

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

Tecnologia em Materiais

Yasmin Sayuri Kawashima

**PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ E $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$
PARA POSSÍVEL USO NA DOSIMETRIA**

São Paulo

2013

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
Tecnologia em Materiais

Yasmin Sayuri Kawashima

**PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ E $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$
PARA POSSÍVEL USO NA DOSIMETRIA**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em Materiais que possui ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da FATEC-SP, como requerido parcial para obter o título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Cerâmicos

Orientadora do Trabalho de Conclusão de Curso: Prof^a. Dra. Lilian S. Hanamoto

Orientador do projeto: Juan C. R. Mittani

São Paulo

2013

Yasmin Sayuri Kawashima

**PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ E $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$
PARA POSSÍVEL USO NA DOSIMETRIA**

São Paulo, 6 de Dezembro de 2013

Professora Doutora Lilian Hanamoto

Professor Doutor Nelson Batista de Lima

Professor Mestre Newton Saito

**Dedico este trabalho aos meus pais
Marcio Kawashima e Cecília
Kawashima e ao meu irmão
Khristyan Kawashima, pelo amor,
incentivo e apoio durante toda a
minha vida.**

“A vida é uma peça de teatro que não
permite ensaios. Por isso, cante, chore,
dance, ria e viva intensamente, antes que a
cortina se feche e a peça termine
sem aplausos.”

(Charles Chaplin).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, em especial quero agradecer aos meus pais, Marcio Kawashima e Cecília Kawashima e ao meu irmão Khristyan Kawashima, que com amor, carinho, apoio, dedicação, paciência, encorajamento, permitiram que fosse possível a finalização desse projeto. Em seguida à minha família pela dedicação, apoio, solidariedade e carinho.

Agradeço a todos os professores de minha graduação e também aqueles que me ajudaram ou contribuíram, seja com esforço ou nas palavras de incentivo, entretanto gostaria de agradecer em especial ao prof.^o Dr. Juan C. R. Mittani, pela orientação, apoio, dedicação, amizade, paciência e pela oportunidade de desenvolver esse projeto. À prof^a Dra. Sônia H. Tatumi, por ter apoiado e emprestado os equipamentos para realização de medidas. À prof^a Lilian S. Hanamoto pela dedicação e orientação para conclusão desse trabalho. Ao prof^o Marcio Yee pelo apoio durante o desenvolvimento do projeto.

À FATEC-SP e UNIFESP campus baixada santista, por ter cedido o laboratório e equipamentos.

Aos amigos do laboratório, Caroline, Jéssica, Jeferson e Graziela, por terem me ajudado, ensinado, e acima de tudo pela demonstração de amizade. Ao grupo denominado “INERAS” pela grande demonstração de amizade, como se fosse uma grande família. Aos amigos que sempre me apoiaram e incentivaram, seja em momentos de tristeza ou de alegria, com seus pequenos gestos ou suas palavras de conforto, sempre me alegrando e dando forças para que fosse possível. Em especial ao amigo Eric que pela amizade, companhia, dedicação, paciência e incentivo, não mediu esforços para me ajudar, participando em muitos momentos, sejam eles bons ou ruins.

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, permitindo mais horas de esforço durante o desenvolvimento do trabalho.

Em suma, eu gostaria de agradecer a todos que me ajudaram de alguma forma, para que fosse possível a conclusão desse projeto.

Currículo

Atividades Acadêmicas desenvolvidas durante a graduação na Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP):

1. Monitoria de cálculo durante 1 ano e 6 meses;
2. Iniciação Científica durante 2 anos;
3. Participação em congressos e publicações:
 - a. Y. S. Kawashima e J. Mittani. **PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES DO $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$** , Boletim Técnico da FATEC-SP. Participação no 14º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica (SICT-2012) - Outubro de 2012;
 - b. Y. S. Kawashima, C. F. Gugliotti, M. Yee, S. H. Tatum, J. C. R. Mittani. **THERMOLUMINESCENCE FEATURES OF $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ PHOSPHOR**, Radiation Physics and Chemistry, Elsevier – Participação no 12th International Radiation Physics Society (IRPS) - Outubro de 2012;
 - c. Y. S. Kawashima, J. C. R. Mittani, S. H. Tatum, **THERMOLUMINESCENCE FEATURES OF MgB_4O_7 DOPED WITH TERBIUM**. Participação no XXVI ENFMC - Maio de 2013.

Resumo

A Termoluminescência (TL) é uma técnica que consiste basicamente na emissão de luz de um material isolante ou semicondutor previamente irradiado quando estimulado termicamente. Na dosimetria das radiações a TL já é uma técnica bem consolidada e regulamentada, que é muito utilizada nos principais laboratórios do país (USP, IPEN, etc.) e em locais que as pessoas estão expostas à radiação, enquanto a dosimetria por LOE (emissão de luz de um material isolante ou semicondutor previamente irradiado quando estimulado opticamente) ainda não está estabelecida e está em fase de pesquisa no Brasil.

Os materiais mais estudados na dosimetria das radiações são o fluoreto de Lítio (LiF) e óxido de alumínio (Al_2O_3) que durante muito tempo tem mostrado excelentes propriedades dosimétricas.

Com o objetivo de desenvolver e caracterizar materiais para dosimetria das radiações foi estudado o MgB_4O_7 dopado com dois diferentes tipos de materiais, um metal e um íon de terra-rara. Primeiramente a matriz foi dopada com cobre e depois com térbio, para ser mais uma opção entre os principais dosímetros também com excelentes propriedades, sendo algumas até superiores aos dos dosímetros existentes.

Para tal finalidade o material foi produzido em diferentes concentrações de Cu e Tb, usando a sintetização por sol-gel e o método de pirólise. Após a obtenção das amostras com sucesso foram realizadas medidas de TL nas amostras previamente irradiadas com 5 Gy de radiação gama nas diferentes concentrações de Cu e Tb, de modo que fosse descoberto a concentração com a maior intensidade luminescente. Posteriormente foi realizada uma nova medida TL entre doses de 1 e 10 Gy na amostra dopada com Tb que apresentou a melhor intensidade luminescente, para identificar a mínima dose de detecção. As amostras dopadas com Tb apresentaram alta intensidade luminescente, um pico bem definido em 220°C e um pequeno ombro em aproximadamente 330°C , já as dopadas com Cu como apresentaram baixa luminescência, conseqüentemente o trabalho prosseguiu somente com as

amostras dopadas com Tb. Posteriormente foram feitas medidas também de LOE no material dopado com Tb, irradiado com 5 Gy.

A difração de raios x foi feita no material puro em pó para melhor caracterizar a amostra produzida de MgB_4O_7 .

A partir da melhor amostra dopada com Tb foram realizadas medidas de fluorescência e espectro de termoluminescência para identificar o comportamento dos principais centros luminescentes, tais como comprimento de onda de estimulação e emissão. Os gráficos obtidos mostraram uma forte linha de emissão em 489, 545, 588 e 622 nm.

Conhecendo estas importantes informações foram preparadas pastilhas de 4,5 mm de diâmetro da melhor amostra dopada com Tb e feitas novas medidas TL, medidas de reprodutibilidade e índice de linearidade, que mostraram que o presente material é um forte candidato para ser um futuro dosímetro.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação das bandas de energia do processo de TL e LOE.	20
Figura 2- Curva TL.	21
Figura 3- Diagrama de energia para um cristal com um certo número de defeitos distribuídos entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC).	22
Figura 4- Redistribuição dos elétrons que foram armadilhados, devido a irradiação. ..	22
Figura 5- Processo de ionização de um cristal.	25
Figura 6- Processo de emissão de LOE.	26
Figura 7- Representação dos níveis de energia das armadilhas de elétrons e buracos.	26
Figura 8– Curva LOE.	27
Figura 9- Demonstração dos elementos químicos de terras raras na tabela periódica.	30
Figura 10- Alguns materiais de terras raras.	31
Figura 11– Térbio.	32
Figura 12– Cobre.	33
Figura 13- Diagrama binário do sistema B ₂ O ₃ -MgO.	37
Figura 14- Representação do processo de fabricação do material.	38
Figura 15- Pastilhas de MgB ₄ O ₇ dopado com 1 mol % de Tb.	39
Figura 16- Transmitância do filtro U-340 (região entre 290-370 nm - UV).....	40
Figura 17- Transmitâncias do filtro BG-39 (região entre 310-650 nm visível) e BG-39 combinado com o KOOP (região entre aproximadamente 310-480 nm).	41
Figura 18 - Riso OSL/TL DA – 20	43
Figura 19- Daybreak 1100 Automatic TL/LOE System.	44
Figura 20- Difrátômetro de raio x Rigaku Miniflex Spectrometer.	45
Figura 21- Processo de Fluorescência.	46
Figura 22- Fluorímetro Cary Eclipse da marca VARIAN.	47
Figura 23- TL medida com o filtro BG-39 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Cobre em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.....	51
Figura 24- TL medida com o filtro BG-39 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Cobre em diferentes concentração, irradiadas com 5Gy.....	52
Figura 25 - TL medida com o filtro BG-39 KOOP, BG-39 e U-340 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Cobre em diferentes concentrações e pura, irradiadas com 5 Gy.	52
Figura 26- TL medida com o filtro BG-39 das Amostras de Tetraborato de Magnésio Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.....	54
Figura 27- Intensidade dos picos TL na região dos 200°C por concentração de Térbio utilizando o filtro BG-39.	54
Figura 28- TL medida com o filtro U-340 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.	55
Figura 29- Intensidade dos picos TL na região dos 200°C por concentração de Térbio utilizando o filtro U-340.....	55

Figura 30- TL medida com o filtro BG- 39 combinado com o KOOP das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.....	56
Figura 31- Intensidade dos picos TL na região dos 200°C por concentração de Térbio utilizando o filtro BG-39 combinado com o KOOP.	56
Figura 32- TL medida com o filtro BG-39 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio na concentração de 1% em mol de Tb, irradiadas com 1, 2, 3, 4, 5 e 10Gy.....	58
Figura 33- Representação da intensidade dos picos TL a 200oC em função da dose de radiação absorvida e mínima dose de detecção.	58
Figura 34- TL medida com o filtro BG-39 combinado com o KOOP das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio na concentração de 1% em mol de Tb, irradiadas com 1, 2, 3, 4 e 5Gy.	59
Figura 35-Intensidade TL normalizada.	59
Figura 36- Difração de Raio-X.....	60
Figura 37- Fluorescência do MgB4O7:Tb.	61
Figura 38- Espectro de Termoluminescência do Tetraborato de Magnésio.	62
Figura 39- LOE medida com o filtro U-340 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.	63
Figura 40- LOE medida com o filtro BG-39 combinado com o KOOP das amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio na concentração de 1% em mol de Tb, irradiadas com 1, 2, 3, 4 e 5Gy.	64
Figura 41 - Gráfico de intensidade LOE em função da dose de 1, 2, 3, 4 e 5Gy.	64
Figura 42- Medidas TL de 5 diferentes pastilhas de MgB4O7 dopado com 1 mol % de Tb previamente irradiadas com 0,5 Gy.....	68
Figura 43- Intensidade TL em função do ciclo para cada pastilha.....	70
Figura 44- Gráfico de Intensidade TL em função do ciclo com as medidas de todas as pastilhas e suas médias.	71
Figura 45- Gráfico de Intensidade TL em função do ciclo com a média das 5 pastilhas para cada ciclo.....	71
Figura 46- Gráfico de Índice de Linearidade em função das doses entre 0,5 e 20 Gy. 72	

Sumário

Resumo.....	7
Lista de Figuras	Error! Bookmark not defined.
1 Introdução.....	14
1.1 Objetivos Específicos.....	16
1.2 Organização do Trabalho.....	16
2 Revisão Bibliográfica.....	17
2.1 Dosimetria das radiações.....	17
2.2 Termoluminescência (TL).....	18
2.3 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)	24
2.4 Tetraborato de Magnésio (MgB_4O_7)	27
2.5 Íons de Terras Raras	28
2.6 Térbio	31
2.7 Cobre.....	32
3 Metodologia	33
3.1 Materiais.....	33
3.1.1 Equipamentos	33
3.1.2 Reagentes.....	34
3.2 Produção do Material.....	34
3.2.1 Síntese por Sol-Gel e Pirólise	34
3.2.2 Produção de $MgB_4O_7:Tb$ usando nitrato de Magnésio.....	35
3.2.3 Produção de $MgB_4O_7:Tb$ usando Óxido de Magnésio..	Error! Bookmark not defined.
3.2.4 Produção do $MgB_4O_7:Cu$ usando Nitrato de Magnésio	39
3.3 Irradiação	39
3.4 Filtros Ópticos	40
3.5 Medida de Termoluminescência	41
3.6 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)	44
3.7 Difração de Raios X	45
3.8 Fluorescência.....	45
3.9 Espectro TL	47
3.10 Reprodutibilidade.....	48
3.11 Medidas de resposta de intensidade TL.....	48

3.12	Tratamento dos Dados	49
4	Resultados e Discussão	50
4.1	Tetraborato de Magnésio dopado com Cobre (MgB_4O_7 : Cu)	50
4.1.1	Medidas de Termoluminescência	50
4.2	Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio	53
4.2.1	Medidas de Termoluminescência	53
4.2.2	Difração de Raio-X	60
4.2.3	Medidas de Fluorescência	60
4.2.4	Espectro TL	62
4.2.5	Medidas de Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)	62
4.2.6	Reprodutibilidade	65
4.2.7	Medida do Índice de Linearidade	72
5	Conclusão	73
6	Referências Bibliográficas	75

1 Introdução

Com o avanço da tecnologia das aplicações de radiações ionizantes em reatores, na radioesterilização, em diagnósticos, tratamentos médicos e em outras áreas que envolvem radiação deve haver também uma constante evolução na radioproteção dos indivíduos que estão expostos. Nesses tipos de aplicações pode haver o risco dos indivíduos receberem quantidade de radiação acima dos limites estabelecidos. Portanto, é de extrema importância que os métodos de detecção de radiação evoluam, aumentando sempre a precisão, exatidão, confiabilidade e praticidade no uso [1].

Por consequência, o acompanhamento da dose de radiação absorvida por uma pessoa ou por um determinado local é muito importante para segurança, ou seja, para preservação da saúde. Portanto através da quantificação das doses de radiação, os locais de trabalho ou de convívio podem ser deixados em condições melhores, de modo que a radiação não prejudique tanto as pessoas.

A monitoração individual pode ser dividida em ativa ou passiva. Na monitoração ativa, o detector fornece a leitura imediata da dose. Já na monitoração passiva, a medição da dose é feita em laboratório. No presente trabalho será estudado um material que serve para dosimetria passiva, pois esse é um fósforo luminescente [2].

Para dosimetria passiva são utilizados instrumentos que possam medir essas doses de radiações equivalentes indicando a exposição ou dose de radiações absorvidas por uma pessoa. Um desses detectores é chamado de dosímetro e pode ser feito, por exemplo, de tetraborato de magnésio ativado com elementos de terras raras, tais como disprósio, túlio ou térbio, que possui algumas vantagens em relação a outros materiais. Esse material foi proposto como um dosímetro promissor (Kazanskaya et al, 1984), devido as especiais características do material, tais como alta sensibilidade, boa performance para dosimetria em radiação gama e de neutrôns, número atômico efetivo (Z_{eff}) de $\sim 8,4$ [3]. A primeira sintetização do material dopada com terra rara (Dy ou Tm)

foi introduzida para termoluminescência por Prokic (1980), Barbina et al (1981) e foi mostrado que o material poderia ser usado para dosimetria pessoal e ambiental por Campos e Fernandes Filho, 1990; Souza et al., 1993; Fukuda e Takeuchi, 1989 [4].

As principais vantagens são que esse material não é higroscópico, é de boa reprodutibilidade, possui Z_{eff} próximo ao do tecido humano, possui a presença do elemento Boro e alta sensibilidade [5].

A importância do elemento Boro-10 é que ele possui alta seção de choque para nêutrons térmicos, sendo que a radiação de nêutrons é de difícil detecção, porque não possuem carga e não é ionizada [5].

A leitura dos dosímetros podem ser feitas através das técnicas de Termoluminescência ou Luminescência Opticamente Estimulada.

A dosimetria termoluminescente (TL) é um dos métodos mais utilizados e eficientes na avaliação e monitoração de dose de radiação. Esse método se baseia na utilização de um fósforo para a detecção da radiação. São encontrados na literatura diversos tipos de materiais que são utilizados para a dosimetria TL. Os resultados focam principalmente em materiais à base fluoreto de lítio (LiF), devido à sua equivalência ao tecido humano e a baixa dependência da resposta do sinal TL com a energia da radiação ionizante, sendo esse material muito utilizado em procedimentos dosimétricos de radioterapia e em radiodiagnósticos [3].

Recentemente no antigo laboratório de Dosimetria e Datação da FATEC-SP, foram analisadas algumas das características luminescentes do novo material, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$.

Em suma a fim de estudar a viabilidade da aplicação de outros fósforos termoluminescentes, o presente trabalho trouxe a proposta de produzir e avaliar o desempenho do material luminescente MgB_4O_7 , através de medidas TL e LOE, fluorescência, espectro TL, reprodutibilidade e medida de resposta da intensidade TL.

1.1 Objetivos Específicos

- Produção do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu}$;
- Estudo do comportamento luminescente (fluorescência, espectro TL, TL e LOE);
- Caracterização quanto algumas importantes propriedades dosimétricas (reprodutibilidade e medida de resposta da intensidade TL).

1.2 Organização do Trabalho

Este trabalho foi dividido em sete partes: introdução, revisão bibliográfica, metodologia, resultados e discussão, conclusão, referências bibliográficas e apêndice A.

