



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DE VIDROS COMERCIAIS  
E DE AREIA PARA DOSES ALTAS**

**MARIA INÊS TEIXEIRA**

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

Orientadora:  
Dra. Linda V.E. Caldas

**São Paulo  
2004**

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

***Propriedades Dosimétricas de Vidros Comerciais e  
de Areia para Doses Altas***

**Maria Inês Teixeira**



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

Orientadora:

***Dra. Linda V.E. Caldas***

**São Paulo  
2004**

"Se lutamos por tudo que acreditamos  
mas perdemos, não podemos  
de maneira alguma  
nos deixar abater.

Devemos levantar e mostrar  
o quanto ainda somos capazes  
de recomeçar com coragem,  
determinação e amor."

(autor desconhecido)

Aos meus filhos

**Ana Carolina e Aurélio Marcus**

e aos meus familiares pelo constante  
apoio e carinho

## AGRADECIMENTOS

Em especial à **Dr<sup>a</sup>. Linda V.E. Caldas** pela sua orientação, dedicação, paciência, apoio e carinho na execução desse trabalho e por todas as suas demonstrações de competência, ética e humildade que tanto me incentivaram e colaboraram na minha formação profissional.

Ao **Sr. Odair Medea**, da Cebracê do Brasil S/A que forneceu gentilmente todas as amostras de vidros para a realização desse trabalho.

À **Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Figueiredo** do Laboratório de Análise por Ativação de Nêutrons pela análise de todas as amostras utilizadas neste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Shiguo Watanabe**, pela importante colaboração e incentivo durante minha vida acadêmica e por permitir o uso do espectrofotômetro Cary 500 Scan do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação do Instituto de Física, USP-SP.

À **Dr<sup>a</sup>. Leticia L. Campos Rodrigues**, do Departamento de Metrologia das Radiações, IPEN, pelo livre acesso ao uso de todos os equipamentos, particularmente o espectrofotômetro VU-2101PC e ao **Dr. Orlando Rodrigues Jr.** que me ensinou a usá-lo.

Ao **Dr. John Camerom**, EUA, pela doação do equipamento de termoluminescência,

À **Eng<sup>a</sup> Elizabeth Somessari** e ao **Eng. Carlos Gaia da Silveira** do CTR – IPEN que gentilmente se prontificaram a irradiar minhas amostras com radiação gama na Gamma-Cell e na Panorâmica sempre que precisei.

À **Dr<sup>a</sup> Martha M.F. Vieira**, **Dr<sup>a</sup> Lúcia Prado** e ao **Dr. Leonardo G.A. Silva** pela colaboração e importantes sugestões durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao **Prof. Dr. Gilberto M. Ferraz** pela dedicação dispensada em realizar e interpretar as medidas de EPR e pelo apoio e amizade a mim dedicada.

Ao meu amigo **Adelson Pessoa** pelo apoio, carinho e atenção que sempre me dedicou em todos os momentos em que trabalhamos e estudamos juntos e por me auxiliar nas fotografias apresentadas neste trabalho.

Às secretárias **Adriana e Filomena** que me ajudaram a solucionar detalhes burocráticos.

Ao **Sr. Sebastião Feliciano da Silva** que colaborou no corte das amostras de vidros.

Aos meus colegas do grupo: **Alessandro Costa, Ana Maia, Felicia, Mércia, Sonia Ceccatti e Oscar** que me apoiaram nos bons e maus momentos.

Aos meus colegas de trabalho os professores: **Evanisa Arone, Renato Dimenstein, Isaias, Nanci, Luis Xavier, Luis Tomás, Noélio, Rossana** pela amizade e colaboração de maneiras diversas.

Em especial aos meus filhos **Ana Carolina e Aurélio Marcus** que por várias vezes estive ausente em suas vidas para elaborar esse trabalho e que mesmo assim souberam entender e me apoiar com todo amor e carinho para que eu conseguisse realizar esse grande sonho.

Aos **meus familiares**, em particular **à minha mãe**, pelo carinho, amor compreensão e constante incentivo em todos os momentos de minha vida.

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

## **Propriedades Dosimétricas de Vidros Comerciais e de Areia para Doses Altas**

**Maria Inês Teixeira**

### **RESUMO**

Vidros comerciais (transparentes e coloridos) produzidos pela Cebracê do Brasil, São Paulo, e amostras de areia de diferentes praias brasileiras foram estudados, devido ao seu baixo custo e fácil manuseio, para se verificar a possibilidade de sua utilização em dosimetria de doses altas. As principais propriedades dosimétricas foram determinadas com o uso de um densitômetro, um espectrofotômetro, um leitor termoluminescente (TL) e um sistema de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). As irradiações foram realizadas com um irradiador Gamma-Cell 220 e uma fonte panorâmica ( $^{60}\text{Co}$ ) do IPEN. Foi observada uma banda de absorção óptica em 420 nm nas amostras de vidros. As amostras de vidros transparentes, bronze, fumê e verde apresentaram picos TL em 205°C, 135°C, 150°C e 145°C, respectivamente. Todos os espectros de EPR das amostras de vidros mostraram sinais característicos de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $g = 4,27$  e  $g = 2,01$ . As amostras de areia expostas à radiação gama apresentaram dois picos TL em 110°C e 170°C e sinal EPR em  $g = 1,999$ . Entretanto, estas amostras apresentam um decaimento térmico acentuado à temperatura ambiente após a irradiação. Com a finalidade de minimizar o decaimento térmico, as amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos pré- e pós-irradiação. Tanto as amostras de vidros como de areia mostraram a possibilidade de sua utilização tanto como dosímetros de doses altas como detectores Sim/Não de irradiação.

## **Dosimetric Properties of Commercial Glasses and Sand for High Dose**

**Maria Inês Teixeira**

### **ABSTRACT**

Commercial glasses (transparent and colored) produced by Cebracê, Brazil, São Paulo, and sand samples of different Brazilian beaches were studied, due to their low cost and easy handling, to verify the possibility of their use in high dose dosimetry. The main dosimetric characteristics were determined using a densitometer, a spectrophotometer, a thermoluminescent (TL) reader and an electronic paramagnetic resonance system. The gamma irradiations were carried out using a Gamma-Cell 220 and a panoramic source ( $^{60}\text{Co}$ ) of IPEN. An optical absorption band was observed at 420 nm in the glass samples. The TL glow curves presented peaks at 205°C, 135°C, 150°C and 145°C for the transparent, bronze, brown and green glass samples, respectively. All EPR spectra of the glasses showed  $\text{Fe}^{3+}$  characteristic signals at  $g = 4.27$  and  $2.01$ . The gamma irradiated sand samples presented two peaks at 110 °C and 170°C and an EPR signal at  $g = 1.999$ . However, these materials present a pronounced thermal fading at room temperature after irradiation. With the objective to minimize this thermal fading, both glass and sand samples were submitted to different pre- and post-irradiation thermal treatments. The glass and sand samples showed the possibility of utilization for high dose dosimetry and as Yes/No irradiation detectors.

## SUMÁRIO

	Página
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS DO TRABALHO</b> .....	6
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	7
3.1 Silicatos .....	7
3.1.1 Cristais e seus cristais.....	9
3.1.2 Estrutura dos vidros.....	10
3.1.3 Teoria de bandas .....	12
<b>3.2 Absorção óptica</b> .....	14
3.2.1 Lei de Lambert-Beer .....	16
3.2.2 Absorção óptica nos vidros .....	17
<b>3.3 Termoluminescência</b> .....	18
3.3.1 Armadilhas e centros de recombinação .....	20
3.3.2 O fenômeno da termoluminescência .....	22
3.3.3 Termoluminescência dos silicatos .....	23
<b>3.4 Ressonância paramagnética eletrônica</b> .....	25
3.4.1 Fator de desdobramento espectroscópico .....	26
3.4.2 O espectrômetro de RPE .....	27
3.4.3 Espectro de RPE nos vidros .....	29
<b>3.5 Dosimetria das radiações</b> .....	31
3.5.1 Grandezas dosimétricas .....	32
3.5.2 Dosimetria de doses altas .....	33
3.5.3 Efeito da radiação nos silicatos .....	34
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	36
4.1 Considerações gerais .....	36
4.2 Amostras de vidros .....	37
4.2.1 Procedência e preparação das amostras de vidros.....	37
4.2.2 Corte das amostras de vidros.....	38
4.2.3 Proteção e manuseio das amostras de vidros.....	39
4.2.4 Tratamentos térmicos das amostras de vidros .....	39
4.3 Amostras de areia .....	40
4.3.1 Procedência e preparação das amostras de areia .....	40

4.3.2	Proteção e manuseio das amostras de areia .....	41
4.3.3	Tratamento térmico das amostras de areia .....	43
4.4	Irradiação das amostras .....	44
4.5	Métodos experimentais .....	45
4.5.1	Absorção óptica .....	45
4.5.2	Termoluminescência .....	47
4.5.3	Ressonância paramagnética eletrônica .....	48
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>50</b>
5.1	Espectros e curvas de emissão .....	50
5.1.1	Vidros .....	50
5.1.2	Areia .....	65
5.2	Reprodutibilidade .....	72
5.2.1	Vidros .....	72
5.2.2	Areia .....	77
5.3	Curvas de calibração .....	78
5.3.1	Vidros .....	78
5.3.2	Areia .....	83
5.4	Dose mínima detectável .....	86
5.5	Decaimento térmico .....	87
5.5.1	Vidros .....	87
5.5.2	Areia .....	93
5.6	Tratamentos térmicos pós-irradiação .....	97
5.6.1	Vidros .....	97
5.6.2	Areia .....	110
5.7	Tratamentos térmicos pré-irradiação .....	118
5.7.1	Vidros .....	118
5.7.2	Areia .....	130
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>137</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>139</b>
	<b>APENDICE</b> .....	<b>147</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Antes do homem, a natureza já havia produzido vidros. São obsidianas (material vítreo vulcânico) que, quando quebradas, apresentam fragmentos freqüentemente com partes pontiagudas, motivo pelo qual os primitivos os usavam como pontas de lanças e machados. <sup>(1)</sup>

A história revela que a civilização da Mesopotâmia possuía, por volta de 7000 a.C., a técnica de produzir vidros, que eram usados principalmente como objetos de adorno. Devido à dificuldade de sua produção, esses vidros eram considerados objetos preciosos. Ainda antes da era cristã, apareceu o vidro a sopro feito através da cana; esse método é utilizado até hoje, que permite obter o vidro em forma de garrafa, soprando literalmente o ar através de um cano longo. O desenvolvimento do vidro a sopro deu-se na Síria e na Alexandria, depois em Roma, Gália e Reno - Boêmia.

Até o século XI, o processo de produção do vidro sofreu poucas modificações. Do século XI até o século XVII, Veneza foi o grande "pólo" da fabricação do vidro, estando ali os maiores conhecedores dessa arte. No final do século XVIII, o processo de fabricação do vidro teve um avanço significativo com a descoberta do processo Solvay para fabricação de barrilha. A partir do final do século XIX, começaram os processos industrializados para a obtenção de placas planas de vidro.

Em 1904 surgiu o processo Foucault, onde o vidro fundido em fornos a pote era despejado sobre uma mesa, com guias laterais, que permitiam a conformação da espessura, e sobre o vidro fundido se passava um rolo para espalhar a mistura do vidro. Após seu recozimento, o vidro era trabalhado com rebolos para tornar suas faces paralelas e depois eles eram polidos.

Em 1917, desenvolveu-se um dos primeiros processos de fabricação de vidro plano de maneira contínua; o vidro era laminado por meio de rolos. Após a laminação, o vidro era recozido e cortado. Este processo denominado Libbey -

---

<sup>(1)</sup> Relatório técnico da Cebracê do Brasil S/A – Odair Medea

## 1. INTRODUÇÃO

Antes do homem, a natureza já havia produzido vidros. São obsidianas (material vítreo vulcânico) que, quando quebradas, apresentam fragmentos freqüentemente com partes pontiagudas, motivo pelo qual os primitivos os usavam como pontas de lanças e machados. <sup>(1)</sup>

A história revela que a civilização da Mesopotâmia possuía, por volta de 7000 a.C., a técnica de produzir vidros, que eram usados principalmente como objetos de adorno. Devido à dificuldade de sua produção, esses vidros eram considerados objetos preciosos. Ainda antes da era cristã, apareceu o vidro a sopro feito através da cana; esse método é utilizado até hoje, que permite obter o vidro em forma de garrafa, soprando literalmente o ar através de um cano longo. O desenvolvimento do vidro a sopro deu-se na Síria e na Alexandria, depois em Roma, Gália e Reno - Boêmia.

