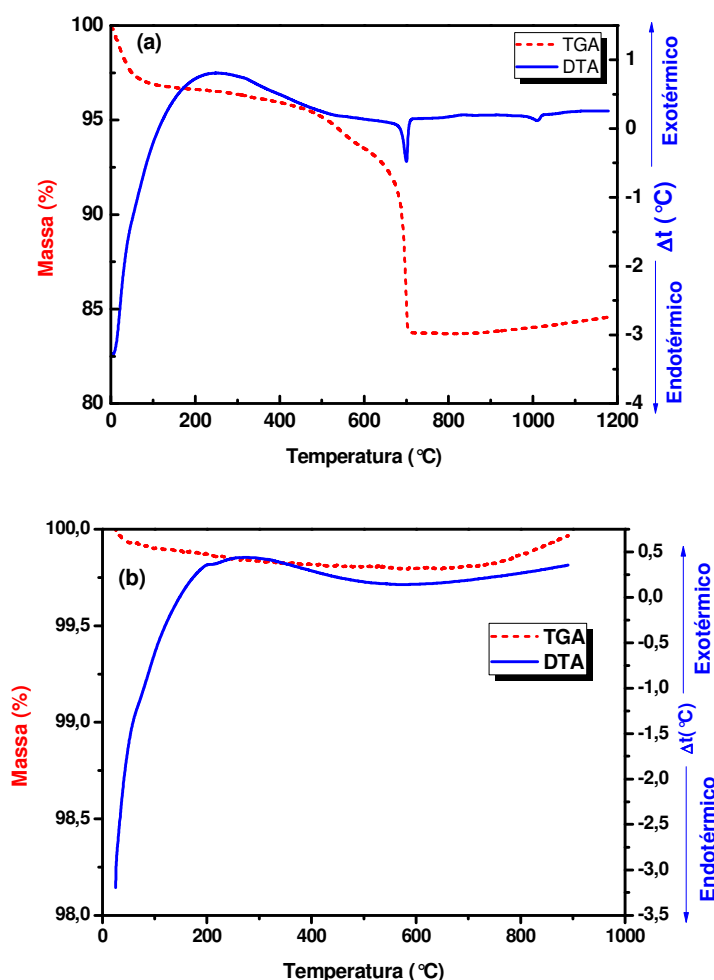


Figura 4.2 – (a) Curvas de DTA/TGA dos reagentes de composição básica do espodumênio, (b) curvas de DTA/TGA do policristal puro de  $\beta$ -espodumênio obtido.

### 4.1.2. Análise de Impurezas

Inicialmente avaliou-se a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de espodumênio natural apresentada na figura 4.3 (a). Observa-se que os grãos de espodumênio possuem morfologia nitidamente irregular, com arestas bem definidas, uma vez que cristalizam no sistema monoclinico.

Com o objetivo de detectar quais eram as impurezas presentes nesta amostra, fez-se uso da técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva. Conforme apresentado na figura 4.3 (b), a amostra natural possui uma variedade de impurezas como P, Mn, Na, Ag, Cd. Este estudo serviu como base para investigação do espodumênio sintético puro e com diferentes dopagens, foco deste trabalho.

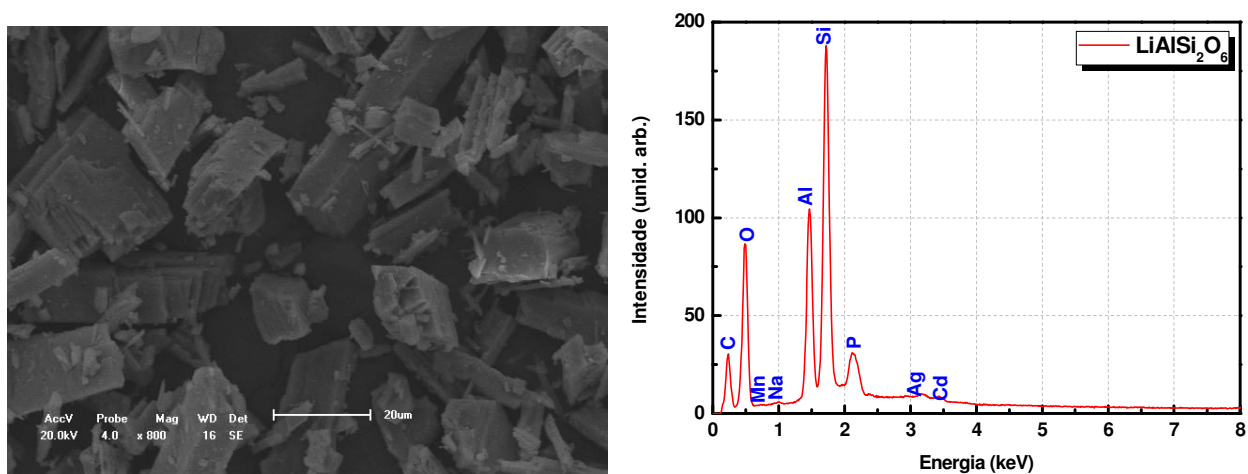


Figura 4.3 – (a) Micrografia obtida do espodumênio natural, (b) Espectro de FRX do espodumênio natural.

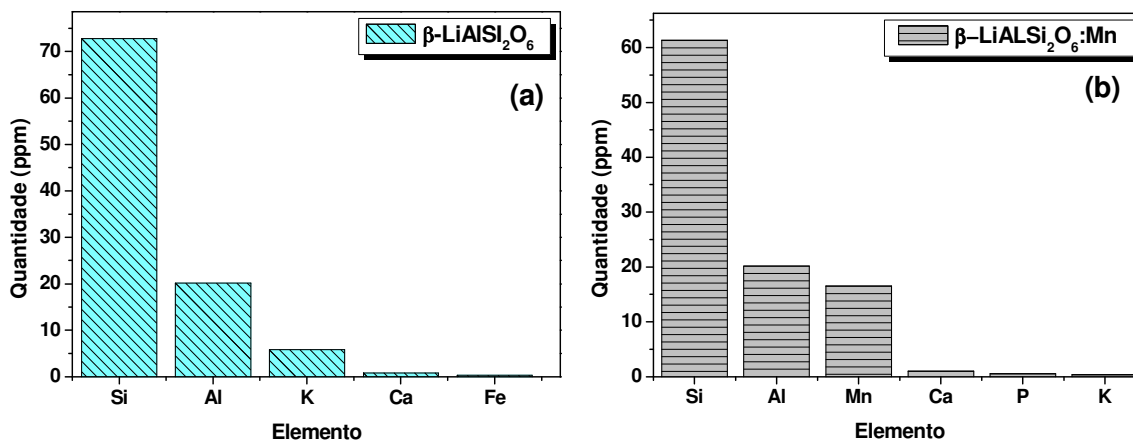
Salienta-se que as propriedades luminescentes pelas técnicas de TL, OSL e TSEE em amostras naturais estão associadas a quantidades de impurezas no cristal, portanto na sua formação. O presente trabalho avaliou amostras naturais de espodumênio com o intuito de se obter informações sobre defeitos que podem influenciar o desempenho da luminescência e, assim, fazer a caracterização do material sintético puro e com diferentes dopagens, para sua aplicação em sistemas de detecção e de radiação.

Como já se sabe, a cor do espodumênio é devida à absorção da luz por algumas impurezas comumente encontradas no cristal como o Fe, Mn e Cr (ISOTANI *et al.*, 1991). Souza et al. (2004) estudaram a influência de Mn e Fe na emissão de luz TL sobre amostras

sintéticas de  $\beta$ -espodumênio, concluindo que os íons de Fe são aniquiladores dos centros radioativos responsáveis pela emissão luminescente. Já os íons de Mn produzem uma mudança na posição do pico TL mais intenso, em torno de 200 °C. Diferentes amostras sintéticas de espodumênio ( $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) e amostras de Teflon® foram analisadas por meio da técnica de FRX por dispersão de comprimento de onda, como pode ser visto nas figuras. 4.4a,b,c, d. Nas figuras 4.4 (a), 4.4 (b) e 4.4 (c), podem ser observados os histogramas com a concentração dos íons encontrados nas amostras de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (sem dopante),  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu, respectivamente. Aqui, cabe ressaltar que o método não detecta elementos químicos leves devido à baixa energia dos fótons. As dificuldades da detecção aumentam progressivamente à medida que os números atômicos tornam-se menores que 23 (HOLLER *et al.*, 2009). Por isso, em nenhuma amostra foram detectados os elementos Li e O, constituintes da matriz cristalina do espodumênio.

É necessário destacar que as impurezas encontradas na amostra de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sem dopante são devidas ao baixo grau de pureza de alguns dos reagentes utilizados. Para evitar dificuldades em análises posteriores, passou-se a utilizar sempre reagentes com alto grau de pureza.

A composição química da amostra de Teflon® obtida por FRX é apresentada na figura 4.4 (d). Neste caso, não foram detectados por esta técnica, também pela sua limitação para elementos com baixo número atômico, os elementos carbono e flúor, encontrados no Teflon®. Elementos como Ca e K são facilmente encontrados na natureza, e no momento da manipulação da amostra, ela pode ter sido contaminada, apesar de todos os cuidados terem sido tomados.



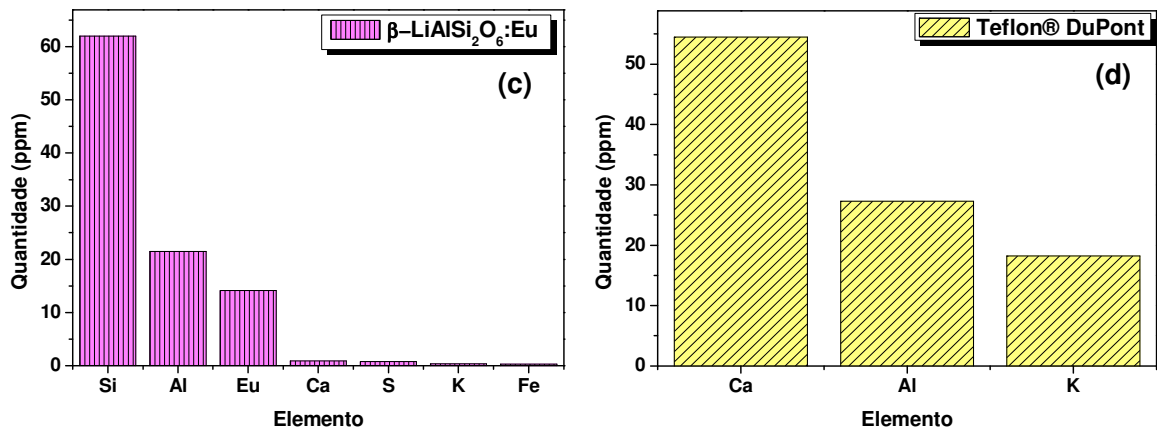


Figura 4.4 – Concentração dos íons encontrados na amostra (a)  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  (b)  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Mn}$ , (c)  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Eu}$  e (d) Teflon® por meio da técnica de fluorescência de raios X.

#### 4.1.3. Difração de Raios X (DRX)

A figura 4.5 mostra o padrão de DRX de pó obtido da amostra de espodumênio natural. Os padrões de DRX experimentais foram comparados aos parâmetros da ficha de referência ICSD 9668, que corresponde ao  $\alpha$ -espodumênio. O  $\alpha$ -espodumênio pertence ao sistema cristalino monoclinico, e ao grupo espacial  $C2/c$ . Os parâmetros cristalográficos são:  $a=9,4490 \text{ \AA}$ ,  $b= 8,3860 \text{ \AA}$ ,  $c=5,2150 \text{ \AA}$ ,  $\alpha =90^\circ$ ,  $\beta=110^\circ$  e  $\gamma=90^\circ$ .

A identificação da fase majoritária de  $\alpha$ -espodumênio foi confirmada através do refinamento pelo método de Rietveld. Pode-se perceber que a intensidade dos picos experimentais é mais alta que aquelas do padrão de referência ICSD. Isso está relacionado ao preparo da amostra. Como os cristais de espodumênio tem uma direção muito mais alongada que as demais e provavelmente não foram moídos em tamanho suficientemente pequeno para evitar direção preferencial, no espectro estudado esse efeito interferiu na intensidade dos planos de difração correspondentes a essa direção preferencial.

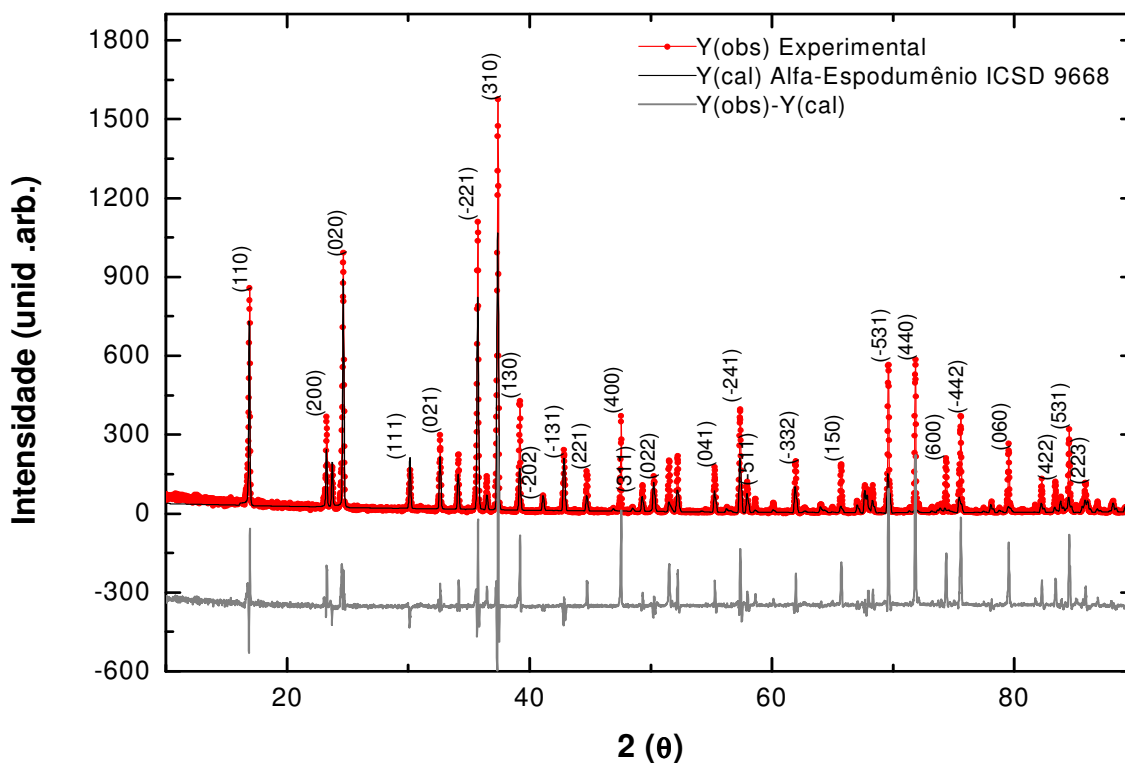


Figura 4.5 – Y(obs) padrão de DRX de pó da amostra de espodumênio natural e Y(cal) espectro calculado pelo método de Rietveld Y(cal). O resultado do refinamento é apresentado pela diferença Y(obs) – Y(cal).

Os padrões de DRX de pó dos policristais de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> com diferentes dopagens é apresentado na figura 4.6. Em todos os casos os padrões de DRX experimentais do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (sem dopante),  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn,  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:B foram analisados utilizando os parâmetros da ficha de referência ICSD 14235, que corresponde ao  $\beta$ -espodumênio, que pertence ao sistema cristalino tetragonal e ao grupo espacial P43212. Os parâmetros cristalográficos são:  $a=7,5392 \text{ \AA}$ ,  $b=7,5392 \text{ \AA}$ ,  $c=9,1489 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$  e  $\gamma=90^\circ$ . Isso demonstra o sucesso da técnica em produzir amostras desejadas de  $\beta$ -espodumênio. Entretanto, não é possível produzir o  $\alpha$ -espodumênio por essa técnica de desvitrificação, visto que a sua estrutura só é formada sob condições muito críticas de temperatura e pressão, que só poderiam ser obtidas por outras técnicas.

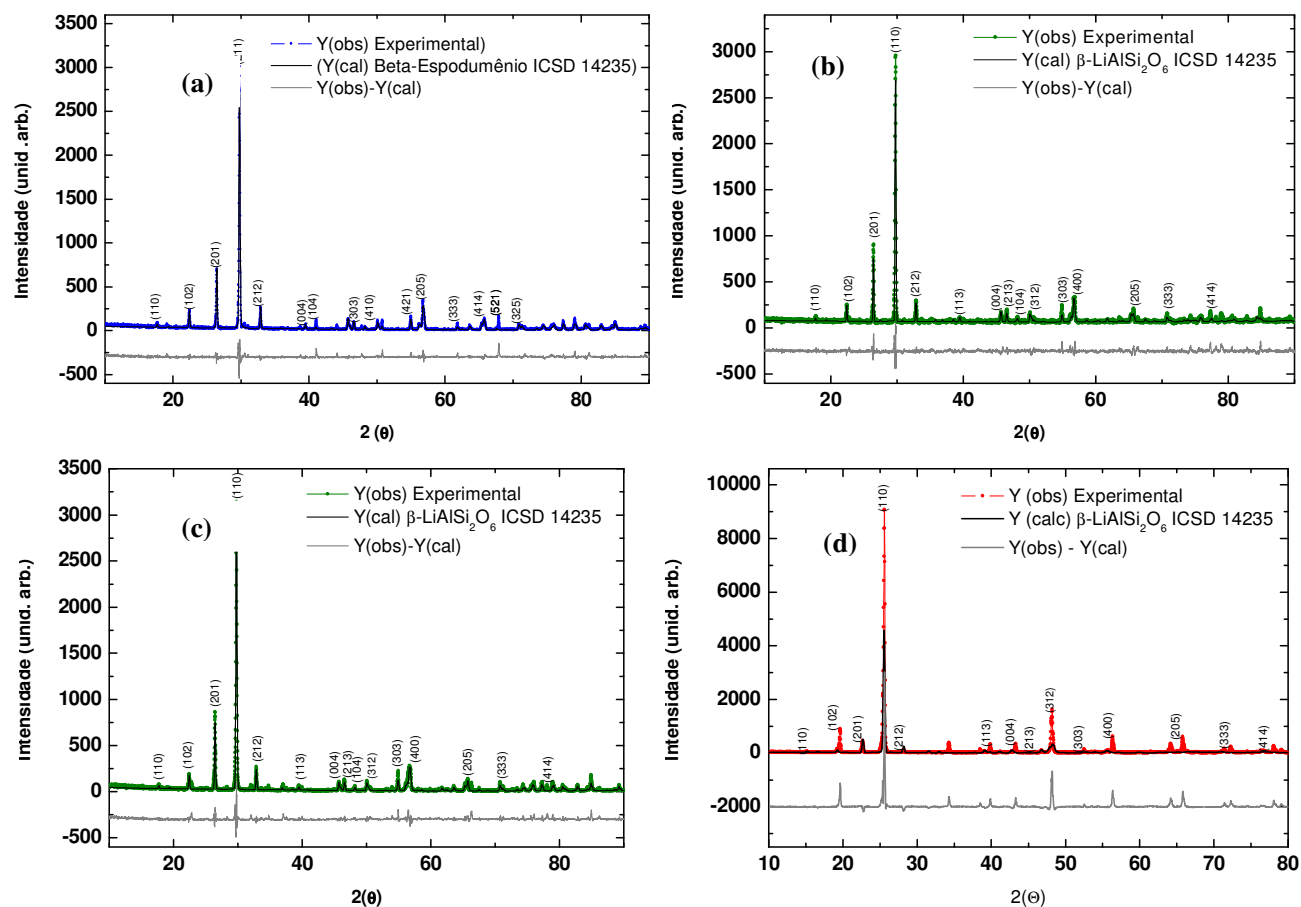


Figura 4.6 – Amostras de (a)  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ , (b)  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Mn}$ , (c)  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Eu}$  e (d)  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:B}$ . Y(obs) padrão de DRX de pó e Y(cal) espectro calculado pelo método de Rietveld. O resultado do refinamento é apresentado pela diferença Y(obs) – Y(cal).

Na mesma figura são mostrados também os resultados dos refinamentos obtidos a partir da análise por DRX. Na tabela 4.1 os resultados de refinamento são expressos na forma de valores do erro permitido ( $R_P$ ), erro obtido ( $R_{WP}$ ), erro esperado ( $R_E$ ) e da razão  $R_{WP}/R_E$  (ou simplesmente S). De suma importância é o valor de S, uma vez que  $S = 1$  significa que o espectro calculado ajustou-se perfeitamente ao espectro experimental. Neste caso, pode-se perceber que a amostra  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Mn}$  obteve um melhor ajuste; portanto, a presença do dopante no material não provocou distorções significativas na rede cristalina.

Distorções na qualidade da medida durante o preparo da amostra podem levar a obtenção de um alto valor de  $R_E$ , o qual empiricamente é considerado bom abaixo de 10%. A

amostra natural foi a que obteve a maior diferença entre a intensidade dos picos experimentais e o padrão de referência ICSD e na tabela 4.1 apresenta o maior valor de  $R_E$  (17,13%).

Salienta-se que dentre todas as amostras produzidas, a de  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:B}_2\text{O}_3$  foi a que obteve valor de S (razão  $R_{WP}/R_E$ ) mais alto ( $S = 5,30\%$ ). Durante o ciclo da desvitrificação utilizado para a produção dessa amostra ocorreu uma mudança drástica devido a um problema do controlador de temperatura, citado no capítulo 3, item 3.1.1 b) iv). Isso mostra que para a produção de  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  pelo método da desvitrificação (SOUZA *et al.*, 2004; FERRAZ *et al.*, 2008), extremo cuidado deve-se tomar durante o resfriamento para se garantir a qualidade do policristal.

Os resultados apresentados na tabela 4.1 podem ser considerados satisfatórios, indicando uma boa concordância entre os perfis observados e calculados.

**Tabela 4.1** – Resultados do refinamento Rietveld. Valor de erro permitido ( $R_p$ ), erro obtido ( $R_{WP}$ ), erro esperado ( $R_E$ ), fator de qualidade  $R_{WP}/R_E$  (ou simplesmente S) e  $R_{Bragg}$ .

Amostra	$R_p$ (%)	$R_{WP}$ (%)	$R_E$ (%)	S (%)	$R_{Bragg}$ (%)
LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> natural	39,14	48,87	17,13	2,85	40,23
$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$	17,20	24,07	16,00	1,50	12,29
$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Mn}$	11,18	14,73	10,68	1,38	22,71
$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Eu}$	22,30	29,86	16,40	1,82	15,28
$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:B}$	50,65	59,57	11,21	5,30	44,59

A comparação das estruturas cristalinas de todas as amostras de  $\beta$ -espodumênio produzidas neste trabalho são apresentadas na figura 4.7. Os espectros mostrados na figura 4.7 (a) foram feitos com o difratômetro número 2, enquanto que as medidas da figura 4.7 (b) foram feitas com o difratômetro número 3, ambos à temperatura ambiente e descritos no capítulo 3, seção 3.4.2

Todas as amostras produzidas possuem estruturas cristalinas idênticas, com picos bem definidos. Ressalta-se aqui que durante o resfriamento lento no preparo do  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Eu}$  a amostra levou 6 h a menos comparada com o  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  e  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Mn}$  com o intuito de verificar possíveis mudanças na estrutura cristalina. Com o resultado obtido da figura 4.7(a)

pode-se concluir que o ciclo usado no processo de desvitrificação do  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Eu}$  não causou nenhuma mudança na estrutura cristalina, sendo, portanto, satisfatório.