Posterior a esta introdução, o capítulo 2 descreverá os fundamentos da termoluminescência (TL), luminescência opticamente estimulada (LOE), íons de terras-raras e quanto ao material utilizado, matriz. O capítulo 3 descreve sobre a produção dos materiais e as técnicas de caracterização utilizadas. O capítulo 4 apresentará os resultados em forma de gráficos e a discussão baseada nos resultados. Já o capítulo 5 apresentará as principais conclusões. O capítulo 6 mostrará as fontes utilizadas no presente trabalho. E por último o apêndice A apresentará o memorial de cálculos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Dosimetria das radiações

A palavra dosimetria é por si só tão explícita quanto é amplo o significado do termo dose. Do cotidiano, dose, tanto pode ser uma quantidade de gotas de um medicamento, como o de volume de uma determinada bebida.

No campo de aplicação da Física Nuclear, a palavra dose assume uma importância muito grande, porque aparece sempre, ou quase sempre, associado à radiação ionizante que como sabemos, tanto pode beneficiar como prejudicar quem a ela se expõe.

No monitoramento de radiação do trabalho pessoal em reatores, aceleradores de partículas, máquinas de raio-x, e fontes radioativas, ou em ambientes onde tais instalações estão em uso, surge a necessidade de controle e proteção contra as radiações. Para medir essa dose de radiação são utilizados dosímetros. Estes são materiais isolantes ou semicondutores, e possuem característica de emitir, calor, luz, etc., quando estimulados (LOE, TL,...), sendo essa emissão proporcional a dose de radiação absorvida.

A finalidade da dosimetria pessoal é determinar a exposição de radiação ionizante (partícula- β , radiação- γ , raios-X, radiação UV, entre outros) recebido por um usuário, em um determinado tempo, isto é, a medida das doses de radiação pessoal, colabora para a segurança, uma vez que através desse monitoramento, pode ser medido se as condições em que a pessoa convive todos os dias é satisfatória, ou seja, não prejudicial a sua saúde [1].

O Monitoramento do nível de radiação ambiental também tornou-se essencial devido ao aumento da radiação ambiental decorrente de raios cósmicos, materiais radioativos, explosões atômicas, vazamentos de usinas nucleares e testes nucleares. Pessoas que viajam em naves espaciais ou aeronaves também podem ser expostas a raios cósmicos, radiação solar ultravioleta e/ou carga radioativa (Waschmann e Regulla, 1978). Dosímetros

para medições de dose de radiação ambiente devem ser altamente sensíveis com elevada estabilidade á fatores externos como por exemplo calor e luz, uma vez que os níveis de dosagem medidos são muito menores e os períodos de exposição muito mais tempo. Eles também devem aguentar a umidade e ataques de produtos químicos. Esses dosímetros devem ser protegidos da luz com filtros [1].

2.2 Termoluminescência (TL)

Uma das ferramentas experimentais que pode ser usada para quantificar a dose de radiação recebida seja por uma pessoa, ambiente, entre outros é a termoluminescência (TL). A TL é uma técnica bastante sensível e econômica com razoável precisão e resposta linear para amplos intervalos de doses, em que os dosímetros podem ser feitos em tamanhos pequenos e em diferentes formas [4].

Como TLDs estão disponíveis em tamanhos pequenos e diferentes formas, eles podem ser alocados e usados em diferentes lugares, tais como locais de reatores, clínicas ou outras fontes radioativas, em pacientes ou médicos nas clínicas. Além disso, o pequeno tamanho do TLD torna possível inseri-los diretamente em cavidades do corpo ou para usá-los para monitorar pequenas regiões, tais como a córnea do olho (Wochos et al., 1978) [4].

A teoria da termoluminescência pode ser explicada de acordo com o modelo de bandas de energia. As impurezas e defeitos responsáveis pela luminescência em sólidos são introduzidas na estrutura da matriz por tratamento térmico.

Os dopantes (impurezas) são utilizados para formar níveis de energia discretos (níveis doador / receptor), dentro da banda proibida (gap). Outras impurezas e a presença de defeitos estruturais proporcionam níveis de energia desocupados (chamados armadilhas) que têm a capacidade de deter os portadores de carga antes da sua recombinação com os centros

luminescentes, atrasando assim a luminescência (por exemplo, fosforescência). Essas armadilhas são indicadas como armadilhas de buracos ou armadilhas de elétrons [4].

Durante a irradiação, se o elétron que se encontra na banda de valência é elevado a um estado mais energético, ou seja, estado metaestável sem ir para a banda de condução e retornar ao seu estado fundamental o material emite fluorescência, isto é absorção e emissão respectivamente. Por outro lado se o elétron for armadilhado no gap, ele pode passar algum tempo na armadilha antes de ser liberado para a banda de valência e recombinar-se com o buraco e emitir luminescência, processo chamado de fosforescência [1].

Buracos desempenham o mesmo papel que elétrons quando eles estão presos e são liberados para recombinar radiativamente nos centros de recombinação (Schon, 1942; Prener e Williams, 1956; Lambe e Klick, 1955; Klasens, 1953). A combinação direta de elétrons livres e buracos em todo o band gap é um processo menos provável do que combinação indireta, especialmente em semicondutores ou isolantes que possuem um grande gap de energia [1].

No caso das armadilhas rasas o desarmadilhamento e a recombinação pode ocorrer em torno da temperatura ambiente, dando origem a fosforescência, à temperatura ambiente. Se as armadilhas são profundas o suficiente, os portadores de carga (elétrons/ buracos) serão mantidos durante um longo período de tempo e será necessário uma grande quantidade de energia, para estimular os portadores de carga a desarmadilharem. Se o material luminescente (fósforo) for aquecido continuamente até determinadas temperaturas, os portadores de carga serão liberados das suas respectivas armadilhas e se recombinarão em centros luminescentes, dando origem a termoluminescência (TL), em outras palavras esta técnica aplicada em materiais isolantes ou semicondutores consiste basicamente da perturbação de um sistema em estado de equilíbrio, através da absorção de energia externa (radiação) até um estado metaestável, seguido por um relaxamento estimulado

termicamente, até o sistema voltar ao seu estado de equilíbrio através da emissão de luz [4].

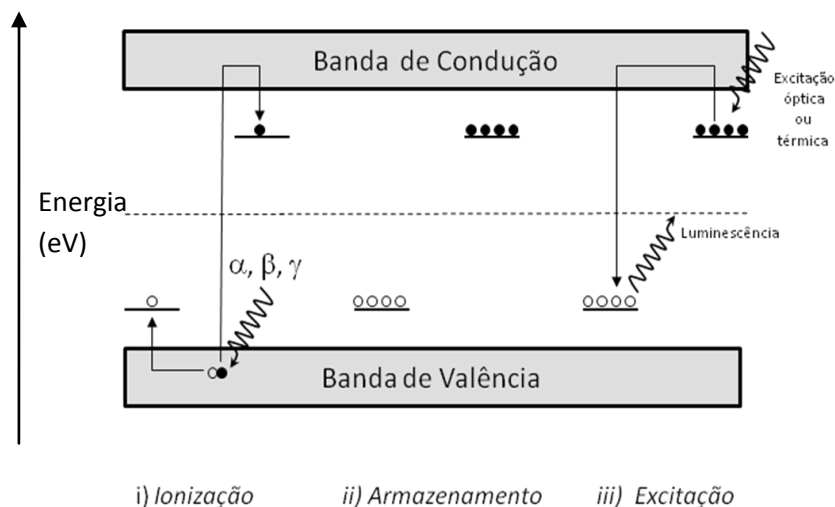


Figura 1 - Representação das bandas de energia do processo de TL e LOE.

Fonte: Domeni, G. F. **Filmes Dosimétricos Compósitos Polímeros/Al₂O₃:Tb Para O Uso Na Dosimetria LOE.** Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Tecnologia de São Paulo- São Paulo (FATEC-SP), 2011.

No caso de um pico TL a intensidade luminescente aumenta à medida que a temperatura é elevada, pois os portadores de carga começam a escapar de suas armadilhas, porém quando atingem um máximo, a intensidade TL começa a diminuir, pois as armadilhas estão se esgotando, até chegar em zero, que significa que as armadilhas estão esgotadas [6].

Em geral uma curva TL revela que as armadilhas são distribuídas em grupos separadas em diferentes profundidades, cada pico máximo representando um conjunto particular de níveis de armadilhas.

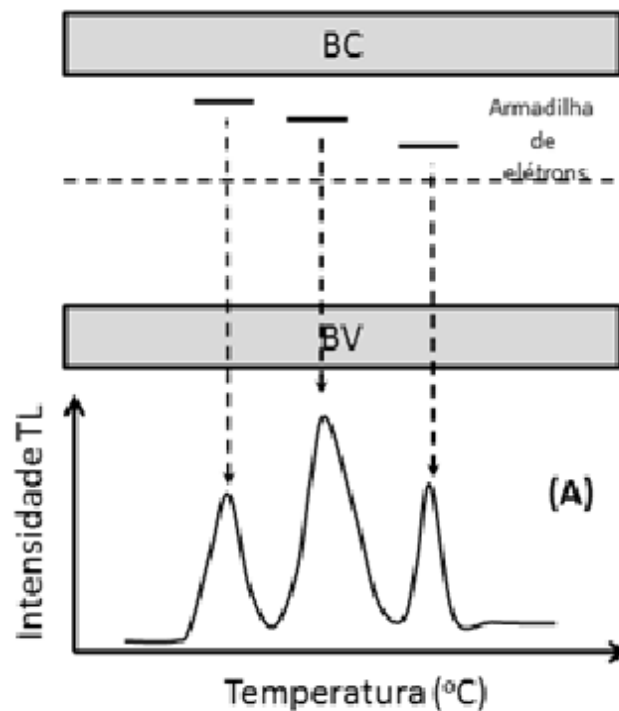


Figura 2- Curva TL.

A Figura 3 mostra um esquema de distribuição dos portadores de carga para um cristal que tem um certo número de defeitos distribuídos entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), na condição de equilíbrio térmico, isto é, $T = 0K$. Já a figura 4 representa um esquema de distribuição dos buracos e elétrons após a exposição a alguma forma de radiação, seja alfa, beta, gama, entre outros. Todos os níveis de defeitos, até o nível de Fermi F, são ocupados por elétrons [1].

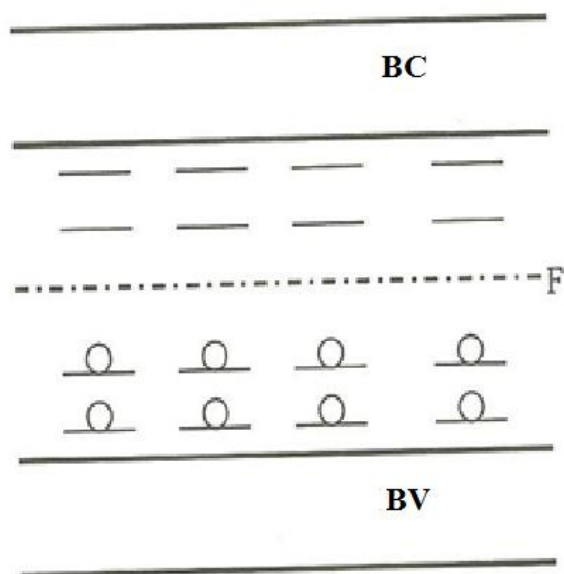


Figura 3- Diagrama de energia para um cristal com um certo número de defeitos distribuídos entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC).

Fonte: FURETTA, Claudio. **Handbook of Thermoluminescence.** World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong (2003).

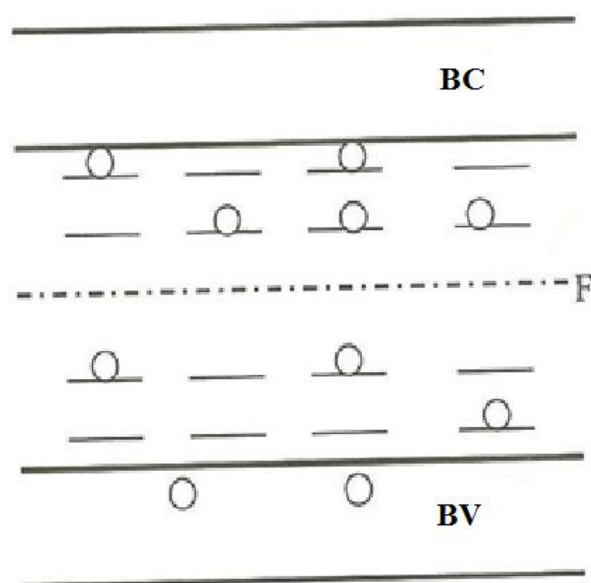


Figura 4- Redistribuição dos elétrons que foram armadilhados, devido a irradiação.

Fonte: FURETTA, Claudio. **Handbook of Thermoluminescence.** World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong (2003).

Várias propriedades têm que ser examinadas para a escolha de um bom material de TL com respeito a uma aplicação específica. Em geral, as propriedades mais desejáveis para um fósforo de TLD são listados como se segue:

- Uma elevada concentração de armadilhas e uma elevada eficiência de emissão de luz associada ao processo de recombinação de elétrons com buracos;
- Uma boa estabilidade para manter os elétrons armadilhados durante um longo período, pois a temperatura afeta o armazenamento de elétrons, que pode causar um enfraquecimento considerável na resposta TL. Isso também deve ser verdadeiro para os valores de temperatura extremamente opostas (ou seja, tropical ou climas árticos);
- Uma curva de termoluminescência muito simples (isto é, uma distribuição de armadilha simples), que permite a interpretação das leituras, com um tratamento térmico em baixas temperaturas após a irradiação. Caso a curva seja mais ou menos complexa, o pico principal (isto é, o pico de dosimetria) deve ser bem definido, dentre os outros possíveis picos na curva TL;
- O pico principal deve ter uma temperatura de pico no máximo no intervalo de 180 e 250 °C. Em temperaturas mais elevadas a emissão de infravermelhos pode interferir dando-se a uma fonte de erros na interpretação de leitura;
- Boa resistência contra a perturbações externas, tais como os fatores ambientais como a luz (fading óptico), umidade, solventes orgânicos, gases, umidade, entre outros;
- Para a dosimetria pessoal e aplicações médicas o material fosforescentes tem que apresentar o número atômico equivalente próximo ao do tecido humano (número atômico efetivo do tecido $Z_{\text{eff}} = 7,4$), para evitar correções de energia;
- Uma característica desejável para muitas aplicações é uma intensidade TL que apresente resposta linear ao longo de uma ampla gama de doses;

- A TL do material não deve ser tóxica: isto é muito importante para aplicações médicas in-vivo;
- A mínima dose de detecção deve ser tão baixa quanto o possível para a dosimetria ambiental;
- O TLD de fósforo devem ter uma alta sensibilidade;
- Alta precisão são características requisitadas para qualquer tipo de aplicações.

A lista acima ainda não é cumprida por apenas um tipo de fósforo TL, porém quanto mais requisitos o material atender melhor será o seu desempenho como dosímetro TL [4].

2.3 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

Para que o material emita luminescência no processo LOE, é necessário, que ele seja exposto previamente a algum tipo de radiação ionizante, (radiação- γ , partículas- β , raios x, feixe de elétrons, luz UV, luz visível, etc) ou que seja excitado com energia química, elétrica; mecânica, etc, para depois re-emitir parte da energia absorvida como luz com o comprimento de onda característico da substância, quando estimulado opticamente [6].

O fenômeno da LOE pode ser explicado através da teoria de bandas para os sólidos da Física do Estado Sólido. Ao receber energia da radiação ionizante (ver Figura 5), um elétron situado na banda de valência (estado fundamental) pode passar para a banda de condução (estado excitado), e permanecer nela durante um curto período de tempo. Esse elétron pode voltar para a banda de valência, ou ser aprisionado nos defeitos existentes na estrutura cristalina dos materiais, “armadilhas”, que estão localizadas na banda proibida ou “band gap”, de maneira que os defeitos pontuais dão origem aos níveis de energia localizada na Banda Proibida (BP), pois fazem com que a periodicidade da rede seja interferida ocasionando o aparecimento destes

níveis de energia, alguns com possibilidade de capturar elétrons e outros buracos deixados pelos elétrons.

Quando os cristais são excitados opticamente, o elétron pode receber energia suficiente para sair da armadilha e alcançar a banda de condução, posteriormente ele pode se recombinar com uma lacuna (Figura 6).

Esses centros de armadilhamento localizam-se a diferentes distâncias da banda de condução e por isso possuem diferentes energias de ativação, cada uma relacionada a um comprimento de onda específico [7].

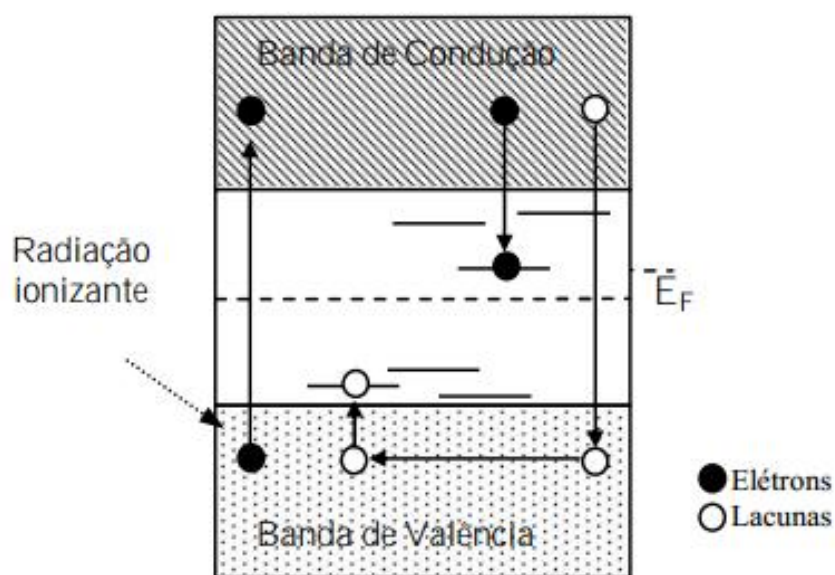


Figura 5- Processo de ionização de um cristal.