Até o século XI, o processo de produção do vidro sofreu poucas modificações. Do século XI até o século XVII, Veneza foi o grande "pólo" da fabricação do vidro, estando ali os maiores conhecedores dessa arte. No final do século XVIII, o processo de fabricação do vidro teve um avanço significativo com a descoberta do processo Solvay para fabricação de barrilha. A partir do final do século XIX, começaram os processos industrializados para a obtenção de placas planas de vidro.

Em 1904 surgiu o processo Foucault, onde o vidro fundido em fornos a pote era despejado sobre uma mesa, com guias laterais, que permitiam a conformação da espessura, e sobre o vidro fundido se passava um rolo para espalhar a mistura do vidro. Após seu recozimento, o vidro era trabalhado com rebolos para tornar suas faces paralelas e depois eles eram polidos.

Em 1917, desenvolveu-se um dos primeiros processos de fabricação de vidro plano de maneira contínua; o vidro era laminado por meio de rolos. Após a laminação, o vidro era recozido e cortado. Este processo denominado Libbey -

---

<sup>(1)</sup> Relatório técnico da Cebracê do Brasil S/A – Odair Medea

Owens era efetuado pela laminação contínua na máquina de Boudin. Hoje, o processo de vidro impresso (canelado, pontilhado, martelado, etc.) é feito de maneira semelhante, onde o rolo inferior tem o motivo da impressão desejada do vidro.

Em 1925, surgiu o processo Pittsburch, que consiste num processo de vidro estirado verticalmente, porém com mais recursos técnicos, permitindo a fabricação de vidros mais espessos, mais largos e/ou coloridos.

Somente em 1959, Pilkinton (França) revolucionou a fabricação do vidro plano, de grandes dimensões, com sua invenção do "Processo Float", que permitiu um vidro de qualidade óptica superior, em chapas de vidro de largura de até 3,30 m e comprimento de 6,0 m, em processo contínuo de fabricação. Esse processo permitiu a fabricação de vidros de espessuras diversas variando desde 0,20 mm até 19,0 mm. Hoje o "Processo Float" é utilizado para a fabricação de vidros de alta qualidade pela Cebracê do Brasil S/A, no fornecimento de placas de vidros para janelas e também para utilização na indústria automobilística nacional e internacional.

As matérias-primas principais dos vidros são:  $\text{SiO}_2$  (numa proporção de 70% a 75%),  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e outros elementos como Fe, Co, Cr e Se em pequena proporção (Zheng et al, 1997).

As propriedades principais do vidro são:

- ✓ Transparência;
- ✓ Pode ser obtido em formas diferentes;
- ✓ Isolante elétrico;
- ✓ Resistente ao aquecimento até algumas centenas de graus Celsius;
- ✓ Não sofre ação química;
- ✓ Não sofre ação da eletricidade;
- ✓ É possível controlar a mudança contínua de sua composição química;
- ✓ É possível sofrer um processamento secundário com mudança de fase, cristalização, troca de íons, etc.

Na área industrial têm sido desenvolvidas novas técnicas, têm sido aperfeiçoados os sistemas dosimétricos rotineiros e de referência, têm sido estudados o controle, a aplicação e a garantia da qualidade em dosimetria, para atender às necessidades específicas de medidas e de custo.

Três intervalos de doses foram definidos por McLaughlin et al (1989) na área industrial: o intervalo de doses “baixas” entre 10 Gy e 3 kGy; o intervalo de doses “médias” entre 1kGy e 10 kGy; e o intervalo de doses “altas” entre 5kGy e 100kGy. Para inibir a germinação de alimentos, no tratamento de grãos e armazenagem de produtos alimentícios são utilizadas as doses “baixas”. Para purificação de água, na pasteurização e na desinfecção de rejeitos são utilizadas as doses “médias”, enquanto que as doses “altas” são aplicadas aos processos de esterilização de produtos médicos e alimentares, tratamento de rejeitos industriais, tratamentos de plásticos e cabos elétricos e polimerização, entre outros (McLaughlin et al, 1989; Farrar, 1999; Morrissey e Herring, 2002; Diehl, 2002; Murphy et al, 2002; Khan et al, 2002).

As características dosimétricas de vidros comerciais vêm sendo estudadas para a determinação do seu comportamento quando exposto a diferentes doses de radiação, bem como a sua utilização como um dosímetro de rotina para doses altas em fontes de radiação gama ou ainda como apenas um detector de radiação, para aplicação nas áreas de esterilização de medicamentos e de produtos farmacêuticos, preservação de alimentos, tratamento de diversos materiais e em acidentes nucleares (Davison et al, 1956; Randhawa e Virk, 2000).

Os vidros comerciais, nacional e importado, têm sido estudados desde a década de cinquenta (Davison et al, 1956; Kreidl e Blair, 1956), com a descrição detalhada de efeitos de radiação e tratamento térmico. No Laboratório de Calibração de Instrumentos do IPEN já foram testadas amostras de vidro importado, quanto à possibilidade de sua utilização em dosimetria gama (Caldas, 1989), e de vidro nacional, para dosimetria de radiação de elétrons (Caldas e Souza, 1991), pelas técnicas de absorção óptica (AO) e termoluminescência (TL).

A técnica de absorção óptica é uma das técnicas mais utilizadas para a dosimetria de doses altas em dosímetros sólidos, mas a termoluminescência tem sido aplicada em várias áreas com sucesso (Spurny, 1990; Fathony, 1999). Zheng et al (1988) verificaram que os vidros comerciais de janela poderiam ser utilizados como dosímetros de rotina em processos de irradiação, baseados em análises de espectroscopia óptica.

Mais recentemente, amostras de vidro comerciais, nacional e importado, foram estudadas no IPEN (Quezada, 1997; Quezada e Caldas, 1999; Rodrigues Jr. e Caldas, 2002a), e apresentaram características favoráveis a sua

utilização como dosímetros de doses altas ( 5 kGy a 100 kGy), pela técnica de medidas de absorção óptica (AO), com um densitômetro e um espectrofotômetro, já que a possibilidade de reutilização, a repetibilidade de resposta, a uniformidade do lote e a resposta à dose absorvida foram obtidas com resultados satisfatórios. Estes tipos de vidros podem ser utilizados também como detectores Sim/Não, devido à coloração que apresentam após a irradiação (Rodrigues Jr. e Caldas, 2002b; Sheng et al, 2002). No Brasil, amostras de vidro comercial para janelas, de fabricação nacional, foram testadas na Empresa Brasileira de Radiações Ltda, Embrarad, (Rodrigues Jr. e Caldas, 2002b), onde foi mostrada a viabilidade de sua utilização como dosímetros de rotina e como indicadores de irradiação Sim/Não, para doses altas, em irradiadores de grande porte que utilizam fontes de  $^{60}\text{Co}$ .

Amostras de  $\text{SiO}_2$  vítreo e de sílica gel foram estudadas para identificação dos centros de cor criados pela irradiação e para se sugerir um modelo estrutural e seus parâmetros (Meftah et al, 1998; Worrall et al, 1999).

Quando amostras de vidros de  $\text{SiO}_2$  são irradiadas com íons de argônio com altas energias à temperatura ambiente, são induzidos neste material defeitos que foram estudados pela combinação das técnicas de ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica. Foi verificado que os defeitos dependem da energia depositada pela radiação (Zhu et al, 1998).

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) vem sendo estudada também com considerável sucesso, para aplicação em dosimetria das radiações. Lin et al (1999) estudaram o comportamento dos dosímetros de alanina na aplicação de dosimetria de doses altas por RPE, baseado numa relação linear entre os radicais livres medidos e a dose absorvida pela amostra. Em hospitais na França foram utilizadas pastilhas de alanina para controle de tratamentos de radioterapia também utilizando a técnica de RPE (Marchioni et al, 2002).

Os sinais paramagnéticos não são detectados em amostras de vidros silicatos de soda-cal não irradiadas, porém uma leitura efetuada imediatamente após a irradiação por RPE apresenta um sinal, que decresce com o tempo. Um tratamento térmico de 300 °C por 20 min elimina totalmente este sinal e a coloração das amostras de vidros induzidas pela irradiação (Sheng et al, 2002).

A areia é um material natural encontrado na natureza em grandes quantidades; na década de noventa este material despertou interesse por apresentar propriedades dosimétricas. A areia é constituída principalmente de quartzo e feldspato, que apresentam o fenômeno da termoluminescência. A areia contém também vários elementos pesados em menor quantidade (Vaijapurkar e Bharnafar, 1993; Vaijapurkar et al, 1998). O grupo dos silicatos representa os materiais de maior número e importância no mundo.

Vaujapurkar e Bhatnagar (1993) estudaram areia proveniente de Rajasthan, Índia, que apresentou na curva TL dois picos: a 80 °C e a 220 °C. O primeiro pico não é utilizado em dosimetria devido ao seu rápido decaimento térmico à temperatura ambiente, enquanto que o segundo pico TL apresenta uma resposta adequada em função da dose absorvida.

Um dos componentes da areia, o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), tem sido estudado por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) devido à sua importância como material isolante (Marfunin 1979; Griscom, 1990; Ikeya, 1993) e por ter defeitos paramagnéticos.

Para a utilização de vidros comerciais (transparentes e coloridos) e de areia cristalina como dosímetros de doses altas, é necessário estudar-se uma série de características: uniformidade do lote das amostras, possibilidade de reutilização após tratamento térmico, repetibilidade e reprodutibilidade da resposta à dose absorvida, dose mínima detectável, região de saturação.

Como o vidro e a areia são constituídos por  $\text{SiO}_2$  (entre 70% e 95%) pode-se realizar um estudo comparativo entre eles no que diz respeito a suas propriedades dosimétricas, para sua caracterização e sua utilização como dosímetros de doses altas, tanto pela técnica de TL como de RPE.

O interesse em particular pelos vidros comerciais transparentes é devido ao fato destes vidros apresentarem pequenas dimensões, rigidez adequada, fácil manuseio e baixo custo; entretanto, existe a desvantagem do rápido decaimento térmico nas primeiras vinte e quatro horas após a irradiação. Esse efeito pode ser contornado tomando-se medidas sempre após o mesmo intervalo de tempo após cada irradiação, ou utilizando um tratamento térmico especial após a irradiação do material (Caldas e Quezada, 2002).

## **2. OBJETIVOS DO TRABALHO**

Este trabalho tem como objetivos:

- ✓ Desenvolver um estudo detalhado do comportamento dos vidros comerciais e de areia cristalina, quando expostos a diferentes tipos de radiações gama, com a finalidade de utilizá-los como dosímetros ou detectores de radiação para doses altas.
- ✓ Obter curvas de calibração, observando-se as condições de trabalho onde esse material será utilizado, como dosímetros ou detectores de radiação.
- ✓ Identificar e estudar os centros de cor criados pela radiação nas amostras.
- ✓ Propor uma solução prática, por meio de tratamentos térmicos, para o problema do desvanecimento rápido pós-irradiação dos vidros comerciais e da areia.
- ✓ Estabelecer um estudo comparativo entre amostras de vidros e areia pelas técnicas de termoluminescência (TL), absorção óptica (AO) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 Silicatos

A classe dos silicatos é a mais numerosa e importante no mundo mineral. Sabe-se que grande parte da massa da litosfera é constituída por silicatos, os quais se encontram em todos os tipos de rochas (Wedepohl, 1971). Durante muito tempo, os silicatos foram considerados como sais de ácido de silício com maior e menor grau de polimerização.

Os silicatos são grupos numerosos de substâncias minerais constituídas pela combinação da sílica com um ou mais óxidos metálicos e água. O quartzo, a tridimita, a cristobalita e a opala formam um grupo de minerais denominado de sílica  $(\text{SiO}_2)_n$ . São geralmente sólidos cristalinos constituídos de moléculas gigantes, apresentando a célula unitária como um tetraedro, que contém no seu centro um átomo de silício, e nos vértices aparecem átomos de oxigênio (Sen, 1991), ilustrado na Figura 3.1.

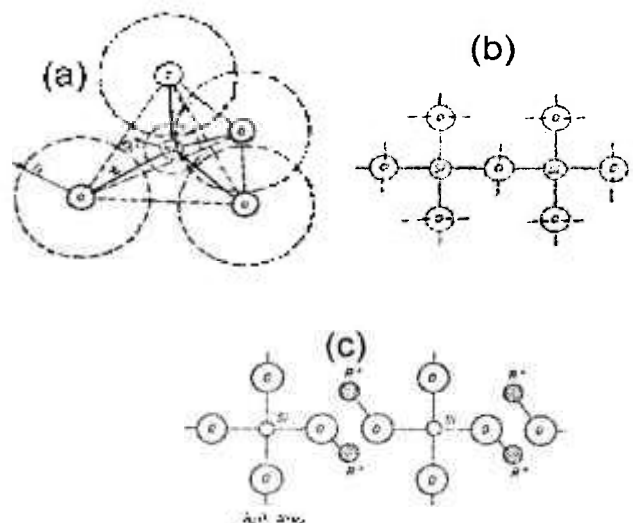


FIGURA 3.1 – Tetraedro de uma molécula de  $\text{SiO}_4$ : (a) representação bidimensional, (b) representação do  $\text{Si}^{4+}$  com coordenada quatro e  $\text{O}^{2-}$  com coordenação dois, (c) composição de um metassilicato (Sen, 1991).