Na obtenção do policristal de  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ , é comum a dificuldade de retirar o policristal de dentro do cadinho, mesmo sendo utilizado cadinho de Pt:5%Au, no qual a liga metálica auxilia o procedimento. Durante esse processo parte da amostra pode ficar presa nas laterais do cadinho. Por isso, foram analisadas por DRX duas alíquotas do policristal de  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ , uma que ficou presa nas laterais do cadinho, de forma a verificar se há alguma alteração, e outra alíquota do volume restante do material. O resultado encontrado é que não ocorre nenhuma mudança nas estruturas cristalinas, como pode ser visto na figura 4.7 (b), comprovando que todo o policristal obtido no processo é homogêneo.

Nas amostras de  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:B}$  e  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{:Er/Yb}$ , cujos padrões de DRX podem ser vistos na figura 4.7 (b), apesar de terem sofrido mudanças drásticas no ciclo de temperatura durante o processo de desvitrificação, não houve alargamento dos picos, e os principais deles, característicos do  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ , foram identificados.

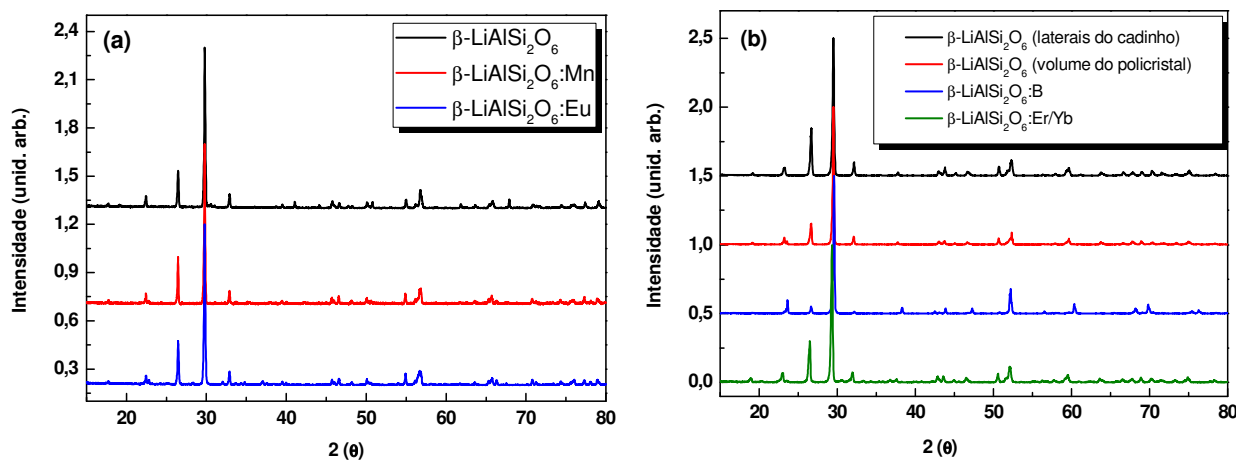


Figura 4.7 – Padrão de DRX de pós das amostras de  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  puro e dopado com Mn, Eu, B, Er/Yb

#### 4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de se estudar a porosidade e morfologia microestrutural do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> aglutinado com Teflon® foram feitas micrografias de MEV com amostras pura e dopadas logo após o processo de sinterização.

Na micrografia apresentada da figura 4.8 (a) pode ser observada uma superfície coesa, conforme o desejado no preparo de dosímetros TL. Como o foco do presente trabalho é caracterizar um material para fins dosimétricos, extremo cuidado deve ser tomado no preparo dos dosímetros de forma a otimizar a homogeneidade e conseqüentemente garantir uma superfície mais coesa, fator importante para a qualidade dos dosímetros, uma vez que a repetibilidade do sinal luminescente emitido não deve ser comprometida com pastilhas dosimétricas de composição não bem homogeneizada.

No caso da figura 4.8 (b) notam-se pequenas porosidades causadas pelos descolamentos dos grãos de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> na borda da pastilha. E na figura 4.8 (c), apesar da superfície coesa, a pastilha possui danos nas bordas, que são, supostamente, causados pela manipulação com pinças metálicas, utilizadas no presente trabalho. Assim, recomenda-se que ao utilizar esse tipo de pinça, seja feita uma cobertura suave e limpa de suas pontas. Esta cobertura pode ser de teflon ou outro material macio e fácil de limpar ou trocar. Entretanto, pinças a vácuo são as mais indicadas para o manuseio de TLD, pois seu uso pode aumentar a vida útil das pastilhas.

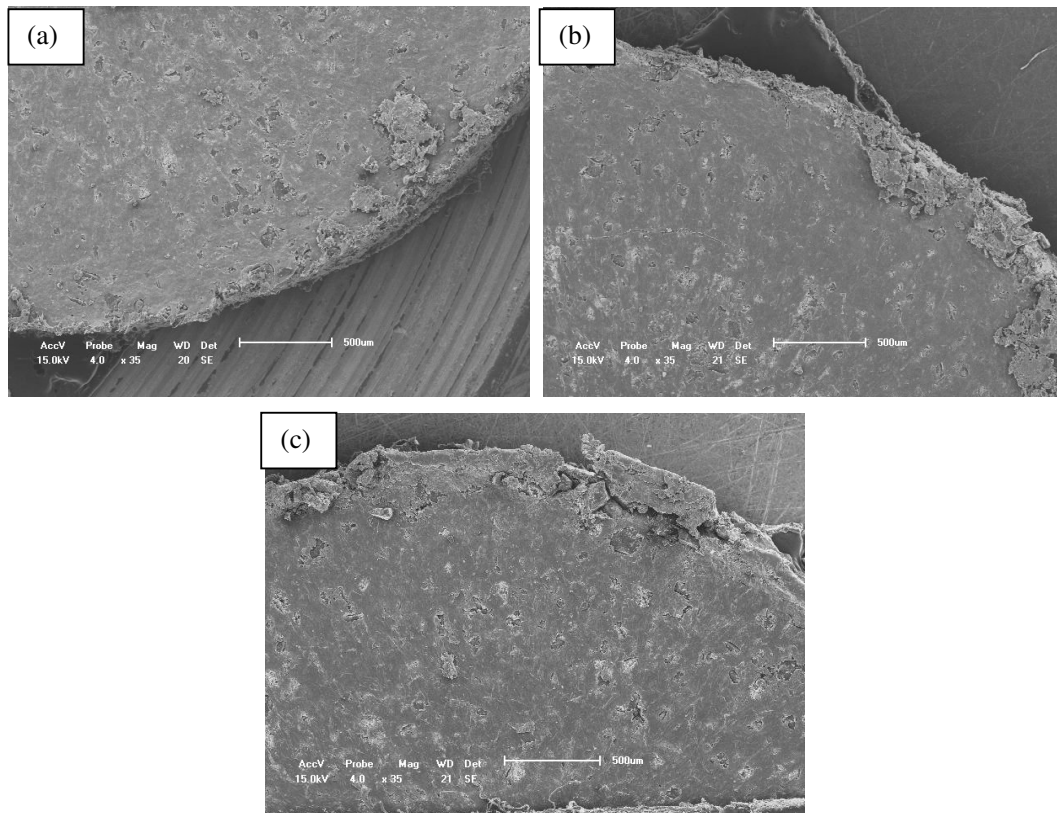


Figura 4.8 – Micrografias obtidas por MEV (a)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:B, (b)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Er,Yb e (c)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn, todas com aumento de 35  $\times$ .

Ainda por meio de análises obtidas por MEV, vistas na Figura 4.9, nota-se que os grãos possuem morfologia nitidamente irregular, com arestas bem definidas, característicos do sistema tetragonal. Este resultado, juntamente com as análises por DRX, comprovam a obtenção do policristal  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

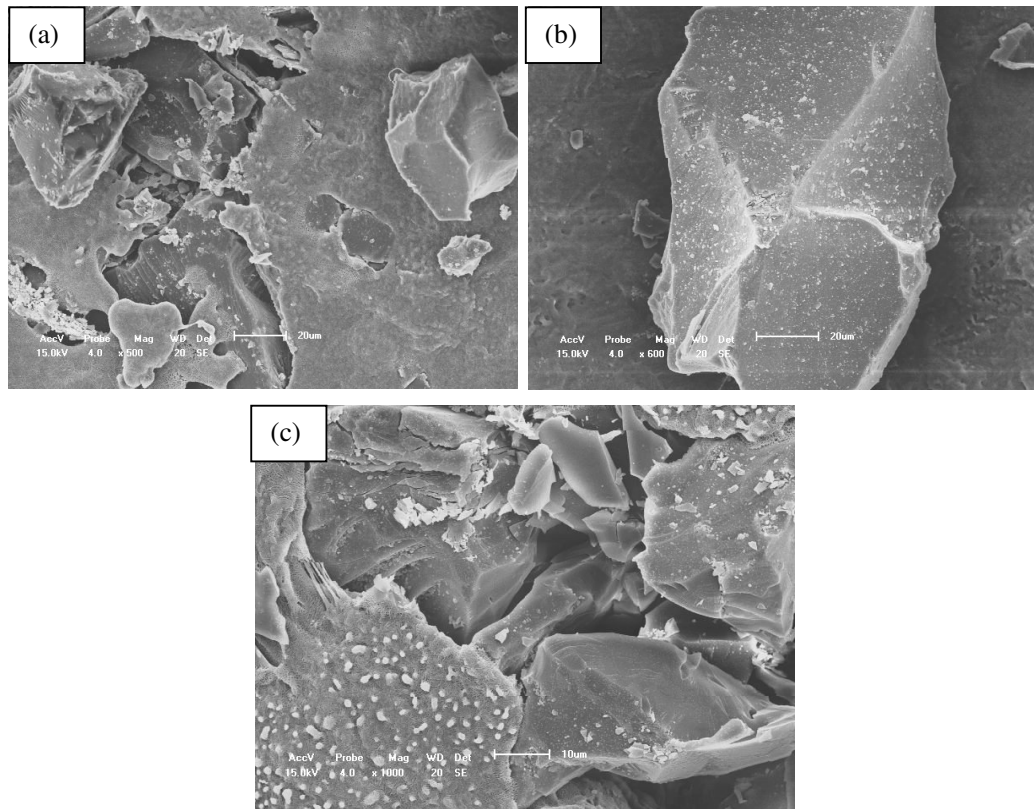


Figura 4.9 – Micrografias obtidas por MEV (a)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:B com aumento de 500 ×, (b)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:B com aumento de 750 × (c)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> com aumento de 1000 ×.

#### 4.2 – Influência do Aglutinante Teflon® em Materiais Dosimétricos

Quando se pretende obter dosímetros termoluminescentes coesos, em diversos trabalhos é muito comum o relato da mistura de 50% politetrafluoetileno, um tipo de polímero, aos policristais para 50% de cristal. Metodologia como esta pode ser encontrada em diversas referências (MELO *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2000; ROCHA *et al.*, 2003). A escolha de tamanho dos grãos é importante para controlar a qualidade do pó utilizado nas leituras de termoluminescência, já que esse tamanho pode influenciar na emissão de luz termoluminescente ou no processo de absorção da radiação pela amostra.

Cada tipo de polímero é indicado para uma ou mais aplicações, dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, ópticas etc. O tipo de polímero mais utilizado no mercado brasileiro é o Teflon® (DuPont), que se trata de um polímero ramificado, cuja fórmula química possui carbono e flúor. Bastante inerte e estável, ele não corrói, tem

baixíssimo índice de atrito e não reage com outros produtos químicos, sendo bastante utilizado como aglutinante na produção de dosímetros TLD.

Após sua moldagem, a cristalinidade do polímero ainda pode ser modificada por meio de processo térmico. Durante o aquecimento, as cadeias do polímero podem se movimentar mais livremente formando estruturas cristalinas (cristalitos) adicionais. Portanto, em geral, os polímeros não são nem totalmente amorfos, nem totalmente cristalinos (FELIPETTO, 2003).

No padrão de difração de pó do Teflon® apresentado na figura 4.10 existe um pico intenso em torno de  $18^\circ 2\theta$  e três outros picos menos intensos no intervalo entre  $30$  e  $45^\circ 2\theta$ , sobrepostos a um halo amorfo (pico alargado sob os picos cristalinos) em torno de  $36^\circ 2\theta$ . A identificação da amostra como sendo Teflon® foi confirmada com a combinação do padrão PDF2 00-047-2217. Este mesmo tipo de material pode ser encontrado na literatura aplicado na produção de filmes finos (LI *et al.*, 1998). É possível ver que este tipo de Teflon® não tem uma estrutura totalmente amorfa e nem totalmente cristalina (FELIPETTO, 2003). Diferentes marcas de Teflon® podem ter diferentes estruturas cristalinas e composições químicas distintas. Portanto, extremo cuidado deve ser tomado na produção de pastilhas usando Teflon® como aglutinante, pois a repetibilidade do sinal luminescente emitido por elas pode ser comprometida com essas alterações.

A fração cristalina/amorfa reflete o teor de cristalinidade do material, uma vez que o surgimento de regiões cristalinas podem induzir um "esticamento" das fibras, no sentido de alinhar as moléculas e, conseqüentemente, dar maior resistência mecânica. Segundo Marinho (2005), o Teflon® é um dos polímeros que apresenta maior índice de cristalinidade (volume das regiões cristalinas no volume total do polímero). No presente trabalho o índice de cristalinidade  $K_c$ , foi estimado em 94%.

Canto (2007) encontrou, para amostras de Teflon em seu estado virgem ou logo após a polimerização, valores de  $K_c$  entre 85 e 95%, que não podem ser mais alcançados após a sinterização. Salienta-se aqui, que este alto índice de cristalinidade é que viabiliza a aglutinação do Teflon nos diversos materiais utilizados para dosimetria termoluminescente. Porém, o grau de cristalinidade final após a fusão e a recristalização parcial são dependentes da taxa de resfriamento aplicada durante o tratamento térmico, e varia entre 30 a 75% para as velocidades de resfriamento usualmente utilizadas na indústria (JAHIER, 1992).

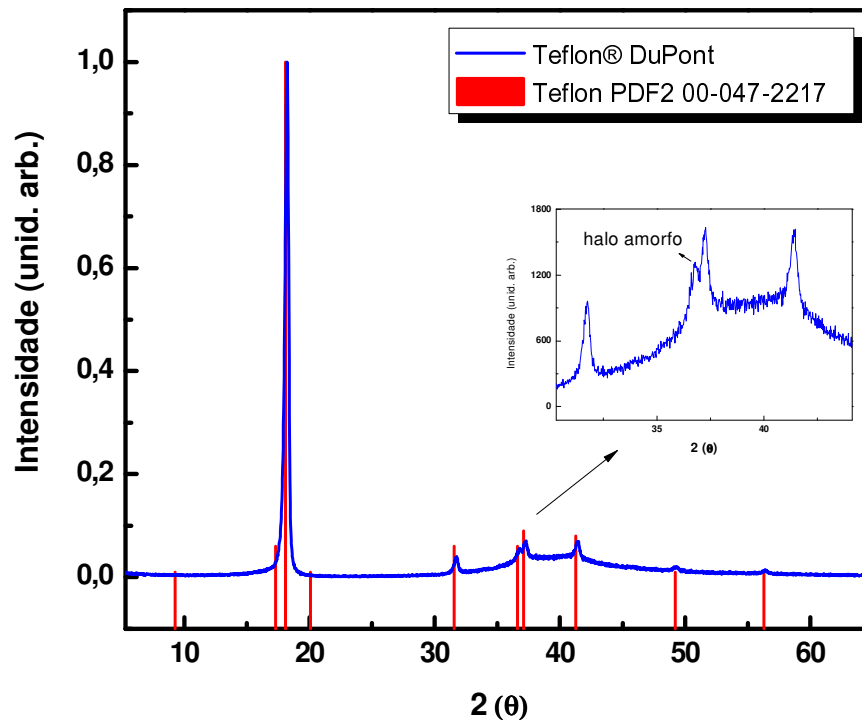


Figura 4.10 – Padrão de DRX de pó da amostra de Teflon® (Politetrafluoretileno) comparada ao padrão PDF2 00-047-2217.

Para verificar a repetibilidade da estrutura cristalina nos compósitos, foi feita a DRX para seis pastilhas diferentes de espodumênio natural-Teflon®, mas que passaram pelos mesmos procedimentos preparatórios. Nessa análise, que pode ser vista na figura 4.11, uma das pastilhas (amostra 01) apresentou estrutura amorfa, sem picos de difração. Uma possível explicação para essa variação é que ela possuía uma maior proporção da massa de Teflon® em relação aos cristais de espodumênio aglutinados. Entretanto, mesmo que a pastilha fosse composta somente de Teflon®, o pico de DRX característico do polímero deveria existir. Uma das explicações para o fato dele não existir é, conforme relatado na literatura, é que durante o tratamento térmico pode ocorrer uma mudança de cristalinidade do Teflon®, e isso também pode ter ocorrido durante a sinterização dessa amostra. Essa mudança ocorre entre 20 e 50 °C, surgindo um pico de 25 °C devido à transição triclinica/hexagonal e um ombro em 33 °C devido a transição hexagonal/pseudo-hexagonal (NETZSCH, 2006). Ainda assim, este fato deve ser investigado em futuras análises, visto que o processo de produção dos TLDs deve ser repetitivo e não devem ocorrer mudanças tão drásticas nas pastilhas.

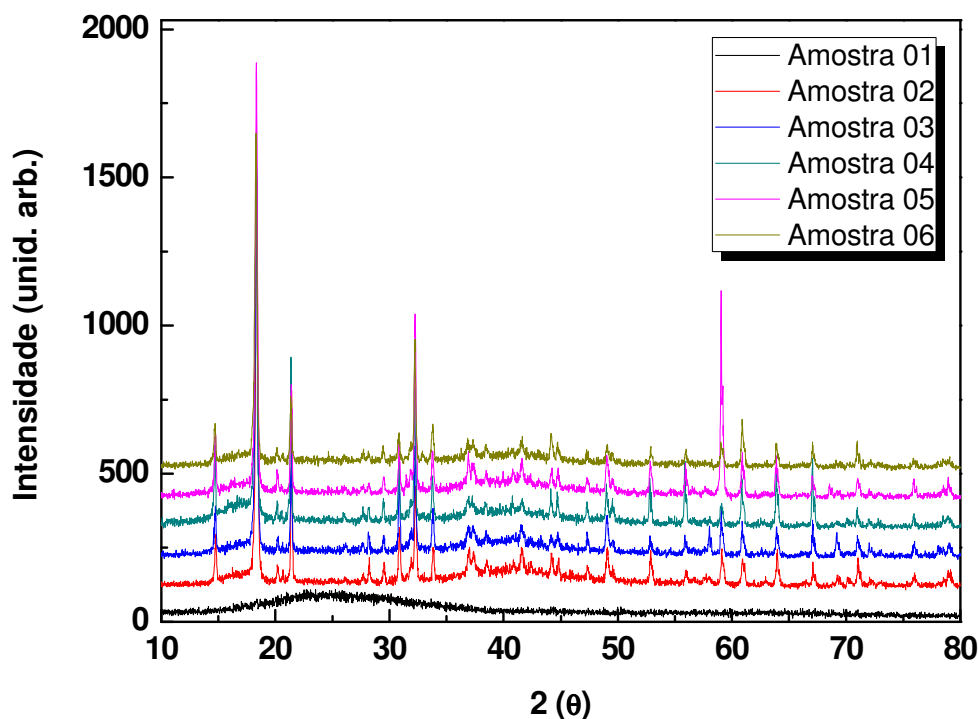


Figura 4.11 – Padrão de difração do pó produzido com pastilhas de espodumênio natural/Teflon®.

Ensaio de TGA e DTA foram realizados para se estimar as temperaturas iniciais de degradação do Teflon® e estabelecer os limites de temperatura a serem utilizados nos processos de sinterização e tratamentos térmicos dos TLDs. Quando um polímero é aquecido, as moléculas vibram com mais energia e ocorre a transição do estado vítreo para o estado maleável. Neste estado, o polímero possui maior volume, maior dilatação térmica e maior elasticidade (MARINHO, 2005). O ponto onde esta transição ocorre é conhecido como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Outros pontos importantes a serem determinados nos polímeros são o ponto de fusão ( $T_m$ ), no qual as moléculas se movem de forma independente umas das outras, e o de decomposição térmica ( $T_d$ ) onde ocorre quebra de ligações, liberação de gases, mudança de cor e degradação.

O termograma apresentado na figura 4.12 mostra que o ponto de transição vítrea no Teflon® ocorre em torno de 48 °C e o ponto de fusão, conforme apresenta o pico endotérmico, acontece em 340 °C. Em seu estado fundido, o polímero retém uma grande quantidade de energia, que se traduz em movimentos livres das cadeias. Se uma determinada

energia é adicionada, pode-se chegar a um ponto onde as ligações começam a se romper até uma possível perda das propriedades, ou seja, num ponto de decomposição térmica ( $T_d$ ). Ainda na figura 4.12, observa-se que o ponto de decomposição térmica no Teflon® se dá provavelmente a partir de 400 °C.

Em geral, a sinterização em pós poliméricos é realizada à pressão atmosférica e consiste na aplicação de um aquecimento com aumento de temperatura controlado, que ultrapassa a temperatura de fusão e atinge uma temperatura máxima ou temperatura de sinterização, que é mantida constante por um tempo determinado, que é o tempo de sinterização. Em seguida, um resfriamento com velocidade controlada é aplicado até a temperatura ambiente. De maneira geral, quanto maior a rigidez estrutural do polímero, maior é a temperatura de fusão. O PTFE tem 4 estruturas cristalinas diferentes dependentes da temperatura e pressão (ERA; DATTELBAUM, 2004). Neste trabalho, o processo de sinterização nos dosímetros termoluminescentes de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> aglutinados ao Teflon® ocorreu a 300 °C por 30 min seguido de 400 °C por 1,5 h de acordo com o procedimento relatado em alguns trabalhos anteriores (SOUZA *et al.*, 2000; ROCHA *et al.*, 2003). O ponto de fusão do Teflon® encontrado e mostrado na Fig. 4.12 foi de 340 °C, logo o uso da temperatura de 400 °C por 1,5 h é adequado para a sinterização.

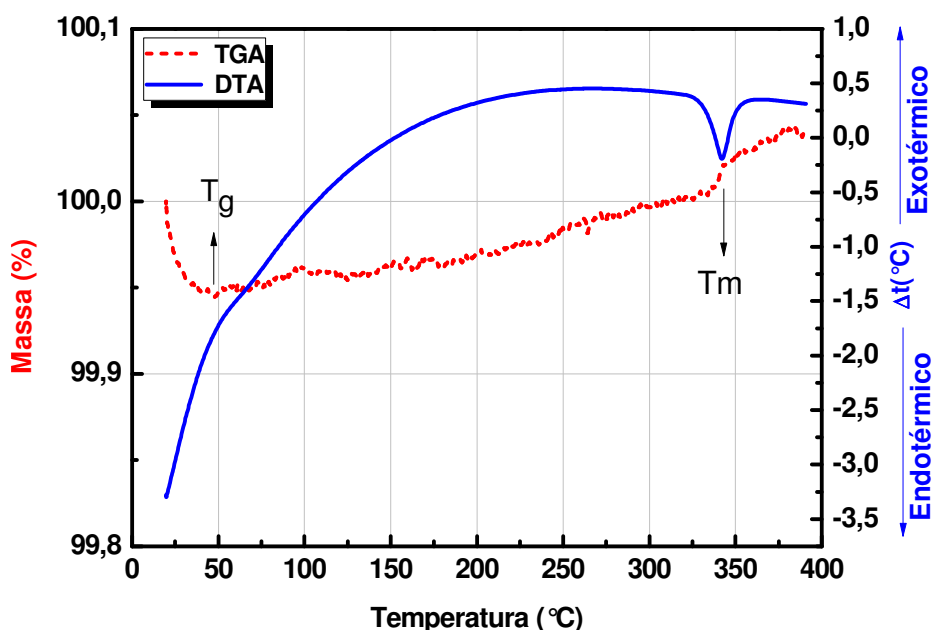


Figura 4.12 – Curvas de DTA/TGA do Teflon® DuPont.