Fonte: Santos, C. F.; Silva, D. M., Bitencourt, J. F. S.; Silva, P. H.; Tatum S. H. **Análise da Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) do Feldspato** Boletim técnico da FATEC, edição regular nº 16.

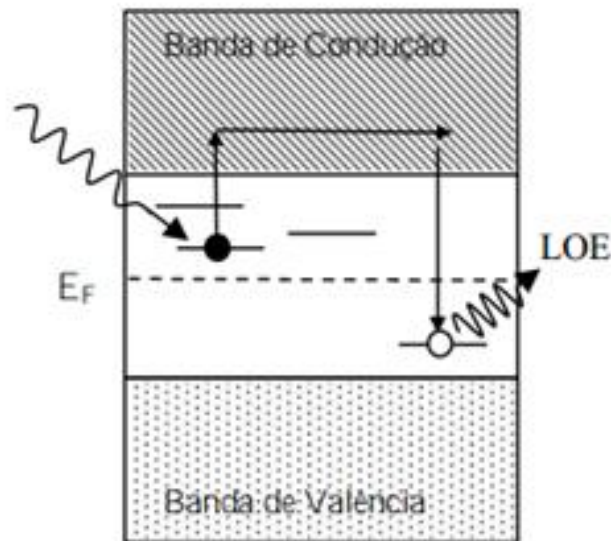


Figura 6- Processo de emissão de LOE.

Fonte: Santos, C. F.; Silva, D. M., Bitencourt, J. F. S.; Silva, P. H.; Tatumi S. H. **Análise da Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) do Feldspato** Boletim técnico da FATEC, edição regular nº 16.

Somente os materiais isolantes e semicondutores podem apresentar luminescência, já que os materiais metálicos não possuem a sua BV completa, ou muitas vezes a BV se confunde com a BC.

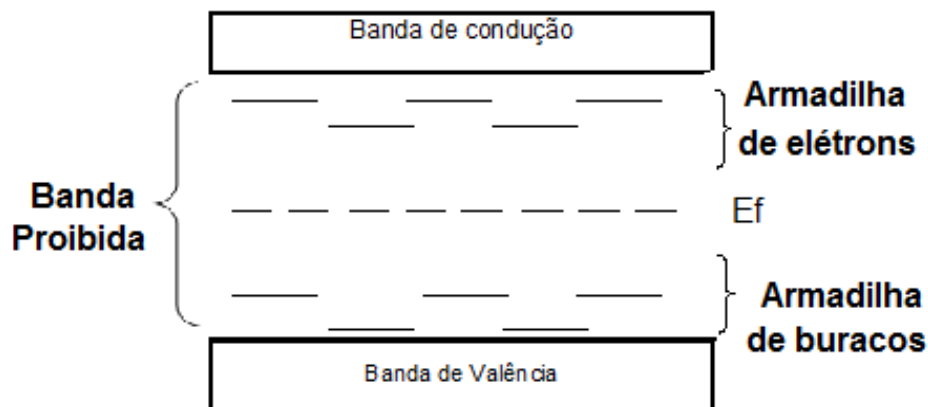


Figura 7- Representação dos níveis de energia das armadilhas de elétrons e buracos.

Fonte: Domeni, G. F. **Filmes Dosimétricos Compósitos Polímeros/Al₂O₃:Tb Para O Uso Na Dosimetria LOE.** Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Tecnologia de São Paulo- São Paulo (FATEC-SP), 2011.

Os elétrons presos em armadilhas profundas tendem teoricamente a permanecerem lá indefinidamente se estiver à temperatura ambiente, com exceção da ocorrência do efeito túnel. O que caracteriza a profundidade da armadilha é a energia de ativação (E) que deve ser dada ao elétron para que este possa chegar novamente à BC.

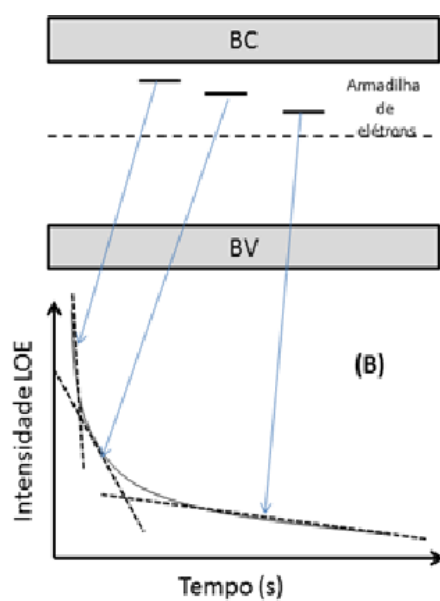


Figura 8– Curva LOE.

2.4 Tetraborato de Magnésio (MgB_4O_7)

No início dos anos 1980 o tetraborato de magnésio, ativado com disprósio (Dy) ou túlio (Tm), foi proposto como um novo material para a detecção de radiação na forma de dosímetro TL. Em meados daquela década, outro relato da literatura informou que os detectores $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ possuíam alta sensibilidade à dose de radiação e uma resposta TL independente da energia da radiação, por possuir número atômico efetivo próximo ao tecido humano. O material foi inicialmente desenvolvido no Instituto de Ciências Nucleares Boris Kidric da Iugoslávia, e até 2007 estava sendo utilizado em larga escala na dosimetria pessoal de cerca de 500 trabalhadores de clínicas, hospitais, indústrias e instituições de pesquisas através de um sistema de dosimetria

baseado no tetraborato de magnésio [4]. No Brasil, os primeiros estudos sobre o tetraborato de magnésio foram realizadas no início da década de 1990 no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN, São Paulo). Desde então as características dosímetricas dos materiais baseados em tetraborato de magnésio têm sido melhoradas [7]. O fósforo pode ser utilizado para dosimetria de fótons, radiação beta e de nêutrons.

Inicialmente o material era dopado com apenas um elemento terra rara (Dy ou Tm); porém, estudos sistemáticos apresentam novas rotas para preparação do teraborato, com a substituição do material com apenas um dopante, como o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ ou $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tm}$, por exemplo, por compostos com dois dopantes ($\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Na}$) e com três dopantes ($\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy, Ca, Na}$). Esses novos materiais trouxeram benefícios para as características TL do tetraborato, como curvas de emissão TL com um único pico ao invés de curvas com diversos picos [8]. A curva TL do tetraborato de magnésio dopado com disprósio ou túlio é descrita como uma curva simples, com pico dosimétrico principal em aproximadamente 200°C e outros menos intensos em 250° e 330°C, a sensibilidade relativa pode ser de 7 a 14 vezes maior se comparado com a do LiF:Mg, Ti (TLD-100) ou $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Prokic estudou características do MgB_4O_7 como, por exemplo, curva de emissão TL, dose mínima detectável, reprodutibilidade, decaimento térmico e conclui que o sucesso do fósforo na monitoração individual se deve ao fato do material ter o número atômico efetivo equivalente ao do tecido humano, possuir alta sensibilidade, bom desempenho para dosimetria utilizando raios , gama, beta e nêutrons [2].

2.5 Íons de Terras Raras

Os químicos da Grécia Clássica classificavam como “terra” toda substância que não pudesse ser separada pelos métodos de fusão disponíveis na época. Essa definição se manteve até o século XVIII, porém no final desse mesmo século os cientistas utilizavam a denominação “terra” para classificar os óxidos de metais, por acreditar que estes eram elementos simples [9].

J. G. Gadolin descobriu, em 1794, em um mineral sueco uma nova terra em forma impura, a qual chamou de Yterbia e posteriormente de Yttria. Em 1803, foi descoberta uma nova terra neste mesmo mineral que fora chamado de Céria, hoje conhecida como Gadolinita. Em 1808, Humphrey Davy demonstrou que na verdade as “terras” eram formadas de óxidos de elementos metálicos [9].

Devido ao fato das terras Yttria e Céria terem sido encontradas em um mineral raro, estas foram então chamadas de “terras-raras”. Entre 1839 e 1843, C. G. Mosander, químico sueco, descobriu que Yttria e Céria eram uma mistura de óxidos. Nesta época, os elementos eram separados através da análise de pequenas diferenças na solubilidade e peso molecular dos vários compostos. A partir da Céria, foram separados os óxidos Lanthana e Didymia e a partir da Yttria, os óxidos Érbia e Térbia. A utilização de um espectroscópio em 1859 permitiu grandes avanços na separação destes óxidos, pois permitiu determinar padrões de emissão e absorção de luz dos vários elementos. No período de 1879 a 1907, o óxido Didymia foi separado em Samária, Praseodymia, Neodímia, e Euróbia. Nos óxidos de Érbia e Térbia, foram encontrados os óxidos Holmia, Thulia, Dysprósia, Ytérbia e Lutécia [9].

Em 1913 e 1914 foram posicionados os íons de terras-raras na tabela periódica, quando o físico britânico H. G. J. Moseley encontrou uma relação direta entre as frequências de raio-X e o número atômico dos elementos. Somente a partir da década de 50 foi possível conseguir esses elementos de pureza suficiente, para a realização de pesquisas básicas com relação as suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc. Assim, apesar de sua denominação sugestiva, os terras-raras não são raros e estão amplamente distribuídos em toda a crosta [10].

Os elementos terras-raras são compostos por dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) e quinze membros do infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível da série Lantanídica (do Lantânio ao Lutécio), ou seja, no total são 17 elementos que compõe o grupo das terras raras (figura 9). A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada

4f incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a 6s e 5d. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior [10].

As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Entre os Lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação 3+, porém alguns podem apresentar valência 2+ ou 4+ [10].

A blindagem faz com que as terras-raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos, assim estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons terras-raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível [11].

Tabela Periódica dos Elementos Químicos

Lantanídeos

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Lantanídeos, os elementos químicos de "Terras raras"

1																	2
H																	He
3	4																10
Li	Be																Ne
11	12																18
Na	Mg																Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt									

Actinídeos

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 9- Demonstração dos elementos químicos de terras raras na tabela periódica.

Fonte: automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/04/novas-escolhas-sobre-tipos-maquina.html.



Figura 10- Alguns materiais de terras raras.

Fonte: www.infoescola.com.

2.6 Térbio

O elemento químico Térbio de símbolo Tb faz parte do grupo das terras raras, possui número atômico igual a 65, massa atômica 158,9 g/mol e a temperatura ambiente encontra-se no estado sólido com a cor cinza prateada (figura 11), apresentando-se bastante maleável, dúctil, razoavelmente estável no ar [6].

O térbio é utilizado geralmente como dopante para fluoreto de cálcio, tungstato de cálcio e molibdato de estrôncio, pois são usados em dispositivos semicondutores. Seu óxido é usado em lâmpadas fluorescentes e tubos de televisão, ou seja, é um ativador da coloração verde e o borato de térbio e sódio são usados como material de lasers que emitem radiação em 546nm [12].



Figura 11– Térbio.

Fonte: www.quimilab.com.br.

2.7 Cobre

O cobre é um elemento químico metálico, que foi descoberto no período neolítico, por volta de 8000 a.C., apresenta uma cor vermelho-amarelada (figura 12), de símbolo Cu (do latim cuprum), tem densidade 8,9 e funde-se a 1084°C. Possui dois isótopos estáveis, de massa 63 e 65, e nove radioativos, de massa, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 66, 67 e 68. Cristaliza no sistema cúbico e não possui formas alotrópicas.

Apresenta-se em compostos estáveis de valência 1 (cuprosos) e 2 (cúpricos). Não é atacado pelo ar seco, mas em ar úmido que contenha dióxido de carbono forma-se uma camada protetora esverdeada de carbonato básico. Dissolve-se bem no ácido nítrico, mas não é atacado a frio pelos ácidos clorídrico e sulfúrico; a quente, produz com esses ácidos, cloreto cuproso e sulfato de cobre, respectivamente.

Destaca-se por sua elevada condutividade térmica, o que faz com que, devido a sua resistência à deformação e à ruptura, ele seja matéria-prima preferencial para fabricação de cabos fios e lâminas. É também maleável e dúctil, pois pode ser estirado sem quebrar [13].



Figura 12– Cobre.

Fonte: www.serralheriasp.com.br/Cobre.html.

3 Metodologia

Nesta etapa serão descritos os procedimentos da preparação do material dosimétrico assim como as técnicas usadas para caracterização. O memorial de cálculos para preparação do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ será mostrado no apêndice A.

3.1 Materiais

3.1.1 Equipamentos

- Béqueres;
- Pipeta graduada;
- Espátula/colher;
- Cadinho de Alumina;
- Cadinho de Porcelana;
- Pipetador de borracha;
- Placa de Petri;

- Almofariz de ágata;
- Pistilo de ágata;
- Agitador magnético;
- Barra magnética;
- Prensa Hidráulica;
- Balança analítica com precisão de 0,0001g;
- Forno EDG-3P-S 1800 - Mufla (temperatura máxima de 1200°C);
- Forno Flyever – Forno de resistência (1600°C);
- Difratorômetro de raio-x Rigaku Miniflex Spectrometer;
- Fluorímetro Cary Eclipse da marca VARIAN;
- Filtros ópticos para leitura TL;
- Daybreak 1100 Automatic TL/LOE System;
- Riso OSL / TL DA – 20.

3.1.2 Reagentes

- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- H_3BO_3 ;
- MgO ;
- CuCl_2 ;
- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- HNO_3 concentrado;
- Água destilada.

3.2 Produção do Material

3.2.1 Síntese por Sol-Gel e Pirólise

O processo sol-gel é uma rota de preparação de materiais inorgânicos, a partir de precursores em solução.

Esse método em geral envolve a transição do estado de sol (partículas coloidais dispersas em um líquido) para gel (um líquido que se encontra imerso em uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas).

Os principais fatores que afetam esse processo são a agitação, temperatura e pH, uma vez que é importante que o processo ocorra rapidamente, porém garantindo que todas as reações químicas ocorram em uma solução uniforme, de maneira que todas as moléculas recebam um suprimento adequado de produtos químicos de que necessitam para as reações procederem corretamente.

As principais vantagens são que essa técnica não necessita de altas temperaturas (sem levar em consideração o tratamento térmico), possui elevada homogeneidade química, habilidade de obter materiais de alta pureza e flexibilidade, pois o mesmo processo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos.

Já a técnica de pirólise utilizada é bem simples, porque é o processo onde a matéria orgânica é decomposta após ser submetida a condições de altas temperaturas e ambiente desprovido de oxigênio. Apesar de sua definição esclarecer a necessidade da inexistência de oxigênio, vários processos ocorrem com uma pequena quantidade dele.

O processo é endotérmico, logo é necessário que exista bastante fornecimento externo de calor para acontecer o êxito da reação.

3.2.2 Produção de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$

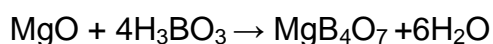
3.2.2.1 Reação

A reação para formar o Tetraborato de Magnésio dopado com térbio ($\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$) tem que ser feita em meio ácido para a dissolução dos reagentes. Para isso primeiramente foram pesados 5g de ácido bórico, 666,7mg de óxido

de magnésio, e diferentes massas de nitrato de térbio, de acordo com sua porcentagem (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1%) em mols, a partir do ácido bórico (100%).

Os reagentes foram inseridos juntos em um béquer de 100 ml, e com o auxílio de uma pipeta graduada foram transferidos 13,5 ml de água destilada e 3,5 ml de ácido nítrico concentrado. Posteriormente os reagentes foram misturados em um agitador magnético por aproximadamente 15 min., até se obter um gel homogêneo de coloração branca. Todo o procedimento foi feito na capela química por segurança.

O material foi produzido através da reação:



3.2.2.2 Secagem

O gel resultante foi transferido para uma placa de Petri e seco em um forno tipo mufla na temperatura de 100°C por aproximadamente 20 h, para eliminar a presença de água.

3.2.2.3 Tratamento Térmico

O pó resultante foi transferido para um cadinho de porcelana e aquecido até 800°C dentro do forno de resistência com uma rampa de aquecimento de 2°C por minuto, permanecendo nesta temperatura por um período de 2 h e em seguida resfriado com uma taxa de 20°C/min. até chegar a temperatura de 20°C. A temperatura utilizada foi determinada de acordo com o diagrama de fase do MgB_4O_7 que é mostrado na figura 13.

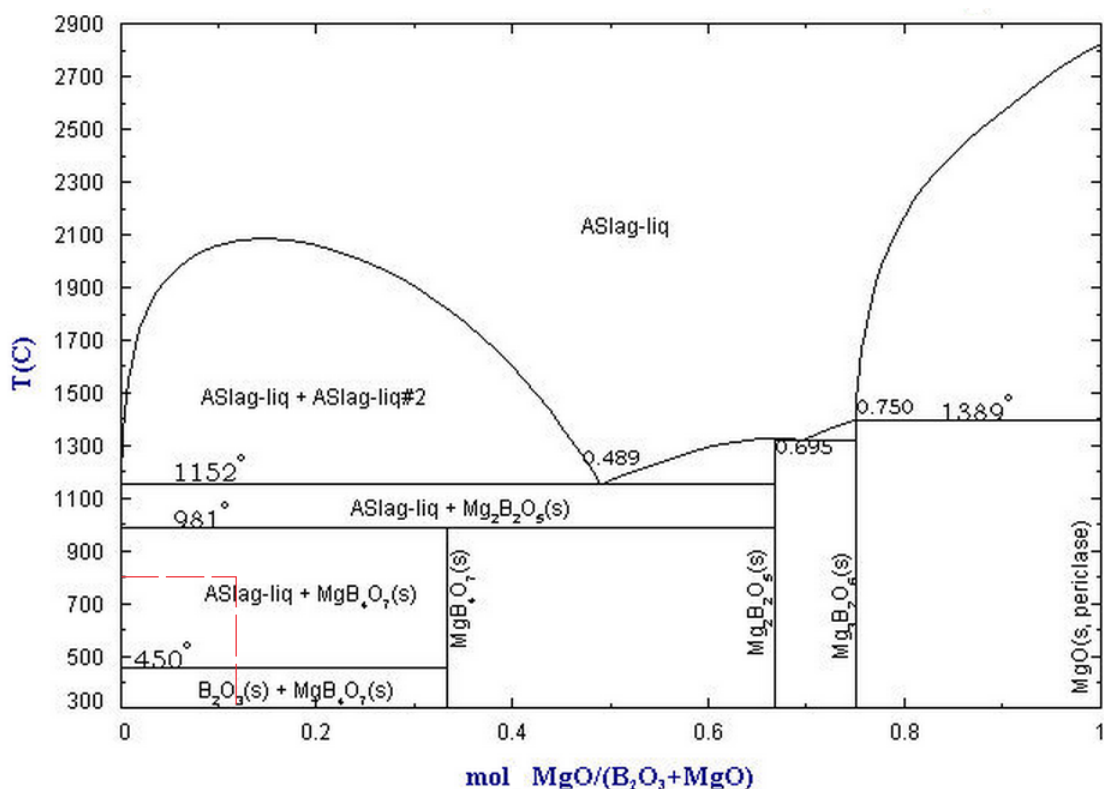


Figura 13- Diagrama binário do sistema B2O3-MgO.