O tetraedro de uma molécula de sílica ( $\text{SiO}_4$ ) é importante na estrutura vítrea, porque apresenta suas dimensões praticamente constantes (Figura 3.1a). No caso de  $\text{Si}^{4+}$ , o número de coordenação é igual a quatro e no caso de  $\text{O}^{2-}$  é igual a dois (Figura 3.1b); esses números de coordenação caracterizam os vidros de sílica (Sen, 1991). Se a composição do vidro contiver óxidos de metais alcalinos, o vidro apresentará uma composição de um metassilicato ( $-\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ), ocorrendo somente duas pontes de oxigênio em cada tetraedro (Figura 3.1c).

O quartzo, na sua composição molecular, contém 46,7% de silício e 53,3% de oxigênio (em peso). Apresenta brilho vítreo, é incolor ou branco, mas pode ser encontrado com qualquer cor dependendo de suas impurezas. O quartzo aparece sob formas diferentes: cristalina (ametista, quartzo rosa), fibrosa denominada calcedônia (ágata, cornalina, sardo) e granular (sílex, jaspe).

A tridimita é uma fase cristalina da sílica, cristalizada no sistema trigonal e formada em temperatura mais alta que a do quartzo; ela ocorre geralmente em lavras.

A cristobalita é uma forma cúbica de sílica a 200 °C e transparente, que se agrega, quando resfriada, em forma tetragonal opaca (basalto e obsidiana).

A opala é um mineralóide de óxido de silício de fórmula ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Apresenta-se em diferentes cores (branco, amarelo, vermelho, verde, cinza e incolor) e possui brilho vítreo.

Com o uso dos raios X, vários cientistas realizaram estudos sobre a estrutura dos silicatos. W.L. Bragg em 1926 propôs uma estrutura básica que se constituía de uma distribuição de átomos de silício tetra-coordenados com átomos de oxigênio (Bragg, 1937). Dependendo de como se agrupam essas unidades de estruturas básicas, pode-se observar tipos diferentes delas.

Atualmente os silicatos são subdivididos em seis subclasses, dependendo de sua estrutura molecular (Lara, 1986; Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2004).

- ✓ Nesossilicatos: tetraedros isolados e separados por cátions metálicos (topázio, cianita e titanita).
- ✓ Sorosilicatos: grupos de dois tetraedros unidos por um vértice e suas valências livres se saturam por cátions (alanita, hemimorfita).

- ✓ Ciclossilicatos: grupos de tetraedros (3, 4 ou 6) unidos em disposição angular (trigonal, tetragonal e hexagonal) como a turmalina e a cordierita.
- ✓ Inossilicatos: cadeias acíclicas ou cíclicas ligadas pelo átomo de oxigênio, com um número indefinido de tetraedros em uma direção espacial determinada que caracteriza seu aspecto (jadeita, rodonita, tremolita).
- ✓ Filossilicatos: cada tetraedro comparte três vértices com outros tetraedros fornecendo uma disposição ilimitada bidimensional. Apresenta freqüentemente grupos  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}^-$ , etc. Devido à sua aparência, são considerados pseudo-hexagonais (lepidolita, pirofilita, talco).
- ✓ Tectossilicatos: estruturas tridimensionais indefinidas, onde todos os vértices dos tetraedros se compartilham em todas as direções. São os silicatos com estruturas mais complexas, dos quais se pode citar o quartzo e a opala (sílica), albita e sodolita (feldspato) e wenerita (escapolita), como exemplo. Vale lembrar que o vidro e a areia podem ser classificados como tectossilicatos.

As estruturas dos silicatos apresentam em geral pouca simetria, comparando-os aos sistemas cristalinos dos minerais.

#### 3.1.1 Cristais e seus defeitos

Cristal é um arranjo tridimensional (Kittel, 1996), estável e periódico, formado por íons positivos (cátions) e negativos (ânions). Os íons de cargas opostas se aproximam para se neutralizarem, tornando a estrutura eletricamente neutra. Essa estrutura cristalina apresenta uma periodicidade na rede, no qual qualquer desvio constituirá um defeito ou uma imperfeição.

As propriedades como: luminescência, cor, condutividade, etc. são controladas pela natureza da matriz cristalina e por suas imperfeições. Num cristal, as vibrações térmicas deslocam alguns íons de sua posição normal para outra posição, dando origem as posições intersticiais. Quando ocorre a saída de um íon de sua posição ocorre uma vacância. As vacâncias da rede e os íons intersticiais são as imperfeições mais simples da rede. Eles podem ser defeitos intrínsecos ou extrínsecos.

Os defeitos intrínsecos envolvem apenas constituintes da matriz cristalina, enquanto que nos extrínsecos eles incorporam impurezas no cristal, podendo originar distorções na rede cristalina.

Quando um íon intersticial permanecer na vizinhança da vacância que ele deixou, o par se chama defeito Frenkel. Se uma vacância catiônica ocorre perto de uma vacância aniônica, esse par constitui o chamado defeito Schottky.

Os defeitos pontuais que envolvem um ou poucos átomos criam níveis de energia na banda proibida, que podem ser ocupados por elétrons e lacunas. Esses níveis são chamados de armadilhas e, quando capturam elétrons ou lacunas, de centros. Esses centros dão origem a centros paramagnéticos, centros de luminescência e centros de cor.

### 3.1.2 Estrutura dos vidros

Os vidros são sólidos amorfos que apresentam em sua constituição óxido de silício numa proporção entre 70% e 75% (em peso), e são obtidos pela solidificação de um líquido, que por apresentar alta viscosidade facilita a formação do vidro. Os cristais são sólidos que apresentam ponto de solidificação constante que os caracterizam, mas o vidro durante a transição entre a fase líquida e a fase sólida não apresenta uma temperatura fixa de solidificação. A característica principal que distingue os vidros dos sólidos cristalinos é a apresentação de seus átomos de forma desordenada, no sentido de não apresentarem periodicidade e simetria às distâncias de médio (10 a 50 Å) e longo (maior que 50 Å) alcance em sua estrutura (Sen, 1991), como mostrado na Figura 3.2.

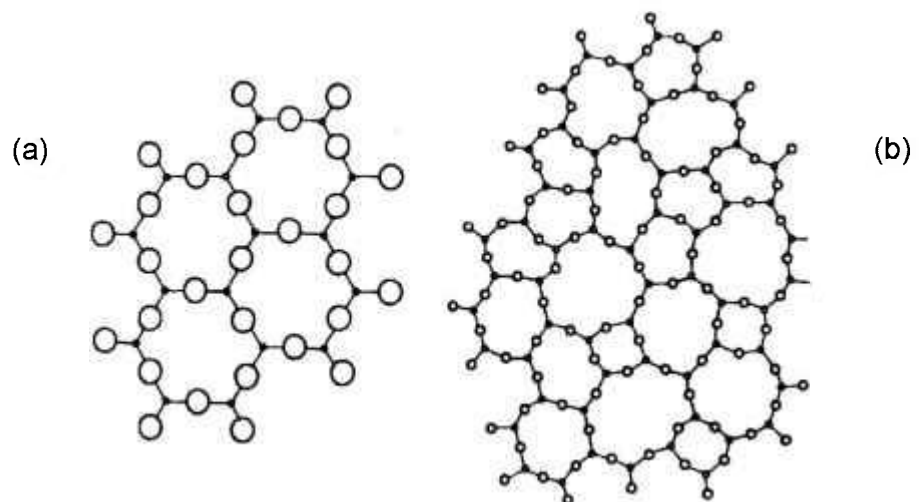


FIGURA 3.2 – Estrutura de um cristal (a) e de um vidro (b), representação bi-dimensional. (Zachariasen, citado por Teixeira, 1993, p.6).

Por meio da técnica de difração de raios X pode-se observar a falta de periodicidade na rede vítrea, que pode apresentar anéis difusos, em contraste com os anéis nítidos e finos presentes na rede cristalina.

Johari (1974) definiu fenomenologicamente o estado vítreo: "Um vidro é uma formação de matéria que mantém a energia, o volume e a estrutura de um líquido, mas para o qual as variações de energia e volume com a temperatura e pressão são semelhantes em magnitude com as do sólido cristalino correspondente".

Uma mistura de matérias primas homogeneizada é fundida à alta temperatura e resfriada, formando um vidro composto pelos óxidos correspondentes. Os elementos formadores como boro, silício ou fósforo apresentam raios iônicos pequenos (0,25Å para boro; 0,41Å para silício e 0,2 a 0,4Å para fósforo). Apresentam-se coordenados, por meio de ligações covalentes, com um número definido de átomos de oxigênio, estabelecendo pontes com outros elementos, formando uma cadeia que se propaga desordenadamente. O átomo de oxigênio é denominado intermediário quando estabelece ponte ("bridging oxygen" – BO) e não-intermediário ou terminal ("non-bridging oxygen" – NBO) quando não estabelece ponte com outros elementos. Numa estrutura vítrea com presença de íons metálicos, esses íons ocupam posições intersticiais e serão atraídos pelo oxigênio não-intermediário ou unidades estruturais negativamente carregadas, desempenhando a função de compensação de carga em sua vizinhança. Um elemento de transição em forma de íon poderá eventualmente substituir o elemento formador, ocupando a posição substitucional, ou permanecer em posições intersticiais compensando carga.

A areia é constituída principalmente por quartzo na forma granular e por feldspato (silicatos de alumínio com potássio, sódio e cálcio). Por ser basicamente a matéria prima na constituição da mistura para a fabricação de vidros, torna-se interessante realizar um estudo comparativo entre areia e vidro, para se determinar e caracterizar suas propriedades dosimétricas.

Os vidros comuns (de janela) geralmente apresentam em sua composição química  $\text{SiO}_2$ , óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ),  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sen, 1991). A composição química da areia utilizada para a fabricação dos vidros depende de sua origem, como se pode observar na Tabela 3.1. As substâncias  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{137}\text{Cs}$  são

impurezas que variam em sua quantidade dependendo da origem da areia a ser utilizada (Kannan et al, 2002). Embora a areia apresente várias impurezas, o responsável pela coloração do vidro é o ferro, que também irá permitir a fabricação de diferentes qualidades de vidros dependendo da proporção de ferro contido nele. Por exemplo, os vidros ópticos apresentam 0,01% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , os vidros das lâmpadas elétricas, 0,05%, os vidros de espelho, 0,20%, e as garrafas de vidro de cores verde e marrom, 0,50% (Sen, 1991).

TABELA 3.1 – Composição química (%) em peso de areia proveniente de diversos países (Sen, 1991)

	<b>Bélgica</b>	<b>França</b>	<b>Inglaterra</b>	<b>Canadá</b>	<b>Austrália</b>	<b>Japão</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>99,24</b>	<b>99,75</b>	<b>99,80</b>	<b>99,48</b>	<b>99,55</b>	<b>97,70</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,37</b>	<b>0,086</b>	<b>0,32</b>	<b>0,16</b>	<b>0,08</b>	<b>1,15</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>0,04</b>	<b>0,037</b>	<b>---</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>	<b>0,04</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,11</b>	<b>0,02</b>	<b>0,06</b>
<b>CaO</b>	<b>0,08</b>	<b>0,047</b>	<b>---</b>	<b>0,11</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>
<b>MgO</b>	<b>0,02</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>0,04</b>
<b>R<sub>2</sub>O</b>	<b>0,18</b>	<b>0,025</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>0,80</b>
<b>Outros</b>	<b>0,08</b>	<b>0,04</b>	<b>0,22</b>	<b>0,22</b>	<b>0,22</b>	<b>0,22</b>

### 3.1.3 Teoria de bandas

Num cristal, é denominada banda de energia a faixa de energia permitida onde os elétrons se localizam (Kittel, 1996). Um material condutor apresenta a banda de valência (BV) preenchida por elétrons e a banda de condução (BC) vazia. Os materiais semicondutores e isolantes apresentam uma banda proibida (BP) localizada entre a banda de valência e a banda de condução, com uma largura da ordem de 10 eV para sólidos isolantes (dielétricos) e de 1,5 eV para sólidos semicondutores.

A presença de defeitos e impurezas na estrutura dos materiais sólidos isolantes e semicondutores causa o aparecimento de níveis de energia na banda proibida, denominadas armadilhas (McKeever, 1985; McLaughlin et al, 1989). Dependendo de sua posição em relação à banda de condução (energia acima do

nível de Fermi) e de valência (energia abaixo do nível de Fermi), pode-se classificá-las em: centros de elétrons e centros de lacunas, como apresentado na Figura 3.3.