Na micrografia apresentada na figura 4.13 (a) pode-se ver os grãos de Teflon® na forma em que ele é comprado para ser usado como aglutinante. Observa-se que os grãos desse material possuem formas aproximadamente esféricas um pouco achatadas. Sua superfície é bastante irregular (Fig 4.13 (b)).

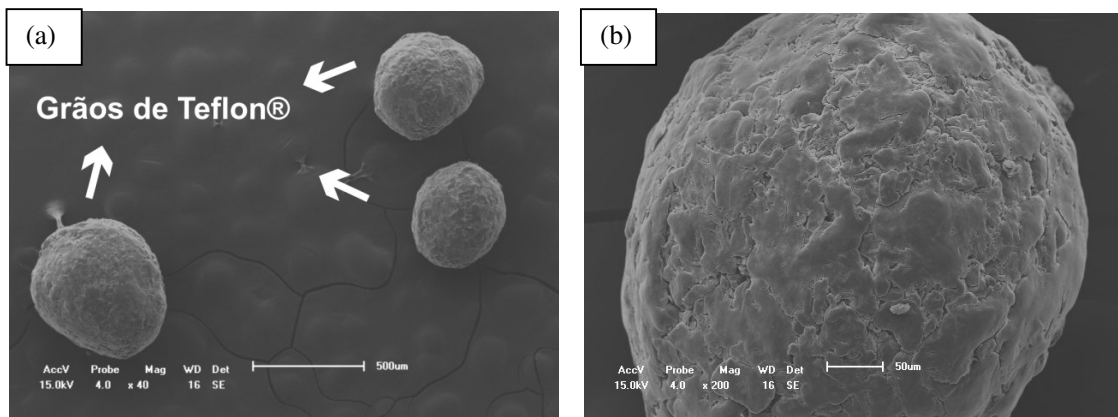


Figura 4.13 – Micrografia obtida do Teflon® na forma em que é comprado para ser usado como aglutinante (a) (aumento: 40 ×) e (b) (aumento: 200 ×).

Após o processo de sinterização, os grãos achatados tornam-se fibras. Na micrografia mostrada na figura 4.14 (a), observa-se que o Teflon® se aglutina facilmente ao policristal, dando maior resistência mecânica aos TLDs devido ao “esticamento” das fibras, apresentado em detalhe na figura 4.14 (b). Isto comprova que o Teflon® adere facilmente aos grãos de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, sendo capaz de formar uma superfície coesa conforme o desejado no preparo de dosímetros TLD, uma vez que estes tipos de dosímetros são reutilizados diversas vezes e a durabilidade deles é um fator essencial. Os resultados desse trabalho foram publicados em D Amorim *et al.* (2012), em que se discute a influência do aglutinante Teflon® (politetrafluoretileno ou PTFE) em pastilhas de espodumênio.

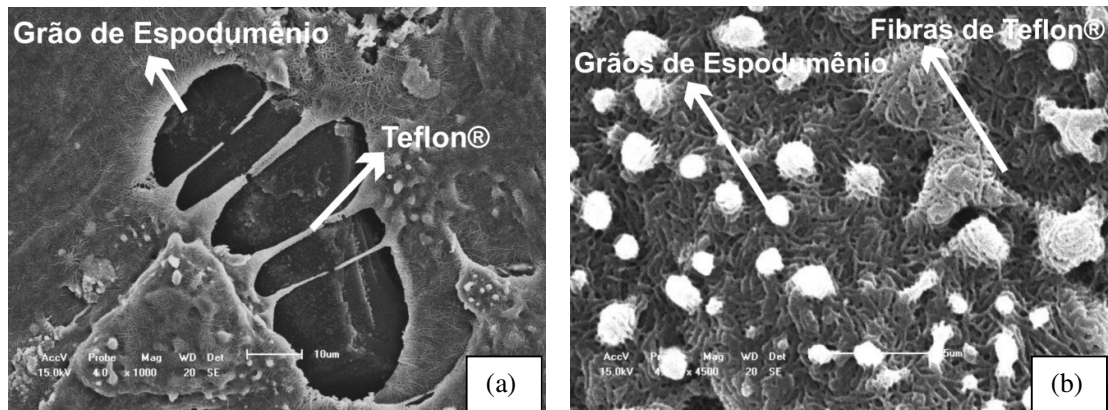


Figura 4.14 – Micrografia obtida da pastilha  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Teflon® (a) (aumento: 1000 ×) e (b) (aumento: 4500 ×).

#### 4.2.1. Influência do Teflon® na Resposta TL

As curvas de emissão TL do espodumênio em pó e na forma de pastilha sinterizada são mostradas na figura 4.15. Foi constatado que há um aumento da sensibilidade TL da pastilha em relação ao pó cristalino, sem o Teflon®. Além disso, os picos de TL ficaram mais bem definidos nas pastilhas, ou seja, menos alargados em relação ao que se obtém com o pó. Também é possível observar que a amostra em pó não apresenta o pico de mais alta temperatura, que existe na curva da pastilha para as duas doses, e pode ser atribuído ao Teflon®. Isso significa que o Teflon® influencia na resposta TL, principalmente quando se leva em conta a área sob a curva, que pode contar essa parte de altas temperaturas, sendo mais importante para doses altas.

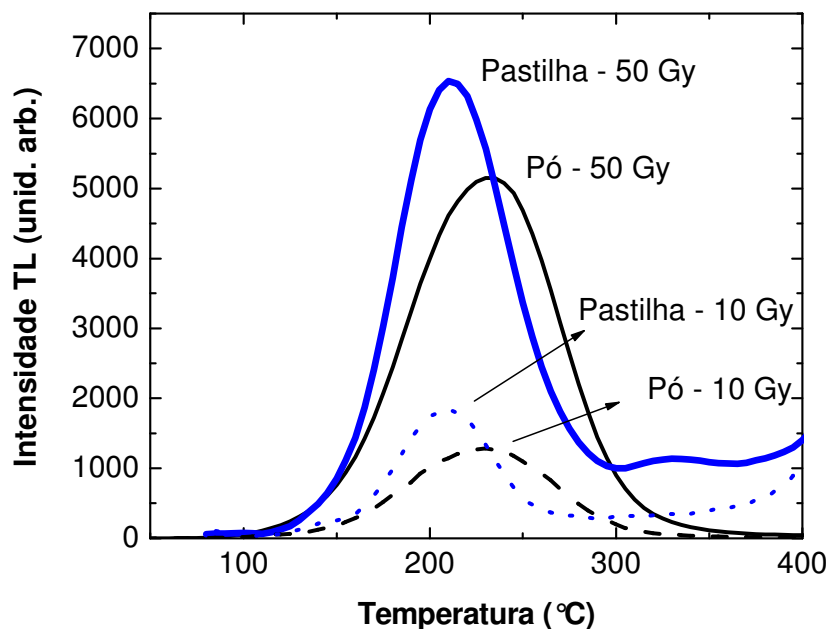


Figura 4.15 – Curvas de emissão TL do espodumênio natural em pó e em pastilha aglutinada com Teflon®. Amostras irradiadas numa fonte gama de Co-60 à temperatura ambiente.

A curva de dose-resposta foi obtida com amostras de espodumênio natural e espodumênio natural/Teflon® irradiadas (Co-60) com doses de 10 Gy a 50 Gy. A figura 4.16 apresenta linearidade mais definida na pastilha em relação ao pó cristalino. Essas medidas apresentaram um desvio padrão relativo máximo de 2,1%.

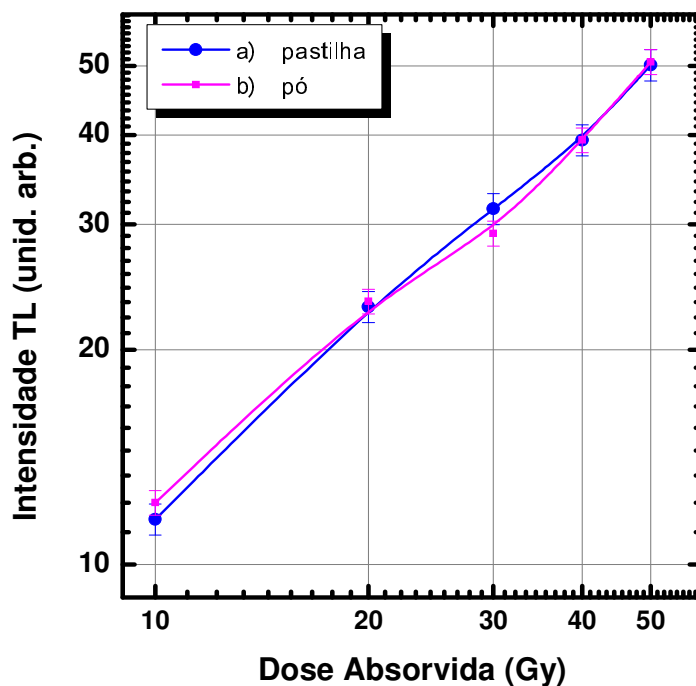


Figura 4.16– (a) Curvas de dose-resposta das amostras de espodumênio natural em pó e (b) pastilhas espodumênio natural/Teflon® ambas irradiadas com doses de 10 a 50 Gy numa fonte Co-60.

Desejava-se verificar se o aglutinante sozinho emite luz TL. Assim, pastilhas compostas apenas de Teflon®/PVA foram irradiadas com diferentes doses de radiação gama, entre 50 Gy e 30 kGy. As curvas de emissão obtidas uma hora pós a irradiação são mostradas na Fig. 4.17. Observa-se dois picos TL mais intensos, em torno de 200 °C e 250 °C já com cerca de 1 kGy. Como a maioria dos diversos TLDs para doses altas, o pico dosimétrico principal está nesta faixa de temperatura. Conseqüentemente essa emissão pode influenciar o sinal emitido pelo cristal que for aglutinado pelo Teflon®, sendo este resultado de suma importância para a correta dosimetria (D AMORIM *et al.*, 2012).

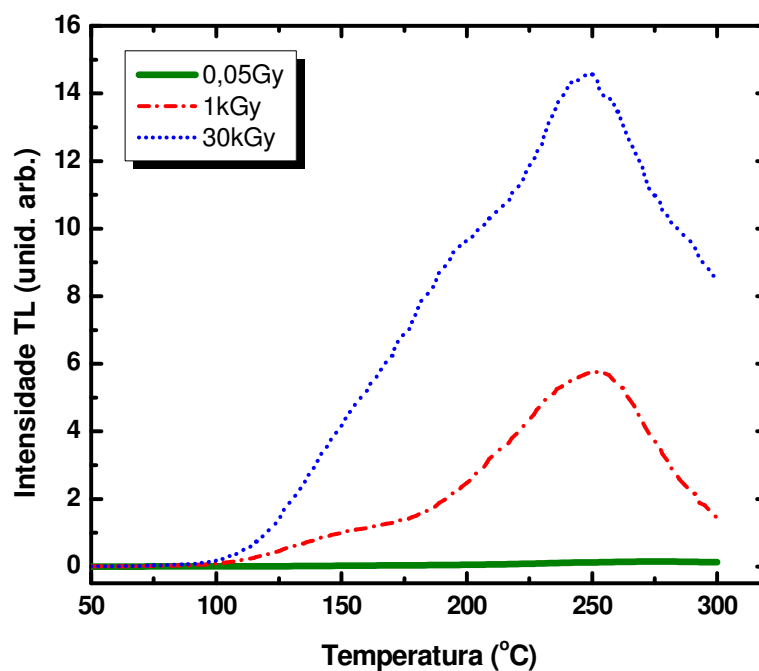


Figura 4.17 – Curvas de emissão TL de pastilhas de Teflon® irradiadas com Co-60 (D AMORIM *et al.*, 2012).

Para dosimetria de altas doses que utiliza TLDs aglutinados com Teflon®, recomenda-se fazer um tratamento térmico em cerca de 200 °C após a irradiação para eliminação do primeiro pico do Teflon®, caso ele esteja afetando a análise, mantendo apenas o sinal do segundo pico. Além disso, pode-se concluir que a pastilha composta apenas de Teflon® pode ser útil para dosimetria de doses altas.

### 4.3 – Número Atômico Efetivo

O número atômico efetivo do espodumênio ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) foi calculado pela expressão 2.3 apresentada no presente trabalho.

Fazendo as devidas substituições foi encontrado que o número atômico efetivo do espodumênio é 9,11. Neste caso, o processo de interação dominante é o efeito Compton.

## 4.4 – Dosimetria por Termoluminescência (TL)

### 4.4.1. Curvas de Emissão TL

A figura 4.18 mostra curvas de emissão termoluminescente das pastilhas de espodumênio natural e espodumênio sintético puro e com diferentes dopagens, todas de 20 mg, tratadas a 300 °C/1h e irradiadas com 50 Gy na fonte gamacell de Co-60 (LMRI/UFPE).

Para o  $\alpha$ -espodumênio/Teflon®, pode-se observar um pico TL bastante proeminente, em torno de 225 °C, com a existência de outro pico muito menos intenso em torno de 380 °C. Esse resultado é bastante coincidente com a curva de emissão TL observada por Antonini (1987) para uma amostra de espodumênio natural de Minas Gerais.

O  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® foi submetido à irradiação gama para observação dos picos TL que possam ser devidos apenas a defeitos intrínsecos. Para isso, vale ressaltar que foram usados somente reagentes de alta pureza no preparo da amostra. Neste caso, foi possível observar um pico TL proeminente, em torno de 130 °C. Souza *et al.* (2004) encontraram cinco picos TL no espodumênio sintético puro, porém sem reagentes de alta pureza. Eles estavam em torno de 115, 180, 245, 345 e 450 °C, todos com banda de emissão em 600 nm.

No caso da amostra sintética dopada com boro, a curva de emissão apresentou pico em torno de 120 °C, enquanto a amostra dopada com manganês tem o pico TL proeminente em torno de 180 °C. Este resultado comprova o estudo feito anteriormente por Souza *et al.* (2004) mostrando que os íons de Mn produzem uma mudança na posição do pico TL mais intenso. A temperatura de 180 °C é a ideal para dosimetria, uma vez que os picos de emissão TL que ocorrem em temperaturas inferiores a 180 °C estão associados a armadilhas mais rasas e, por esta razão, são muito instáveis. Logo, dentre as amostras sintéticas aqui produzidas e analisadas ( $\beta$ -espodumênio/Teflon®,  $\beta$ -espodumênio:B/Teflon® e  $\beta$ -espodumênio:Mn/Teflon®, a dopada com manganês é a mais apropriada para as aplicações dosimétricas.

Outro fato a observar na figura 4.18 é que a amostra natural possui uma emissão TL bastante intensa comparada com as amostras sintéticas. Isso é possivelmente devido às diferentes estruturas cristalinas ( $\alpha$ -espodumênio e  $\beta$ -espodumênio) e pelas impurezas presentes na amostra natural como P, Mn, Na, Ag e Cd apresentadas anteriormente na figura

4.3 deste capítulo, que podem aumentar a emissão da luz TL. Souza *et al.* (2004) explicam que o Mn melhora a resposta TL

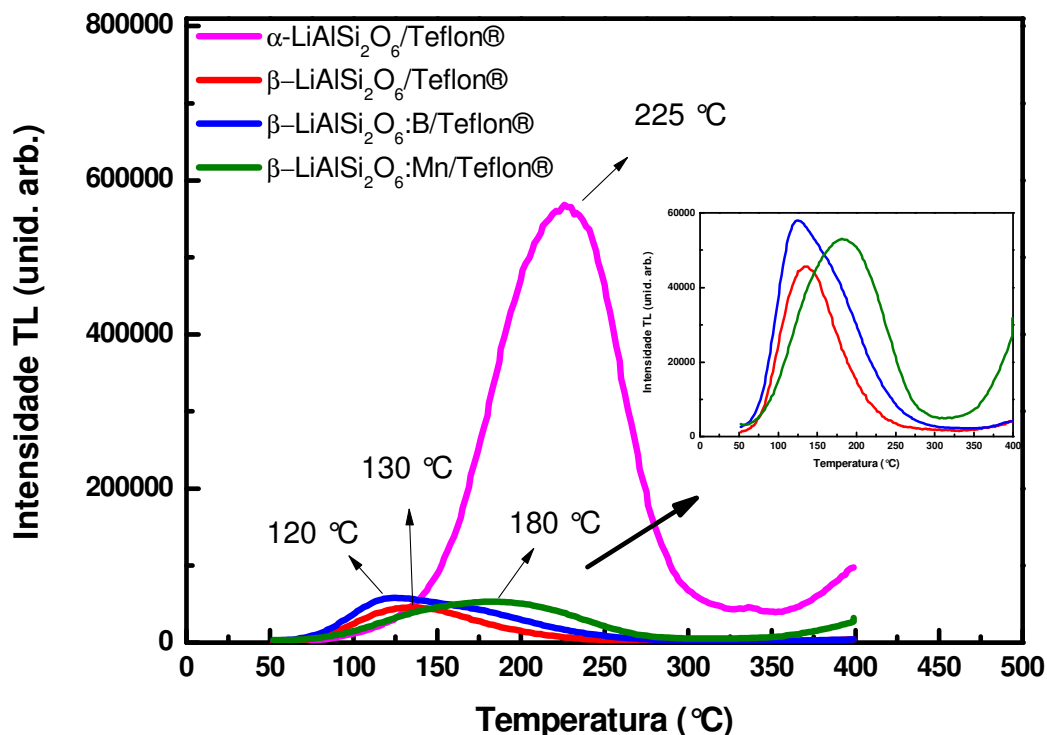


Figura 4.18 – Curva de emissão TL dos diferentes amostras de espodumênio (natural e sintéticos).

#### 4.4.2. Reprodutibilidade

Para que uma pastilha possa ser reutilizada várias vezes para as análises de TL, é necessário que mantenha as suas propriedades entre uma irradiação e outra. Para isso é conveniente submetê-las a um tratamento térmico antes da irradiação, eliminando qualquer sinal luminescente remanescente. O aumento da energia térmica que ocorre durante o recozimento, além de provocar a liberação dos portadores de carga (elétrons e buracos), pode também provocar modificações na estrutura interna do material. Diante de tal fato, é bom ressaltar que a velocidade de resfriamento de uma amostra após um tratamento térmico também é muito importante, pois resfriamentos lentos podem permitir uma reestruturação interna do cristal resultando num arranjo final diferente daquele alcançado durante o tratamento térmico. Já os resfriamentos rápidos podem manter a estrutura atingida durante o

tratamento térmico. Um tratamento térmico adequado deixa as pastilhas sempre nas mesmas condições iniciais, tornando os resultados reprodutíveis.

É sabido que a temperatura de tratamento térmico das pastilhas contendo Teflon® deve ser, em geral, menor do daquelas que não contêm Teflon®, devido ao fato da temperatura de sublimação dele estar em torno de 400 °C. Acerca do tema, é importante lembrar que Szabó *et al.* (1984) utilizam um tratamento térmico para reutilização de CaSO<sub>4</sub>:Dy contendo Teflon® a 300 °C por 15 minutos.

No estudo da reprodutibilidade foi realizado o ciclo de tratamento térmico–irradiação–leitura por três vezes e, então, calculados o valor médio das leituras ( $\bar{x}$ ) e os respectivos desvios-padrão (s). Na figura 4.19, a linha cheia representa a média geral das leituras, as linhas pontilhadas mais externas correspondem ao intervalo ( $\bar{x} \pm 2s$ ) e as mais internas representam o intervalo ( $\bar{x} \pm 1s$ ). Dois critérios de seleção foram adotados. Na primeira etapa foram descartadas as pastilhas que apresentaram variância com valor maior ou igual a 5%. Na segunda etapa foram descartadas as pastilhas que apresentaram variância maior que ( $\bar{x} \pm 1s$ ), este último critério foi usado, uma vez que a ISO (2000) aceita dosímetros com coeficiente de variância para reprodutibilidade de até 10%. Para isso, os critérios de seleção são adotados desde que os dosímetros estejam dentro da margem de ( $\bar{x} \pm 2s$ ).

A figura 4.19 apresenta a reprodutibilidade da resposta TL para um lote de 20 pastilhas de  $\alpha$ -espodumênio/Teflon®. Na primeira etapa foi descartada a amostra 2. Na segunda etapa foram descartadas as pastilhas 1, 4, 7 e 8. No total, 15 pastilhas foram selecionadas. A partir desse lote foram calculados a nova média geral, o desvio padrão e o coeficiente de variação de 7,2%.

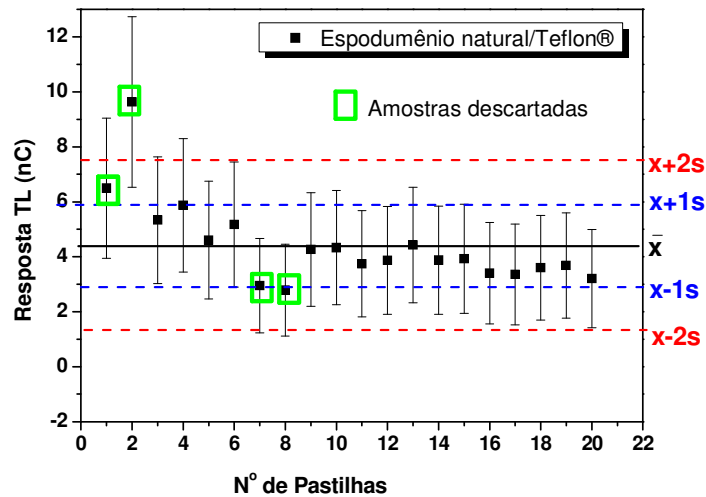


Figura 4.19 – Reprodutibilidade das pastilhas  $\alpha$ -espodumênio/Teflon® irradiadas com uma dose-teste de 1 Gy na fonte de radioterapia de Co-60 (GMR/IPEN).

Também foi produzido um lote de 20 pastilhas da amostra não dopada de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, cujo teste de reprodutibilidade é mostrado na Figura 4.20 (a). Na primeira etapa de seleção nenhuma amostra foi descartada, na segunda etapa, foram descartadas as amostras 21, 26, 35 e 38, restando um total de 16 pastilhas. O coeficiente de variação foi de 8,1%, atendendo aos critérios de aceitação estabelecidas pela ISO para o coeficiente de variação de até 10% (ISO, 2000). Para alguns dosímetros comerciais, tais como o sulfato de cálcio dopado com disprósio (CaSO<sub>4</sub>:Dy) e o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), esta variação é de  $\pm 3,9\%$  (CAMPOS; LIMA, 1986; ROCHA; CALDAS, 1999).

A Figura 4.20 (b) apresenta o teste de reprodutibilidade para um lote de 21 pastilhas de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon®. Foram descartadas as pastilhas que apresentaram variância em torno da média geral com valor maior ou igual a 5%. Nesta etapa, foram descartadas as amostras 1, 2, 3, 4, 15, 17, 18, 20 e 21. Após esse descarte, não houve pastilhas com valor médio fora do intervalo ( $\bar{x} \pm 1s$ ). O resultado do coeficiente de variação foi de 9,6%, o que também atende aos critérios de aceitação estabelecidas pela ISO (2000).