Fonte: www.crct.polymtl.ca/FACT/phase_diagram.php

O MgO foi produzido a partir do $\text{Mg}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ colocando-o num cadinho de alumina e aquecendo por 2 h no forno a 600°C com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto e resfriamento de 10°C por minuto. Posteriormente um segundo tratamento térmico foi realizado na temperatura de 1400°C por 1h com taxa de aquecimento de 5°C por minuto e resfriado na mesma taxa.

Após o tratamento térmico o material obtido foi cominuído utilizando um almofariz e pistilo de ágata, para desaglomerar e diminuir o tamanho das partículas.

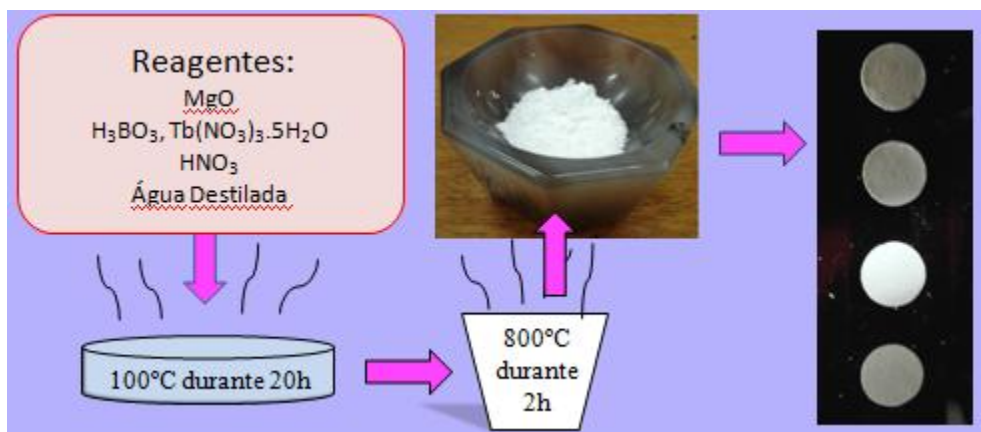


Figura 14- Representação do processo de fabricação do material.

3.2.2.4 Prensagem

A prensagem das pastilhas TLD foram feitas a partir do pó de MgB_4O_7 dopado com 1 mol% de Tb por compactação a frio em uma prensa hidráulica com 2T. As dimensões utilizadas foram 4,5 mm de diâmetro e 0,9 mm de espessura e massa de 18 mg.

3.2.2.5 Sinterização das Pastilhas

Após a prensagem, as pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico que foi a 800°C por 2h com uma taxa de aquecimento de 2°C por min. e rápida taxa de resfriamento (figura 15).



Figura 15- Pastilhas de MgB₄O₇ dopado com 1 mol % de Tb.

3.2.3 Produção do MgB₄O₇:Cu

O método utilizado para fazer o material de Tetraborato de Magnésio dopado com Cu foi o mesmo realizado para o dopado com Térbio, porém ao invés de usar o Óxido de Magnésio foi utilizado o Nitrato de Magnésio.

3.3 Irradiação

Tanto para as medidas de TL, LOE quanto para o espectro TL as amostras foram irradiadas usando-se duas diferentes fontes de irradiação, uma primeira fonte do tipo gama (Co-60) pertencente ao instituto de pesquisas energéticas nucleares (IPEN) e outra do tipo beta (⁹⁰Sr/⁹⁰Y com 40mCi) acoplado ao equipamento RISO.

3.4 Filtros ópticos

Com a finalidade de captar as intensidades TL em apenas algumas regiões do espectro foram utilizados alguns filtros ópticos, que nesse caso foram o filtro U-340 (região entre 290-370 nm - UV), BG-39 (região entre 310-650 nm visível) e BG-39 com KOOP (região entre aproximadamente 310-480 nm).

A transmitâncias dos filtros utilizados, estão representadas nas figuras 16 e 17, logo abaixo.

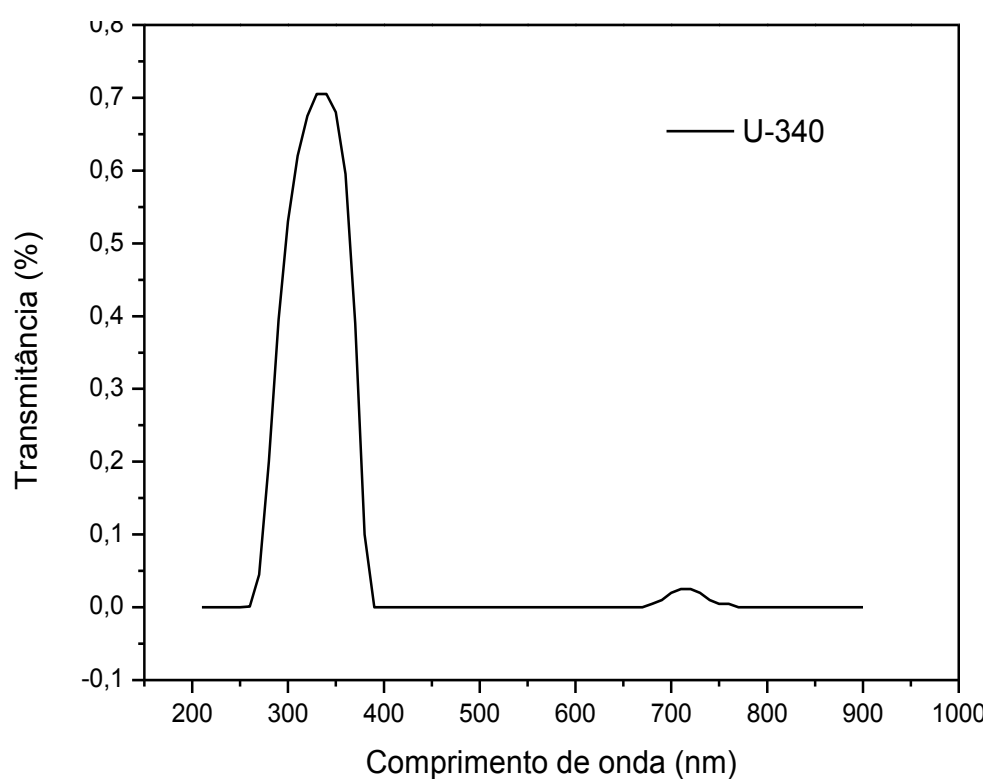


Figura 16- Transmitância do filtro U-340 (região entre 290-370 nm - UV).

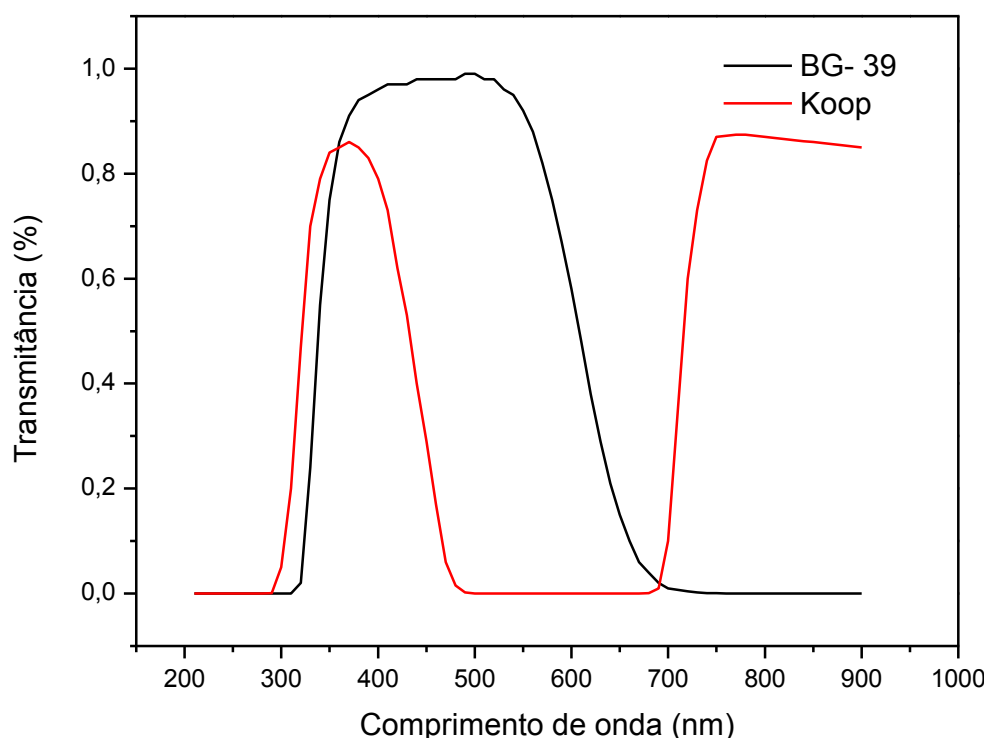


Figura 17- Transmissões do filtro BG-39 (região entre 310-650 nm visível) e BG-39 combinado com o KOOP (região entre aproximadamente 310-480 nm).

3.5 Medida de Termoluminescência

As medidas TL podem ser feitas com uma configuração experimental simples em um laboratório de preferência escuro somente com luz vermelha e temperatura ambiente. A intensidade de um fósforo TL pré-exposto a uma dose de radiação pode ser obtida de duas formas: intensidade TL VS comprimento de onda e intensidade luminescente em função da temperatura. No primeiro caso, a distribuição espectral da luz emitida TL correspondente a cada curva de brilho podem revelar a estrutura de banda, portanto é possível identificar diferentes mecanismos que levam à emissão, como por exemplo transições banda-a-banda, transições por tunelamento e desarmadilhamento de elétrons e posterior recombinação de buracos [4].

Já a intensidade em função da temperatura é feito para medir a dose de radiação. A configuração experimental destinado a esse fim, é o chamado leitor TLD. O leitor TLD consiste essencialmente de um sistema de aquecimento, em

que se pode controlar a taxa de aquecimento, um sistema que detecte a luz emitida pelo material, normalmente uma fotomultiplicadora (PMT) e um sistema para o registro da curva.

Para obter a máxima intensidade TL, a resposta espectral do tubo PMT deve coincidir com o espectro de emissão do fósforo e dos filtros ópticos utilizados em frente a fotomultiplicadora, os quais tem que transmitir a luminescência no comprimento de onda adequado [4].

No antigo laboratório de dosimetria e datação da FATEC-SP foram realizadas primeiramente medidas de termoluminescência para identificar a melhor porcentagem de Cu e de Tb em amostras previamente irradiadas com 5 Gy de radiação beta, no equipamento Riso OSL/TL DA – 20 (ver figura 18), na região do espectro entre 310 e 650 nm (filtro BG-39), na região entre região entre aproximadamente 310-480 nm (filtros BG-39 combinado com KOOP) e por último na região entre 290-370 nm (filtro U-340).

Para que a quantidade de amostra utilizada nas medidas fossem confiáveis foi usado um dosador que padronizava a massa utilizada para cada amostra.

Novas medidas TL foram realizadas, porém utilizando a amostra dopada com Tb que apresentou maior intensidade TL. A primeira mensuração foi feita em amostras irradiadas entre 1 e 10 Gy usando uma fonte gama no equipamento Daybreak 1100 Automatic TL/LOE System (ver figura 19), inicialmente utilizando o filtro BG-39 combinado com o KOOP e depois com o filtro BG-39, para a determinação da mínima dose de detecção e verificação da linearidade das intensidades TL.

Por último para facilitar a comparação da proporção da intensidade luminescente e minimizar os erros da quantidade de massa, posições das pastilhas nos discos, entre outros, foram feitas medidas TL normalizadas com 0,2 Gy de radiação beta.

Essas medidas TL normalizadas foram feitas no equipamento Riso OSL / TL DA - 20 com taxa de aquecimento de 5°C/s em amostras previamente

irradiadas numa fonte beta com doses entre 0,5 e 20 Gy e na região do espectro que se situa entre 310 e 650 nm (filtro BG-39).

A função utilizada para a normalização foi a seguinte:

$$N(D) = \frac{TL(D)}{TL(D_1)} \quad (1)$$

Sendo,

- $N(D)$ - Função de normalização;
- $TL(D)$ -Intensidade TL das doses entre 0,5 e 20 Gy;
- $TL(D_1)$ -Intensidade TL da dose baixa padrão (0,2Gy).

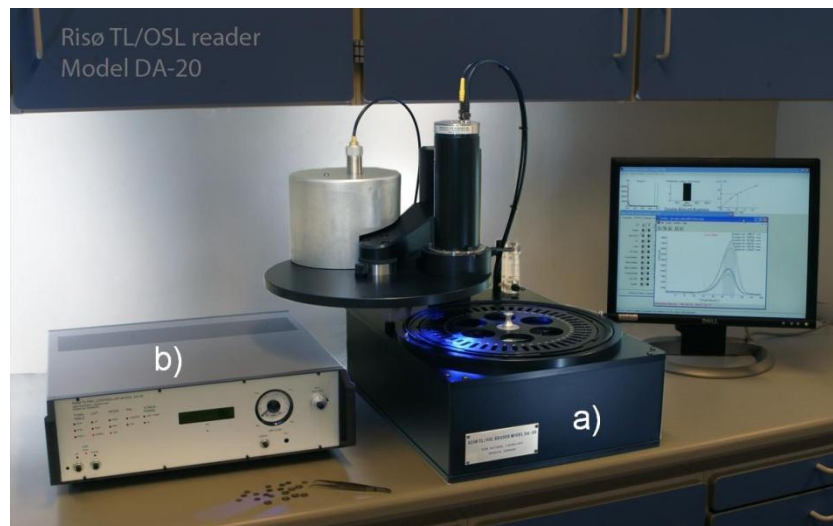


Figura 18 - Riso OSL/TL DA – 20



Figura 19- Daybreak 1100 Automatic TL/LOE System.

Fonte: daybreaknuclear.us.

3.6 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

O leitor LOE constitui-se basicamente de um sistema de detecção de luz (PMT), uma fonte de estimulação óptica e um filtro de corte.

Nesse sistema simples, as amostras são expostas a uma fonte de luz fixa com comprimentos de ondas e intensidade apropriadas, e a luminescência do material monitorada em função do tempo de estimulação.

Essas medidas LOE também foram realizadas no antigo laboratório de dosimetria da FATEC-SP, no equipamento Riso OSL/TL DA – 20, equipado com um tubo fotomultiplicador padrão (PM), sistemas de estimulação óptica (azul e infravermelho), um sistema de estimulação térmica, e uma fonte de irradiação interna beta. A leitura foi feita em 100s utilizando o filtro U-340 e estimulação de uma luz monocromática de 470 nm.

3.7 Difração de Raios X

Para comprovar se o material produzido de fato era o MgB_4O_7 , foi realizado medida de difração de raio x no material puro em pó. A análise foi realizada no laboratório de Materiais da FATEC-SP utilizando o difratômetro Rigaku Miniflex II usando a linha $\text{Cu K } \alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) com tensão de 30kV e corrente de 15 mA. Os dados foram coletados em $2-\theta$ entre 3° e 90° em temperatura ambiente. Para análise do difratograma foi usado o programa Match.



Figura 20- Difratômetro de raio x Rigaku Miniflex Spectrometer.

Fonte: sao-paulo.all.biz/difratmetro-de-bancada-miniflex-ii-g81122.

3.8 Fluorescência

Fluorescência é um efeito luminescente que ocorre durante a excitação do material, em que a luz é emitida em menos de 10^{-8} s depois da absorção da radiação, isto é, um processo luminescente que persiste enquanto tiver excitação contínua na amostra [4]. O tempo de decaimento da fluorescência é independente da temperatura. Esse tempo é determinado pela probabilidade

de transição de um elétron em um estado excitado E_e para um estado de menor energia E_0 . Esse processo é mostrado na figura 21.

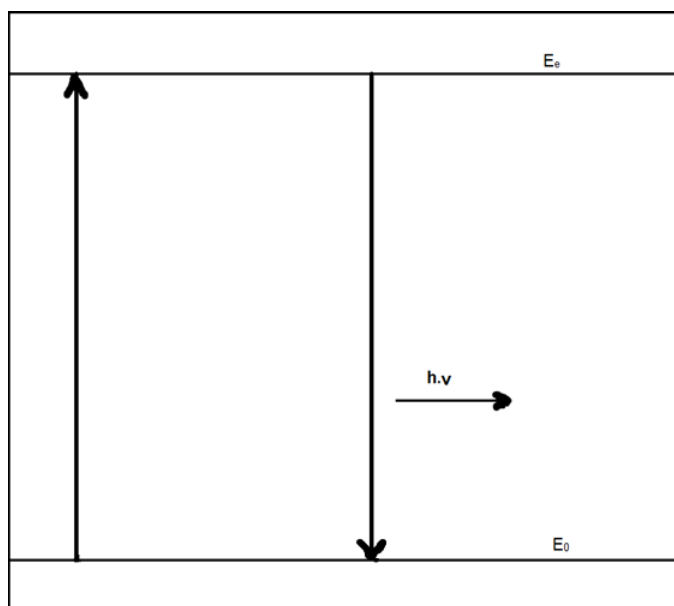


Figura 21- Processo de Fluorescência.