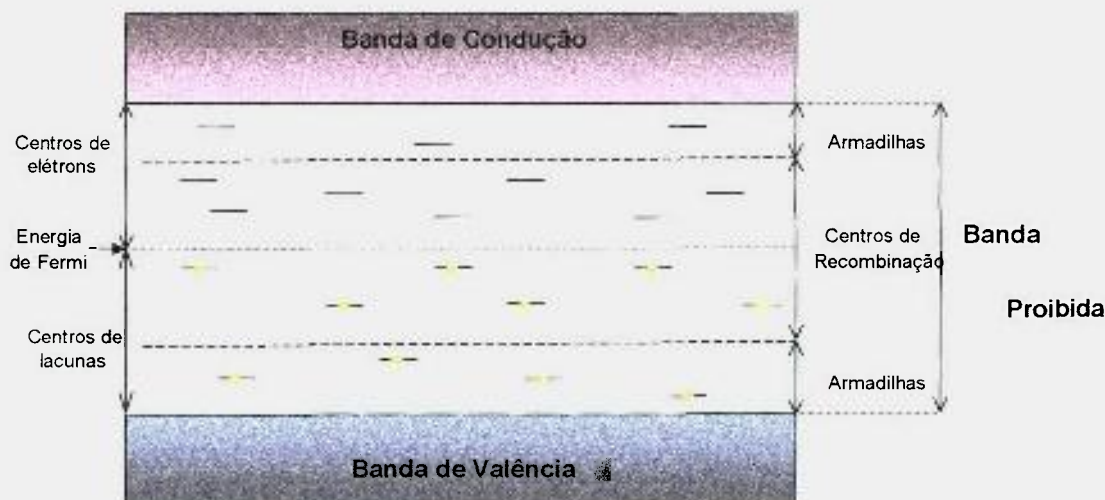


FIGURA 3.3 – Representação das bandas e níveis de energia de um sólido (McKeever, 1985).

Como os vidros são transparentes, é evidente que nos materiais isolantes e semicondutores amorfos existirá uma banda proibida como nos sólidos cristalinos (Marfunin, 1979). Numa rede de material amorfo, devido à distribuição aleatória dos átomos, as bandas de energia apresentam caudas mais espalhadas.

Assim como nos cristais, quando uma amostra de vidro é exposta a uma fonte de radiação ionizante (radiação X, gama, alfa, beta, etc.) criam-se pares de elétrons e lacunas que passam a se difundir pela vizinhança da matriz vítrea, para serem capturados por determinados sítios que atuam especificamente como armadilhas de elétrons ou de lacunas, como mostrado na Figura 3.4.

Os centros de armadilhas de elétrons ou lacunas podem capturar seus respectivos portadores quando estes são excitados com energia acima da banda proibida.

Os centros de recombinação ocorrem quando os elétrons ou lacunas, liberados para a banda de condução e banda de valência respectivamente, não

são recapturados pelos níveis rasos, difundindo-se pela rede até encontrarem um centro com o qual possuam afinidade (centro de elétron ou lacuna e íon de impureza).

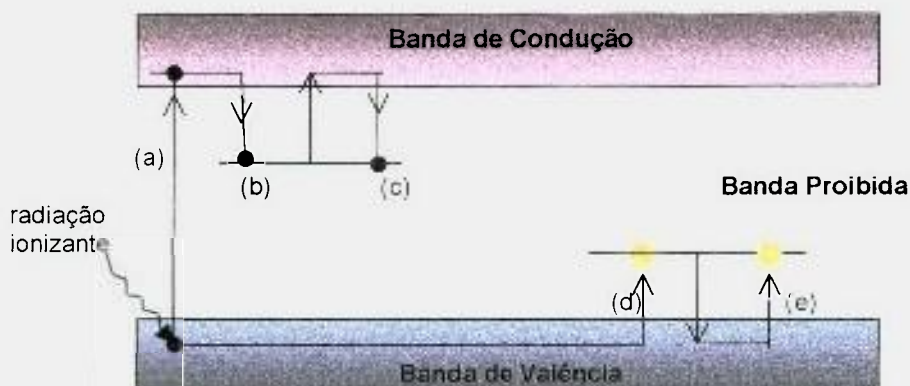


FIGURA 3.4 – Transições eletrônicas: (a) criação de um par elétron-lacuna; (b) captura de um elétron, (c) recaptura de um elétron, (d) captura de uma lacuna (e) a sua recaptura (McKeever, 1985; McLaughlin et al, 1989; McKeever et al, 1995).

A vida média de permanência do elétron em armadilhas é o tempo decorrido entre a excitação e a emissão de luz. As armadilhas podem ser definidas como estados metaestáveis, onde os portadores permanecem por intervalos de tempos significativos entre a excitação e a emissão da luminescência e são responsáveis pela duração da luminescência depois de cessada a excitação. Estes centros de recombinação determinam o espectro da luminescência e são denominados centros de luminescência.

### 3.2 Absorção óptica

Por meio de medidas de absorção óptica, pode-se observar a presença de centros de cor num sólido. O fenômeno ocorre quando a radiação luminosa interagindo com a matéria é capaz de induzir uma transição eletrônica (elétron ou lacuna) do estado fundamental para um estado excitado dessa configuração pela

absorção preferencial a um comprimento de onda. Assim tem-se o aparecimento de uma banda de absorção no espectro óptico da amostra.

Uma representação simplificada do arranjo experimental necessário para obtenção de um espectro de absorção óptica é mostrado na Figura 3.5 (Marfunin (1979); citado por Ferraz, 2000).

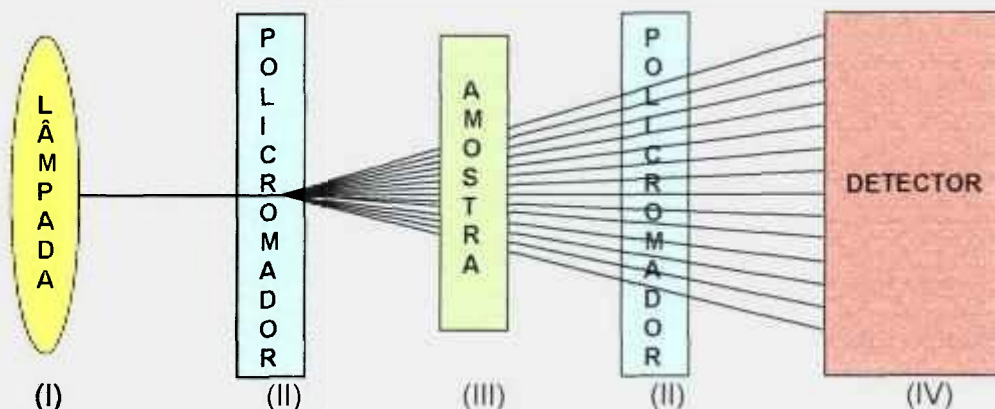


FIGURA 3.5 – Diagrama de blocos do espectrômetro moderno para obtenção de um espectro óptico: (I) Fonte de luz; (II) Conjunto de elementos ópticos (policromador); (III) Amostra; (IV) Detector acoplado num registrador (Teixeira, 1993; Ono, 2000).

Os espectrofotômetros são instrumentos formados por fontes de radiação contínua, que emitem radiações em um intervalo de comprimento de onda que se estende desde a região espectral visível (700-400 nm) à região ultravioleta (< 400 nm). Geralmente, as energias dos níveis dos íons podem ser determinadas pela posição das bandas de absorção no espectro óptico que são expressas em elétron-volt ( $1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ ), mas para se determinar a posição da banda de absorção com maior exatidão é conveniente utilizar-se o comprimento de onda  $\lambda$  da luz que a originou ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) ou o número de onda  $\bar{\nu}$ , expresso em  $\text{cm}^{-1}$ . Em espectrometria óptica são utilizadas as seguintes relações entre as unidades das grandezas:

$$E \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \quad \text{e} \quad \bar{\nu} \text{ (1000 cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\lambda \text{ (nm)}}$$

Para os espectrofotômetros utilizarem bandas estreitas de comprimentos de onda é necessário o uso de um monocromador ou de filtros que permitam selecionar o comprimento de onda.

### 3.2.1 Lei de Lambert-Beer

Para uma análise química quantitativa do fenômeno de absorção óptica, é utilizada a Lei de Lambert-Beer, a qual relaciona a intensidade de luz transmitida  $I$  com a intensidade de luz incidente  $I_0$  (Christian e Feldman, 1970; Haswell, 1991). Segundo essa lei, o decréscimo da intensidade do feixe de luz incidente ao atravessar uma amostra de espessura  $x$  é diretamente proporcional à intensidade do feixe incidente:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha \cdot I_0 \qquad I = I_0 \exp(-\alpha \cdot x)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear.

A transmissão de radiação através da amostra é quantificada pela transmitância  $T$ , dada por:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha \cdot x)$$

A absorbância ou densidade óptica (DO) é dada por:

$$DO = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

$$DO = \alpha \cdot x \cdot \log e$$

$$\alpha = \frac{DO}{x \cdot \log e}$$

As medidas de absorção óptica fornecem a absorbância em função do comprimento de onda. Com isso pode-se calcular a concentração de impurezas da amostra (Worrall et al, 1999) por meio das relações descritas. Quando a concentração do material absorvedor não for conhecida, utiliza-se como

referência uma amostra padrão, cuja concentração de impurezas é conhecida. As relações também são utilizadas para normalizar os espectros de absorção de amostras de um mesmo material que possuem espessuras diferentes.

### 3.2.2 Absorção óptica nos vidros

Os materiais ópticos, como lentes e fibras ópticas, têm despertado grande interesse, porque apresentam transmitância na região visível e ultravioleta (UV) (Awazu e Kawazoe, 1990; Thomon et al, 1989). Utilizando um densitômetro comum, pode-se avaliar a absorbância de uma amostra pela presença de centros de cor formados pela radiação luminosa. Sendo uma técnica não destrutiva e de fácil análise, ela apresenta vantagens em relação a outras técnicas mais complexas.

Caldas (1989) estudou a possibilidade de utilização de vidros comuns em dosimetria de doses altas, caracterizando-os por meio da técnica de absorção óptica, e observou uma banda a 452 nm em amostras de vidro tratado termicamente a 250 °C por 15 minutos e irradiado com  $^{137}\text{Cs}$  ( $10^3$  Gy).

Pontuschka et al (1987) e Del Nery et al (1994) verificaram que amostras de vidros aluminoboratos de bário apresentam uma banda localizada aproximadamente em 1000 nm devido à absorção de íons de  $\text{Fe}^{2+}$ , que cresce proporcionalmente com a quantidade de ferro utilizada como dopante.

Os vidros de janela com 2 mm de espessura foram estudados por Khan e Ali (1995) e indicados para a utilização como dosímetros. Eles verificaram por espectrofotometria que os vidros de janela apresentavam uma resposta à dose de irradiação num intervalo de 2 a 16 kGy, para comprimentos de onda de 500, 586 e 665 nm. À temperatura ambiente, a resposta à dose é estável até 60 dias pós-irradiação apresentando um rápido decaimento térmico nas primeiras 24 horas. A exposição das amostras à luz fluorescente, solar ou a qualquer outro tipo de luz após à irradiação, provocará um decaimento térmico considerável; assim, estas amostras foram armazenadas em papel de seda numa caixa preta.

Os vidros comerciais foram testados num procedimento de irradiação de flores com  $^{60}\text{Co}$ , para mostrar a viabilidade do seu uso na dosimetria de doses altas utilizando um densitômetro simples (Quezada, 1997; Quezada e Caldas, 1999). Os vidros comerciais foram ainda utilizados como dosímetros de rotina em

um irradiador de grande porte, para se obter curvas de calibração que permitiram determinar a dose absorvida de até 12 kGy, independente do modo de irradiação (estático ou dinâmico), em até duas horas após a irradiação (Rodrigues Jr. e Caldas, 2002a).

### 3.3 Termoluminescência

Termoluminescência é a emissão termicamente estimulada de radiação luminosa de um isolante ou semicondutor quando este absorveu previamente energia de alguma radiação. Quando o material é aquecido para excitar a emissão de luz, ele não pode novamente emitir termoluminescência simplesmente pelo resfriamento e reaquecimento; portanto deve ser exposto novamente à radiação e em seguida ser aquecido. O processo é destrutivo (McKeever, 1985).

A emissão de luz após a absorção de radiação por um material ocorre em um tempo característico  $\tau_c$ , que permite subclassificar os processos luminescentes em (McKeever, 1985):

- ✓ fluorescência: quando os elétrons liberados se recombinam em um curto período de tempo com ativadores ( $\tau_c < 10^{-8}$  s);
- ✓ fosforescência: quando ocorre o esvaziamento das armadilhas e também a recombinação de elétrons-lacunas à temperatura ambiente ( $\tau_c > 10^{-8}$  s).