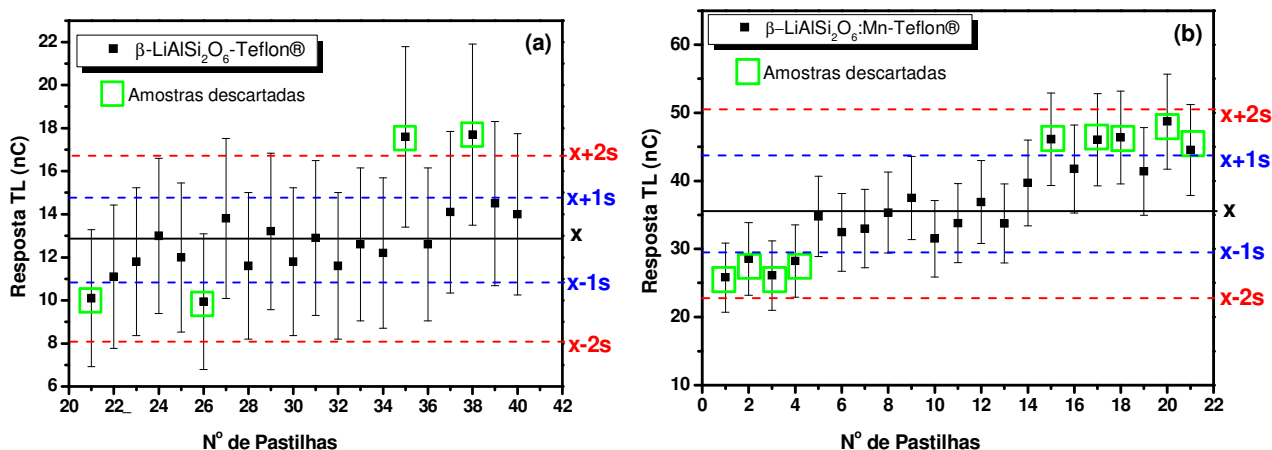


Figura 4.20 – Reprodutibilidade (a)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® e (b)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon®, ambas irradiadas com uma dose teste de 1 Gy na fonte de radioterapia de Co-60 (GMR/IPEN).

Para todos os demais estudos foram utilizadas somente as pastilhas selecionadas na segunda etapa.

#### 4.4.3. Dependência da Emissão TL com a Dose

As curvas de emissão TL das pastilhas de  $\alpha$ -espodumênio/Teflon®, Figura 4.21, apresentam um pico proeminente em torno de 225 °C, que cresce com o aumento da dose de radiação sem alterar sua posição de máximo em temperatura, que caracteriza cinética de primeira ordem.

Já na figura 4.22, é fácil ver que a pastilha de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® estudada apresenta um pico TL proeminente (I), sobreposto por outro pico (II) sendo que este último fica menos evidente com o aumento da dose. Entre 1 kGy e 10 kGy o pico de mais alta temperatura fica praticamente imperceptível. A posição de máximo em temperatura do pico principal também não é alterada com o aumento da dose de radiação.

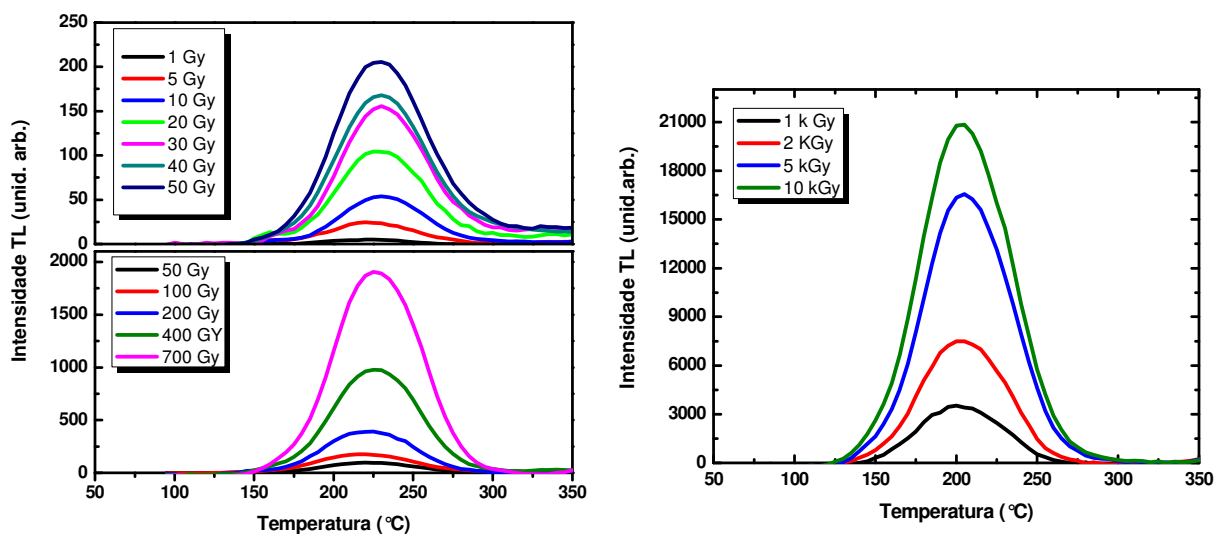


Figura 4.21– Curvas de emissão TL das pastilhas de  $\alpha$ -espodumênio/Teflon® de 20 mg tratadas a 300 °C/1h, irradiadas com dose entre 1 Gy e 10 kGy (Co-60) e taxa de aquecimento de 10 °C/s.

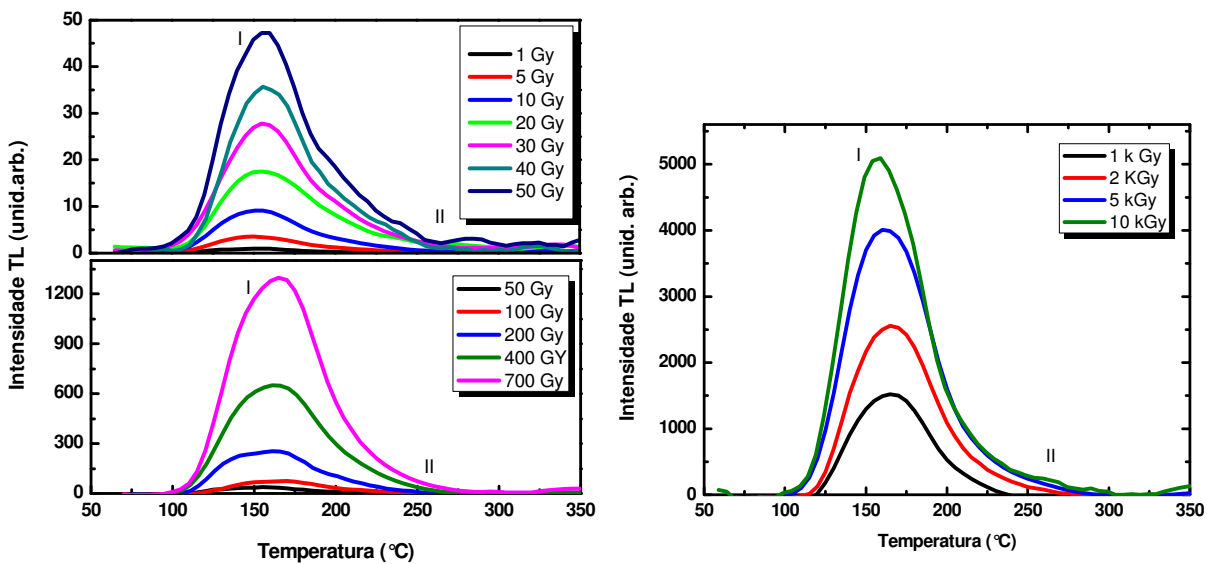
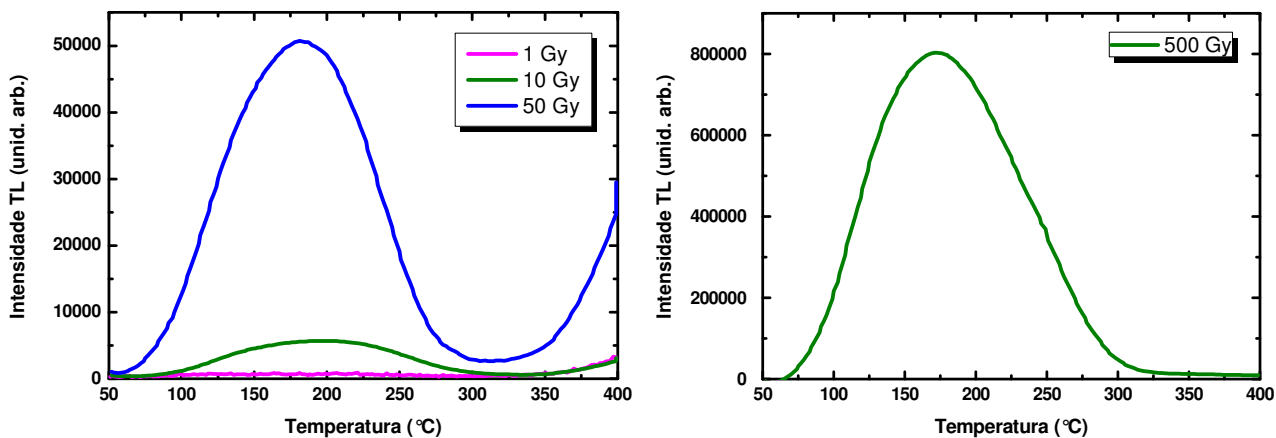


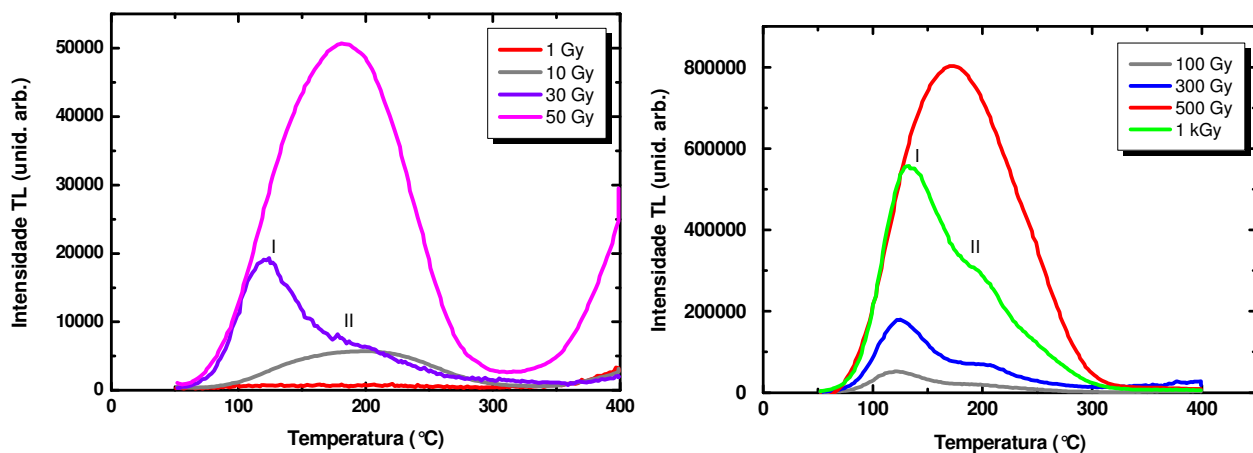
Figura 4.22– Curvas de emissão TL das pastilhas de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® de 20 mg tratadas a 300 °C/1h, irradiadas com doses entre 1 Gy e 10 kGy (Co-60) e taxa de aquecimento de 10 °C/s.

As curvas de emissão TL do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® com diferentes doses de radiação gama podem ser observadas nas figuras 4.23 (a) e 4.23 (b). Em 4.23 (a) a leitura TL foi feita após  $\approx$  2 h de irradiado e pode ser observado um aumento de intensidade com o aumento de dose, além de um pico proeminente em torno de 180 °C. Para complementar a

faixa de dose estudada, em um segundo momento irradiou-se as mesmas amostras com doses de 30, 100, 300 e 1 kGy, porém a leitura foi feita em um intervalo menor que as anteriores ( $\approx$  20 min após a irradiação). Estes resultados podem ser observados pela figura 4.23 (b) com dois picos. O pico I é muito instável e provavelmente o tempo de leitura utilizado nas medidas da figura 4.23 (a) já foi o suficiente para ele decair. O pico II é o pico mais estável do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon®.



(a)



(b)

Figura 4.23– Curvas de emissão TL das pastilhas de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® irradiadas com doses entre 1 Gy e 1 kGy (Co-60). (a) TL medida algum tempo depois de irradiada, e (b) TL medida logo após a irradiação, na qual aparece o pico de menor temperatura.

Percebe-se claramente a presença de pelo menos dois picos TL. O pico mais intenso foi escolhido para obtenção das curvas dose-resposta das amostras de  $\alpha$ -espodumênio/Teflon®. No caso do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, foi escolhido o pico mais estável, já que o primeiro pico deve decair muito rapidamente e não poderia ser utilizado em dosimetria. Essas curvas são mostradas na Figura 4.24.

A luz medida na emissão termoluminescente depende da população de elétrons, ou buracos, que, por sua vez, depende da dose absorvida pelo cristal. Em alguns materiais termoluminescentes a quantidade de luz emitida cresce, de início, linearmente com a dose absorvida de radiação, observando-se posteriormente um crescimento mais rápido do que o linear. A este último comportamento dá-se o nome de supralinearidade, como pode ser visto na figura 4.24 no comportamento das curvas dose-resposta para o  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® e para o  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®.

Para o caso do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® o comportamento sugere linearidade entre 5 e 300 Gy. No segundo intervalo, entre 300 Gy e 1000 Gy se torna supralinear. Após 5 kGy entra em saturação, ou seja, ocorre a diminuição na eficiência da TL, que está relacionada tanto ao preenchimento de todas as armadilhas como aos danos causados pela radiação à estrutura do material. O  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® indica linearidade entre 5 Gy e 100 Gy, a partir de então mostra um comportamento de supralinearidade. Após 5 kGy também entra em saturação. Sendo assim, em ambos os casos, a região mais apropriada para o uso em dosimetria está no intervalo entre 5 Gy e 5 kGy, mas com o cuidado da avaliação nos diferentes intervalos de dose.

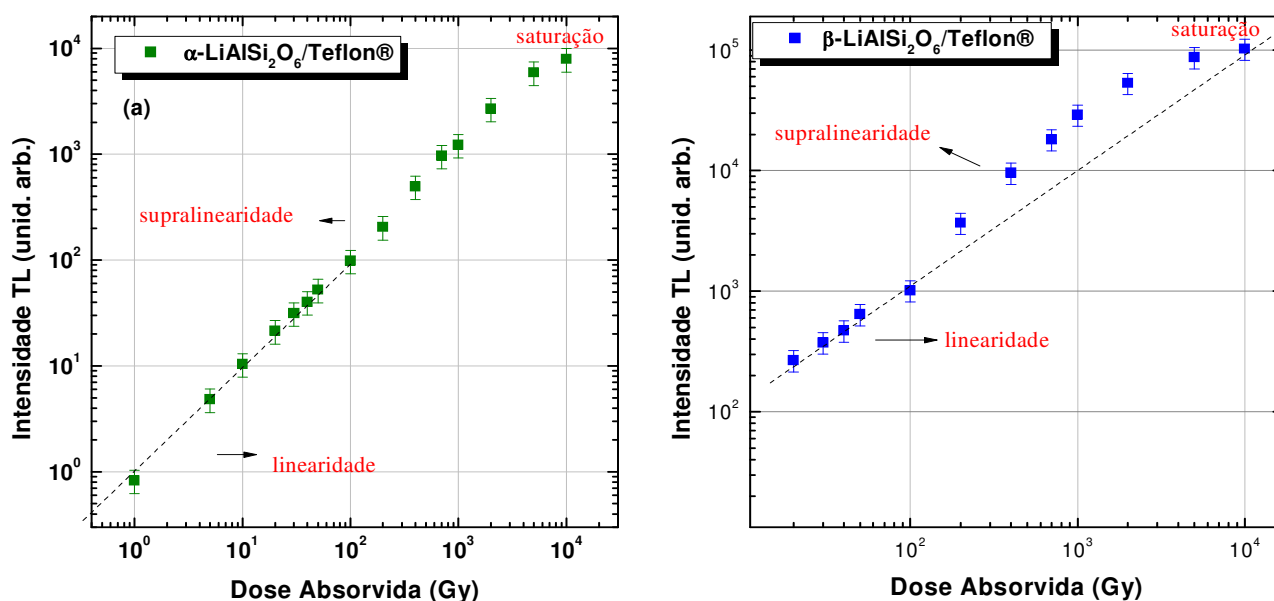


Figura 4.24– Curvas de dose-resposta de amostras de a)  $\alpha$ -espodumênio/Teflon® e b)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, irradiadas na fonte de radioterapia de Co-60 (GMR/IPEN) (1 Gy a 50 Gy) e na fonte panorâmica de Co-60 (CTR/IPEN) (50 Gy a 10 kGy). As retas tracejadas mostram um comportamento linear.

A resposta da emissão TL em função da dose está relacionada a processos de transferência de carga tanto durante a irradiação quanto durante o aquecimento, podendo revelar a existência de processos de competição entre os defeitos pela captura de portadores de carga. A supralinearidade pode causar erros na estimativa da dose no TLD, porém não exclui o uso do TLD, mas requer calibração cuidadosa e correção para que não ocorram erros adicionais. Na região de saturação, as armadilhas do material estarão totalmente preenchidas, de modo que a interação da radiação com o dosímetro não será mais detectada corretamente.

As faixas de supralinearidade e sublinearidade da resposta TL geralmente ocorrem para altas doses, cujo valor depende da natureza do dosímetro (material, dopantes, condição de sensibilização), e geralmente são decorrentes da saturação no número de armadilhas (HOROWITZ, 2001).

#### 4.4.4. Dependência da Emissão TL com a Taxa de Dose

Para estudar a dependência com a taxa de dose, amostras de espodumênio natural/Teflon® e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, foram expostos à radiação gama de duas fontes Co-60 à temperatura ambiente. Inicialmente, numa fonte de radioterapia (Gammatron/Siemens) com a taxa de kerma do ar 55 mGy/min (outubro/2009) recebendo uma dose total de 50 Gy, à distância de 1 m da fonte, e depois numa fonte tipo panorâmica, com taxa de dose absorvida de 5,97 Gy/min (novembro/2009), recebendo uma dose total de 50 Gy, à distância de 5 cm da fonte.

Os resultados (Figura 4.25) mostram que tanto a intensidade quanto a posição dos picos sofreram pequenas variações com a taxa de dose em ambas as amostras (natural e sintética). O aumento da taxa de dose fez o pico se deslocar levemente para esquerda (menor temperatura) e ter um pequeno aumento de intensidade. No caso da amostra de espodumênio natural/Teflon®, Figura 4.25 (a), o aumento na intensidade do pico foi de  $(6,32 \pm 0,50) \%$ , enquanto que no caso da amostra de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, Figura 4.25 (b), foi obtido um aumento de  $(13,76 \pm 0,55) \%$ .

Quando se faz irradiação com taxa de dose baixa, a concentração de elétrons nas armadilhas com menor energia pode diminuir significativamente, devido ao decaimento isotérmico ao longo do período de irradiação (YUKIHARA, 2001). Como a intensidade TL é proporcional à variação (diminuição) da concentração de elétrons aprisionados com o tempo, as perdas de intensidade apresentada nas curvas de emissão para baixa taxa de dose, figuras 4.25a e 4.25b, são justificadas.

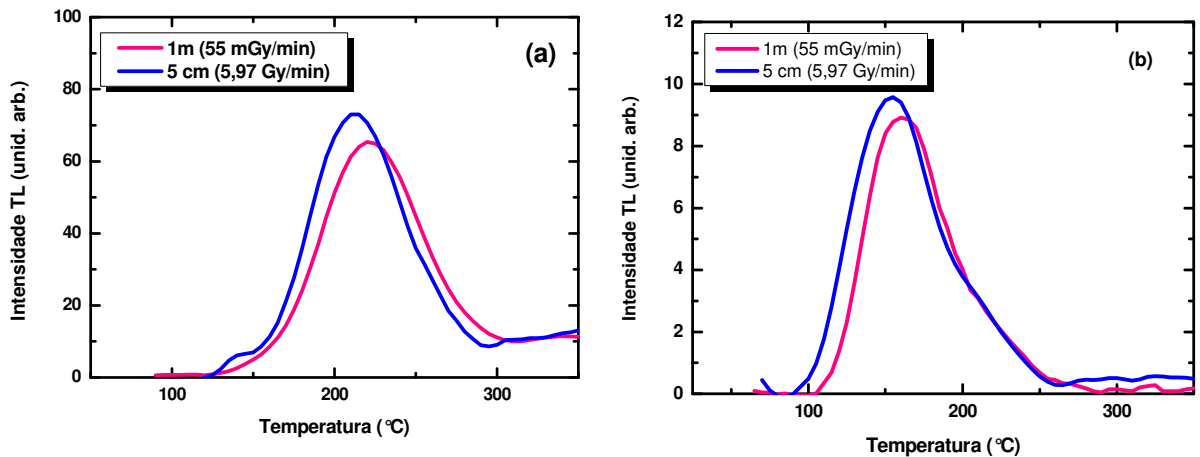


Figura 4.25– Curvas de emissão TL do (a) espodumênio natural/Teflon® e (b)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®. Ambos foram tratados a 300 °C/1h e irradiados com diferentes taxas de exposição e taxa de aquecimento de 10 °C/s.

#### 4.4.5. Estabilidade da Resposta TL ao Longo do Tempo (Estudo do *Fading*)

A resposta TL em função do tempo de armazenamento na presença da luz (irradiação e leitura) para a amostra de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® é apresentada na figura 4.26. A amostras foram irradiadas com uma dose absorvida de 500 Gy. Percebe-se uma perda significativa (45,6%) de sinal nos primeiros 30 dias de estocagem. Após 2 e 3 meses o sinal tende a um comportamento estável, apesar de continuar diminuindo em menor taxa. Sugere-se portanto, em trabalhos futuros, um estudo detalhado nos primeiros dias de estocagem, uma vez que houve uma perda significativa neste período. Além disso, deve-se avaliar os mesmos testes para o caso de irradiação e leitura na ausência de luz.

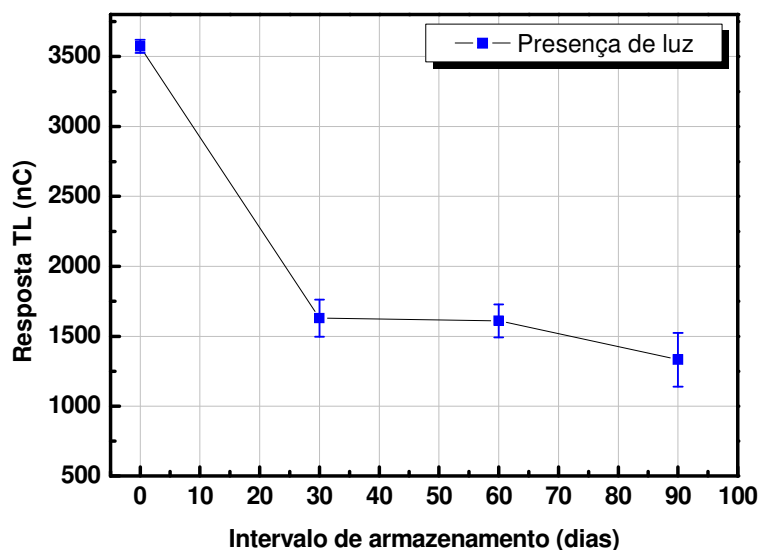


Figura 4.26 – Resposta TL do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® em função do tempo de armazenamento.

Ao analisar as curvas de emissão TL correspondentes a cada um dos intervalos de tempos de estocagem estudados, nota-se que o pico intenso em 180 °C é sobreposto a outro(s) picos(s), parecendo-se somente um, conforme apresentado pela figura 4.27. O pico TL de baixa temperatura decai mais rapidamente, explicando a grande diferença de sinal no primeiro mês de armazenamento. A partir do segundo mês, esse pico “sobreposto” decaiu completamente, restando apenas o pico mais estável em torno de 200 °C. Ressalta-se que nesta região o pico não sofre tanta interferência da temperatura ambiente. Ferraz *et al.* (2008) investigaram a estabilidade da curva de emissão termoluminescente no espodumênio sintético dopado com Ce e verificaram que após 80 dias não houve desvanecimento detectável dos picos de 180 e 280 °C.