Fonte: FURETTA, Claudio. **Handbook of Thermoluminescence.** World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong (2003).

Na dosimetria das radiações, fluorescência é uma técnica que pode nos fornecer informações sobre os principais centros luminescentes do material. Com essa finalidade foram realizadas medidas utilizando o fluorímetro Cary Eclipse da VARIAN no antigo laboratório de dosimetria e datação da FATEC-SP. A medida foi realizada na amostra com a melhor concentração de Tb. O material em pó foi colocado em um porta-amostra higienizado e em seguida acoplado no equipamento. O comprimento de onda de estimulação foi na região visível UV de 300 a 350 nm usando estimulação pulsada “delay time= 5 ms” e a luminescência detectada entre os pulsos “gate time igual a 10 ms” na região entre 400 e 800 nm usando uma fenda de 2.5 nm.



Figura 22- Fluorímetro Cary Eclipse da marca VARIAN.

3.9 Espectro TL

O espectro TL é uma técnica que determina os comprimentos de onda de emissão luminescentes de um material, ou seja os comprimentos de onda que compõem a luminescência na TL.

A medida foi realizada na amostra de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ que obteve a melhor luminescência previamente irradiada com alta dose de raios gamma (23 kGy). O espectro TL foi feito da mesma maneira que uma medida de termoluminescência, porém ao invés da luminescência emitida pelo material após estimulação térmica ser detectada pela fotomultiplicadora, a mesma era transportada até o fluorímetro através de uma fibra óptica, que decompõe a luz em vários comprimentos de onda na região entre 400 e 800 nm.

3.10 Reprodutibilidade

Uma das grandes vantagens dos materiais dosimétricos é que esses podem ser usados várias vezes, consequentemente com a finalidade de saber se existem variações consideráveis na intensidade do pico luminescente ao se fazerem várias medidas TL em uma mesma pastilha, foi realizado o estudo da reprodutibilidade, que vai consistir basicamente na repetição de medidas TL.

Essa avaliação foi feita no laboratório de medidas radiométricas da Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, em que foram utilizadas 5 pastilhas previamente irradiadas com 0,5 Gy de radiação beta da amostra dopada com Tb que apresentou a maior intensidade luminescente, nas quais cada uma foi submetida a 10 medidas TL com os mesmos parâmetros de leitura e dose de radiação, ou seja, 10 diferentes ciclos para cada pastilha.

Os parâmetros utilizados para a leitura TL foram taxa de aquecimento de 5°C/s na região do espectro entre 320 e 650nm.

Em seguida foram medidas as intensidades TL de cada uma das 5 pastilhas e calculadas as médias das intensidades de todas as pastilhas para cada ciclo. Após esse procedimento as médias das intensidades dos maiores picos TL foram inseridas em um único gráfico.

3.11 Medidas de resposta de intensidade TL

As medidas de resposta da intensidade TL são estudadas para investigar se existe linearidade entre as intensidades do pico luminescente para diferentes doses de radiação.

Para investigar essa característica foram utilizadas 16 pastilhas previamente irradiadas com doses (D) entre 0,5 e 20 Gy da amostra dopada com Tb que apresentou a maior intensidade luminescente. Para cada dose de

radiação foram utilizadas duas pastilhas, ou seja, havia duas pastilhas irradiadas com 0,5 Gy, duas pastilhas com 1 Gy, e assim por diante.

Inicialmente as pastilhas foram submetidas a medidas TL no equipamento Riso OSL / TL DA - 20 com taxa de aquecimento de 5°C/s, utilizando o filtro BG-39. Em seguida as mesmas pastilhas foram irradiadas com 0,2 Gy (dose baixa padrão (D_1)) para que os picos luminescentes das doses (D) entre 0,5 e 20 Gy possam ser normalizados.

Posteriormente para uma boa investigação da propriedade de linearidade do material foi usado a função (3) que calcula o “índice de linearidade” [3], ou seja, uma forma melhor de apresentação dos dados, de modo que o estudo possa ser feito com maior precisão e facilidade.

$$f(D) = \frac{\left[\frac{TL(D)}{(D)} \right]}{\left[\frac{TL(D_1)}{(D_1)} \right]} \quad (3)$$

Sendo,

- $TL(D)$ -Intensidade TL das doses entre 0,5 e 20 Gy;
- $TL(D_1)$ -Intensidade TL da dose baixa padrão (0,2Gy);
- D - Doses entre 0,5 e 20 Gy;
- D_1 - Dose de 0,2 Gy.

Essas medidas foram realizados no laboratório de dosimetria DFN/IFUSP.

3.12 Tratamento dos Dados

Os gráficos referente as medidas TL, LOE, espectro TL, fluorescência, reprodutibilidade e medida de resposta da intensidade TL foram realizadas no programa Originpro 8.

4 Resultados e Discussão

No item 4.1 serão abordados os resultados do MgB_4O_7 dopado com diferentes concentrações de Cu.

Já no item 4.2 serão estudados os resultados do MgB_4O_7 dopado em diferentes concentrações de Tb, principalmente no que se refere a sua termoluminescência (TL), difração de raios x, luminescência opticamente estimulada (LOE), fluorescência, espectro TL, reprodutibilidade e medidas de resposta da intensidade TL.

4.1 Tetraborato de Magnésio dopado com Cobre (MgB_4O_7 : Cu)

4.1.1 Medidas de Termoluminescência

As amostras preparadas nas concentrações entre 0,2 e 1 mol % foram irradiadas com 5 Gy de radiação beta e medidas por termoluminescência no equipamento Riso OSL/TL DA – 20, com o filtro BG-39.

Os resultados obtidos nessa medida foram insatisfatórios porque as amostras apresentaram baixa luminescência.

Outros agravantes foram que as amostras reagiram com o cadinho após o tratamento térmico, provavelmente devido à utilização do Nitrato de Magnésio, fazendo com que vários cadinhos fossem estragados. As amostras não apresentaram um único pico na região de 200°C, que era o desejado e por último mesmo que a luminescência não tenha sido boa nessas amostras, os resultados não mostraram nenhum padrão, em que se possa acreditar que talvez se fosse aumentado a quantidade de dopante a luminescência também incrementaria, uma vez que a amostra que apresentou a maior luminescência na região dos 200°C foi a pura seguida da ordem decrescente das amostras dopadas com 0,2; 0,6; 0,4; 0,8 e 1%.

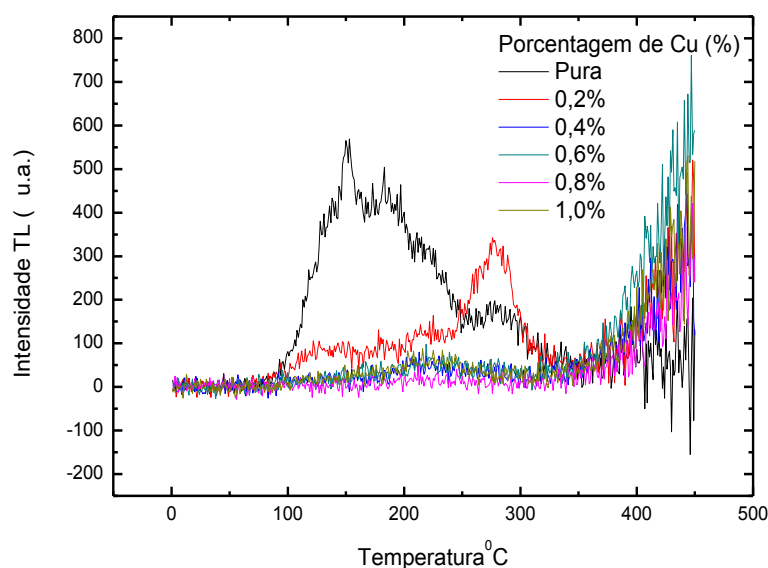


Figura 23- TL medida com o filtro BG-39 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Cobre em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.

Essas medidas TL foram feitas em três regiões do espectro usando filtros apropriados, sendo uma primeira na região entre 290 e 370 nm (filtro U-340), a segunda na região entre 310 e 480 nm (combinação dos filtros BG-39 e KOOP) e a última na região entre 310 e 650 nm (filtro BG-39). O objetivo destas medidas foi determinar a região de máxima emissão luminescente.

A figura 25 mostra o gráfico do pico de maior luminescência em função da concentração do dopante. Da figura podemos observar que medidas TL usando o filtro BG-39 apresentaram intensidades luminescentes altas quando comparadas com as medidas TL feitas com os filtros U-340 e a combinação BG-39 e KOOP. Também é observado que a amostra dopada com 0,6% de cobre possui o pico TL mais intenso, porém não o suficientemente intenso quando comparado com a amostra dopada com 1 mol % de Tb.

Um fato interessante nestas amostras dopadas com cobre foi que o pico TL de maior intensidade sofreu um deslocamento para alta temperatura ~260°C (figura 24) quando comparado com as amostras dopadas com Tb, que apresentaram o pico intenso em ~220°C.

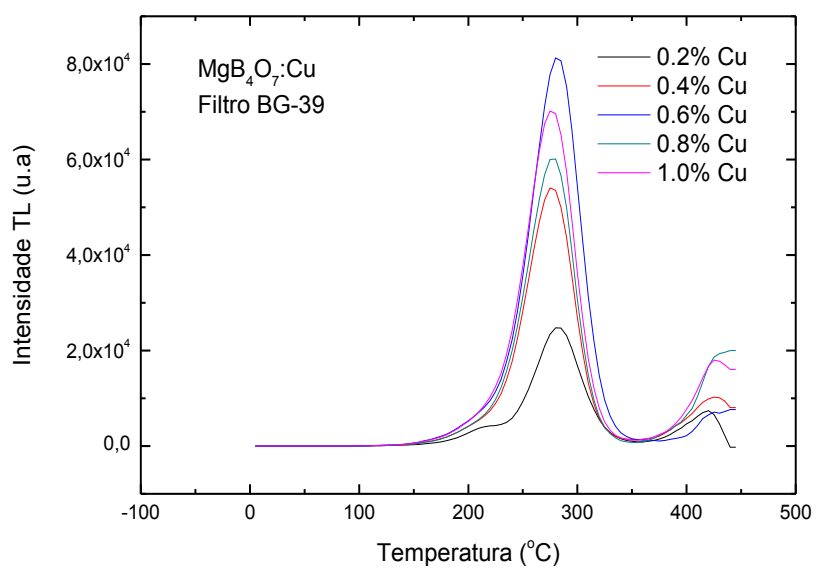


Figura 24- TL medida com o filtro BG-39 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Cobre em diferentes concentração, irradiadas com 5Gy.

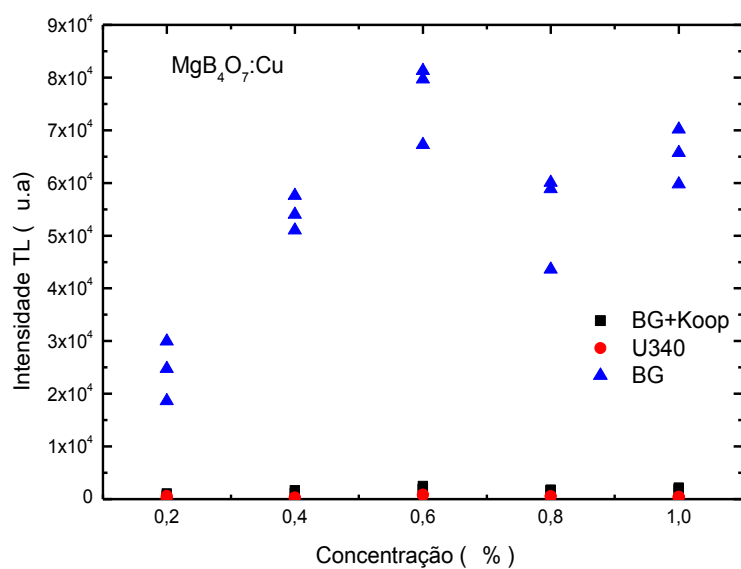


Figura 25 - TL medida com o filtro BG-39 KOOP, BG-39 e U-340 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Cobre em diferentes concentrações e pura, irradiadas com 5 Gy.

4.2 Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio

4.2.1 Medidas de Termoluminescência

Medidas TL foram realizadas nas amostras produzidas após irradiação com 5 Gy de radiação beta, no equipamento Riso OSL/TL DA – 20 primeiramente com o filtro BG-39, depois com os filtros BG-39 combinado com o KOOP e por último com o U-340.

Os resultados obtidos destas amostras foram satisfatórios, porque mesmo a dose de radiação sendo baixa, a luminescência encontrada no material foi intensa, além dele apresentar um pico bem definido na região de $\sim 220^{\circ}\text{C}$ e um pequeno ombro em $\sim 330^{\circ}\text{C}$.

A maior luminescência foi encontrada na amostra de 1 mol % como é mostrado nas figuras 26 e 27, com o filtro BG-39, devido a esse filtro ser o que possui maior transmitância.

Os resultados das medidas TL feitas com o filtro BG-39 apresentaram o mesmo comportamento do material medido com o filtro BG-39 combinado com o KOOP, porém a intensidade luminescente das medidas com o primeiro filtro, mostram-se mais intensas.

Já as amostras medidas com o filtro U-340 (UV) apresentaram uma luminescência bem menor que as amostras medidas com o filtro BG-39, provavelmente porque o material possui baixa luminescência nessa região do espectro, como mostrado nas figuras 28 e 29.

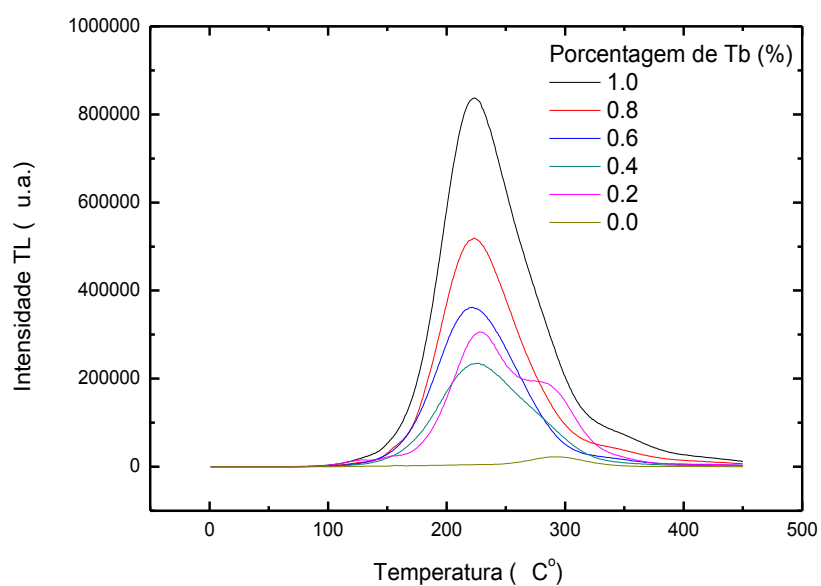


Figura 26- TL medida com o filtro BG-39 das Amostras de Tetraborato de Magnésio Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.

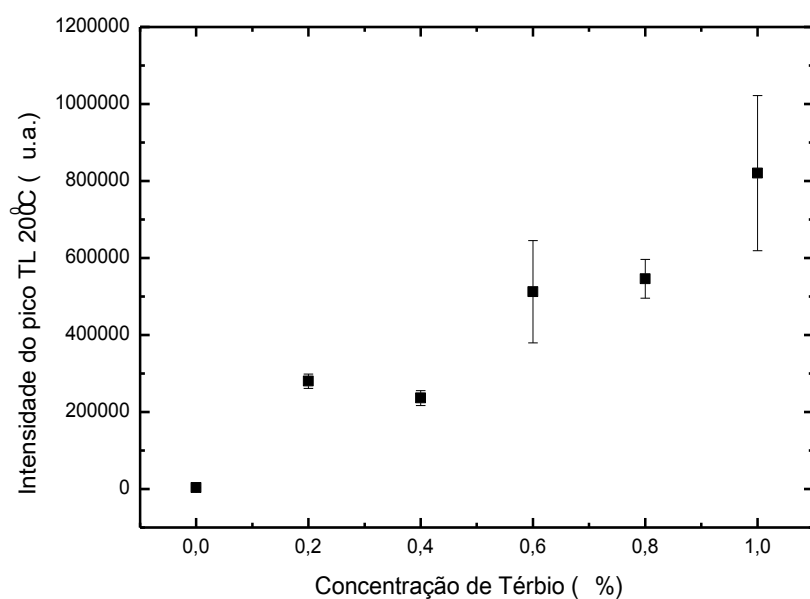


Figura 27- Intensidade dos picos TL na região dos 200°C por concentração de Térbio utilizando o filtro BG-39.