A produção de termoluminescência é essencialmente um processo luminescente, e a emissão de luz acontece em um intervalo de tempo característico após a absorção da radiação.

Na Figura 3.6 apresenta-se um esquema de um aparelho leitor termoluminescente. Os módulos principais deste equipamento são:

- ✓ Sistema de aquecimento
- ✓ Sistema detector
- ✓ Fonte de alta tensão
- ✓ Eletrômetro
- ✓ Registrador gráfico
- ✓ Integrador de corrente.

A fonte de corrente (programador eletrônico de temperatura) tem como função aquecer a amostra utilizando diferentes valores para a taxa de aquecimento que pode ser linear ou hiperbólica.

O tubo fotomultiplicador é alimentado por uma fonte de alta tensão, contínua e variável, e o sinal é emitido por um amplificador de ganho ajustável. Nesse equipamento um sistema padrão emite fluorescência constante, que possibilita a calibração do ganho do aparelho e possíveis correções das medidas efetuadas.

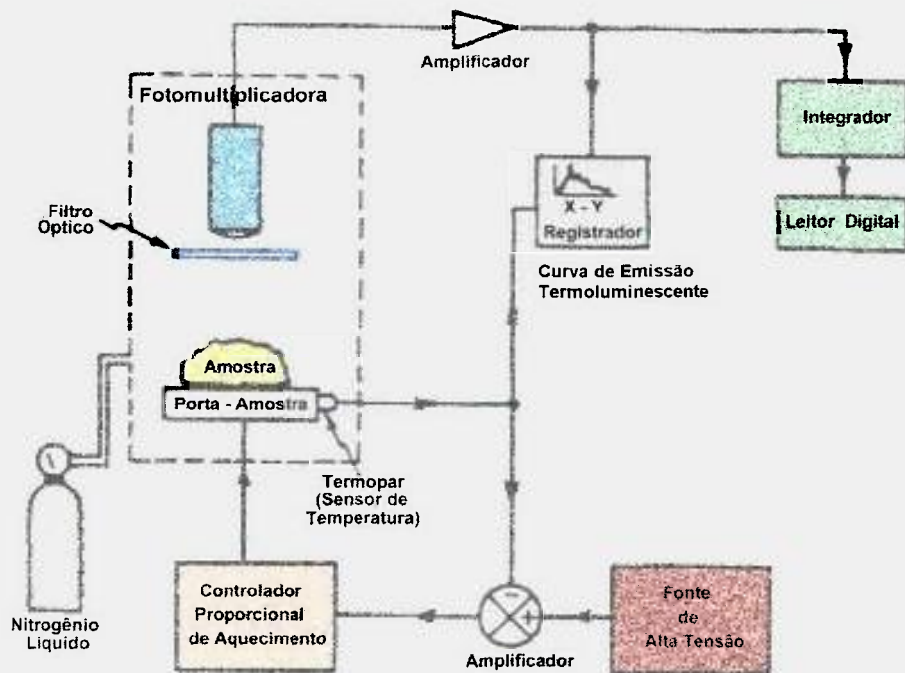


FIGURA 3.6 – Esquema simplificado de um equipamento de medida de termoluminescência <sup>(2)</sup>

Um filtro óptico posicionado acima da prancheta (porta-amostra) elimina a passagem de radiação infravermelha que poderia mascarar os resultados obtidos pelo leitor termoluminescente. Com o sistema ligado e na ausência de sinal luminoso, é fornecida ao amplificador uma contra-corrente para anular os efeitos eventuais de correntes espúrias. A fim de aumentar a vida da

<sup>(2)</sup> Manual técnico do equipamento Harshaw Thermoluminescence Dosimetry Materials & Systems

prancheta e eliminar a luminescência espúria, as medidas são realizadas em ambiente de nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>).

A termoluminescência causada por um processo de 1ª ordem ocorre pela liberação térmica dos elétrons ou lacunas de armadilhas simples (na banda proibida). A probabilidade de o elétron escapar das armadilhas de profundidade E à temperatura T em função do tempo (Johari, 1974) é dada pela equação de Arrhenius:

$$p = \frac{1}{\tau} = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

onde: p = probabilidade de um elétron ser capturado

τ = vida média do elétron

s = fator de frequência

E = energia de ativação

k = constante de Boltzmann

T = temperatura da amostra

Numa curva de emissão termoluminescente, os diferentes picos se relacionam com grupos de armadilhas de diferentes profundidades; a forma da curva de emissão varia de um material para outro, dependendo da energia de ativação E, do fator de frequência s, da concentração de armadilhas, da dose e do tipo de radiação.

### 3.3.1 Armadilhas e centros de recombinação

Nos processos luminescentes é essencial a alteração populacional dos vários estados de energia localizada, que ocorrem devido às transições eletrônicas de um estado de energia para outros. Os possíveis tipos de transições ocorridas para elétrons e lacunas são ilustrados na Figura 3.7.

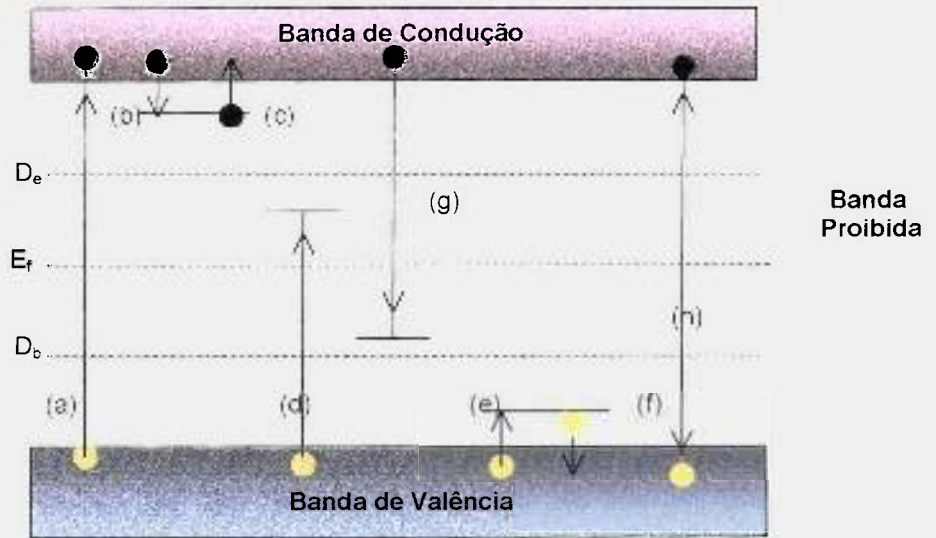


FIGURA 3.7 – Esquema dos níveis de energia em semicondutores e isolantes (McKeever, 1985):

- (a) ionização
- (b) armadilhamento de elétron (captura)
- (c) desarmadilhamento do elétron (liberação)
- (d) e (g) transição banda-centro
- (e) armadilhamento de lacuna (captura)
- (f) desarmadilhamento da lacuna (liberação)
- (h) transição banda-banda

$D_e$  : níveis dos elétrons

$D_b$ : níveis das lacunas

$E_f$ : energia de Fermi

Quando um elétron da banda de valência de um átomo absorve energia de uma fonte externa (raios  $X$ , raios  $\gamma$ , etc.), ele sofre ionização (a) e passa para a banda de condução; em tal estado, ele move-se livremente pelo cristal. Para todo elétron livre na banda de condução uma lacuna livre é deixada na banda de valência. A ionização cria pares de elétrons e lacunas livres que se deslocam pelo cristal até que sejam aprisionados [(b) e (e)]. Por excitação térmica ou óptica, essas lacunas e elétrons podem ser liberados de suas armadilhas [(c) e (f)], tornando-se livres novamente, até serem capturados por cargas opostas em

centros de recombinação [(d) ou (g)]. Nos casos de lacunas e elétrons livres pode ainda ocorrer a recombinação direta entre portadores nas respectivas armadilhas (h), sendo este um processo menos provável (Teixeira et al, 1996; Bindi et al, 1997).

A luminescência ocorre quando o mecanismo de recombinação é acompanhado de emissão de luz (transição radiativa), onde os níveis de energia localizados atuam como armadilhas e outros como centros de recombinação e excitação óptica ou térmica. Quando a probabilidade de liberação do elétron aprisionado for maior do que a de recombinação com uma lacuna livre (banda de valência), um determinado nível localizado representa uma armadilha eletrônica. Se a probabilidade de recombinação do elétron aprisionado com uma lacuna for maior do que a de liberação de elétrons, esse nível será um centro de recombinação.

### **3.3.2 O fenômeno da termoluminescência**

Um modelo simples para a termoluminescência (McKeever, 1985) poderá ser discutido tendo como hipótese que, no esquema de banda de energia apresentado na Figura 3.3, existem apenas dois níveis localizados, as armadilhas de elétrons e os centros de recombinação, onde uma lacuna pode ser capturada, lembrando que a situação inversa também poderá ocorrer.

Quando uma radiação ionizante incide sobre uma amostra, uma parte dessa energia é armazenada em estados metaestáveis (armadilhas), que em geral só existem se na amostra houver defeitos ou impurezas (McKeever, 1985; Ezz El-Din et al, 1994; Duggan et al, 2000). Quando a amostra é aquecida, parte da energia pode ser liberada com a emissão de fótons, se o processo for radiativo. Com o calor fornecido ao material irradiado, a liberação dos portadores de carga de suas armadilhas acontece e a luminescência poderá ser observada (McKeever, 1985; McKeever et al, 1995). Os intervalos de tempo para as transições de recombinação são de ordem de  $10^{-8}$  s. A técnica da termoluminescência (TL) consiste em se causar a liberação dos portadores de carga de suas armadilhas por meio de um aquecimento contínuo. A energia liberada sob forma de luz é detectada fornecendo a curva de emissão de TL. Esta curva representa a luz emitida como função da temperatura ou do tempo de

aquecimento e cresce até um valor máximo para depois decair até zero. Isto ocorre devido ao esvaziamento de armadilhas de profundidades distintas, que são contadas a partir da banda de condução para elétrons e da banda de valência para lacunas (McKeever, 1985; Debnath, 1995; Yamamoto e Kawaguchi, 1996; Rocha, 1997; Yasuda e Fujitaka, 2000).

A forma da curva, a intensidade máxima e a temperatura correspondente dependem da taxa de aquecimento utilizada. Fazendo-se uma avaliação da área sob a curva, verifica-se que esta é proporcional ao número de portadores de carga inicialmente excitados e que se recombina até a completa extinção da luminescência. Com isso pode-se determinar o número relativo de portadores de carga que se recombina, comparando-se as áreas sob as curvas de TL das diversas amostras em questão.

### 3.3.3 Termoluminescência dos silicatos

A exposição de uma amostra de vidro (ou areia) a uma fonte de raios X ou radiação gama satisfaz à condição necessária para se criar pares de elétrons e lacunas, que passam imediatamente a se difundir pela vizinhança imediata da matriz vítrea. Havendo no material armadilhas de elétrons ou lacunas, com o aquecimento eles serão capturados nos respectivos sítios emitindo luminescência.

Bishop e Taylor (1979), observaram um abafamento da fotoluminescência (PL) causada por impurezas de ferro em vidros calcogenetos de arsênico, onde sugeriram que a recombinação não radiativa ocorre por transferência de energia de recombinação de um éxciton para estados excitados da banda 'd' em um íon de ferro e esse relaxa não radiativamente por emissão de fótons.

Pontuschka et al (1987), estudando vidros aluminoboratos de bário, verificaram que num centro de elétron do boro (centro raso) há elétrons que facilmente podem ser liberados por iluminação ou aquecimento, passando para a banda de condução para então serem capturados por centros absorvedores de elétrons como o  $\text{Fe}^{3+}$  ou por centros de lacuna do boro e do oxigênio. Uma luminescência azul é observada no decaimento térmico do centro de elétron do boro.

Del Nery et al (1994), estudando vidros de aluminoborato de bário dopados com ferro, observaram que quanto maior a quantidade de ferro nas amostras, menor é a intensidade da luminescência azul.

Mansy et al (1998) analisaram um sistema vítreo de MgO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10 – 60 mol% MgO), caracterizando um espectro de emissão TL, o qual apresenta dois picos às temperaturas de 90 °C e 300 °C. Estes picos TL estão relacionados com o efeito da irradiação gama à qual a amostra foi exposta e à concentração de MgO presente nela. Os autores verificaram que amostras contendo concentração  $\geq 50$  mol% MgO apresentam condições mais estáveis na emissão TL do que as amostras contendo concentração  $\leq 50$  mol% MgO, podendo ser utilizadas como dosímetros gama entre 2,5 e 120 Gy.