De grande importância é avaliar o *fading* em materiais dosimétricos e sua correção pode ser feita de duas maneiras. Um método é o armazenamento dos dosímetros pelo tempo previamente conhecido e suficiente para eliminar (apagar) os picos de baixa temperatura. Outro método é o procedimento de pré-aquecimento do material em temperaturas abaixo do pico estável, em seguida a leitura TL. Nesse caso, recomenda-se o pré-aquecimento em 130 °C por 10 min para eliminar o pico de baixa temperatura para fins dosimétricos, conforme apresentado na figura 4.28, a área total do pico com o pré-aquecimento em 130 °C por 10 min é menor que a do pico armazenado por 90 dias.

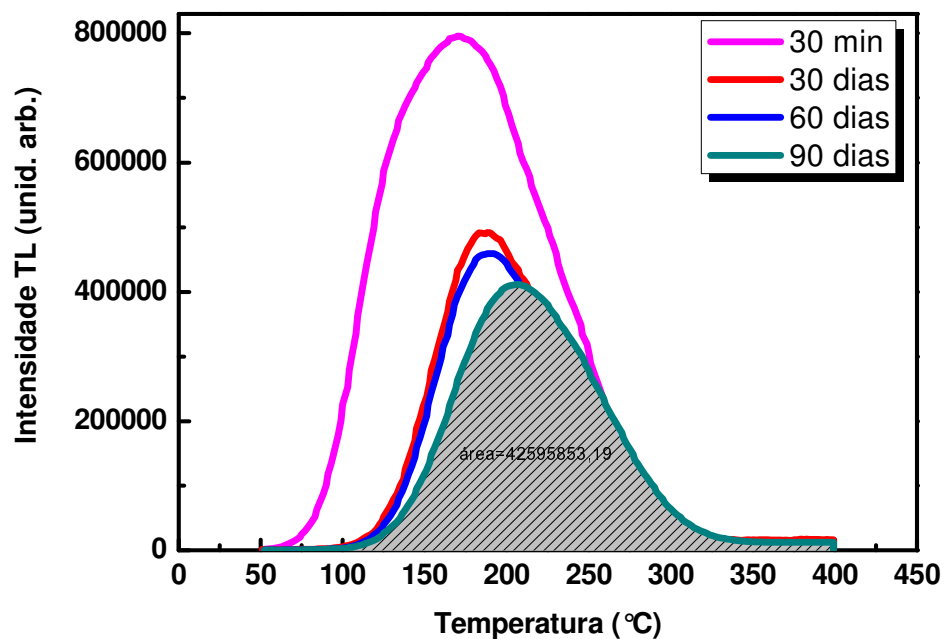


Figura 4.27 – Curvas de emissão TL do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® em diversos intervalos de tempos de armazenamento.

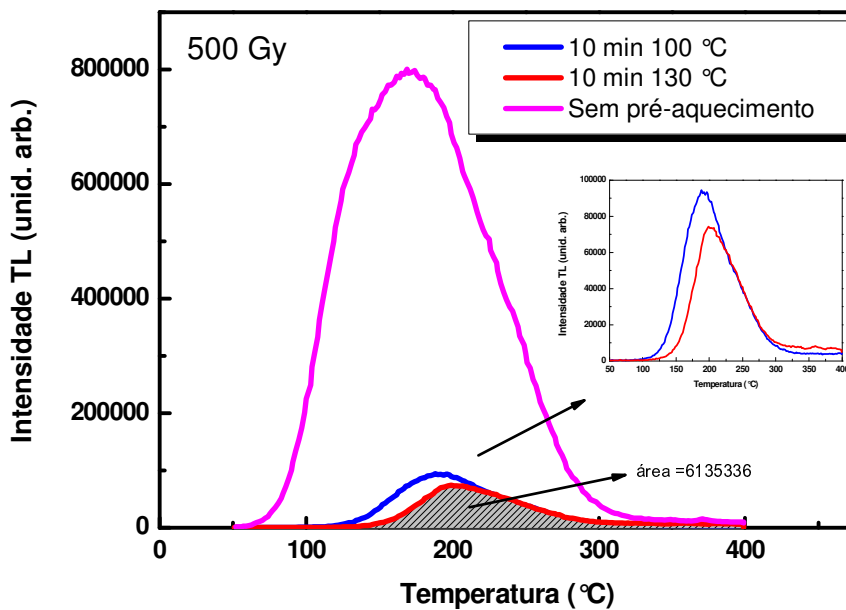


Figura 4.28 – Curvas de emissão TL do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® em diversos pré-aquecimentos do material em temperaturas abaixo do pico estável.

Ressalta-se aqui as discrepâncias nos valores de *fading* entre os diversos materiais utilizados para fins dosimétricos, como é o caso do LiF:Mg.Ti ( < 5% por ano ) , e o CaF<sub>2</sub>:Dy (25% em 4 semanas) (IAEA, 2007).

#### 4.4.6. Espectro de Emissão TL do Espodumênio

A figura 4.29 mostra o espectro de emissão TL das amostras de  $\alpha$ -espodumênio/Teflon®, que possui emissão de luz visível entre 500 nm e 700 nm.

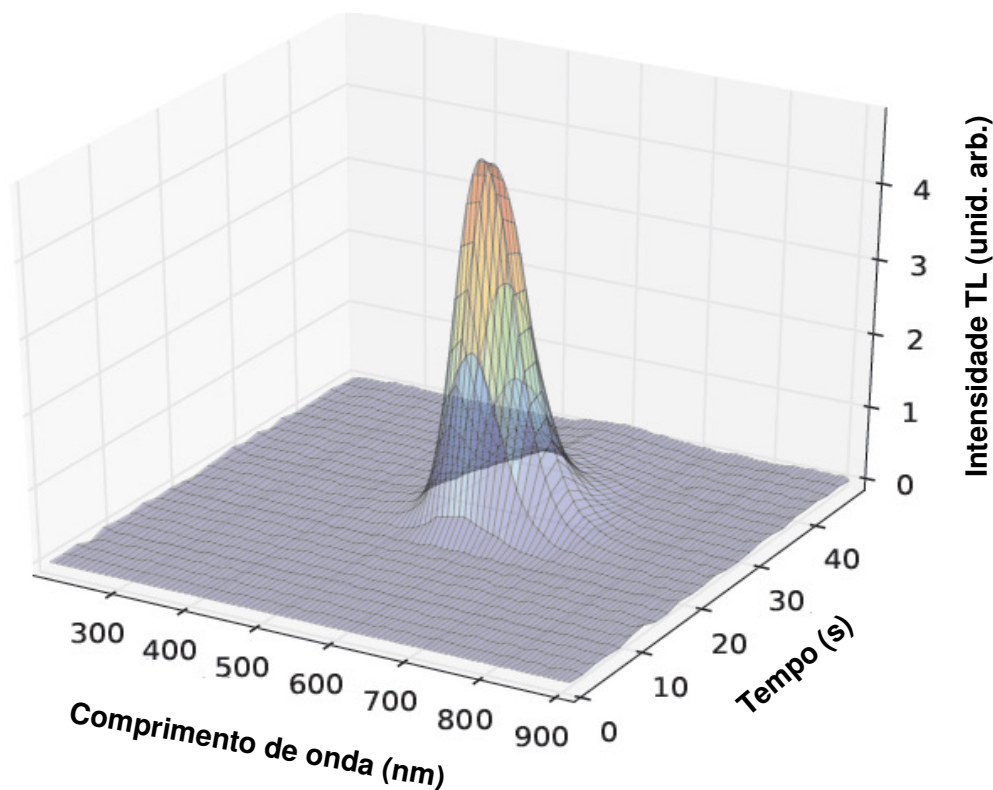


Figura 4.29 – Espectro de emissão da amostra de  $\alpha$ -espodumênio/Teflon® irradiada com doses de 3 kGy na gammacell de Co-60 (LMRI/UFPE).

Também para a amostra de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® foi observado que os centros de recombinação emitem luz na região do visível, entre 500 nm e 700 nm, conforme mostrado na Figura 4.30, similar ao observado na amostra natural. Em geral, o espectro em que as fotomultiplicadoras usadas nas rotinas dosimétricas são capazes de detectar a emissão das

amostras vai de 200-300 nm até 800-900 nm. Portanto, a emissão com pico máximo centrado em 610 nm, encontrada neste estudo, é adequada para dosimetria.

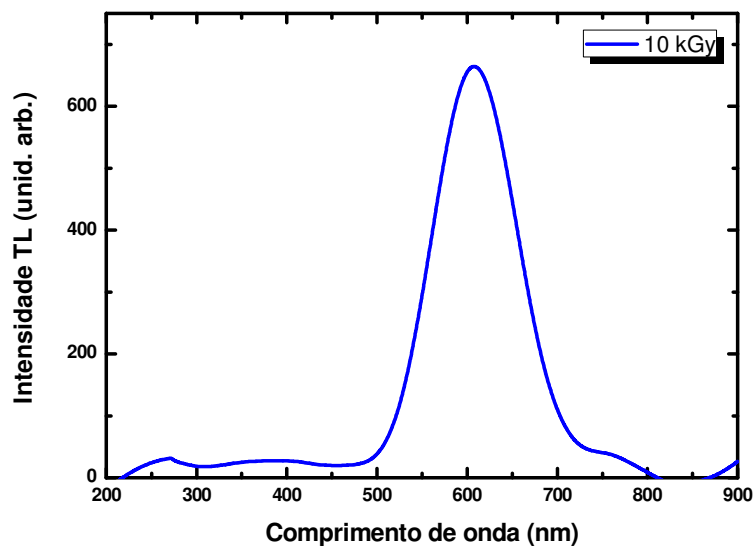


Figura 4.30 – (a) Espectro de emissão TL do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon®.

Com o auxílio do *software* Spectra Lux (SANTA CRUZ, 2003), foi possível converter os espectros de emissão TL apresentados acima em coordenadas cromáticas (CIE) para o olho humano (Figura 4.31). Ambos os espectros correspondem a uma região próxima da cor laranja.

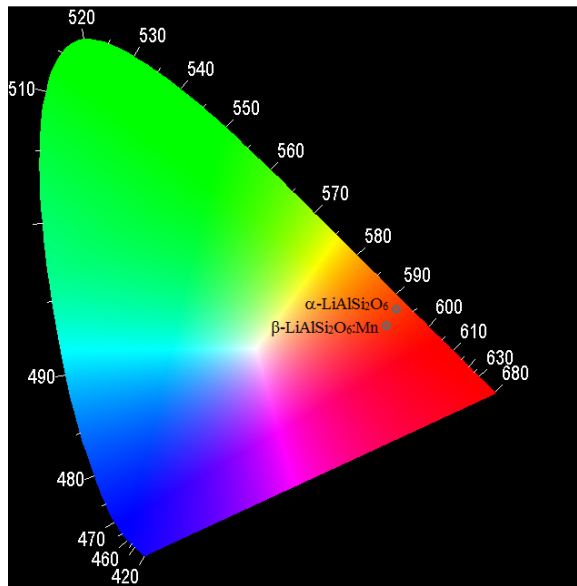


Figura 4.31 – Diagrama de cromaticidade indicando a cor resultante da emissão TL do  $\alpha$ -espodumênio e do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn.

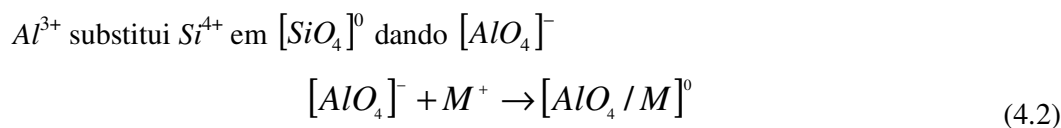
Os resultados da difração de raios X apresentados neste trabalho mostraram que a estrutura cristalina do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> é tetragonal. Logo, é importante lembrar que os tetraedros de SiO<sub>4</sub> e de AlO<sub>4</sub> são ligados por íons de oxigênio, que são partilhados, formando, assim, uma rede de anéis, nas quais cátions intersticiais podem ser mantidos. Devido à equivalência estrutural dos tetraedros, os defeitos da rede podem ser formados devido à troca de íons de Si<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup> de tetraedros pertencentes a células diferentes. Salis (1995) atribuiu a emissão TL em 615 nm a esse tipo de troca, sugerindo que a emissão é devida a buracos capturados pela carga negativa dos tetraedros nos quais íons de Al<sup>3+</sup> substituem íons de Si<sup>4+</sup>.

Segundo Brovetto *et al.* (1993), a emissão em torno de 700 nm, que ambos  $\beta$ -espodumênio e  $\beta$ -eucryptita (LiAlSiO<sub>4</sub>) sintéticos apresentaram em seus estudos, é devida aos defeitos oriundos de trocas entre íons Si<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup>. Já a emissão em 480 nm em 280 °C, que aparece somente no  $\beta$ -espodumênio, é devida aos diferentes posicionamentos do íon lítio nas estruturas. Na  $\beta$ -eucryptita, o íon lítio está nos canais vazios dentro das espirais dos tetraedros de (Si,Al)O<sub>4</sub> com grande mobilidade. Na estrutura do  $\beta$ -espodumênio, o modo de ligação da rede de tetraedros de SiO<sub>2</sub> é conservado, enquanto alguns átomos de Si são trocados por átomos de Al. Os íons de Li<sup>+</sup> são acomodados nos interstícios entre os anéis dos tetraedros (Si,Al)O<sub>4</sub> mantendo o balanceamento de cargas e são, assim, impedidos de difusão através da

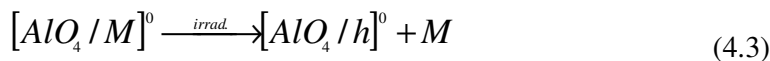
rede. Desta forma, as vacâncias ou intersticiais de lítio, que podem originar armadilhas de elétrons e buracos, são armadilhas ativas no processo TL no  $\beta$ -espodumênio. Na  $\beta$ -eucryptita a grande mobilidade dos íons de lítio previne este comportamento.

No presente caso, tanto o  $\alpha$ -espodumênio/Teflon®, quanto o  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn emitem luz na região do visível, entre 500 nm e 700 nm, com máximo em 610 nm, similar ao que foi obtido por Brovetto *et al.* (1993) no  $\beta$ -espodumênio e por Souza (2002) nas amostras naturais do  $\alpha$ -espodumênio. Esses resultados indicam que essas emissões dependem de centros de recombinação oriundos de armadilhas intrínsecas; o dopante manganês pode ter ações somente indiretas. Souza (2002) atribuiu para a emissão em 610 nm, maior responsável pela emissão TL do espodumênio, ao centro de recombinação devido à troca dos íons de Si<sup>4+</sup> pelos íons de Al<sup>3+</sup>, que capturam um buraco.

Esse centro é formado da seguinte maneira:



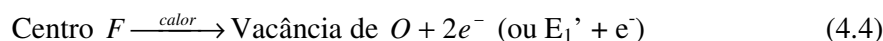
A irradiação remove o átomo alcalino deixando o buraco  $h$ :

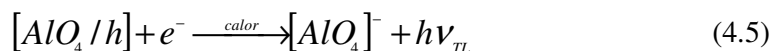


O defeito  $[AlO_4 / h]$  é chamado de centro de alumínio.

Rudra e Fowler (1987) mostraram que, no SiO<sub>2</sub>, a irradiação produz uma vacância neutra de O com uma relaxação significativa dos átomos vizinhos de Si, formando uma ligação forte Si – Si, com uma separação de 0,25 nm. Essa configuração pode capturar uma carga negativa formando o centro E<sub>1</sub>'. A vacância de oxigênio que tenha capturado dois elétrons no cristal de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C foi chamada centro F por Akselrod *et al.* (1993). Souza (2002) propôs que no espodumênio existem também estes centros F, vacâncias de oxigênio que capturaram dois elétrons, e o mecanismo de emissão da luz termoluminescente, em torno de 200 °C, que envolve esse centro se dá pelo mecanismo a seguir:

- 1) Durante a irradiação formam-se os centros F e os centros de alumínio.
- 2) Durante o aquecimento entre 170 e 220 °C para a leitura TL:





onde  $\nu_{TL}$  é a frequência de luz TL emitida que dá origem ao pico TL em 220 °C na amostra.

O estudo dos espectros de emissão é, portanto, primordial para a interpretação adequada dos resultados de TL e para possíveis aplicações do material. A implicação mais imediata está na possibilidade, a partir do conhecimento das bandas de emissão presentes no espectro de um determinado material, de escolher filtros apropriados para isolar um determinado processo de recombinação, evitando assim a detecção de sinais múltiplos.

#### 4.4.7. Análise dos Parâmetros Cinéticos

A análise das curvas de emissão TL consiste em determinar o modelo apropriado e extrair os parâmetros desse modelo a partir das curvas experimentais, empregando métodos apropriados capazes de fornecer explicações no que tange a estrutura interna do material e tempo de vida dele. Esse tempo de vida é calculado indiretamente utilizando-se os parâmetros cinéticos energia de ativação ( $E$ ), fator de frequência ( $s$ ) e ordem cinética ( $b$ ). Com esse intuito, os parâmetros cinéticos de alguns picos do espodumênio, natural e sintético, foram avaliados usando os métodos da Forma do Pico (FP) e do Ajuste da Curva (AC).

##### 4.4.7.1. Método da Forma do Pico

Vale lembrar que a forma do pico é fortemente afetada pela ordem de cinética, e, portanto o método da Forma do Pico é dependente dessa ordem. Assim, o primeiro passo a ser realizado foi a obtenção do fator geométrico ( $\mu_g$ ) que determina a ordem de cinética, como formulado por Chen e McKeever (1997). A figura 4.32 mostra a curva de emissão TL do  $\alpha$ -espodumênio/Teflon® irradiado com 50 Gy numa fonte gammacell de Co-60 (LMRI/UFPE), com alguns dos coeficientes marcados para a execução do método da forma do pico. O fator geométrico encontrado é consistente para uma cinética de primeira ordem. A partir daí, os valores de  $E$ ,  $s$  e  $\tau$  puderam ser determinados utilizando os parâmetros das curvas de emissão.

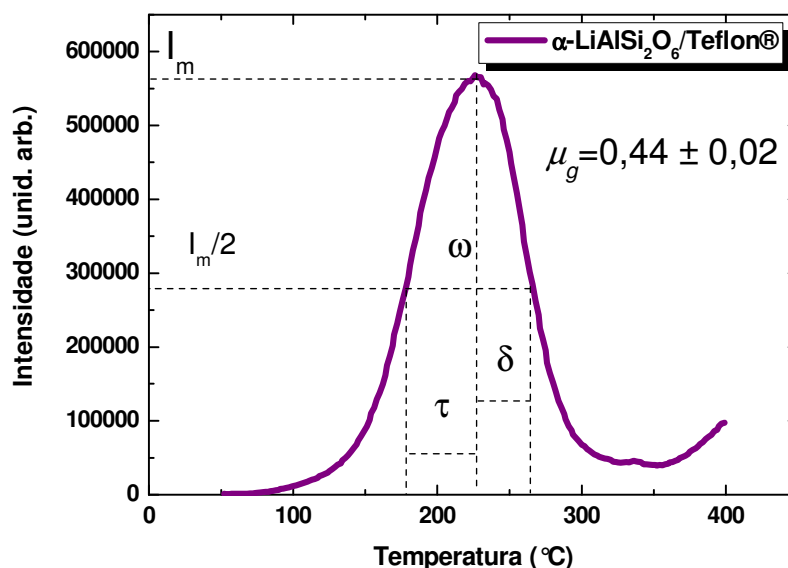


Figura 4.32– Curva de emissão TL do  $\alpha$ -espodumênio/Teflon® e o fator geométrico que caracteriza a cinética do processo de TL. As definições dos parâmetros geométricos ( $\tau$ ,  $\delta$  e  $\omega$ ) também são apresentadas.

O método da forma do pico para obtenção dos parâmetros cinéticos exige o isolamento do pico em estudo, e neste sentido foi observado na seção 4.3.5 que a amostra  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® possui um pico centrado em torno de 180 °C sobreposto a outros. Para evitar esse problema, escolheu-se num primeiro momento realizar o processo de armazenamento de 90 dias, de modo a eliminar os picos TL instáveis. Para efeito de comparação, foi realizado um estudo com o pico TL em torno de 180 °C obtido logo após a irradiação e o pico TL remanescente em torno de 200 °C obtido após os 90 dias de armazenamento, mostrado na Figura 4.33. Observa-se que o simples fato de não isolar o pico (fazendo a leitura logo após a irradiação) muda completamente a análise em questão. No caso da leitura TL logo após a irradiação, a cinética encontrada é consistente com a primeira ordem, enquanto que o caso da leitura TL após 90 dias, foi obtido uma cinética consistente com a segunda ordem. Entretanto, esse pico remanescente pode ainda estar sobreposto a outros em temperaturas maiores, porém com menor intensidade, modificando a forma da curva, e levando a conclusão errônea sobre a sua cinética. Portanto, extremo cuidado deve-se tomar com o isolamento dos picos antes desse tipo de estudo.

Em um segundo momento, eliminou-se o pico instável do  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Mn}/\text{Teflon}^\circledR$  fazendo um pré-aquecimento em  $130^\circ\text{C}$  por 10 min e este foi também estudado para extrair os parâmetros cinéticos conforme apresentado também na figura 4.33. A cinética encontrada foi consistente com a segunda ordem. O resultado é igual ao estudo do pico remanescente em torno de  $200^\circ\text{C}$  obtido após os 90 dias de armazenamento.

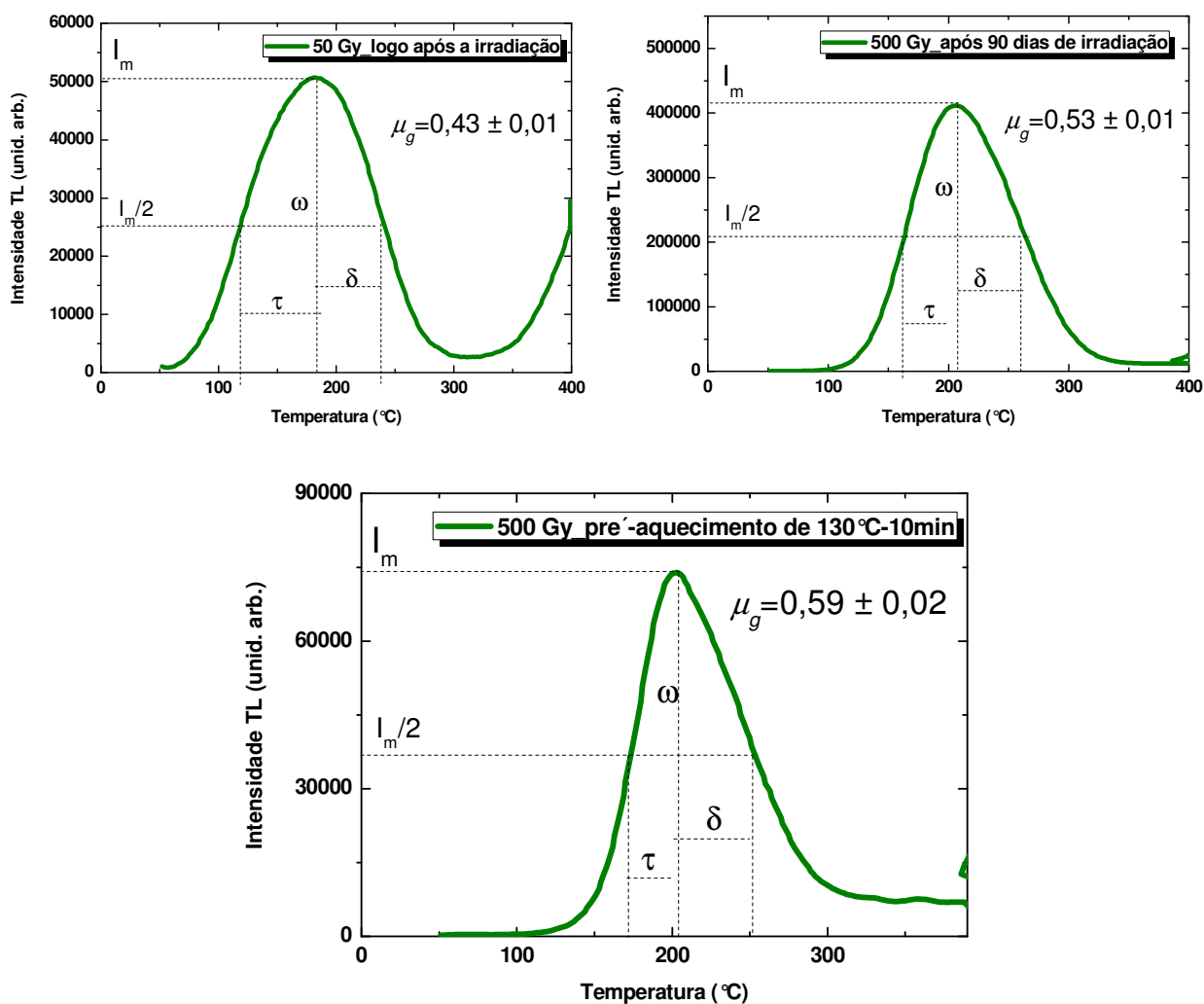


Figura 4.33 – Curvas de emissão TL do  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Mn}/\text{Teflon}^\circledR$  e o fator geométrico que caracteriza a cinética do processo de TL. As definições dos parâmetros geométricos ( $\tau$ ,  $\delta$  e  $\omega$ ) também são apresentadas.