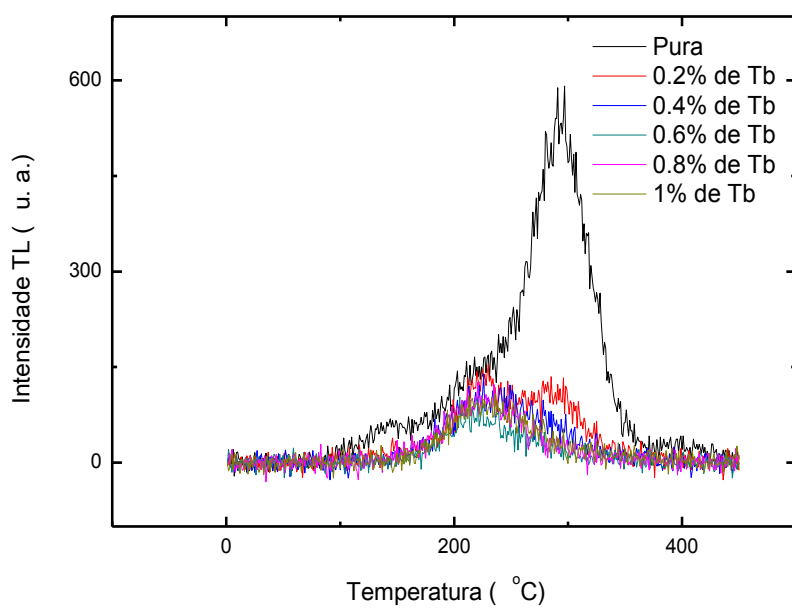


Figura 28- TL medida com o filtro U-340 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.

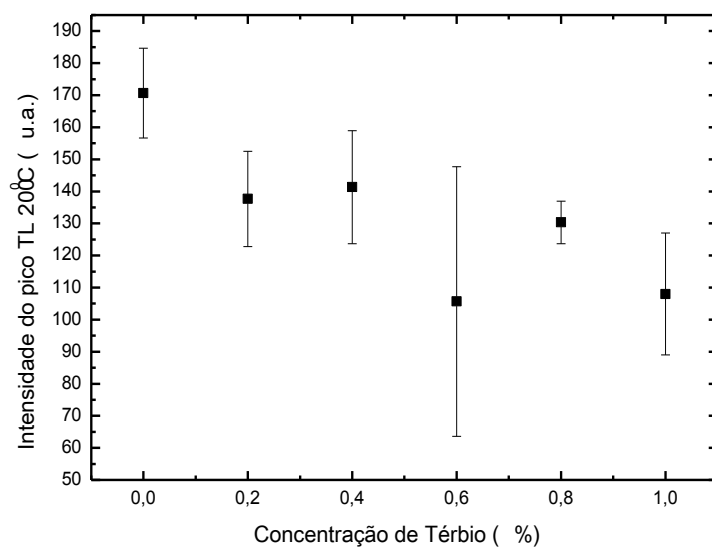


Figura 29- Intensidade dos picos TL na região dos 200°C por concentração de Térbio utilizando o filtro U-340.

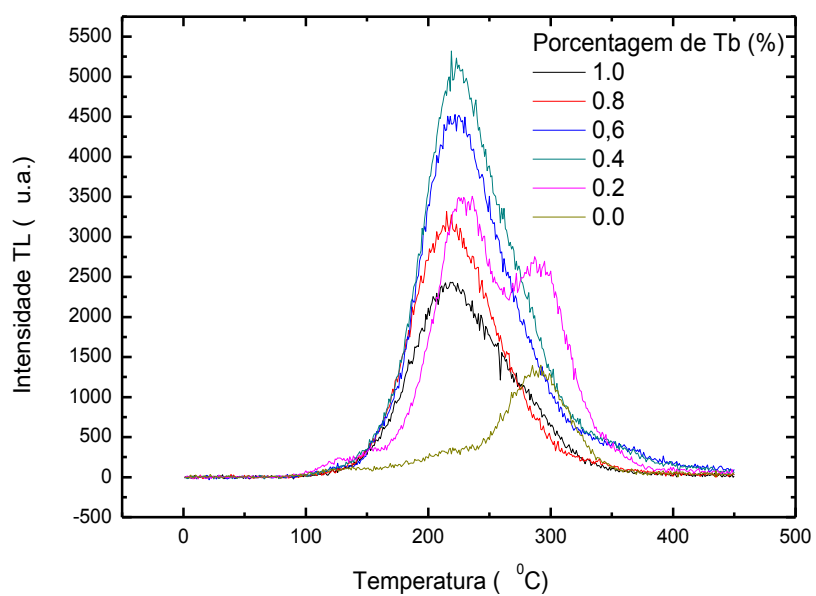


Figura 30- TL medida com o filtro BG- 39 combinado com o KOOP das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.

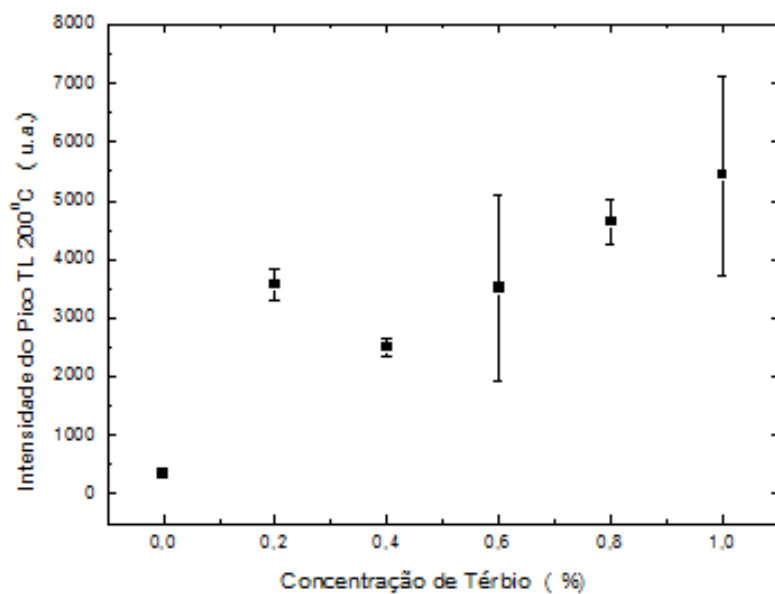


Figura 31- Intensidade dos picos TL na região dos 200°C por concentração de Térbio utilizando o filtro BG-39 combinado com o KOOP.

Novas medidas TL foram feitas com o equipamento Daybreak 1100 Automatic TL/LOE System com taxa de aquecimento de 5°C/s nas amostras de 1 mol % previamente irradiadas numa fonte gama com doses entre 1 e 10 Gy. Inicialmente as medidas foram realizadas usando o filtro BG-39 e posteriormente a combinação dos filtros BG-39 e KOOP.

Os resultados das medidas realizadas com o filtro BG-39 mostraram um pico TL bastante intenso na temperatura de ~220°C. O comportamento deste pico foi linear para as doses de radiação entre 1 e 10 Gy (figura 33). A Mínima dose de detecção de 40 µGy foi obtida após a interpolação da linha reta com o eixo da dose, considerando 3σ da média de uma amostra sem dose de radiação.

Já as medidas TL feitas nas amostras utilizando a combinação dos filtros BG-39 e KOOP mostraram o mesmo pico TL, porém com intensidades mais baixas (figura 34). Estas medidas foram realizadas com o objetivo de quantificar a luminescência nesta região para um futuro uso da técnica de LOE com estimulação verde de 532nm.

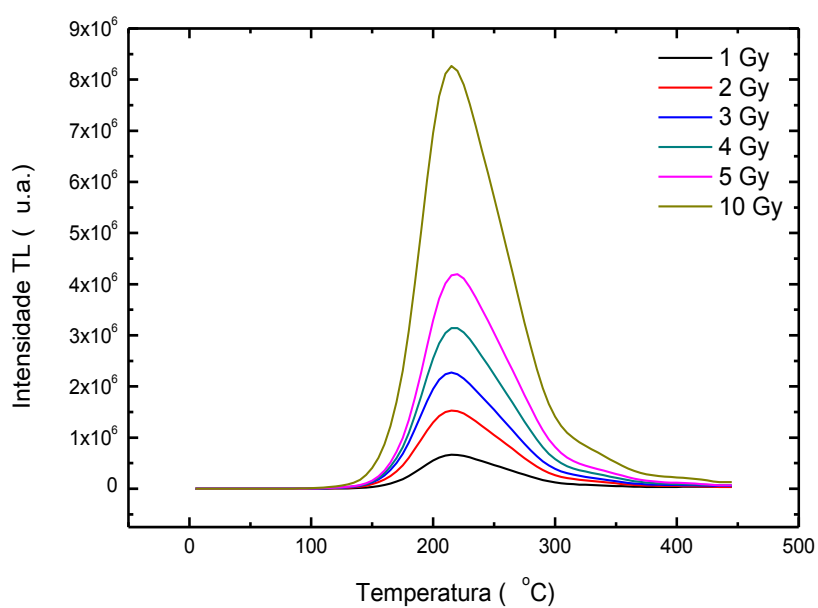


Figura 32- TL medida com o filtro BG-39 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio na concentração de 1% em mol de Tb, irradiadas com 1, 2, 3, 4, 5 e 10Gy.

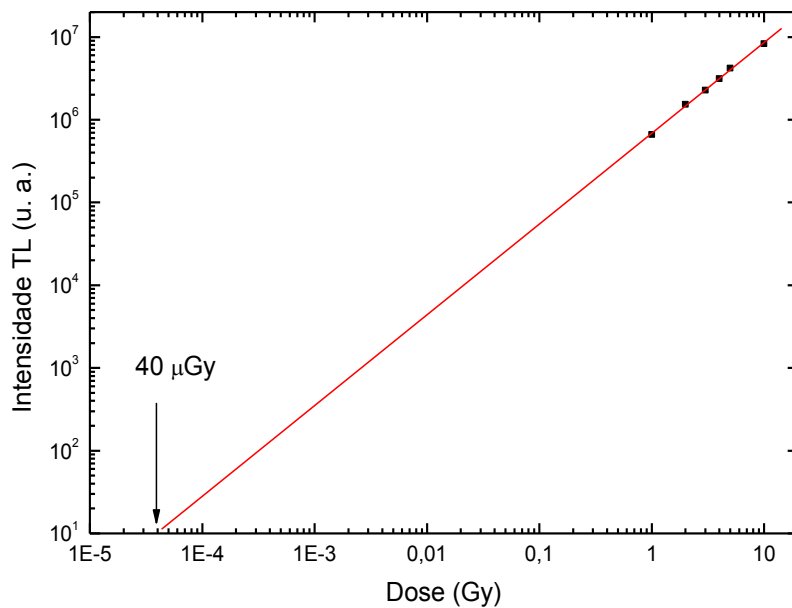


Figura 33- Representação da intensidade dos picos TL a 200oC em função da dose de radiação absorvida e mínima dose de detecção.

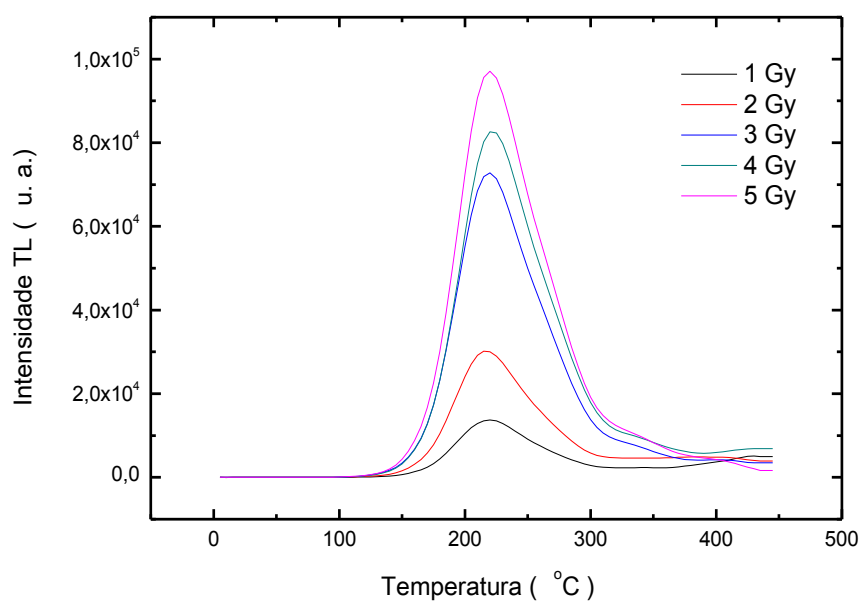


Figura 34- TL medida com o filtro BG-39 combinado com o KOOP das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Têrbio na concentração de 1% em mol de Tb, irradiadas com 1, 2, 3, 4 e 5Gy.

A figura 35 mostra a curva TL normalizada, em que a mesma foi feita utilizando a equação 1.

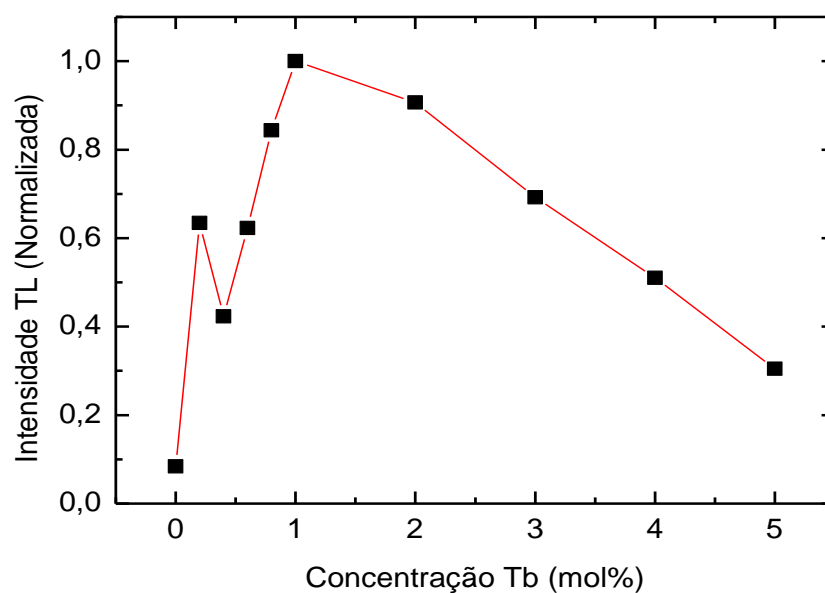


Figura 35-Intensidade TL normalizada.

4.2.2 Difração de Raios X

Para uma melhor caracterização do MgB_4O_7 , foi realizada medida de difração de raio X no material puro em pó (figura 36).

A análise mostrou que o difratograma do MgB_4O_7 é idêntico ao da amostra, porém também foi observado a presença do ácido bórico (H_3BO_3) em menor porcentagem, devido provavelmente ao excesso desse composto na preparação das amostras, uma vez que esse é utilizado como reagente para preparação do material.

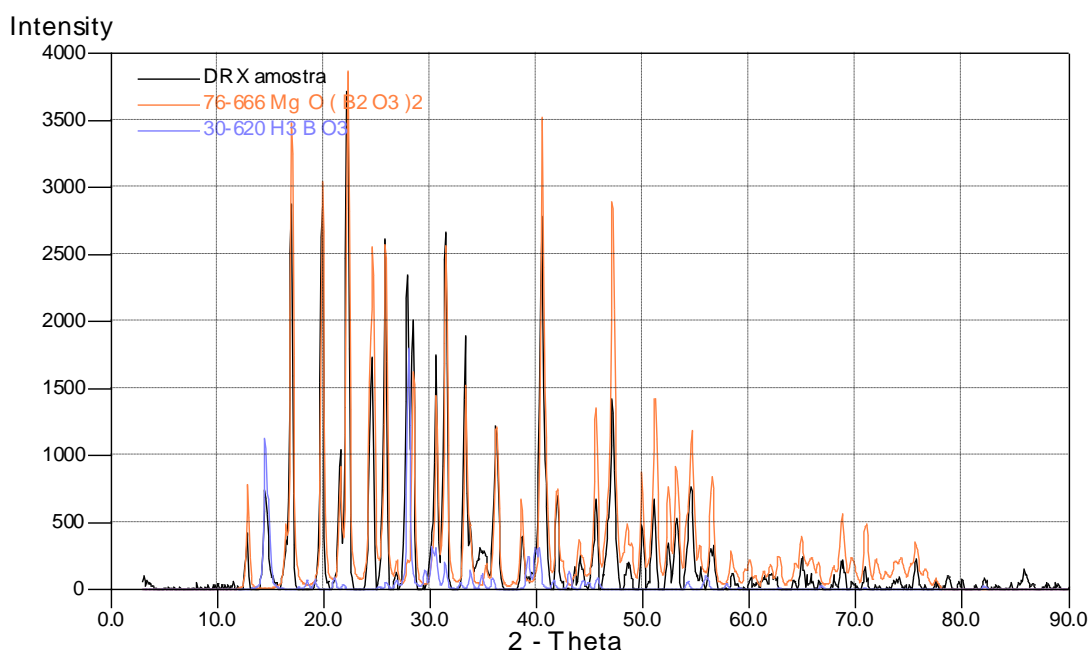


Figura 36- Difração de Raio-X.

4.2.3 Medidas de Fluorescência

As medidas de fluorescência foram feitas para nos fornecer informações sobre os principais centros luminescentes do material. A figura 37 mostra a fluorescência do MgB_4O_7 dopado com 1 mol % de Tb na forma de comprimento

de excitação em função da emissão e intensidade luminescente em função do comprimento de onda de emissão.

Através dos gráficos pode ser observado que a amostra possui alta luminescência para comprimentos de excitação abaixo de 300 nm e a luminescência emitida encontra-se na região entre 450 e 650 nm todas elas devido às transições eletrônicas do íon Tb^{3+} [15].