Nas amostras de vidro comum, nacional e importado, verifica-se a presença de MgO, podendo-se assim pesquisar o comportamento deste tipo de material quando exposto à radiação gama.

Zheng et al (1997) verificaram as propriedades termoluminescentes em vidros comuns de janela, para utilização como dosímetros termoluminescentes num intervalo de dose de 100 Gy a 50 kGy. Os vidros comuns de janela apresentam um decaimento térmico rápido até vinte horas após a irradiação à temperatura ambiente, estabilizando-se posteriormente. A reprodutibilidade da leitura apresentada nesses vidros é superior a 10%.

Vaijapurkar e Bhatnagar (1993) estudaram a areia proveniente de Rajasthan, Índia, que apresenta em sua curva de termoluminescência um pico à temperatura de 80 °C e outro a 220 °C. O primeiro pico é desconsiderado em dosimetria, porque decai rapidamente à temperatura ambiente (desvanecimento), enquanto que o segundo pico de TL aumenta de altura com o aumento da dose de radiação recebida. Eles sugerem neste trabalho que a areia poderá ser utilizada como dosímetro termoluminescente para raios gama, em tratamentos de radioterapia até 20 Gy.

Benny e Bhatt (2002) estudaram amostras de quartzo, provenientes de areia, utilizando a técnica da termoluminescência foto-transferida (PTTL). Eles observaram picos TL em 110°C e 180°C para amostras irradiadas entre 10 Gy e 6 kGy.

Balogun et al (2003) verificaram em amostras de vidro de silicato calcáreo que a curva TL depende da dose e do tratamento térmico efetuado antes

da irradiação. Entretanto, para doses altas de irradiação não foi observada diferença nas curvas TL nas amostras tratadas termicamente com diferentes temperaturas, apresentando um pico TL em 274°C.

Balaji Rao e Veeraiah (2004) explicaram a emissão TL dos vidros de  $\text{Li}_2\text{O-Mo-B}_2\text{O}_3: \text{V}_2\text{O}_5$  como: durante o processo do aquecimento, os elétrons que foram capturados por íons metálicos são liberados e capturados depois nas lacunas dos centros de recombinação, emitindo luminescência.

### 3.4 Ressonância paramagnética eletrônica

Os estudos específicos de centros de cor já realizados comprovam que a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma das técnicas mais poderosas para caracterização dos elementos presentes nos materiais (Ikeya, 1993; Teixeira et al, 1996; Costa, 1999; Raffi et al, 2002;).

Num sistema de partículas que possui elétrons desemparelhados, eles apresentam os seguintes momentos:  $\mu$  - momento magnético total,  $L$  - momento angular,  $J$  - momento angular orbital e  $S$  - momento angular de spin.

O método de RPE é utilizado para se obter medidas quantitativas e estruturais das configurações eletrônicas e geométricas de centros paramagnéticos, distinguindo os tipos de centros entre si, por meio da absorção de microondas, que ocorre quando é aplicado um campo magnético à amostra, causando a separação (efeito Zeeman) dos dois níveis de energia de spin, pertencentes a um elétron desemparelhado ou a um sistema contendo vários elétrons, onde o spin total é diferente de zero.

O momento magnético total  $\mu$  de um elétron, com número de spin  $S$ , pode ser dado por:

$$\mu = -g \beta S = -\gamma \eta S$$

onde:

$\beta = e \hbar / 2 m c$ : magneton do Bohr

$\gamma = g e \hbar / 2 m c$ : razão giromagnética

$g = 2,0023$ : fator de desdobramento espectroscópico para um elétron livre

$\hbar = h / 2\pi = 1,0545 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ : constante de Planck

Os elétrons desemparelhados em diferentes ambientes têm os parâmetros  $g$  diferentes entre si, resultando no surgimento de sinais para diferentes centros em intensidade de campos magnéticos diferentes (Castner citado por Souza, 2002, p.51-53). Pela condição de ressonância  $h \nu = g \beta H_0$ ,  $g$  expressa a proporcionalidade entre o campo magnético e a diferença de energia entre os níveis.

### 3.4.1. Fator de desdobramento espectroscópico

A espectroscopia analítica moderna de RPE é baseada na determinação exata do fator  $g$ , onde variando o campo magnético externo  $H$  e mantendo a frequência de microondas constante  $\nu$  pode-se obter a intensidade relativa da linha de absorção (Ikeya, 1993). A posição dessas linhas para uma dada intensidade de campo magnético é determinada pelo fator  $g$ .

$$g = (h / \beta) (\nu / H) = 71,455 (\nu / H)$$

onde a frequência de microondas  $\nu$  é expressa em giga Hertz (GHz) e o campo magnético em mili Tesla (mT).

O fator  $g$  de um sinal desconhecido é determinado usando um sinal padrão com um fator  $g$  conhecido. Se a ressonância do sinal padrão  $g_1$  e um sinal desconhecido  $g_2$  ocorrem em  $H_{01}$  e  $H_{02}$  respectivamente (a separação do campo magnético  $\Delta H = H_{01} - H_{02}$ ), a condição de ressonância fornece:

$$g_1 H_{01} = g_2 H_{02} = (h \nu / \beta)$$

$$g_2 = g_1 / (1 - \Delta H / H_{01})$$

Geralmente, a ressonância ocorre para  $H_0$  em torno de 340 mT e frequência de 9,4 GHz. Para um elétron livre,  $g_e$  é igual a 2,0023 por não apresentar momento orbital de acoplamento. Se um radical apresentar excesso de elétrons, o fator  $g$  é menor que  $g_e$ , enquanto que se apresentar falta de elétrons,  $g$  será maior e o sinal de um elétron livre aparece em um campo magnético maior que para o centro de lacuna.

Numa estrutura cristalina, o campo magnético interno é diferente ao longo do seu eixo principal e  $g$  dependerá da orientação do cristal em relação ao

campo externo e será expresso por meio de um tensor com componentes tridimensionais (x,y,z). Portanto o fator  $g$  difere para centros de elétrons e centros de lacunas quando a direção do campo magnético é alterada (Souza, 2002). O estudo desse fator é realizado para calcular valores de  $g$  baseados nos orbitais atômicos ou moleculares, assim estabelecendo um modelo do defeito ou do radical existente.

Em materiais policristalinos, um único tipo de centro paramagnético fornece linhas derivadas (ou ressonâncias) como resultado da média dos sinais. Geralmente para o estudo de RPE são utilizadas amostras em forma de pó ou policristalinas.

Adotou-se um fator  $g$  aparente para expressar as posições das linhas de RPE de forma independente da frequência de microondas e do campo magnético aplicado. Adotando que a distorção axial ( $D$ ) seja bem menor que a distorção rômbrica ( $E$ ) e que o fator  $g\beta H$  tome valores pequenos, resultando uma ressonância bem definida com o fator  $g$  efetivo igual a 6, porque o fator  $g$  pode ter valores desde 2, para  $H$  paralelo ao eixo  $z$ , e até  $(2S + 1)$  para  $H$  perpendicular ao eixo  $z$ .

### 3.4.2 O espectrômetro de RPE

Um espectrômetro moderno consiste basicamente das unidades:

- ✓ Ponte de microondas e cavidade ressonante
- ✓ Campo magnético variável
- ✓ Circuito detector e amplificador de sinal
- ✓ Equipamentos eletrônicos para aquisição de dados (integrados a um microcomputador)

A Figura 3.8 mostra um diagrama de blocos de um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica.

Nos espectrômetros, a radiação de microondas é gerada por meio de um oscilador, o qual pode ser uma válvula Klystron ou um diodo Gunn, cuja intensidade é ajustada por um atenuador e a radiação é transmitida através de um guia de onda até a cavidade ressonante sob a ação do campo magnético estático produzido por um eletroímã. A maioria dos espectrômetros opera na banda **X**,

onde a frequência é de aproximadamente 9,2 GHz e o campo magnético é de aproximadamente 340 mT.

Um diodo Shottky detecta uma pequena quantidade de microondas refletidas pela cavidade ressonante durante a ressonância. As microondas incidentes e refletidas são separadas por um circulador localizado entre o atenuador e a cavidade ressonante. Ele orienta as microondas refletidas para o detector e as microondas incidentes para a cavidade ressonante.

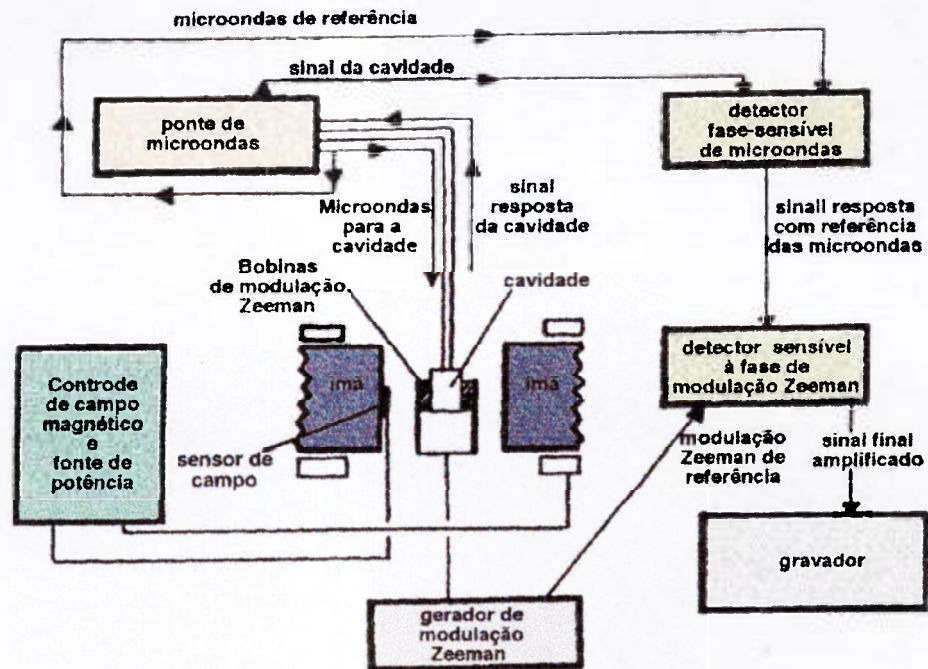


FIGURA 3.8 – Diagrama de um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica (Ikeya, 1993; Souza, 2002).

A amostra é colocada na cavidade ressonante entre as peças polares do eletroímã. O sinal é modulado superpondo-se um campo magnético senoidal de 100 kHz e de pequena amplitude sobre o campo magnético de varredura. A ponte de microondas alimenta a cavidade com microondas de frequência fixa e o sinal de resposta da cavidade é comparado com as ondas de referência. Este sinal é uma linha diferenciada da absorção de microondas apresentada no registrador como a primeira derivada da curva de absorção em relação ao campo magnético do ímã.

### 3.4.3. Espectro de RPE nos vidros

Quando uma amostra de vidro é exposta a uma fonte de raios X ou de radiação gama, nela se criam pares de elétrons e lacunas que passam a se difundir pela vizinhança da matriz vítrea, para então serem capturados por determinados sítios que atuam especificamente como armadilhas de elétrons ou de lacunas. Se as armadilhas são populadas por um número tal que o spin resultante do orbital seja diferente de zero, tornam-se centros paramagnéticos que podem ser detectados por RPE. Esse sinal possibilita a identificação de cada um desses centros, bem como permite monitorar as variações da população de cada tipo de armadilha, medindo-se a intensidade do sinal correspondente durante os tratamentos térmicos aplicados à amostra instalada no espectrômetro.

Os centros paramagnéticos dos vidros boratos (Pontuschka et al, 1987) têm sido estudados por RPE, possibilitando a descrição das características estruturais, principalmente de dois tipos de centros induzidos por irradiação da amostra com raios X à temperatura do nitrogênio líquido. Quando uma amostra é irradiada e contém impurezas de hidrogênio ou de  $\text{Fe}^{+3}$ , parte do  $\text{Fe}^{+3}$  será reduzida a  $\text{Fe}^{+2}$  e as ligações das hidroxilas e pontes de hidrogênio serão hidrolizadas com liberação de átomos neutros de hidrogênio ( $\text{H}^0$ ).

Se os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocuparem posições intersticiais da rede vítrea (posições modificadoras da rede), o espectro de RPE não apresenta linhas bem definidas e estreitas tais como as que ocorrem em  $g = 4,3$  ou  $g = 6$ . Nos vidros silicatos contendo íons alcalinos, se todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocuparem sítios substitucionais (substituindo o silício tetracoordenado), eles terão grande probabilidade de atrair carga positiva, produzindo uma linha em  $g = 6$  (Teixeira, 1993). Em vidros cujo modificador é um metal alcalino, a ressonância em  $g = 4,2$  é mais intensa devido à probabilidade de haver dois íons positivos atraídos para a vizinhança do  $\text{Fe}^{3+}$ .