#### 4.4.7.2. Método do Ajuste de Curva

As curvas com dados experimentais das amostras de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> irradiada com 50 Gy,  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® irradiada com 50 Gy (leitura logo após a irradiação), e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® irradiada com 500 Gy (leitura após 90 dias de armazenamento e leitura após pré-aquecimento de 130 °C por 10 min), todas irradiadas numa fonte gammacell de Co-60 (LMRI/UFPE), são mostradas nas Figuras 4.34, 4.35 e 4.36, respectivamente. As curvas experimentais foram ajustadas por curvas teóricas obtidas para os casos de cinética de primeira ordem (b) e de ordem geral (a). Nessa última, a ordem de cinética é obtida pelo melhor ajuste.

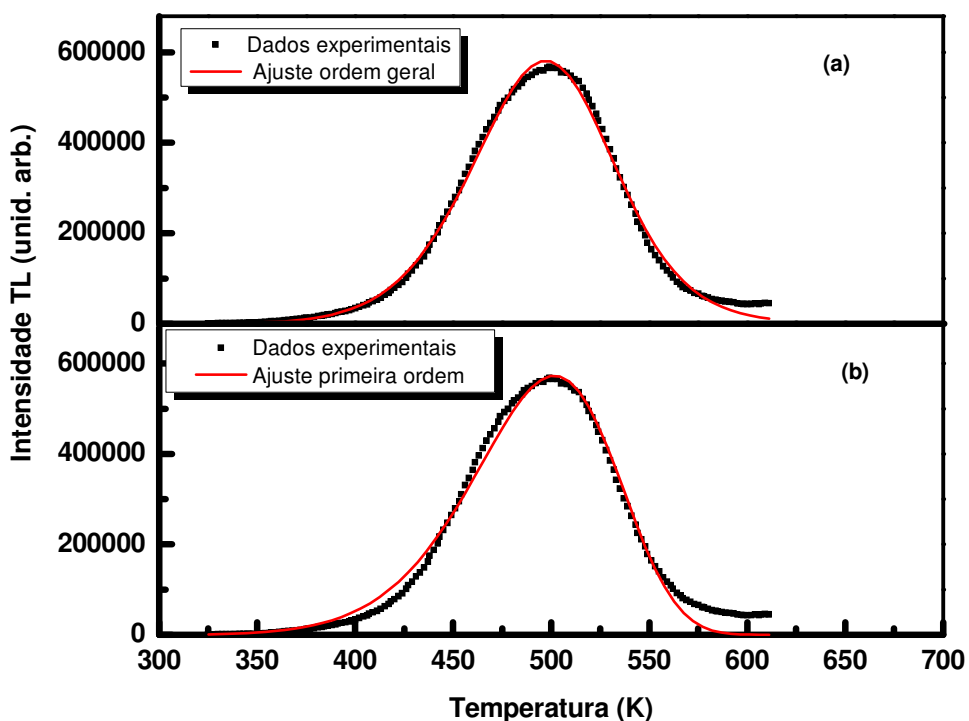


Figura 4.34 – Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico em torno de 225 °C do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® supondo uma possível cinética de ordem geral e uma cinética de primeira ordem.

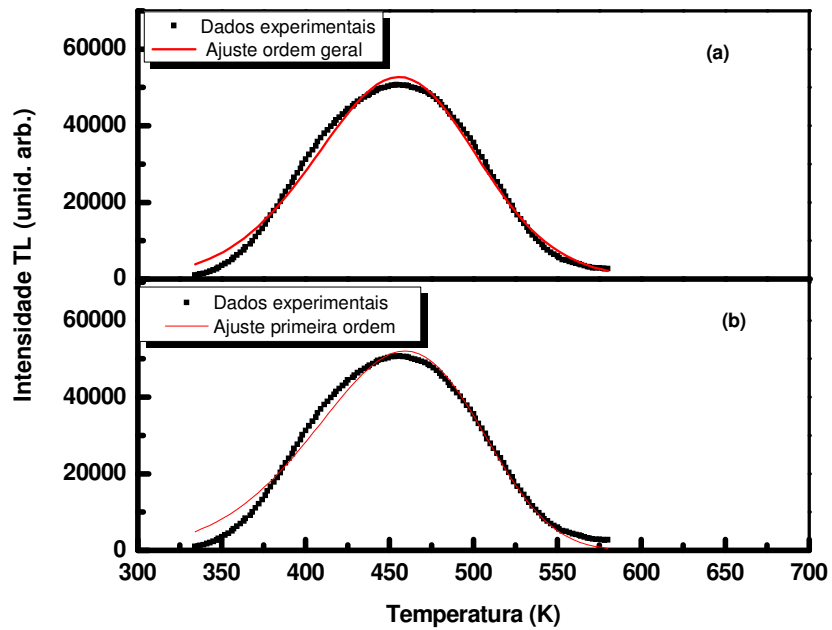
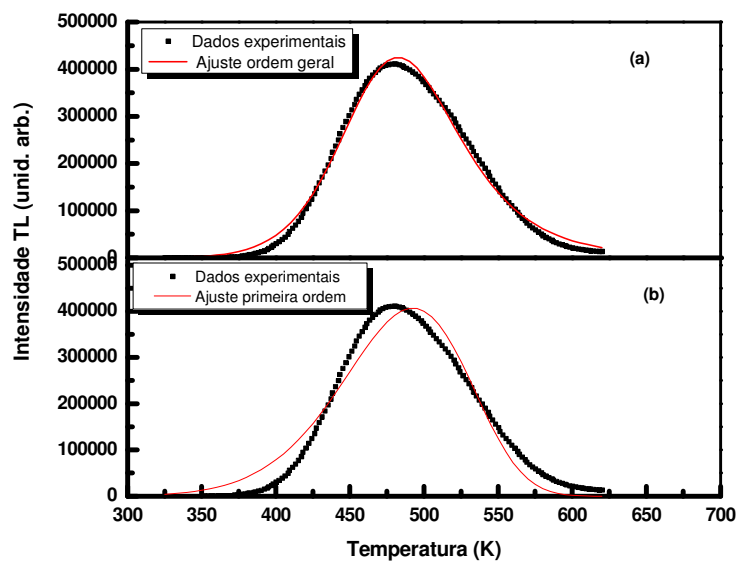


Figura 4.35 – Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico de 180 °C do  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Mn}/\text{Teflon}^\circ$  supondo uma possível cinética de ordem geral e uma cinética de primeira ordem.

I



II

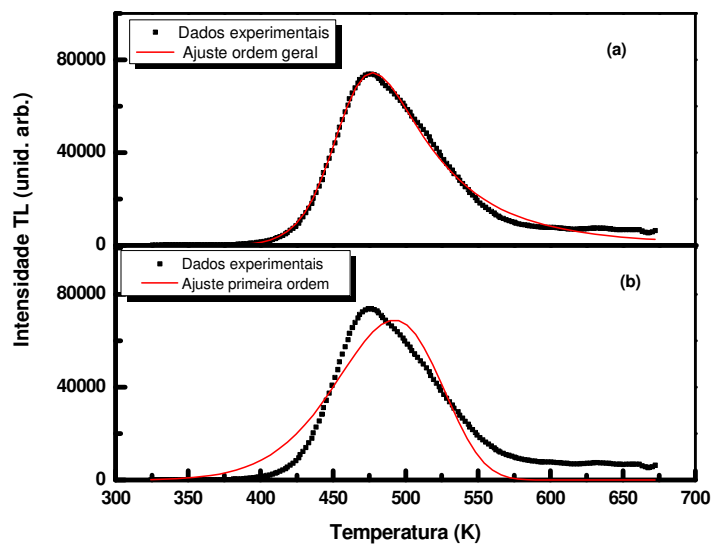


Figura 4.36 – Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico de 200 °C do  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Mn}/\text{Teflon}^\circledast$  supondo uma possível cinética de ordem geral e uma cinética de primeira ordem (I) leitura após 90 dias de armazenamento e (II) leitura após pré-aquecimento de 130 °C por 10 min.

Uma síntese dos valores encontrados neste trabalho para os parâmetros cinéticos pelos métodos da Forma do Pico e Ajuste de Curva estão resumidos na tabela 4.2. Também são apresentados, para fins de comparação os valores obtidos por Oliveira *et al.* (2008) em amostras em pó de espodumênio natural lilás.

**Tabela 4.2** – Parâmetros cinéticos de diversos picos e amostras do espodumênio. MFP – método da forma do pico; MAC – método do ajuste da curva.

Amostra	Temperatura do Pico (°C)	Profundidade da Armadilha (eV)	Fator de Frequência (s <sup>-1</sup> )	Método Utilizado	Tempo de Vida a 15°C (dias)
<b>β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon</b>	180,1 ± 1,0	0,31 ± 0,02	5,37	MFP (1ª ordem)	0,005 ± 0,001
<b>β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon</b>	179,45 ± 0,52	0,38 ± 0,07	(1,4 ± 0,3) × 10 <sup>3</sup>	MAC (ordem geral) Chi <sup>2</sup> = 0.98903	0,03 ± 0,04
<b>β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon</b>	182,37 ± 0,52	0,336 ± 0,004	(4,3 ± 0,5) × 10 <sup>2</sup>	MAC (1ª ordem) Chi <sup>2</sup> = 0.98372	0,02 ± 0,03
<b>β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon</b> leitura após 90 dias de armazenamento	200,2 ± 1,0	0,63 ± 0,02	(5,1 ± 0,4) × 10 <sup>2</sup>	MFP (2ª ordem)	2,41 ± 0,04
<b>β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon</b> leitura após 90 dias de armazenamento	217,23 ± 0,75	0,450 ± 0,009	(3,6 ± 0,3) × 10 <sup>3</sup>	MAC (1ª ordem) Chi <sup>2</sup> = 0.96036	0,23 ± 0,02
<b>β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon</b> leitura após 90 dias de armazenamento	208,25 ± 0,39	0,67 ± 0,01	(4,1 ± 0,5) × 10 <sup>5</sup>	MAC (ordem geral) Chi <sup>2</sup> = 0.99342	4,75 ± 0,05
<b>β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon</b> leitura após pré-aquecimento de 130 °C por 10 min	200,1 ± 1,0	0,80 ± 0,02	(4,4 ± 0,5) × 10 <sup>8</sup>	MFP (2ª ordem)	2,48 ± 0,03
<b>β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon</b> leitura após pré-aquecimento de 130 °C por 10 min	217,7 ± 1,0	0,54 ± 0,03	(3,6 ± 0,5) × 10 <sup>4</sup>	MAC (1ª ordem) Chi <sup>2</sup> = 0.90169	0,87 ± 0,02
<b>β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon</b> leitura após pré-aquecimento de 130 °C por 10 min	203,7 ± 0,3	1,19 ± 0,02	(8,3 ± 0,4) × 10 <sup>11</sup>	MAC (ordem geral) Chi <sup>2</sup> = 0.99386	7754,6 ± 0,4
<b>α-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon</b>	227,1 ± 1,0	0,55 ± 0,02	(3,4 ± 0,5) × 10 <sup>4</sup>	MFP (1ª ordem)	1,4 ± 0,3
<b>α-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon</b>	227,12 ± 0,37	0,552 ± 0,006	(3,5 ± 0,4) × 10 <sup>4</sup>	MAC (1ª ordem) Chi <sup>2</sup> = 0.9868	1,4 ± 0,3
<b>α-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon</b>	223,05 ± 0,03	0,671 ± 0,008	(7,6 ± 0,4) × 10 <sup>5</sup>	MAC (ordem geral) Chi <sup>2</sup> = 0.99601	7,3 ± 0,4
<b>α-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b> (OLIVEIRA <i>et al.</i> (2008))	214,9 ± 1,0	0,87 ± 0,04	(1,6 ± 0,4) × 10 <sup>8</sup>	MFP (1ª ordem)	67,0 ± 0,6
<b>α-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b> (OLIVEIRA <i>et al.</i> (2008))	215,1 ± 1,0	0,82 ± 0,01	(0,4 ± 0,5) × 10 <sup>8</sup>	MAC (1ª ordem) Chi <sup>2</sup> = 0.98646	58,0 ± 0,4
<b>α-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b> (OLIVEIRA <i>et al.</i> (2008))	215,1 ± 1,0	0,91 ± 0,02	(4,3 ± 0,5) × 10 <sup>8</sup>	MAC (ordem geral) Chi <sup>2</sup> = 0.99133	234,3 ± 0,5

No pico de 180 °C do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon®, apesar de a simulação ter resultado em ajuste um pouco melhor para ordem de cinética geral, a diferença nos ajustes não foi bastante significativa e a ordem da cinética encontrada foi de  $b = 1,25 \pm 0,035$ , que também é próximo de primeira ordem. Portanto, os dados encontrados parecem indicar que o pico é mesmo de primeira ordem, confirmando a avaliação prévia, pela qual o pico não mudava de posição com o aumento da dose de radiação, e com o resultado do método FP.

Tal aproximação também foi avaliada no pico em torno de 200 °C com leitura após 90 dias de armazenamento e leitura após pré-aquecimento de 130 °C por 10 min.; em ambos os casos, tanto o método da forma do pico quanto o ajuste de curva, confirmam uma boa aproximação para a possibilidade de uma cinética de segunda ordem. Apesar de a simulação ter resultado em ajuste um pouco melhor para ordem de cinética geral, a ordem da cinética encontrada foi de  $b = 1,99 \pm 0,05$ , que também é muito próximo de segunda ordem e para a leitura após 90 dias de armazenamento e  $b = 3,81 \pm 0,09$ . Para esse pico, a avaliação prévia sobre a mudança da sua posição com o aumento da dose não foi obtida.

No caso do pico em torno de 227 °C da amostra  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, trata-se de cinética de primeira ordem devido a forma do pico. Apesar de a simulação ter um ajuste um pouco melhor para a cinética geral, o valor ordem da cinética encontrada foi de  $b = 1,439 \pm 0,027$ , que também é próximo da primeira ordem. Oliveira *et al.* (2008) determinaram que o mesmo pico encontrado em amostras em pó de espodumênio natural lilás obedece a cinética de primeira ordem.

O tempo de vida foi calculado considerando a temperatura de 15 °C, como é geralmente realizado na literatura. Para cinética de primeira ordem em amostras de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon®, o  $\tau$  encontrado está em torno de 0,02 dias para o pico de 180 °C, e em torno de 5 dias para o pico de 200 °C, o que é relativamente curto para uma aplicação em dosimetria termoluminescente. Porém, o pico de 180 °C não foi isolado, ou seja, conforme já discutido na seção 4.2.7.1, foi obtido logo após a irradiação e, neste caso, ele sobrepõe outro de temperaturas menores e isto pode ter afetado os valores encontrados para o tempo de vida. No caso do pico de 200 °C, obtido após 90 dias de armazenamento, já não tem mais nenhuma interferência de armadilhas rasas, mas o tempo de vida para ele determinado ainda é relativamente curto para uma aplicação dosimétrica.

Para o pico em torno de 227 °C do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, o tempo de vida encontrado de cerca de 2 dias para a cinética de primeira ordem, que é muito curto para ser usado em dosimetria. Entretanto, no trabalho de Oliveira et al. (2008) este pico foi isolado fazendo um tratamento térmico em 120°C na amostra, tornando-o bem definido.

Nos resultados apresentados com armazenamento, o pico em torno de 200 °C ainda estava muito proeminente, demonstrando vida muito mais longa do que a avaliada nos métodos de determinação de cinética. Ferraz *et al.* (2008) também investigaram a estabilidade da curva de emissão termoluminescente no espodumênio sintético puro e dopado com Mn e Ce e verificaram que após 3 meses não houve desvanecimento detectável dos dois principais picos. Os métodos aplicados para a obtenção dos parâmetros cinéticos possuem incertezas grandes, já que se baseiam no formato da curva dos picos isolados. Como esses possuem picos sobrepostos, seu formato pode ter sido afetado drasticamente, e assim, resultando em tempos de vida muito diferentes do real.

#### **4.5 – Emissão Exoeletrônica Termicamente Estimulada (TSEE)**

A forma dos picos e outras propriedades da curva de TSEE fornecem informações sobre os estados das armadilhas, da mesma forma que uma curva de TL. Utilizou-se no presente trabalho a técnica de TSEE como uma complementaridade para a caracterização dos mecanismos responsáveis pela emissão TL do espodumênio, além de possibilitar a avaliação, mesmo que preliminar, da potencialidade deste material como dosímetro por meio desta técnica. Dados relativos à TSEE de amostras de espodumênio nunca foram reportados na literatura.

Cinco pastilhas de cada amostra ( $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®) foram selecionadas para análises TSEE, de forma que cada ponto de medição corresponde à média destes dosímetros.

##### **4.5.1. Curvas de Emissão TSEE**

Foram obtidas as curvas de emissão TSEE para as pastilhas de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®. A Figura 4.37 mostra as curvas de emissão TSEE destas pastilhas irradiadas com Co-60 (50 Gy) na fonte tipo panorâmica do CTR.

A amostra de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® (Figura 4.37) apresenta um pico intenso em torno de 220 °C. Na mesma figura está a curva de emissão da amostra de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, que apresenta um pico proeminente em torno de 150 °C. Na secção 4.3.1 do presente trabalho, viu-se que as amostras de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® possuem picos TL centrados em torno de 225 °C e 150 °C, respectivamente, evidenciando grande semelhança com a TSEE. Portanto, espera-se que os processos de recombinação responsáveis por estes picos são gerados por elétrons, uma vez que para ser detectado o sinal de TSEE é necessário que os elétrons passem pela banda de condução, ou seja, os elétrons devem estar nos centros de armadilha, sendo liberados com o aquecimento, indo se recombinar com os buracos nos centros de recombinação, e não o contrário, que também seria possível no caso da emissão TL.

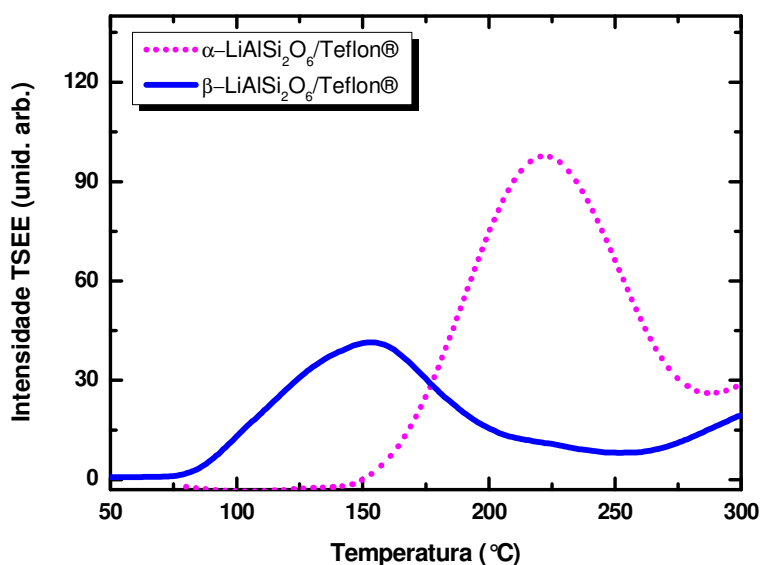


Figura 4.37 – Curvas de emissão TSEE das pastilhas de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® e  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, ambas de 20 mg e irradiadas com 50 Gy (Co-60).

#### 4.5.2. Dependência da Emissão TSEE com a Dose

As intensidades dos picos TSEE variam de acordo com a dose absorvida pela amostra, como pode ser visto nas Figuras 4.38, para  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, e 4.39, para  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®.

Na Figura 4.38 o pico principal do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® responde à emissão exoeletrônica termicamente estimulada somente a partir de 50 Gy, mostrando uma grande oscilação para doses menores, enquanto que o pico principal do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, (Figura 4.39), responde a partir de 5 Gy, ou seja, é mais sensível à radiação,

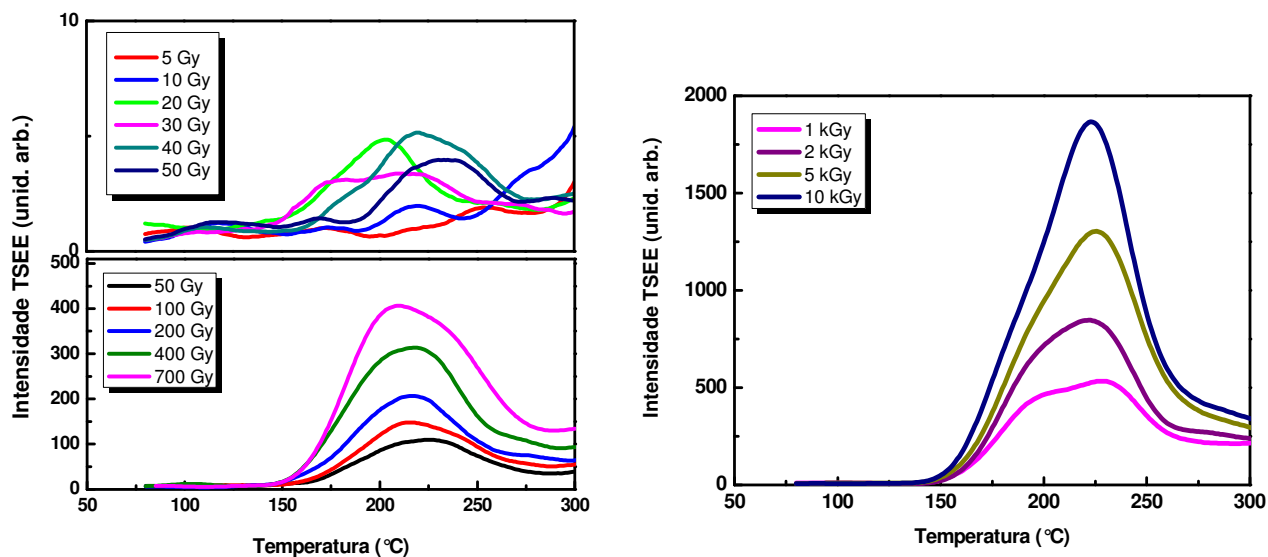


Figura 4.38 – Curvas de emissão TSEE do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, de 20 mg tratados a 300 °C/1h e irradiados com dose entre 5 Gy e 10 kGy (Co-60).