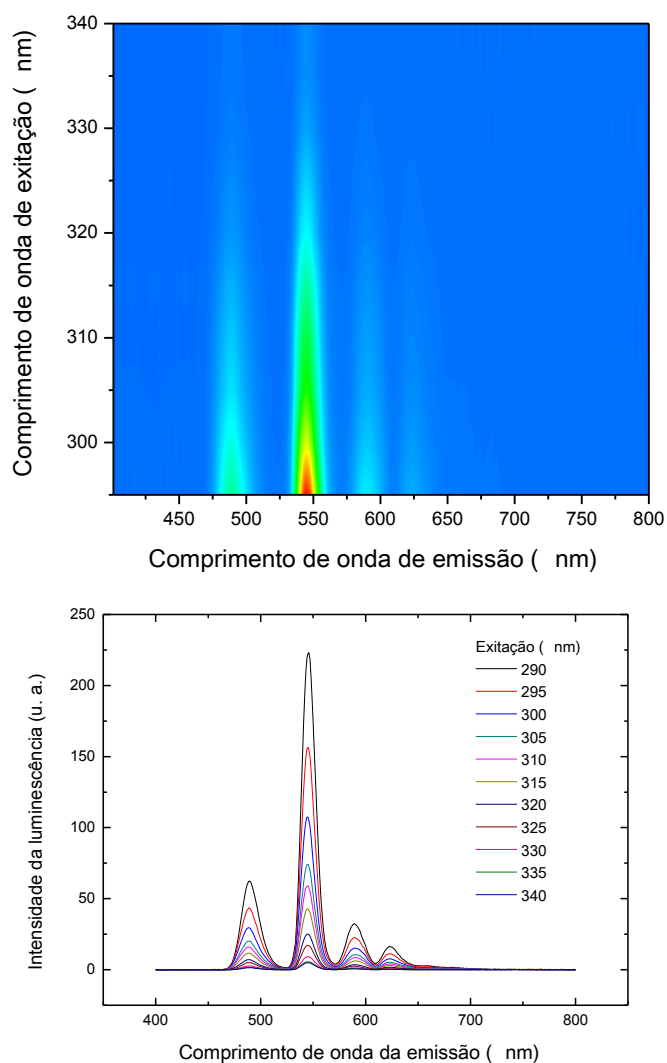


Figura 37- Fluorescência do MgB4O7:Tb.

4.2.4 Espectro TL

Medidas de espectro TL são de grande importância para se conhecer os comprimentos de onda da emissão luminescente do material no processo TL. Com essa finalidade foram realizadas medidas de espectro TL na amostra de MgB_4O_7 dopada com Tb na concentração de 1mol%, após irradiação gama de alta dose (figura 38).

O espectro do material apresenta um pico luminescente intenso em aproximadamente 550 nm e outros dois de menor intensidade em 450 e 650 nm. Estes resultados mostram que o material não possui boas características luminescentes para um possível uso na dosimetria por LOE (estimulação verde 532 nm), uma vez que para isso ele deveria apresentar boa luminescência na região do espectro abaixo de 480 nm. Lembrando que as armadilhas de elétrons e centros luminescentes da TL geralmente são os mesmos da LOE.

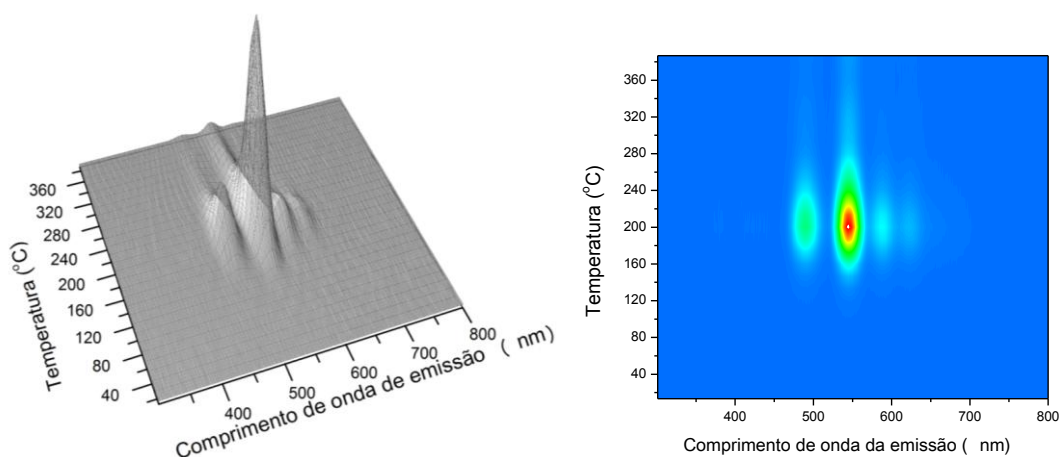


Figura 38- Espectro de Termoluminescência do Tetraborato de Magnésio.

4.2.5 Medidas de Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

As medidas de LOE foram realizadas no equipamento Riso OSL/TL DA –20 em 100 s com o filtro U-340, com estimulação de luz azul (470nm).

Nessa medida, a amostra que apresentou a maior luminescência foi a dopada com 0,2% de térbio, porém mesmo essa amostra sendo a melhor que

as demais a luminescência observada mostrou-se baixa assim como o material medido por TL com esse mesmo filtro, devido provavelmente a esse material, dopado com térbio, possuir pouca luminescência nessa região do espectro, como observado no espectro TL.

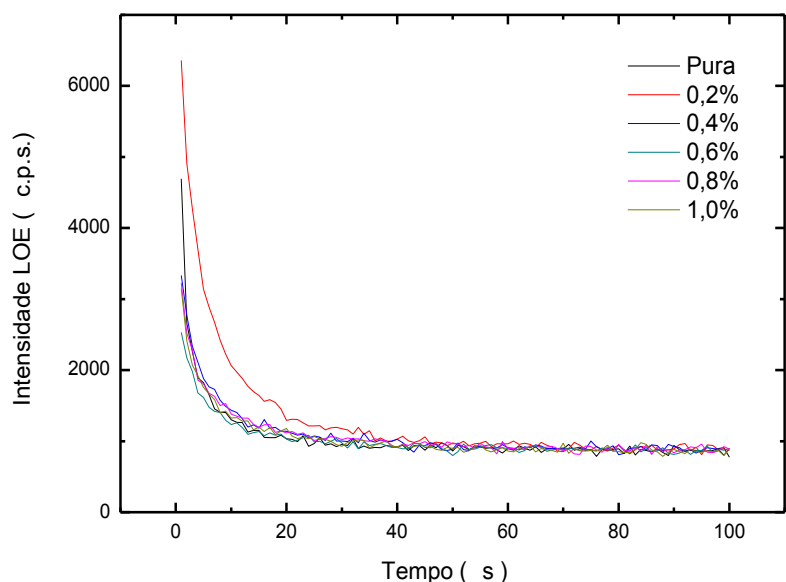


Figura 39- LOE medida com o filtro U-340 das Amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio em diferentes concentrações, irradiadas com 5 Gy.

Medidas de LOE da amostra dopada com 1 mol % de Tb e irradiadas com doses de 1 a 5Gy de radiação gama foram feitas, usando estimulação de luz verde (532nm) e a luminescência detectada usando a combinação de filtros BG-39 e KOOP (figura 40).

As medidas mostraram um sinal muito parecido com a função matemática de decaimento exponencial com baixo sinal luminescente para as pretensões de uma possível dosimetria LOE. O comportamento do sinal com a dose de radiação também foi linear, e da mesma maneira que no caso da TL a mínima dose de detecção calculada foi de 60 mGy (figura 41).

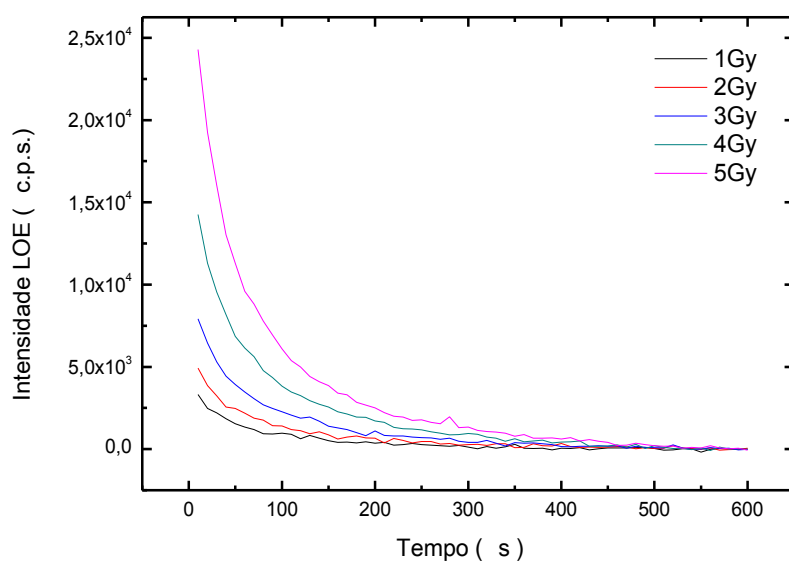


Figura 40- LOE medida com o filtro BG-39 combinado com o KOOP das amostras de Tetraborato de Magnésio dopado com Térbio na concentração de 1% em mol de Tb, irradiadas com 1, 2, 3, 4 e 5Gy.

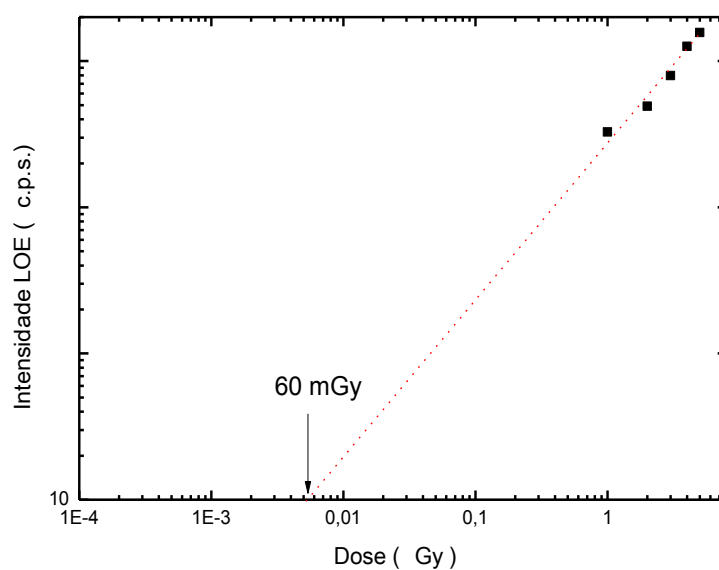


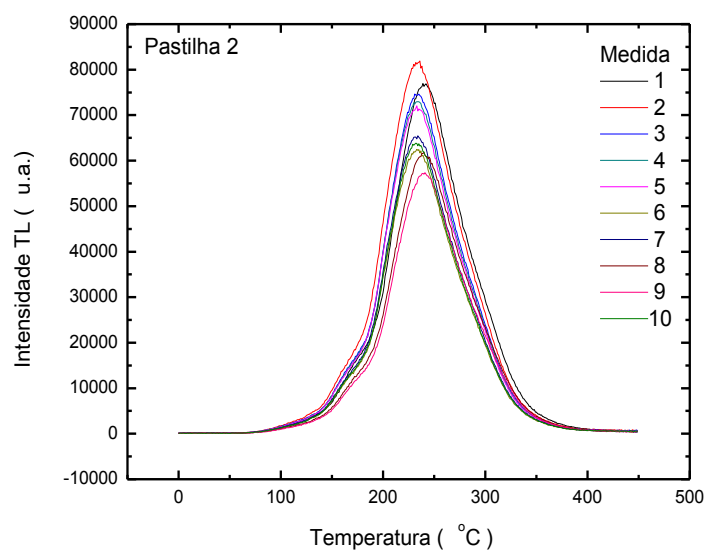
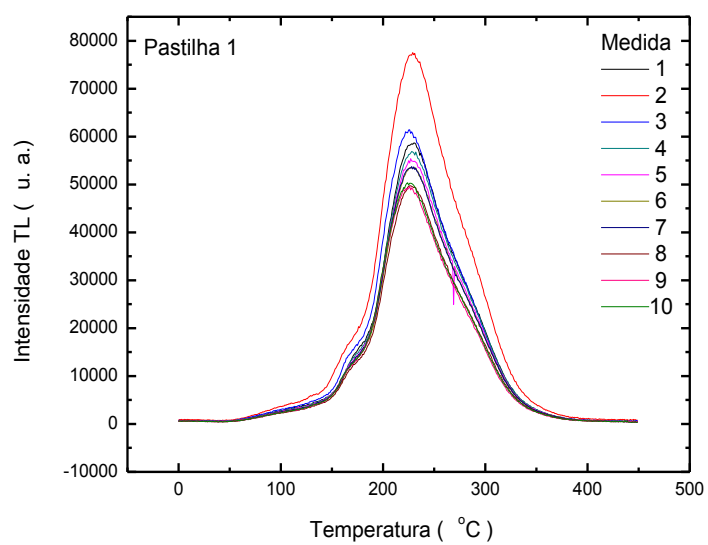
Figura 41 - Gráfico de intensidade LOE em função da dose de 1, 2, 3, 4 e 5Gy.

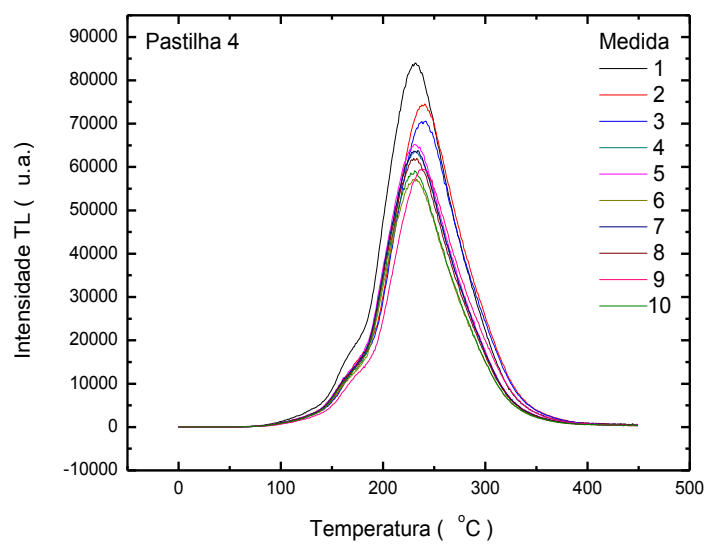
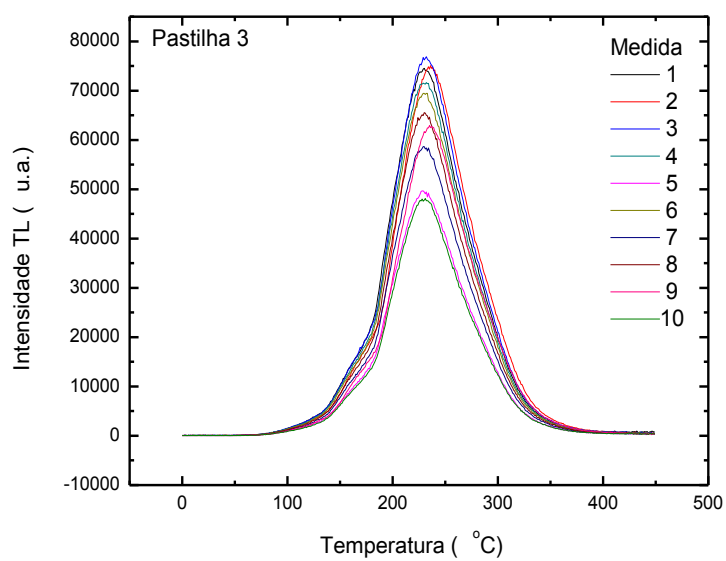
4.2.6 Reprodutibilidade

Com o objetivo de saber se existem variações consideráveis na intensidade do pico luminescente ao se fazerem várias medidas TL em uma mesma pastilha, foi realizado o estudo da reprodutibilidade. Para a avaliação inicialmente foram utilizadas 5 pastilhas da amostra dopada com 1 mol % de Tb, nas quais cada uma foi submetida a 10 medidas TL com os mesmos parâmetros de leitura e dose de radiação, ou seja, 10 diferentes ciclos para cada pastilha.

Em seguida foram medidas as intensidades TL de cada uma das 5 pastilhas como mostra o gráfico 43 e calculadas as médias das intensidades de todas as pastilhas para cada ciclo [3] (figura 42 e 43).

Após esse procedimento as médias das intensidades dos maiores picos TL foram inseridas em um único gráfico (figura 44), onde pode se perceber que conforme eram feitas mais medidas TL a intensidade luminescente diminuía, devido principalmente à dependência do tipo de radiação, pois esse material (MgB_4O_7) apresenta certa dependência energética com a “radiação beta” [14]. Segundo o artigo citado, como a radiação beta não penetra completamente nas pastilhas como no caso dos raios gama, ela precisa ser mais fina, ou seja, sua massa tem que ser reduzida, porém a dificuldade em usar finas pastilhas para dosimetria beta é que sua baixa sensibilidade aparece como uma consequência de uma pequena quantidade de massa. Para resolver esse problema eles misturaram grafite nas amostras.