Pontuschka et al (1987) estudaram vidros de aluminoborato de bário dopados com impurezas de ferro, irradiados por 8 horas a 77 K, registrando um decréscimo de 27% na linha de RPE devido ao  $\text{Fe}^{3+}$  em  $g = 4,3$ . Esse fato foi atribuído à captura de elétrons nos níveis de  $\text{Fe}^{3+}$  passando a  $\text{Fe}^{2+}$ . Esses vidros apresentam espectros de RPE mesmo em amostras não contaminadas intencionalmente. A concentração real da porcentagem de átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  dessas amostras foi estudada por Del Nery et al (1994) e recalculada por Teixeira et al

(1996) por meio da intensidade relativa da linha de absorção de  $\text{Fe}^{3+}$  de cada amostra, ilustrado na Figura 3.9.

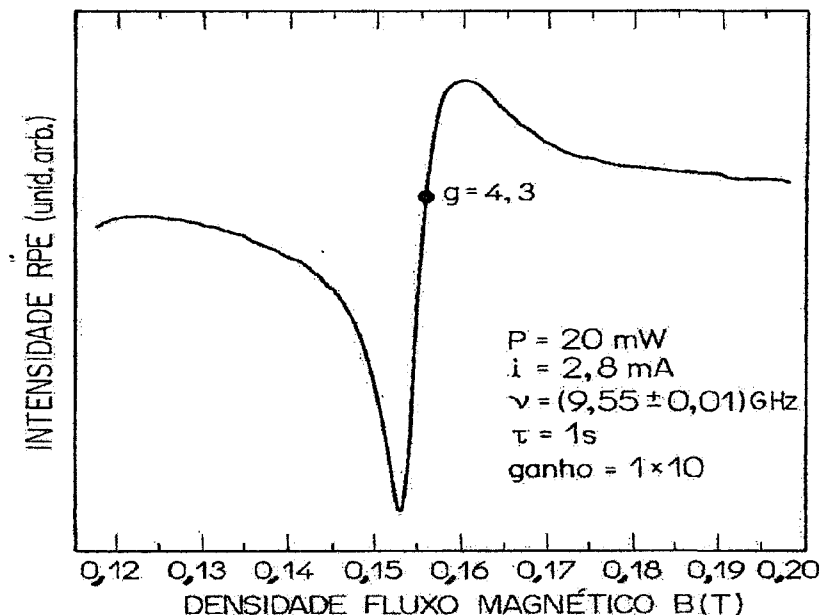


FIGURA 3.9 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica do  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra de vidro de aluminoborato de bário dopado com impureza de ferro, contendo  $2,18 \times 10^{-1}$  at% de  $\text{Fe}^{3+}$  (Kittel, 1996; Teixeira et al, 1996).

Propriedades dosimétricas também foram estudadas por meio da técnica de RPE (Wu et al, 1995) em vidros de relógio, onde os resultados mostram que este tipo de material pode ser utilizado em caso de acidentes nucleares. Estão sendo desenvolvidos estudos para encontrar outros tipos de materiais, como vidros e areias, que detectam doses de irradiação num acidente.

Utilizando a técnica de RPE para a caracterização de centros de cor estabelecidos por radiação em vidros coloridos recicláveis, Sheng et al (2002), detectaram defeitos paramagnéticos, que se relacionaram com medidas de absorção óptica.

Costa (1999) desenvolveu um sistema dosimétrico para situações de emergência envolvendo pessoas do público em geral pela técnica de RPE, estudando os radicais livres induzidos pela radiação e suas características dosimétricas. Como a detecção por RPE não é destrutiva, esta técnica permite

estudar as espécies armadilhadas nas amostras como: unha, dente, remédio, cabelo, tecido, etc. encontradas dentro ou próximas das vítimas num acidente nuclear.

Alanina e quartzo também foram usados em dosimetria por RPE para desenvolver sistemas padrões de referência conforme apresentado no Fourth International Symposium on ESR Dosimetry and Applications (1995). Esses sistemas são aplicados à dosimetria de doses altas utilizadas em irradiação de alimentos e esterilização de instrumentos médicos, entre outras aplicações.

### **3.5 Dosimetria das radiações**

Nos processos radioativos é de extrema importância a dosimetria das radiações, pois ela acompanha a aplicação da radiação desde o desenvolvimento dos primeiros processos no laboratório até o controle de rotina. Os processos de radiação estudados e desenvolvidos em centros de pesquisa são aplicados nas áreas industrial, médica, agrícola, alimentícia, etc. e o controle de radiação é efetuado a fim de assegurar que os tratamentos estejam dentro dos parâmetros exigidos de dose absorvida (McLaughlin et al, 1989). Portanto, a dosimetria fornece um meio efetivo e independente no desenvolvimento, controle e aplicação da radiação em todos os processos.

A finalidade principal da proteção radiológica é proteger o homem e o seu ambiente dos efeitos nocivos das radiações ionizantes e das substâncias radioativas.

Portanto, faz-se necessário apresentar algumas grandezas dosimétricas para se avaliar quantitativamente os efeitos causados pelos campos de radiação (Strom e Watson, 2002). Estas grandezas são definidas para um certo ponto num campo de radiação, ou seja, num ponto no ar, em qualquer material ou no corpo humano.

As autoridades credenciadas para definir as grandezas dosimétricas e suas unidades são: International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU) e International Commission on Radiation Protection (ICRP).

### 3.5.1 Grandezas dosimétricas

Nas aplicações de doses altas nas áreas industrial, agrícola e médica, a grandeza de maior importância é a dose absorvida.

A dose absorvida (D) é o quociente de  $d\bar{E}$  por dm, onde  $d\bar{E}$  é a energia média depositada pela radiação ionizante num elemento de volume, e (dm) é a massa da matéria naquele elemento de volume.

$$D = \frac{d\bar{E}}{dm}$$

A unidade de dose absorvida é J. kg<sup>-1</sup> ou Gray (Gy) no Sistema Internacional de Unidades; o rad é a unidade antiga. A relação entre estas unidades é dada por:

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 10^2 \text{ rad}$$

A variação da dose absorvida (D) no intervalo de tempo (t) num ponto qualquer e num determinado instante t, é definida como taxa de dose absorvida, dada por:

$$D = \frac{dD}{dt}$$

A unidade de taxa de dose absorvida é J.kg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> = Gy.s<sup>-1</sup> no Sistema Internacional de Unidades, porém é mais conveniente usar a hora como unidade de tempo porque os intervalos de tempo de trabalho, geralmente, são expressos nessa unidade.

A grandeza kerma é definida como a energia cinética liberada na matéria por unidade de massa e somente é válida para radiação indiretamente ionizante.

Kerma (K) é o quociente de  $dE_{tr}$  por dm, onde  $dE_{tr}$  é a soma das energias cinéticas iniciais de todas as partículas ionizantes eletricamente carregadas liberadas pelas partículas ionizantes sem carga em um material de massa dm.

$$K = \frac{dE_{tr}}{dm}$$

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 unidade do kerma é expressa nas mesmas unidades de dose absorvida:  $\text{J. kg}^{-1}$  ou Gray (Gy). A grandeza deve sempre ser definida com respeito ao material específico em que as interações estão ocorrendo (p. ex. kerma no ar, kerma na água, etc). Esta grandeza é bem definida em todas as energias e para todos os materiais.

### 3.5.2 Dosimetria de doses altas

Na determinação de dose absorvida são utilizados dosímetros que podem ser de referência, de transferência e de rotina, devidamente calibrados usando-se sistemas experimentais adequados. No caso de dosimetria de doses altas são utilizados dosímetros de rotina calibrados geralmente com fontes de  $^{60}\text{Co}$  ou  $^{137}\text{Cs}$ , em condições muito próximas às do equilíbrio eletrônico.

Nas aplicações de doses altas são utilizados geralmente os seguintes dosímetros (McLaughlin et al, 1989):

- ✓ **Calorímetros:** são dosímetros primários onde a medida da quantidade total de energia que é cedida como calor em uma massa isolada termicamente fornece diretamente a dose absorvida.
- ✓ **Dosímetros químicos:** são baseados na reação de solutos com espécies formadas na radiólise da água e a dose absorvida vem da mudança de concentração nos produtos da reação ou no soluto. Esses podem ser: sulfato ferroso (Fricke), sulfato ferroso-cúprico, sulfato cérico e dicromato de potássio (McLaughlin et al, 1989).
- ✓ **Dosímetros sólidos:** são constituídos por materiais cristalinos orgânicos, inorgânicos, amorfos ou quase cristalinos, que apresentam grandes vantagens sobre os outros devido à facilidade de manuseio, baixo custo e por poderem ser avaliados nos espectrômetros convencionais. Pode-se citar como exemplo os filmes finos, cristais termoluminescentes ( $\text{LiF}$  e  $\text{CaSO}_4$ ), cerâmicas, polimetil metacrilato (PMMA, "Red Perspex"), sólidos amorfos (vidros), etc.

Os dosímetros de doses altas são freqüentemente sensíveis à mudança das condições do meio ambiente, acarretando erros dosimétricos. Na pesquisa e no desenvolvimento de um sistema dosimétrico de doses altas deve-se levar em consideração a temperatura antes e depois da irradiação, a umidade relativa, a concentração de oxigênio, a exposição do dosímetro à luz, entre outros.

### 3.5.3 Efeito da radiação nos silicatos

A estrutura dos silicatos é baseada numa cadeia de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  na formação de sua rede e óxidos como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ , além dos óxidos de terras raras. (Dependendo da utilização, os vidros comerciais podem apresentar composições diferentes para incrementar ou diminuir suas propriedades físicas como: cor, dispersão, resistência, índice de refração, etc. (Ezz El-Din et al, 1994).

Ao se irradiar um vidro comercial transparente, ele escurecerá, adquirindo a cor âmbar devido ao fato da radiação induzir bandas de absorção que dependem da composição do vidro, da presença de impurezas, da concentração de materiais alcalinos e da temperatura durante a irradiação (Rodrigues Jr. e Caldas, 2002b). A coloração adquirida ocorre devido aos mecanismos de oxidação e redução dos componentes e à formação de centros de cor na estrutura vítrea.

Nos vidros comerciais coloridos também ocorre alteração de cor ao serem irradiados, dependendo da substância que foi adicionada à mistura usada na fusão do vidro (Mekki e Salim, 1999). Após a irradiação, os materiais vítreos podem emitir luz pelo fenômeno da luminescência, onde os elétrons excitados retornam aos níveis menos energéticos ou ao seu estado fundamental, e por termoluminescência quando o material é aquecido ou exposto à radiação. Esses fenômenos são utilizados em dosimetria, relacionando-se a dose absorvida com os efeitos provocados pela radiação.

Dogan e Tugrul (2001), irradiando amostras de vidros silicatos de sais alcalinos de chumbo com doses entre 1 kGy e 36 kGy, observaram uma coloração laranja-acastanhado nos vidros. A radiação induzida pôde ser observada pela transmitância à luz visível, e pela absorbância entre os comprimentos de onda de 380 a 500 nm utilizando um espectrofotômetro. Essas

amostras de vidros foram estudadas e caracterizadas para uso em dosimetria das radiações, especificamente na área médica.

Recentemente, amostras de vidro comercial, nacional e transparente, foram testadas para utilização como dosímetros (Rodrigues Jr. e Caldas, 2002a) de doses altas e como detectores de radiação Sim/Não (Rodrigues Jr. e Caldas, 2002b), num irradiador industrial de grande porte; foi possível observar a olho nu o seu escurecimento quando as amostras foram submetidas às doses altas. Estes dosímetros apresentam baixíssimo custo e podem ainda ser reutilizados após tratamento térmico.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Considerações gerais

Até o presente, os trabalhos publicados estavam voltados quase que exclusivamente à utilização de vidros, comum e importado, como dosímetros de doses altas, pela técnica de medida de densidade óptica, com densitômetro e espectrofotômetro, obtendo-se resultados satisfatórios. Vários estudos estão sendo desenvolvidos a fim de explicar a natureza fundamental dos defeitos e dos processos físicos da formação dos defeitos em sólidos, porque esses processos dinâmicos podem explicar o uso dos sólidos em dosimetria das radiações (McLaughlin et al, 1989).

Os efeitos causados nos vidros foram identificados pela mudança de cor desse material, quando expostos a diferentes tipos de radiação. Desde então vem sendo estudado esse fenômeno, o qual está relacionado ao desenvolvimento de bandas de absorção óptica, freqüentemente largas, na região visível do espectro. Foram estudados também fenômenos como luminescência, termoluminescência, coloração, descoloração e remoção da coloração por tratamento térmico de vidros expostos à radiação de rádio (Sun e Kreidl, 1952; Aneda et al, 1993; Bindi et al, 1997).