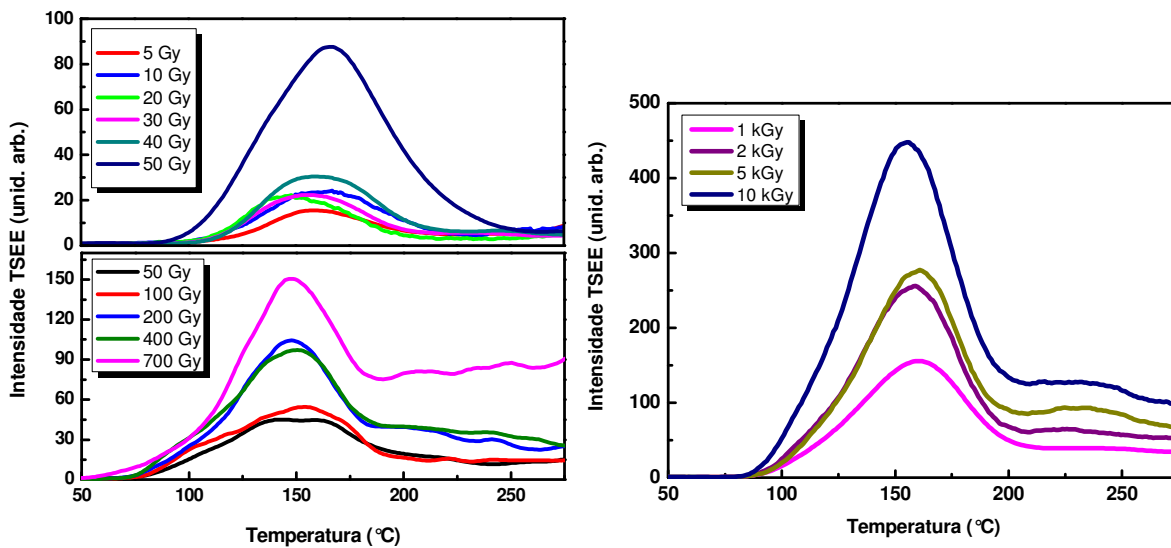


Figura 4.39 – Curvas de emissão TSEE do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® de 20 mg tratados a 300 °C/1h e irradiados com dose entre 5 Gy e 10 kGy (Co-60).

As curvas de dose-resposta foram obtidas para o pico em torno de 225 °C no caso do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® e para o pico em 150 °C para o  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®. A região de maior linearidade ocorre entre 50 Gy e 10 kGy com o  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® (Fig. 4.40a). A curva do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® (Fig. 4.40b) apresenta uma grande oscilação para doses menores que 700 Gy, que mesmo sendo mais sensível à radiação, é inviável para dosimetria. Entretanto, entre 700 Gy e 10 kGy, a curva sofre pouca oscilação, com um crescimento sublinear. Portanto, nesse intervalo de doses seria possível utilizar esse material em dosimetria.

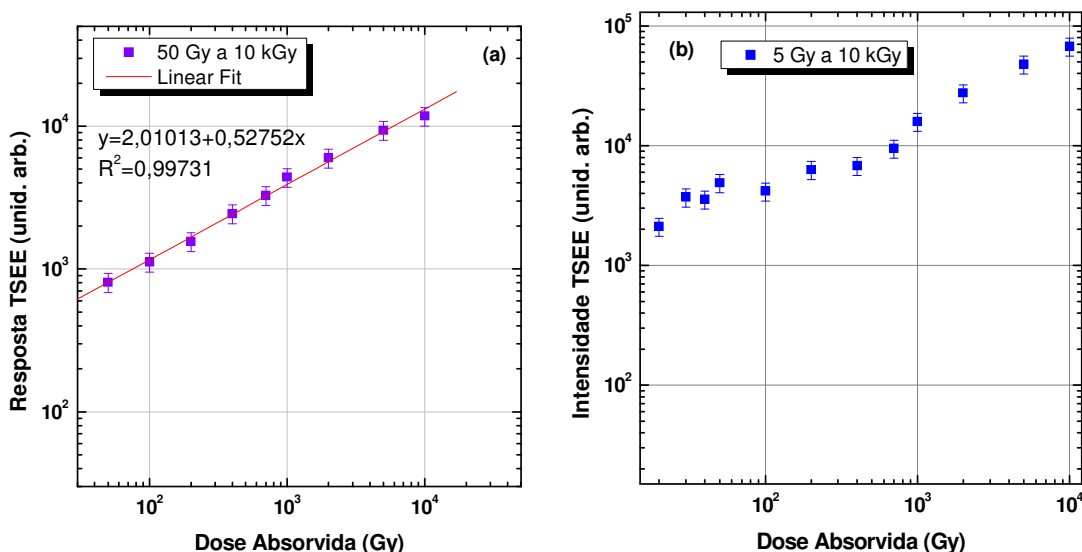


Figura 4.40– Curvas de dose-resposta (a) de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® e (b)  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® irradiadas com doses de 5 Gy a 10 kGy (Co-60).

#### 4.6 –Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

Caracterizar o espodumênio pela técnica da luminescência opticamente estimulada é um estudo inédito e motivador para este trabalho, uma vez que nunca foi reportado na literatura. Além disso, a técnica complementa a caracterização da TL e TSEE através do estudo dos sinais gerados por estímulo óptico. Inicialmente, avaliou-se a sensibilidade e reprodutibilidade do lote de amostras produzidas para o estudo LOE.

#### 4.6.1. Fator de Sensibilidade ( $f_s$ )

Foram determinados os  $f_s$  de 23 dosímetros submetidos a uma irradiação de 30 Gy utilizando uma fonte de Co-60. Os valores dos  $f_s$ , calculados pela equação (2.24), estão apresentados, juntamente com a média e o desvio padrão das medidas, na tabela 4.3.

Fazendo a média do  $f_s$  de todos os 23 dosímetros, encontrou-se  $f_s = 1,11$ . Os resultados mostram que dezesseis dosímetros apresentaram uma reprodutibilidade com variação abaixo de 10%, e que há uma variação de sensibilidade alta entre eles. Estas variações podem ser em decorrência da variação da massa, conforme também é apresentado na tabela 4.3.

**Tabela 4.3** – Resultados do fator de sensibilidade de cada dosímetro.

Dosímetro	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5	Média (x)	Desvio padrão (s)	Coefficiente de variação (%)	Fator de Sensibilidade $f_s$	Massa (g)
1	7941	8682	8572	8803	6580	$812 \times 10$	$92 \times 10$	11,34	2,88	0,028
2	2536	2047	2611	2508	2462	$243 \times 10$	$22 \times 10$	9,14	0,86	0,022
3	2304	4771	4588	2859	4221	$37 \times 10^2$	$11 \times 10^2$	29,38	1,33	0,025
4	4210	4463	4495	3958	4062	$424 \times 10$	$24 \times 10$	5,62	1,51	0,022
5	3324	3014	4525	4426	3820	$382 \times 10$	$66 \times 10$	17,36	1,36	0,023
6	2374	2827	2983	2991	2833	$280 \times 10$	$25 \times 10$	8,98	0,99	0,018
7	2438	2097	2142	2530	2385	$232 \times 10$	$19 \times 10$	8,17	0,82	0,023
8	2314	2312	2485	2427	2119	$233 \times 10$	$14 \times 10$	6,01	0,83	0,025
9	4057	4385	3492	4642	3487	$401 \times 10$	$52 \times 10$	12,97	1,42	0,020
10	2931	3419	3139	3289	3154	$319 \times 10$	$18 \times 10$	5,73	1,13	0,023
11	2485	2606	2581	2058	2407	$243 \times 10$	$22 \times 10$	9,11	0,86	0,019
12	2812	2684	2538	2380	2561	$260 \times 10$	$16 \times 10$	6,26	0,92	0,020
13	2851	2542	2771	2765	3221	$283 \times 10$	$25 \times 10$	8,73	1,01	0,026
14	3479	3754	3141	3391	3789	$351 \times 10$	$27 \times 10$	7,65	1,25	0,021
15	2950	4251	3368	2636	3197	$328 \times 10$	$61 \times 10$	18,55	1,16	0,020
16	3581	3769	4009	3401	3612	$367 \times 10$	$29 \times 10$	6,21	1,30	0,022
17	2380	2651	2859	2752	2460	$262 \times 10$	$20 \times 10$	7,60	0,93	0,021
18	2751	2964	2940	2999	3055	$294 \times 10$	$12 \times 10$	3,91	1,04	0,022
19	2315	2457	2615	2027	2204	$232 \times 10$	$23 \times 10$	9,74	0,83	0,015
20	2759	2808	2187	2658	2645	$261 \times 10$	$25 \times 10$	9,45	0,93	0,023
21	940	1230	1426	1201	1609	$138 \times 10$	$25 \times 10$	19,66	0,46	0,020
22	1527	2155	1817	1983	1550	$181 \times 10$	$27 \times 10$	15,08	0,64	0,014
23	2523	2979	3058	2994	2528	$282 \times 10$	$27 \times 10$	9,49	1	0,019

#### 4.6.2. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade, que avalia a estabilidade da resposta LOE, foi feita para um lote de 23 dosímetros produzidos exclusivamente para avaliar a potencialidade dosimétrica do

material. Esses dosímetros foram irradiados com uma dose de 30 Gy utilizando a fonte de Co-60. Nesse estudo, foram realizados cinco ciclos de tratamento óptico–irradiação–leitura e, então, foram calculados o valor médio das leituras ( $\bar{x}$ ) e os respectivos desvios-padrão (s), já apresentados na tabela 4.3. Na figura 4.41, a linha cheia representa a média geral das leituras, as linhas pontilhadas mais externas correspondem ao intervalo ( $\bar{x} \pm 2s$ ) e as mais internas representam o intervalo ( $\bar{x} \pm 1s$ ). Dois critérios de seleção foram adotados. Inicialmente, foram removidos os dosímetros que apresentaram variância em torno da média geral com valor maior ou igual a 10%, atendendo aos critérios de aceitação estabelecidas pela ISO para o coeficiente de variação de até 10% (ISO, 2000). Nesta etapa, foram removidos os discos 1, 3, 5, 9, 15, 21 e 22. Em seguida, foram verificados os dosímetros que apresentaram valor médio fora do intervalo  $\bar{x} \pm 1s$ . Neste caso, não havia mais nenhuma amostra para ser descartada. No total, 16 dosímetros foram selecionados para o estudo do presente trabalho. A partir destes foram calculados a nova média geral, o desvio-padrão e o coeficiente de variação geral que foi de 2,1%.

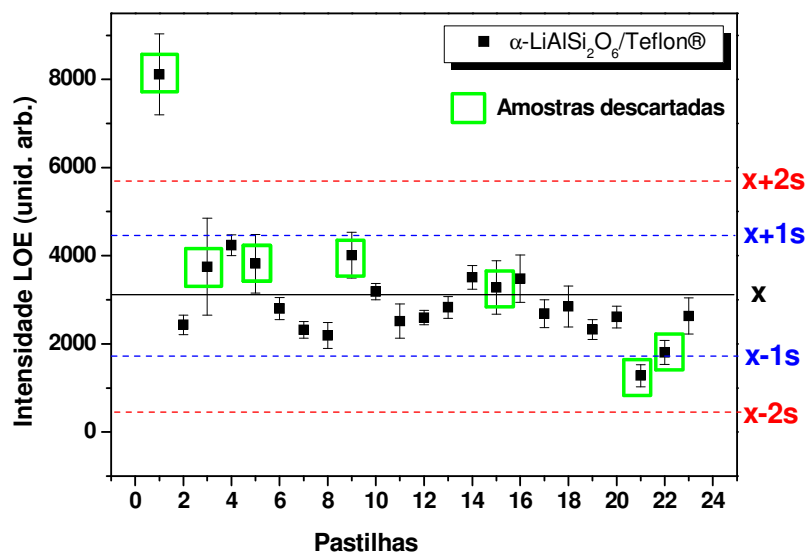


Figura 4.41– Reprodutibilidade LOE  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® irradiados uma dose absorvida de 30 Gy utilizando a fonte de Co-60.

### 4.6.3. Curvas de Decaimento LOE

As medidas de LOE foram realizadas no modo pulsado e modo contínuo. A figura 4.42 mostra a intensidade LOE do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® durante a estimulação com LEDs azuis por 4000 s. É possível observar a diminuição exponencial do sinal LOE à medida em que as armadilhas são esvaziadas, formando a curva de decaimento composta de duas componentes: uma rápida (1), atribuída aos elétrons que se recombinam diretamente com os buracos, e uma lenta (2), decorrente da existência de armadilhas rasas na estrutura do espodumênio onde os elétrons ficam por alguns segundos antes de se recombinarem com os buracos.

Ainda na figura 4.42, é possível observar que a taxa de decaimento torna-se mais lenta com o aumento de dose. Yukihiro *et al.* (2004) observaram que a taxa de decaimento das curvas LOE aumenta com o aumento de dose em amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C, irradiadas numa fonte de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y. O fenômeno contrário, aqui observado, pode ser explicado devido ao poder de ionização diferente da radiação gama, estudada no caso do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®, e a radiação beta, estudada no trabalho de Yukihiro *et al.* (2004). A radiação beta produz uma grande quantidade de íons localmente, componente (1). Assim, o centro responsável por essa componente é primeiramente preenchido, ficando logo saturado naquela região de grande ionização. Em seguida, inicia-se a captura dos elétrons no outro centro, que gera a componente (2). A radiação gama, pelo contrário, tem pouco poder de ionização local, produzindo íons em um volume bem mais extenso, se comparado à radiação beta de mesma energia. Os elétrons ionizados por ela tendem a ser capturados pelas armadilhas que seriam primeiro preenchidas, gerando a componente (1). Como a ionização se dá esparsamente, não há saturação dessa armadilha localmente com doses menores, como ocorre com a radiação beta. A saturação da componente (1) se dará para radiação gama somente em doses maiores, e assim a taxa de decaimento LOE decresce com o aumento da dose.

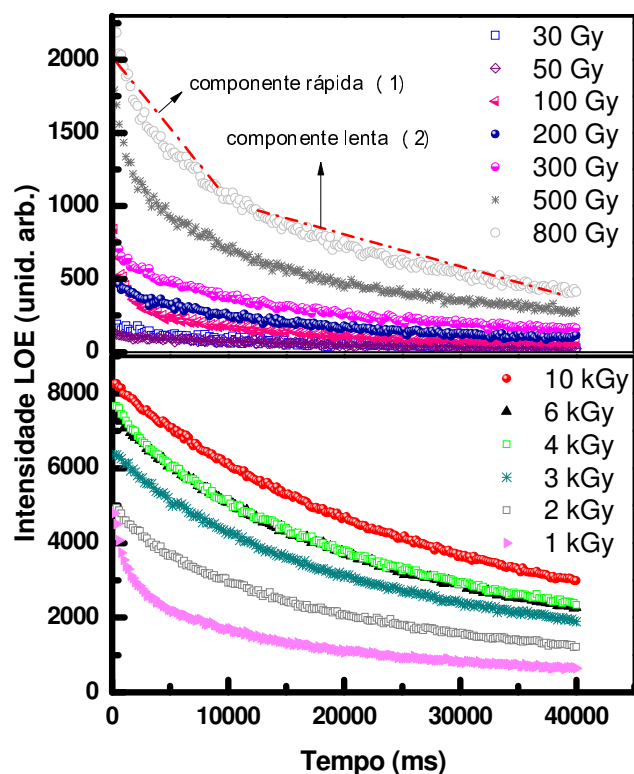


Figura 4.42– Curvas de decaimento LOE do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® em função do tempo, para diferentes doses absorvidas numa fonte Co-60, modo contínuo (CW).

Para as medidas de luminescência opticamente estimulada com luz pulsada, as amostras de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® foram irradiadas na fonte de Co-60 do LMRI/DEN/UFPE no intervalo de 80 Gy a 10 kGy. Abaixo de 80 Gy não foi possível observar sinal LOE. A amostra foi iluminada com luz azul e a luminescência foi monitorada durante 1 s, conforme apresentada na figura 4.43.

Para a dose de 80 Gy pode-se ver que o sinal LOE ainda é pequeno, porém a partir de 100 Gy o decaimento fica evidente. Nas curvas das amostras irradiadas com doses acima de 3 kGy observa-se um ligeiro crescimento inicial, seguido pelo decaimento do sinal.

Chen e McKeever (1997) explicam a multiplicidade de comportamentos dos sinais de LOE em virtude da presença de diferentes tipos de armadilhas. O crescimento inicial do sinal está, em geral, relacionado à presença de armadilhas termicamente instáveis na temperatura em que a leitura da LOE está sendo realizada. Essas armadilhas inicialmente capturam cargas reduzindo a intensidade de LOE, mas a taxa de cargas capturadas e estimuladas nessas

armadilhas atinge um equilíbrio. À medida que o sistema se aproxima do equilíbrio as armadilhas instáveis diminuem sua participação no processo de competição pelas cargas liberadas, resultando em um ligeiro aumento no sinal de LOE. Atingido o equilíbrio, o sinal decai devido ao esvaziamento das armadilhas opticamente ativas. Esse deve ser o mesmo processo que está ocorrendo com a amostra de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® irradiada com doses acima de 3 kGy.

Ainda na figura 4.43, pode-se observar que o decaimento do sinal LOE torna-se cada vez menor com o aumento de dose.

No modo pulsado a luminescência da amostra é detectada após os pulsos de estimulação, mas não durante eles. Isto faz com que se evidencie o crescimento inicial ocasionado pelo equilíbrio eletrônico de cargas em um nível metaestável, que pode ser tanto o estado excitado do centro de luminescência como uma armadilha rasa. Fazendo uma comparação das figuras 4.42 (CW) e 4.43 (POSL) para doses acima de 3 kGy, observa-se o modo pulsado evidencia a contribuição da luminescência de armadilhas termicamente instáveis na temperatura em que a leitura da LOE está sendo medida. E isto foi possível, pois o modo pulsado permite discriminar melhor a luz de estimulação e a emissão da amostra.

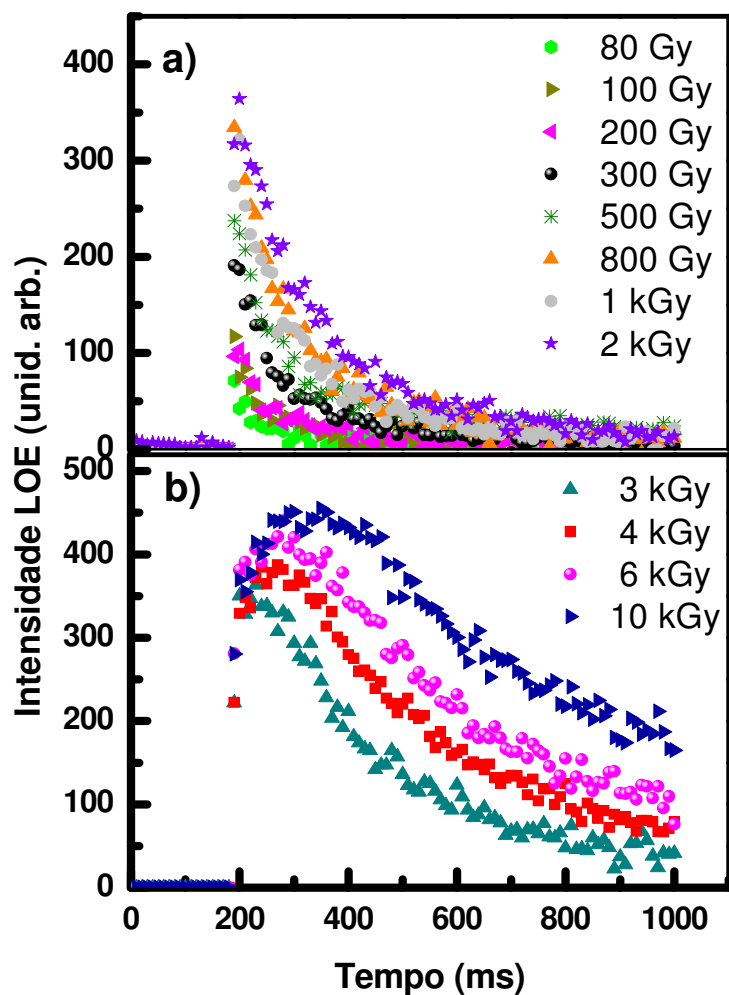
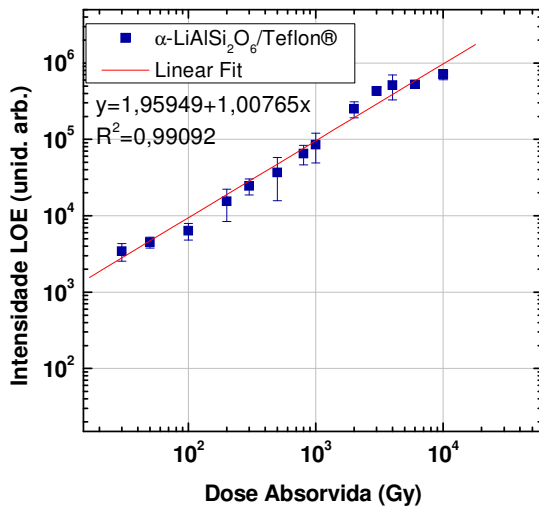
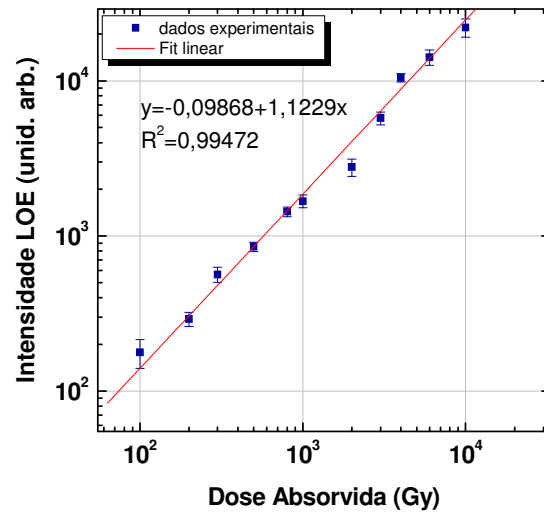


Figura 4.43– Curvas de decaimento LOE do  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® em função do tempo, para diferentes doses absorvidas numa fonte Co-60, modo pulsado (POSL).

As curvas de resposta LOE das amostras de  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® em função da dose absorvida podem ser observadas na figura 4.44 (a) para o modo contínuo e 4.44 (b) para o modo pulsado. Entre 100 Gy e 10 kGy observa-se uma faixa de linearidade. Estes resultados mostram que o  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon® possui um grande potencial para uso em dosimetria de doses altas utilizando-se a técnica de LOE.



(a)



(b)

Figura 4.44— Resposta LOE do  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{Teflon}^\circledast$  em função da dose absorvida irradiadas com fonte Co-60, (a) para o modo contínuo e (b) para o modo pulsado.

## **5. CONCLUSÕES**

Este capítulo é dedicado ao resumo dos principais tópicos da análise de resultados, abordando as contribuições do presente trabalho dentro dos objetivos propostos. No final é discutida a continuidade do estudo com propostas de futuros trabalhos.

## 5.1– Conclusões

No capítulo anterior foram apresentados os resultados experimentais e sua discussão, comparando-os, quando possível, com os resultados encontrados na literatura. Essa comparação implica em algumas afirmações que podem ser consideradas como conclusões.