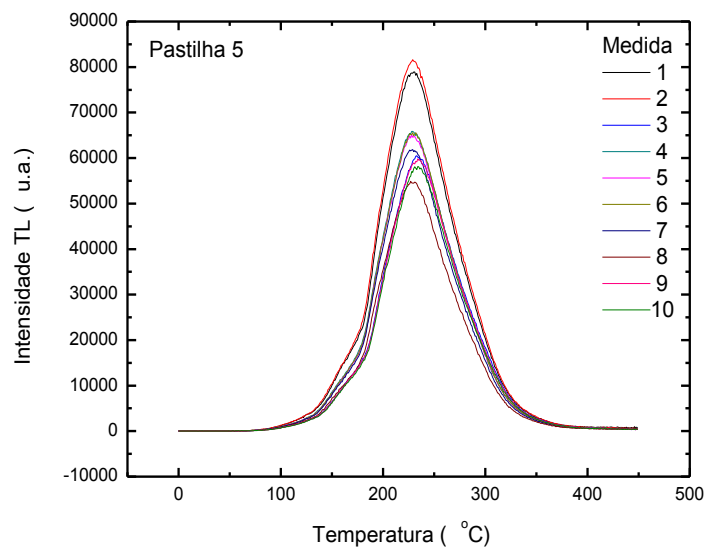
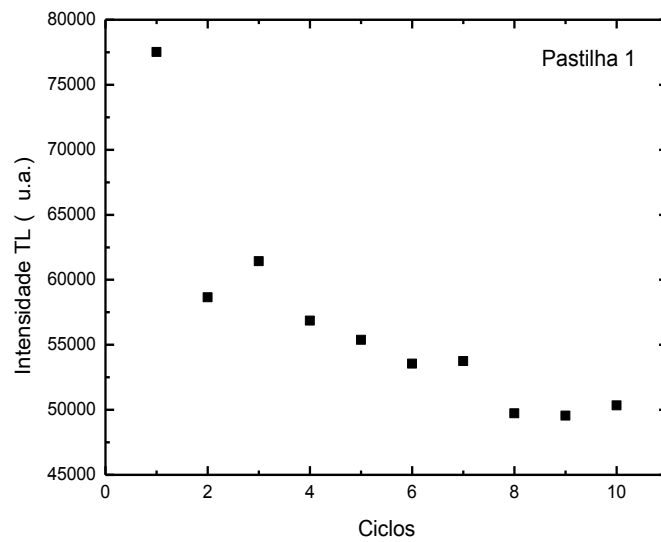
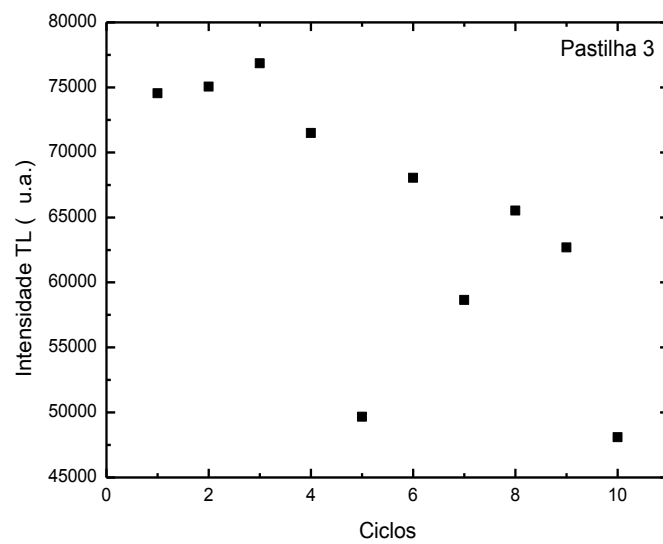
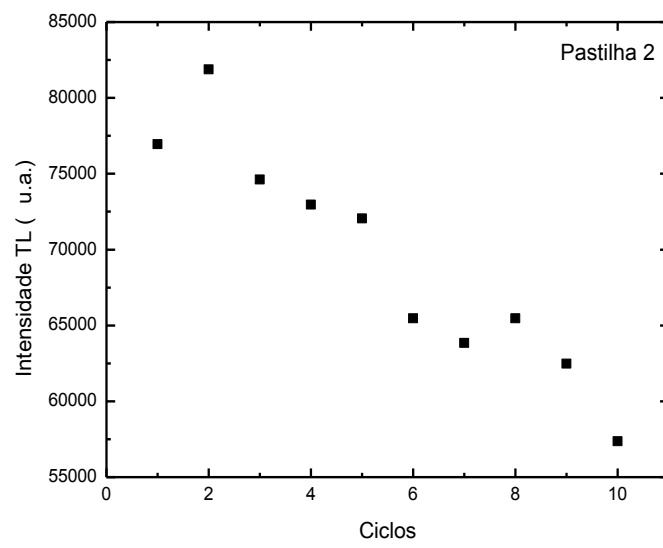


Figura 42- Medidas TL de 5 diferentes pastilhas de MgB4O7 dopado com 1 mol % de Tb previamente irradiadas com 0,5 Gy.





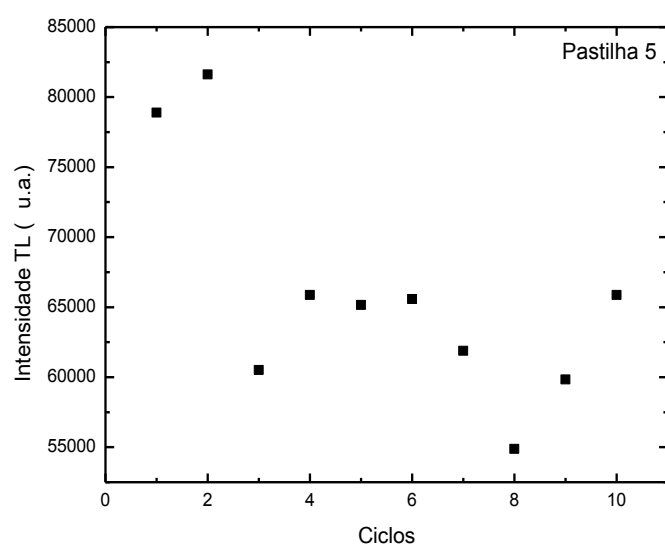
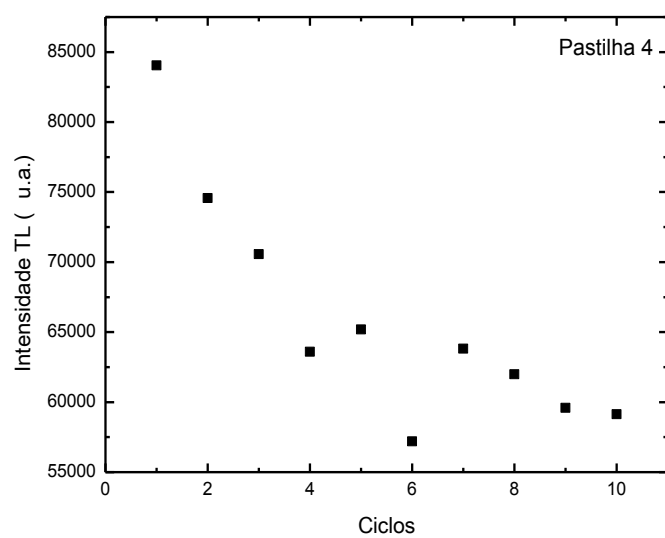


Figura 43- Intensidade TL em função do ciclo para cada pastilha.

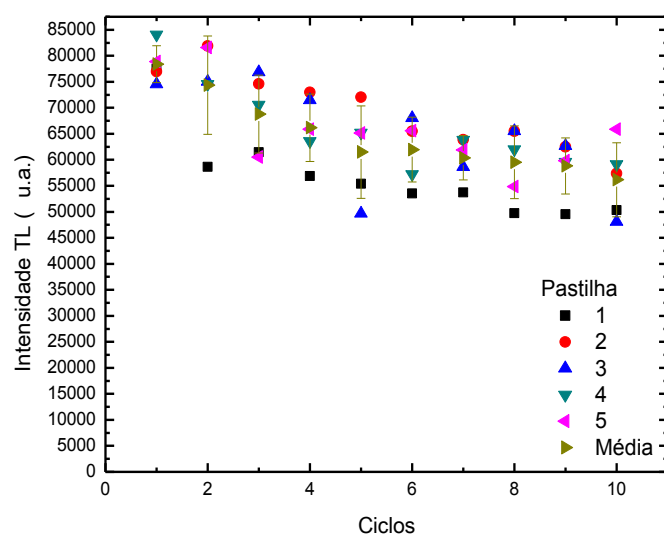


Figura 44- Gráfico de Intensidade TL em função do ciclo com as medidas de todas as pastilhas e suas médias.

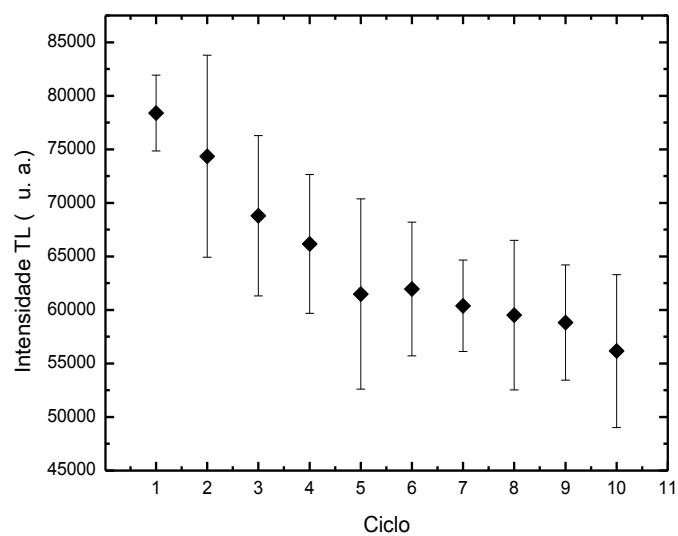


Figura 45- Gráfico de Intensidade TL em função do ciclo com a média das 5 pastilhas para cada ciclo.

4.2.7 Medida do Índice de Linearidade

As medidas do índice de linearidade são estudadas para investigar se existe linearidade entre as intensidades do pico luminescente para diferentes doses de radiação. Essas medidas foram realizadas na amostra dopada com 1 mol % de Tb.

Analisando o resultado obtido na figura 46 (que foi construído de acordo com os valores obtidos a partir da equação 3 do item 3.11) pode-se perceber que o material apresentou índices de linearidade semelhantes entre as diferentes doses de radiação, o que é ótimo, porém o ideal era que essa relação resultasse em 1 ou muito próximo, o que de fato não aconteceu. A explicação desse resultado provavelmente vem principalmente da dependência energética e do tipo de radiação, que no caso foi à radiação beta o qual foi descrito anteriormente no tópico de reprodutibilidade.

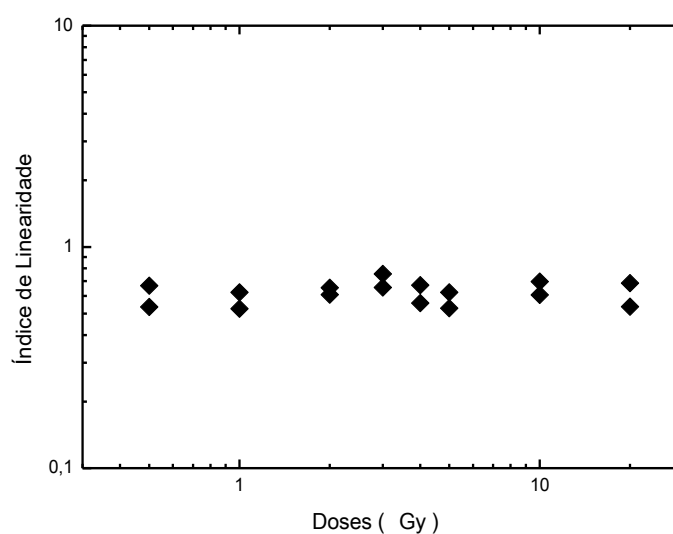


Figura 46- Gráfico de Índice de Linearidade em função das doses entre 0,5 e 20 Gy.

5 Conclusão

A partir dos resultados de difração de raios X foi comprovado que o material produzido pelo método de evaporação é realmente o tetraborato de magnésio (MgB_4O_7), ou seja, a utilização desse método e a obtenção do material desejado foi um sucesso, porém a primeira tentativa de obtenção do material não foi bem sucedida, pois o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$, produzido com $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reagiu com o cadinho, consequentemente o material teve que ser descartado impossibilitando que fossem feitas medidas TL e LOE.

Interpretando os resultados de medidas TL pode se observar que o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ não apresentou boa luminescência, enquanto que os resultados do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ mostraram-se bastante promissores, uma vez que foi encontrado alta luminescência nas medidas realizadas com o filtro BG-39, para as amostras dopadas com 1mol% Tb e através do gráfico de Intensidade TL em função da dose de radiação, percebe-se que o material apresenta boas características para dosimetria por TL, isto é, altos picos luminescentes e alta sensibilidade com mínima dose de detecção em aproximadamente 40 μGy .

Através dos espectros TL, observou-se que o material não possui boas características para um possível uso na dosimetria por LOE usando estimulação verde (532 nm) e tanto a medida de espectro TL quanto a de fluorescência apresentaram o mesmo comportamento, emitindo comprimentos de onda acima de 500 nm devido à presença de íons Tb.

Depois de conformar o MgB_4O_7 dopado com 1 mol % de térbio em pó para pastilhas percebeu-se que a rigidez do material em forma de pastilhas e sua adequação no processo de fabricação fazem com que as amostras sejam boas para serem aplicada na dosimetria pessoal.

Percebeu-se com as medidas de reprodutibilidade, que conforme eram feitas mais medidas TL a intensidade luminescente do material diminuía e os resultados das medidas de Resposta da Intensidade TL mostraram que o material apresenta comportamento linear para doses entre 0,5 e 20 Gy, porém

com índice de linearidade abaixo de 1, devido a grande dependência do tipo de radiação.

Em resumo, levando em consideração todos os requisitos citados para um bom material dosimétrico termoluminescente, o MgB_4O_7 dopado com 1 mol % de térbio, apresentou-se bastante interessante, atendendo muito dos requisitos, tais como, Z_{eff} próximo ao do tecido humano, alta sensibilidade, linearidade, fácil conformação, boa mínima dose de detecção, entre outros.

6 Referências Bibliográficas

- [1] VIJ, D. R. **Luminescence of Solids**. Plenum Press. New York and London 275, 300, 301;
- [2] Souza, L. F. **Produção e Caracterização de Dosímetros à Base de Magnésio**. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe (UFS), 2012.
- [3] Furetta C., Prokic M., Salamon R., Kitis G., **Dosimetric characterization of a new production of $MgB_4O_7:Dy$, Na thermoluminescent material**, Applied Radiation and Isotopes 52 (2000) 243-250;
- [4] FURETTA, Claudio. **Handbook of Thermoluminescence**. World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong (2003) 148, 215, 422-426;
- [5] Potiens Junior A. J., **Caracterização do fósforo termoluminescente $MgB_4O_7:Dy$ para aplicação na detecção de nêutrons térmicos**. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN), 1992;
- [6] Domeni, G. F. **Filmes Dosimétricos Compósitos Polímeros/ $Al_2O_3:Tb$ Para O Uso Na Dosimetria LOE**. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Tecnologia de São Paulo- São Paulo (FATEC-SP), 2011;
- [7] Santos, C. F.; Silva, D. M., Bitencourt, J. F. S.; Silva, P. H.; Tatum S. H. **Análise da Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) do Feldspato** Boletim técnico da FATEC, edição regular nº 16 (disponível em fatecsp.br/bulletins/show/16, acessado em 10/08/2013);
- [8] Campos, L. L.; Fernandes O. O. Filho. **Thermoluminescent Characterization Of $MgB_4O_7:Dy$ Sintered Pellets**. Radiation Protection Dosimetry 33 (1990) 111-113;
- [9] Kean, Sam. **A Colher Que Desaparece**. Zahar, 1ª edição;

- [10] Assumpção, A. A. T. **Desenvolvimento De Técnicas Para Nucleação De Nanopartículas Metálicas Em Vidros de Germanato opados Com Íons De Túlio Para Aplicações Em Dispositivos Fotônicos.** Dissertação de Mestrado, USP-SP (2010);
- [11] Íons de Terras-Raras, disponível em www.lambda.maxwell.ele.puc-rio.br/, acessado em 15/08/2013;
- [12] Térbio, disponível em www.infoescola.com/elementos-quimicos/terbio/, acessado em 15/08/2013;
- [13] Cobre, disponível em www.infoescola.com/elementos-quimicos/cobre/, acessado em 15/08/2013;
- [14] Prokic M., **Progress In Thermoluminescence Dosimetry at The Institute of Nuclear Sciences. Vinca**, Radiation Protection Dosimetry 33 (1990) 99-102.
- [15] M. A. Hongping , Z. H. U. Bangwen, Z. O. U. Fenglou. **Three-photon-excited fluorescence of Tb³⁺ doped CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass by femtosecond laser irradiation**, Journal of Rare Earths, 26, 6, 928, 2008.

Apêndice A

1. MEMORIAL DE CÁLCULOS

Abaixo segue os cálculos em mol % para todas as diferentes concentrações utilizadas de Tb e Cu nas amostras de MgB_4O_7 .

❖ H_3BO_3 (100%)

Massa Molar (MM): 61,83 g/mol (100%)

$$n^\circ \text{ mol} = \frac{\text{Massa}}{\text{Massa Molar}}$$

$$n^\circ \text{ mol} (n) = \frac{0,6667}{40} = 0,0167 \text{ mol}$$

❖ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Massa Molar (MM_{Tb}): 375,13 g/mol

Amostra 0,2%

0,2% mol de Tb \longrightarrow x mol

100% \longrightarrow 0,0809 mol

$$x = 0,0001618 \text{ mol}$$

$$\text{massa} = n \cdot \text{MM}$$

$$m = 0,0607 \text{ g}$$

❖ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Massa Molar (MM): 170,48 g/mol

Amostra 0,2%

0,2% mol de Cu \longrightarrow x mol

100% \longrightarrow 0,0809 mol

x= 0,0001618 mol

$$massa = n. MM$$

$$m = 0,0276 \text{ g}$$

Analogamente, segue os demais valores de número de mols e massa de Tb e Cu na tabela 1.

Tabela 1. Valores utilizados para a preparação das amostras dopantes

Concentração (%)	Nº de mol (mol)	Massa de Tb (g)	Massa de Cu (g)
0,2	0,0001618	0,0607	0,0276
0,4	0,0003236	0,1214	0,0552
0,6	0,0004854	0,1821	0,0828
0,8	0,0006472	0,2428	0,1103
1,0	0,0008090	0,3035	0,1379