- (1) Por meio de análises térmicas, no intervalo de 0 a 300 °C, observou-se que não ocorre nenhuma perda de massa considerável no policristal de  $\beta$ -espodumênio. Este resultado é de extrema importância, uma vez que para a reutilização das amostras nas medidas de TL e TSEE são feitos tratamentos térmicos em 300 °C/1h e a perda de massa poderia causar influências drásticas no sinal luminescente do material.
- (2) A partir da difração de raios X e do refinamento Rietveld, é possível perceber o sucesso da técnica em produzir amostras para os dosímetros de  $\beta$ -espodumênio. Entretanto, não é possível produzir o  $\alpha$ -espodumênio por essa técnica de desvitrificação, visto que a estrutura dele só é formada sob condições muito críticas de temperatura e pressão, que só poderiam ser obtidas por outras técnicas de custo mais alto, o que tornaria o processo inviável para a produção dos dosímetros.
- (3) Pinças metálicas causam danos nas pastilhas dosimétricas. O ideal é usar pinças a vácuo.
- (4) O Teflon® pode influenciar a forma e a intensidade do sinal TL. Foi constatado que há um aumento da sensibilidade TL da pastilha de espodumênio-Teflon® em relação ao pó cristalino, sem o Teflon®. Além disso, os picos de TL ficaram mais bem definidos nas pastilhas, ou seja, menos alargados em relação ao que se obtém com o pó.
- (5) A amostra natural de espodumênio possui um sinal TL bastante intenso comparado com as amostras sintéticas, isso, possivelmente, está relacionado com as diferentes estruturas cristalinas ( $\alpha$ -espodumênio e  $\beta$ -espodumênio) e com as impurezas presentes na amostra natural que aumentam a emissão da luz TL.
- (6) A curva de dose-resposta obtida para as amostras de espodumênio natural-Teflon®, apresenta a região mais propícia para dosimetria gama de altas doses entre 100 Gy e 5 kGy devido a sua maior linearidade. No caso do espodumênio sintético puro-Teflon®, a curva é inicialmente linear entre 5 e 100 Gy. No segundo intervalo, entre 100 e 1000 Gy ela se torna supralinear. Após 1 kGy a curva entra em saturação. Sendo

assim, a região mais apropriada para o uso em dosimetria está no intervalo entre 5 Gy e 1 kGy, mas com o cuidado da avaliação nos diferentes intervalos de dose.

(7) A amostra de espodumênio dopada com manganês tem o pico TL proeminente mais estável em torno de 200 °C.

(8) Ambos os tipos de pastilhas produzidas ( $\alpha$ -espodumênio e  $\beta$ -espodumênio) apresentam emissão TSEE bastante intensa, que poderá ser usada em dosimetria. O  $\beta$ -espodumênio/Teflon® apresenta resposta TSEE já a partir de 5 Gy, enquanto que o  $\alpha$ -espodumênio/Teflon® responde à emissão exoeletrônica somente a partir de 50 Gy.

(9) Na amostra de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® foi observado que os centros de recombinação emitem luz na região do visível, entre 500 nm e 700 nm (Figura 4.21), similar ao observado anteriormente na amostra de  $\alpha$ -espodumênio/Teflon®.

(10) Os resultados da LOE mostram as armadilhas mais rasas são primeiramente preenchidas por elétrons do que armadilhas mais profundas no  $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Teflon®. O sinal de LOE poderá ser explorado em dosimetria.

## 5.2– Perspectivas

- (a) Estudar a curva de emissão termoluminescente do espodumênio em forma de cristal e vidro sob diferentes condições de produção, dopagem e dose de radiação obtendo seus parâmetros cinéticos.
- (b) Descrever o processo de emissão de luz do espodumênio, e investigar quais as impurezas que podem melhorar sua emissão como um dosímetro TL, TSEE ou LOE. Investigar o espectro de radioluminescência na amostra quando excitado por raios beta.
- (c) Estudar a dependência energética da resposta TL, TSEE e OSL do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> não dopado e dopado e com diferentes dopantes.
- (d) Avaliar a estabilidade de resposta TL do  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn/Teflon® nos primeiros dias de estocagem.
- (e) Fazer medidas de luminescência opticamente estimulada em amostras de  $\beta$ -espodumênio/Teflon®.
- (f) Investigar a termoluminescência fotoestimulada (PSTL) no espodumênio.

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

$\beta$ -SPODUMENE. Patente disponível em <http://www.patentstorm.us/patents/6933255/description.html>. Acesso em 20 de fev de 2012.

ANTONINI, R. **Fluorescência e Absorção Óptica em Espodumênio**. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física – Universidade de São Paulo – São Paulo, 1987.

AKSELROD, M. S.; KORTOV, V. S.; GORELOVA, E. A. Preparation and properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C, **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 47, n. 14, p 159-164, 1993.

AKSELROD, M. S.; ODEGOV, A.L; DURHAM, J.S. Aluminium oxide exoelectron dosimetry. **Radiat. Prot. Dosim.**, v.54, n.3, p.353-356, 1994.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D., **Solid State Physics**, Saunders College, Florida, USA, 1976.

BARRER, R. M.; WHITE, E. A. D. The hydrothermal chemistry of silicates . I. synthetic lithium aluminosilicates,. **J. Chem. Soc.**, p. 1267-1278, 1951.

BECKER, K. **Solid State Dosimetry**. Cleveland, Ohio:CRC, 1973.

BJARNGARD, B. E. The properties of lithium fluoride-Teflon thermoluminescence dosimeters and their use in radiology. **Radiology**, v. 86, n.1, p 144-145, 1966

BORRÁS, C.; LISS, M. M.; THOMASON, C.; HIDALGO-SALVATIERRA, O. WHITE, C. P.; BARTON, J. E. The use Teflon-embedded calcium sulphate dysprosium thermoluminescent dosimeters for chest radiography. **Health Phys.**, v.53, n. 6, p. 631-637, 1987.

BØTTER-JENSEN, L.; McKEEVER, S. W. S.; WINTLE, A. G. **Optically stimulated luminescence dosimetry**. Elsevier, Amsterdam, 2003.

BOS, A. J. J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. **Nucl. Instr. Meth. B**, n. 184, p. 3-28, 2001.

BROVETTO, P.; MAXIA, V.; SALIS, M.; SPANO, G.; LUCCO-BORLERA, M.; Mazza, D. Thermoluminescence experiments to study lattice defects in aluminosilicates, **Nuovo Cimento D**, v. 15, n 7, p. 1017-1022, 1993.

BUBE, R. H. **Photoconductivity of Solids**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1967.

CAMERON, J. R.; SUNTHARALINGAM, N.; KENNEY, G. N. **Thermoluminescent Dosimetry**. Madison: University of Wisconsin Press, 1968.

CAMPOS, L. L., Thermoluminescence of materials and its application on radiation dosimetry, **Cerâmica**, v. 44, n 290, p. 244-251, 1998.

CAMPOS, L. L.; LIMA, M. F. Preparation of CaSO<sub>4</sub>: Dy TL single crystals. **J. Lumin.**, v.28, p.481-483, 1983.

CAMPOS, L. L.; LIMA, M. F. Dosimetric properties of CaSO<sub>4</sub>:Dy Teflon pellets produced at IPEN. **Radiat. Prot. Dosim.** 14(4):333-335, 1986.

CANTO, R. B. **Estudo teórico e experimental dos processos de compactação e sinterização do politetrafluoretileno (PTFE)**, Tese de doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo/ LMT-Cachan, École Normale Supérieure de Cachan, 2007.

CENA. **Divulgação da Tecnologia de Irradiação de Alimentos e outros Materiais.** Disponível em: <http://www.cena.usp.br/irradiacao/>. Acesso em 15 de maio 2012.

CICLOVIVO. **Japonês desenvolve sensor de radiação feito de garrafa PET.** Disponível em: [http://www.ciclovivo.com.br/noticia.php/3154/japones\\_desenvolve\\_sensor\\_de\\_radiacaofeito\\_de\\_garrafa\\_pet/](http://www.ciclovivo.com.br/noticia.php/3154/japones_desenvolve_sensor_de_radiacaofeito_de_garrafa_pet/). Acesso em: 15 de maio 2012.

CHEN, R. WINER, S. A. A. Effects of various heating rates on glow curves. **J. Appl. Phys.** v. 41, n.13, p. 5227-5232, 1970

CHEN, R; MCKEEVER, S. W. **Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena.** New Jersey: World Scientific, 1997.

CHEN, R; KIRSH, Y. **Analysis of Thermally Stimulated Processes.** Oxford: Pergamon Press, 1981.

CRASE, K. W. **Parameters affecting the radiation induced thermally stimulated exoelectron emission from ceramic beryllium oxide.** 1971. Tese de Doutorado – University of Tennessee, Tennessee, EUA.

DANIELS, F.; BOYD, C. A.; SAUNDERS, D. F. Thermoluminescence as a research tool. **Science**, v. 117, p. 343-349, 1953.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J., **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**, Longman: Harlow, 2a ed., 1992.

D AMORIM, R. A. P. O.; TEIXEIRA, M. I.; SOUZA, S. O.; SASAKI, J. M; CALDAS, L. V. E. Influence of Teflon® agglutinator on TLD spodumene pellets. **J. Lumin.**, v. 132, p. 266-269, 2012.

EBERT, H. **Museu de Minerais e Rochas “ Heinz Ebert”**. Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM/IGCE/UNESP). Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/inossilicatos/piroxenios/espodumeno.html>. Acesso em: 10 de ago. 2012.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, 20<sup>a</sup> ed. Ed. Campus. Rio de Janeiro, 1979.

FELIPETTO, E. **Processamento de polímeros**. Apostila do curso de engenharia mecânica e mecatrônica da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, RS, 2003.

FIGUEIRAS, C. A. L. A Química de José Bonifácio. **Química Nova**, v. 9, n. 4, p. 263-268, 1986.

FERRAZ, G. M.; PAIÃO, J. R. B.; WATANABE, S.; SOUZA, S. O. Synthetic spodumene polycrystals as a TL dosimetric material. **Radiat. Meas.**, v. 43, p. 387-391, 2008.

GOPAL, N. G. S. Radiation sterilization of pharmaceuticals and polymers. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 12, p. 35-50, 1978.

GUADAGNO, L.; NADDEO, C.; RAIMONDO, M.; GORRASI, G.; VOTTORIA, V. Effect of carbon nanotubes on the photo-oxidative durability of syndiotactic polypropylene. **Pol. Degr. Stab.**, n. 95, p. 1614-1626, 2010.

GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. **Proc. Roy. Soc. London A**, v. 60, p. 574-590, 1948.

GIBSON, J. A. B., The relative tissue kerma sensitivity of thermoluminescent materials to neutrons. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 15, n. 4, p. 253-266, 1986.

HATAKEYAMA, T., QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science** (Second edition ed.). England: John Wiley & Sons, 1999.

HOLLER, F. J.; SHOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOROWITZ, Y. S. Theory thermoluminescence gamma dose response: the unified interaction model. **Nucl. Instrum. Meth. B**. v.184, p. 68-84, 2001.

IAEA. **Dosimetry in Diagnostic Radiology: An International Code of Practice**. International Atomic Energy Agency Technical Report Series (IAEA-TRS), n. 457, Vienna, 2007.

IKEZOE, Y.; ONUKI, K.; NAKAJIMA, H.; SATO, S., NAKAMURA, T. Chemical dosimetry of mixed radiations in FNS target room **J. Nucl. Sci. Tech.**, v. 23, p. 179-181, 1986.

INAMURA, P. Y.; UEHARA, V. B.; TEIXEIRA, C. A. H. M.; MASTRO, N. L. Mediate gamma radiation effects on some packaged food items. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 81 p. 1144-1146, 2012.

ISO. International Organization for Standardization. Individual Thermoluminescence Dosimeters for Extremities and Eyes. **ISO 12794**, 2000.

ISOTANI, S.; FUJII, A. T.; ANTONINI, R.; PONTUSCHKA, W. M.; RABBANI, S. R.; FURTADO, W. W. Optical absorption study of radiation and thermal effects in Brazilian samples of spodumene, **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 63, n. 2, p 127-139, 1991.

JAHIER, D. Le PTFE (polytétrafluoroéthylène): présentation et applications. **Publications CETIM**, p. 102, 1992.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7<sup>a</sup> ed. New York, N. Y.: John Wiley, 1996.

LI, S. T.; ARENHOLZ, E.; HEITZ, J.; BAÜERLE, D. Pulsed-laser deposition of crystalline Teflon® (PTFE) films. **Appl. Surf. Sci.**, v. 125; p. 17-22, 1998.

LIMA, A. F. **Estudo teórico das propriedades estruturais eletrônicas e ópticas de três materiais dielétricos: Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BGO), Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> (BTO) e LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 2010.

LIMA, A. F.; SOUZA, S. O. S; LALIC, M. V. Electronic and optical properties of spodumene gemstone: A theoretical study. **Opt. Mater.**, v. 30, p. 1048, 2008.

LIMA, A. F.; SOUZA, S. O. S; LALIC, M. V. Theoretical Analysis of Optical Characteristic of the alpha spodumene in ultraviolet region. **Opt. Mater.**, v. 30, p. 1048, 2009.

LIMA, L. L.; OLIVEIRA, R. A. P. ; LIMA, H.R.B.R ; SANTOS, H. N. ; SANTOS, J. O. ; LIMA, A. F. ; SOUZA, S. O. . Thermoluminescent properties studies of spodumene lilac sample to dosimetric applications.. **J. Phys. Conference Series (Online)**, v. 249, p. 012013, 2010.

MAGALHAES, C.M.S.; SOUZA, D.N.; CALDAS, L.V.E. Use of composites of topaz-glass as TSEE and TL dosimeters. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 119, p. 323-326, 2006.

MAHESH, K.; WENG, P. S.; FURETTA, C. **Thermoluminescence in Solids and its Applications**. Nuclear Technology Publishing, England, 1989.

MARINHO, J.R.D., **Macromoléculas e Polímeros**. Manole: São Paulo, p. 506, 2005.

MAY, C. E.; PARTRIDGE, J. A. Thermoluminescent kinetics of alpha irradiated alkali halides. **J. Chem. Phys.**, v. 40, n. 5, p. 1401-1409, 1964.

McKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids**, Cambridge U. Press: Cambridge, 1985.

McKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence dosimetry. **Nucl. Inst. Meth. B**, v. 184, p. 29 - 54, 2001.

McKEEVER, S. W. S.; AKSELROD, M. S. Radiation dosimetry using pulsed optically stimulated luminescence of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 84, p. 317-320, 1999.

McKEEVER, S. W. S.; CHEN, R., Luminescence models. **Radiat. Meas.**, v. 27, n. 5-6, p. 625-661, 1997.

MELO, A. P.; VALERIO, M. E. G.; CALDAS, L. V. E. Thermoluminescent characteristics of Actinolite-Teflon composites for gamma high-doses. **Phys. Status Solidi C, Conferences and Critical Reviews**, v. 4, p. 1052-1055, 2007.

MELO, A. P. **Caracterização do Jade e dos silicatos da família do Jade para aplicação em Dosimetria das Radiações**. Tese de doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2009.

MELLOR, J. W. **Treatise on inorganic and theoretical chemistry**. Longmans Green Co., London, v. 6, p. 640-643, 1925.

MITTANI, J. C.; PROKIC, M.; YUKIHARA, E. C. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence of terbium-activated silicate. [Artigo: books of abstract 15<sup>th</sup> International Conference of Solid State Dosimetry- Delph: [s.n.] 13 de 07 de 2007.

MONTGOMERY, H. A large crystal of spodumene. **Science**, v. XII, n. 298, p.410, 1900.

MURTY, R. C. Effective atomic numbers of heterogeneous materials. **Nature**, n. 207, p. 398-399, 1965.

NETZSCH, E. H. **Polymer Manufacturing. Polytetrafluoroethylene (PTFE)**. Disponível em: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/data/uploads/File/036-2006-DSC204F1-Polymers-PolymerManufacturing-PTFE1.pdf>. Acesso em: 01 de out. 2010.

OLIVEIRA, R. A. P. **Estudo da luminescência do cristal de espodumênio**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 2009.

OLIVEIRA, R. A. P.; LIMA, L. L.; LIMA, A. F.; SOUZA, S. O. Parâmetros cinéticos do pico termoluminescente em 215 °C do espodumênio lilás, **Scientia Plena**, v. 4, n. 11, 114810, 2008.

OKUNO, E. **Radiação, Efeitos, Riscos e Benefícios**. Harbra, 1998.

PAGONIS, V.; KITIS, G.; FURETTA, C. **Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence**. XXII, Hardcover. 2006.

PRICE, W. J. **Nuclear Radiation Detection**. 2th Ed. McGraw-Hill Book Company, New York, 1958.

RAE, P.J.; DATTELBAUM, D.M. The properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) in compression. **Polymer**, v. 45, p. 7615-7625, 2004

RANDALL, J.T; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. **Royal Society Publishing**, v. 184, p 366-389, 1945.

RANOGAJEC-KOMOR, M. Thermoluminescence Dosimetry - Application in Environmental Monitoring. **Radiat. Saf. Manag.**, v. 2, n. 1, p. 2-16, 2003.

RASHEEDY, M.S. On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak. **J. Phys.-Condens. Mat.**, v. 5, p. 633-636, 1993.

ROCHA, F. D. G. **Desenvolvimento de um sistema de emissão exoeletrônica termicamente estimulada para aplicação em dosimetria**. Tese de doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

ROCHA, F. D. G., CALDAS, L.V. E. Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered pellets for dosimetric applications in radiotherapy. **J. Radiol. Prot.**, v. 19, n. 1, p. 51-55, 1999.

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, p. 85-88, 2003.

ROY, R.; ROY, D.; OSBORN, E. F. Compositional and stability relationships among the lithium alumino-silicates, eucryptite, spodumene and petalite. **J. Amer. Ceram. Societ.**, v. 33, p.152-159, 1950.

RUDRA, J. K.; FOWLER, W. B. Oxygen vacancy and the E<sub>1</sub> center in crystalline SiO<sub>2</sub>. **Phys. Rev. B**, v. 35, n. 15, p. 8223-8230, 1987.

SALIS, M., Lattice defects in natural α-spodumene. **Nuovo Cimento D**, v.17, n. 6, p. 649-651, 1995.

SANTA CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra Lux Software**, v. 2.0 Beta, Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, 2003.

SANTANA, G. C. **Estudo das propriedades dos cintiladores cerâmicos de germanato de bismuto dopados com terras raras**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 2009.

SCHARMANN, A.; KRIEGSEIS, W. Present state of art of TSEE dosimetry. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 17, p.359-366, 1986.

SOUZA. S. O. **Efeito da radiação UV e gama nas propriedades de absorção óptica, de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência na kunzita**, Tese de doutorado – Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.

SOUZA, D. N.; VALERIO, M. E. G.; LIMA, J. F.; CALDAS, L. V. E. Dosimetric properties of natural brazilian topaz: A themally stimulated exoeletronic emission and thermoluminescence study. **Nucl. Inst. Meth. B**, v.166-167, p. 209-214, 2000.

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. Inst. Meth. B**, v. 218, p. 259-263, 2004.

SOUZA, S. O.; WATANABE, S.; LIMA, A. F.; LALIC, M. Thermoluminescent Mechanism in Lilac Spodumene. **Acta Phys. Pol. A**, v. 112, p. 1007-1012, 2007.

SPURNY, Z.; MAHESH, K.; VIJ, D.R. **Exoelectron dosimetry. In: Techniques of radiation dosimetry.** New Dehli: Wiley, 1985.

SQUAIR, P. L. **Caracterização de um dosímetro individual de extremidades para avaliação do equivalente de dose pessoal, ( $H_p(0,07)$ ), em campos de radiações X e gama.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerias, Brasil, 2008.

SZABÓ, P. P.; PRADHAN, A.S. & CHANDRA, B. Some dosimetric parameters of  $MgB_4O_7:Dy$  sintered pellets and  $CaSO_4:Dy$  teflon discs - A Comparative Study. **J. Appl. Radiat.**, v. 35, n. 5, p. 415-417, 1984.

WALKER, G.; Eljaer, A.; SHERLOCK, R.; GLYNN, T. J. ; CZAJA, M.; MAZURAK, Z. Luminescence spectroscopy of  $Cr^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  in spodumene ( $LiAlSi_2O_6$ ). **J. Lumin.**, v. 72-74, p. 278-280, 1997.

WEBMINERAL, **Spodumene.** Disponível em: <http://webmineral.com/data/Spodumene.shtml> Acesso em 17 out. 2010.

WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method.** 1ª ed. Stürtz, Würzburg. Springer, p. 224, 2005.

YOSHIMURA, E. M.; YUKIHARA, E. G. Optically stimulated luminescence: Searching for new dosimetric materials. **Nucl. Inst. Meth. B**, v. 250, p. 337–341, 2006.

YOUNG, R. A; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S; PAIVA-SANTOS, C. O. DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS programs for Rietveld Refinement with PC and mainframe computers. **J. Appl. Cryst.**, v. 28, p. 366-367, 1995.

YUKIHARA, E. G. **Desvendando a cor e a termoluminescência do topázio: um estudo dos defeitos e processos termicamente e opticamente estimulados no cristal natural.** Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.

YUKIHARA, E. G; WHITLEY, V. W.; MCKEEVER, S. W. S; AKSELROD, A. E.; AKSELROD, M. S. Effect of high-dose irradiation on the optically stimulated luminescence of  $Al_2O_3:C$ . **Radiat. Meas.**, v. 38, p. 317-330, 2004.

## APÊNDICE

### PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA DECORRENTE DESTA TESE

#### Artigos completos publicados em periódicos

D AMORIM, R. A. P. O.; TEIXEIRA, M. I.; SOUZA, S. O.; SASAKI, J. M.; CALDAS, L. V. E. . Influence of Teflon agglutinator on TLD spodumene pellets. **J. Lumin.**, v. 132, p. 266-269, 2012.

LIMA, L. L.; OLIVEIRA, R. A. P.; LIMA, H. R. B. R.; SANTOS, H. N.; SANTOS, J.O.; LIMA, A. F.; SOUZA, S. O. Thermoluminescent properties studies of spodumene lilac sample to dosimetric applications. **J. Phys. Conference Series (Online)**, v. 249, p. 012013, 2010.

#### Trabalhos publicados em anais de eventos (completo).

OLIVEIRA, R. A. P.; MELLO, A. C. S.; Lima, H. R. B. R.; SOUZA, S. O. Propriedades luminescentes do cristal de espodumênio. In: XIV Congresso Brasileiro de Física Médica, 2009, São Paulo. **XIV Congresso Brasileiro de Física Médica**, 2009

OLIVEIRA, R. A. P.; LIMA, L. L.; SOUZA, S. O. Luminescent Analysis of Lilac Alfa Spodumene. In: The International Conference on Physics of Optical Materials and Devices ICOM2009, 2009, Herceg Novi. **ICOM 2009 Book of abstracts**, 2009. v. 1. p. 12-12.

#### Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

D AMORIM, R. A. P. O.; SOUZA, S. O. Spodumene used as thermoluminescent dosimeter for high doses.. In: CIMTEC 2012 - 4th International Conference 'Smart Materials, Structures and Systems', 2012, Montecatini Terme. **Book of abstracts**, 2012. v. 1. p. 106-106.

D AMORIM, R. A. P. O.; LIMA, H. R. B. R.; SOUZA, S. O.; SASAKI, J. M.; CALDAS, L. V. E. . Detector de radiação com o espodumênio. In: International Joint Conference RADIO, 2011, Recife. **Livro de Resumos RADIO 2011**, 2011. p. 74-74.

OLIVEIRA, R. A. P.; MELLO, A. C. S. SOUZA, S. O.; PAIAO, J. R. B.; WATANABE, S. Luminescent properties of spodumene doped with Eu oxides. In: 4º Encontro Nacional de Terras Raras, 2010, Aracaju. **4º Encontro Nacional de Terras Raras**, 2010. p. 67-67.

OLIVEIRA, R. A. P.; LIMA, H. R. B. R. ; SOUZA, S. O. ; VILA, G. B. ; CALDAS, L. V. E. . Influência do teflon em materiais dosimétricos. In: I Simpósio de Dosimetria do Estado Sólido e suas Aplicações, 2010, Recife. **SDS e Aplicações. Recife: UNIPRESS**, 2010. p. 54-54.

OLIVEIRA, R. A. P.; LIMA, H. R. B. R ; MELLO, A. C. S. ; SOUZA, S. O. Detecção da radiação na indústria utilizando o espodumênio lilás. In: XIV Encontro Sergipano de Física, 2009, São Cristóvão. **Anais XIV ENSEF**, 2009. p. 18-18.

LIMA, H. R. B. R.; OLIVEIRA, R. A. P.; SOUZA, S. O. Estudo do espodumênio lilás para aplicação como cintilador. In: XIV Encontro Sergipano de Física, 2009, São Cristóvão. **Anais XIV ENSEF**, 2009. p. 23-23.