A coloração nos vidros é devido a mecanismos de oxidação e redução de seus componentes e à formação de centros de cor, porém por tempo determinado. Alguns vidros especiais, cristais finos e plásticos vêm sendo utilizados como dosímetros de rotina; sua estabilidade pode ser afetada pelas condições ambientes, como temperatura de armazenamento, umidade, etc. Os vidros, comum e importado, apresentam também propriedades dosimétricas, porém apresentam o problema da falta de estabilidade adequada.

A fim de traçar um estudo comparativo e sabendo-se que 70% da matéria prima para a fabricação dos vidros é a areia, foram estudadas as propriedades dosimétricas de areia proveniente de diferentes praias brasileiras. A areia é constituída de quartzo (98%) e feldspato, e apresenta o fenômeno da termoluminescência (Vaijapurkar e Bhatnagar, 1993).

## 4.2 Amostras de vidros

### 4.2.1 Procedência e preparação das amostras de vidros

Para a verificação da possibilidade de utilização de vidros comuns (transparentes e coloridos: bronze, fumê e verde) como dosímetros de rotina ou detectores de radiação em acidentes, e para propor um modelo estrutural, foram utilizados neste trabalho vidros nacionais fabricados (processo "float" a 1600 °C) pela firma Cebracê – Unidade Jacareí, e distribuídos pela firma Santa Marina – Unidade Guarulhos, São Paulo. Com essa tecnologia, as placas de vidros apresentam espessura e massa homogênea em toda a sua extensão. Os vidros fabricados no Brasil por processos convencionais antes de 1982 apresentavam geralmente ondulação e deformação óptica.

As amostras dos quatro tipos de vidros foram submetidas a uma análise dos seus elementos principais pela técnica de ativação com nêutrons, realizada pelo Laboratório de Radioquímica do Centro do Reator de Pesquisa, IPEN: Tabela 4.1. As amostras foram, neste método, expostas a um fluxo de nêutrons de  $10^{12}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> durante 8 horas no reator IEA-R1m, do IPEN. Após o tempo de resfriamento, as concentrações dos elementos foram determinadas.

TABELA 4.1 – Resultados da análise por ativação com nêutrons de amostras de vidros: concentração dos elementos acima de 2 µg.g<sup>-1</sup>. Medidas realizadas pelo Laboratório de Radioquímica, CRPq, IPEN.

Vidros	Elementos				
	Ca (%)	Na (µg.g <sup>-1</sup> )	Rb (µg.g <sup>-1</sup> )	Fe (µg.g <sup>-1</sup> )	Co (µg.g <sup>-1</sup> )
Transparente	6,6±0,6	9,97±0,04	52±10	645±69	0,28±0,04
Bronze	6,8±0,5	9,75±0,04	24±4	2409±256	29±3
Fumê	6,5±0,6	9,86±0,04	28±6	2980±317	54±6
Verde	7,3±0,5	9,61±0,04	24±5	3368±358	0,43±0,05

A quantidade de ferro apresentada refere-se ao total de íons de ferro o qual pode se apresentar como íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . As amostras de vidros transparentes apresentaram em sua constituição uma concentração de apenas  $645 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Fe) e de  $0,28 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Co).

Na fusão dos vidros coloridos, a Cebracê adiciona 24 ppm Se, 0,38% Fe e 34 ppm Co para obter vidros da cor bronze, 16 ppm Se, 0,44% Fe e 68 ppm Co para vidros fumê e 0,53% Fe para vidros verdes. A cor das amostras estudadas neste trabalho provavelmente é devido à concentração de ferro e cobalto (Wilk e Schreiber, 1998; Mekki e Salim, 1999).

#### 4.2.2 Corte das amostras de vidros

As amostras dos vidros transparentes e coloridos foram adquiridas em placas de  $(150 \times 150) \text{ mm}^2$  com diferentes espessuras entre 2,5 e 3,5 mm.

Com a finalidade das amostras se adaptarem aos compartimentos dos equipamentos de medida a serem utilizados, elas foram cortadas nas dimensões médias de  $(10 \times 12 \times 3) \text{ mm}^3$  para as medidas de absorção óptica com densitômetro e espectrofotômetro, e em prismas retangulares de  $(4 \times 7 \times 3) \text{ mm}^3$ , com massas médias de 0,204g, 0,209g, 0,206g e 0,229g para amostras de vidro transparente, bronze, fumê e verde respectivamente, para as medidas de termoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica (Figura 4.1).

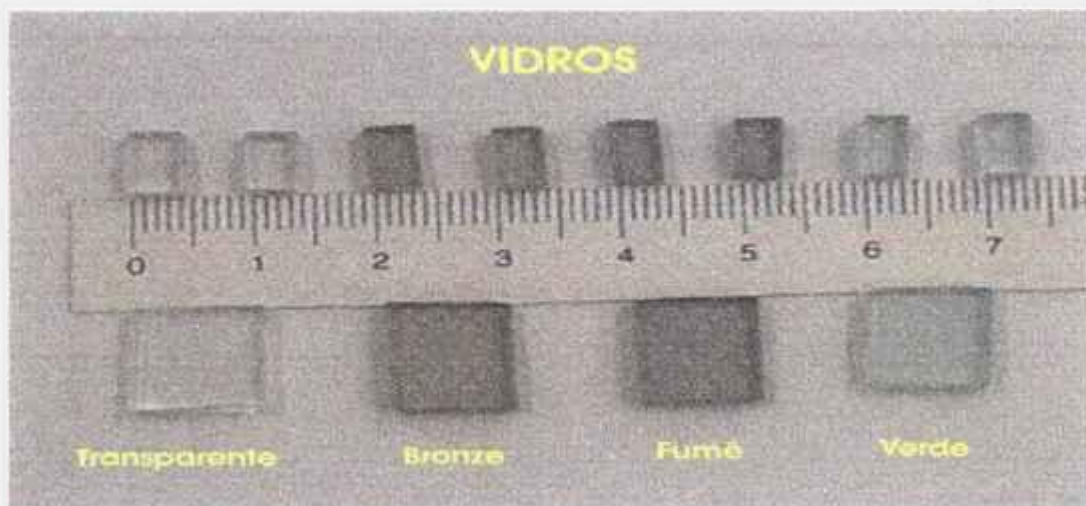


FIGURA 4.1 – Amostras de vidros transparentes, bronze, fumê e verde para as medidas de termoluminescência, ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica.

O corte das amostras foi realizado com um cortador de vidro de diamante Toyo e um equipamento Isomet™ 1000 Precision Saw-Buehler, do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação – LACIFID do Instituto de Física – USP, evitando-se riscá-las. As dimensões das amostras foram medidas com um micrômetro Mitutoyo (0 - 25 mm; precisão de 0,01 mm) e a massa de cada amostra foi determinada utilizando-se uma balança digital da Libror Instrumentos Científicos CG Ltda. do Laboratório de Produção de Materiais Dosimétricos.

#### **4.2.3 Proteção e manuseio das amostras de vidros**

As amostras de vidros foram manuseadas com muito cuidado; para isso foram utilizadas pinças com proteção de teflon nas pontas, para se evitar a formação de sulcos em sua superfície. Antes de serem efetuadas as medidas, as amostras foram limpas com álcool, a fim de se remover qualquer vestígio de gordura ou outras impurezas na superfície, que poderiam interferir nas medidas. As amostras foram guardadas em porta-amostras confeccionados de plástico transparente, vedados em suas bordas.

#### **4.2.4 Tratamentos térmicos das amostras de vidros**

Para a reutilização do material, isto é, para que as amostras voltem às condições iniciais, apresentando medidas iguais às anteriores à irradiação, verificou-se que o tratamento térmico deverá ser efetuado de formas diferentes, dependendo da técnica de caracterização a ser utilizada.

Para medidas de densidade óptica (Caldas, 1989), foi proposto um tratamento térmico a 300°C por 15 minutos para reutilização das amostras. Em estudo publicado por Quezada (1997), verificou-se que o tratamento térmico pós-irradiação de 130 °C durante 10 minutos antes de se efetuar a leitura de vidros importados é recomendado, propiciando a destruição dos centros de cor instáveis, responsáveis pela brusca queda inicial da resposta da amostra, evidenciando uma estabilidade de resposta aceitável, em função do tempo de armazenamento.

Em outro estudo (Teixeira et al, 1996) envolvendo vidros de aluminoborato de bário e a técnica de termoluminescência, o tratamento térmico ideal foi de 400 °C por 30 minutos, num forno de temperatura regulável. Verificou-

se que esta temperatura é necessária para eliminar todo o sinal residual e para restaurar as condições iniciais das amostras de vidros especiais e vidros comuns.

Para medidas de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de vidros, foi utilizado o mesmo tratamento térmico das medidas de termoluminescência, para a caracterização das amostras não-irradiadas e irradiadas (Teixeira et al, 1996; Song et al, 1999).

Com a finalidade de verificar a possibilidade de se reduzir o decaimento inicial pronunciado da resposta dos vidros irradiados, foi estudado o comportamento da resposta das amostras em relação a alguns procedimentos experimentais, tais como: armazenamento das amostras, tratamentos térmicos pré- e pós-irradiação. Foi investigada também a possibilidade de se evitar a formação e a destruição de centros de cor muito instáveis (Davison e Goldblith, 1956; Quezada, 1997; Quezada e Caldas, 1999).

Foram efetuados tratamentos térmicos pós-irradiação variando de 50°C até 300°C por 15 min, para se verificar o decaimento isócrono à resposta a dose absorvida nas amostras de vidros. A fim de verificar a possibilidade de diminuir o decaimento térmico de todas as amostras, foram efetuados tratamentos térmicospré-irradiação a 80°C e 120°C por diferentes intervalos de tempo (Cameron, 1968).

Todos os tratamentos térmicos foram efetuados num forno elétrico de temperatura regulável entre 30 °C e 500 °C, com variação de 1 °C, fabricado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD-CNEN/RJ).

### **4.3 Amostras de areia**

#### **4.3.1 Procedência e preparação das amostras de areia**

Foram escolhidas areias provenientes de diferentes praias do Brasil: Praia de Barra do Sahy, São Paulo; Praia do Santinho, Santa Catarina e Praia de Ponta Negra, Rio Grande do Norte, a fim de estudar suas características dosimétricas e compará-las com as amostras de vidros.

A areia foi peneirada para se obter grãos com partículas de diâmetro entre 0,037mm e 0,074 mm. Para se eliminar as impurezas orgânicas, as

amostras de areia foram lavadas com uma solução de ácido clorídrico a 1N (1 molar) e em seguida com água destilada para retirar o HCl (Vaijapurkar et al, 1998). Foi efetuada a secagem das amostras de areia em estufa elétrica de temperatura regulável, marca Formitex, que fornece temperaturas de 0 a 150 °C, com variação de 5 °C, por uma hora a 75 °C.

Para remoção das partículas magnéticas, principalmente o ferro, para minimizar os sinais de TL, utilizou-se um separador magnético fabricado por S.G.Frantz Com. Ind. – Isodynamic, modelo L-1.

As amostras de areia foram separadas em cinco lotes:

- (A1) – areia peneirada natural
- (A2) – areia peneirada natural, limpa com HCl a 1 M
- (A3) – areia peneirada desmagnetizada, limpa com HCl a 1 M
- (A4) – amostra (A2), tratada termicamente a 300 °C por 1 hora
- (A5) – amostra (A3), tratada termicamente a 300 °C por 1 hora

As amostras de areia foram submetidas a uma análise dos seus elementos principais pela técnica de ativação com nêutrons, realizada pelo Laboratório de Radioquímica do IPEN: Tabela 4.2, similarmente ao realizado para as amostras de vidros. As amostras de areia proveniente da Praia de Ponta Negra (RN) apresentam em sua constituição maior quantidade de ferro em relação à outras amostras: 1,46% (amostra natural) e 0,039% (areia desmagnetizada).

#### **4.3.2 Proteção e manuseio das amostras de areia**

Para facilidade de manuseio, foram produzidas pelo Laboratório de Produção de Materiais Dosimétricos do IPEN pastilhas sinterizadas de areia e PVA (Poliacetato de vinila  $[-CH_2CH(O_2CCH_3)-n]$  Teflon), utilizado como aglomerante, à temperatura de 300 °C. A compactação a frio destas pastilhas foi feita utilizando-se uma prensa Schulz, com pressão máxima de 15,0 ton/cm<sup>2</sup>. A matriz utilizada para a confecção das pastilhas possui um diâmetro de 7,0 mm, e a pressão máxima para a compactação foi de 1,0 ton/cm<sup>2</sup>. As pastilhas apresentam diâmetro de 5,5 mm e espessura menor que 1,0 mm (Figura 4.2).

Para manuseio das amostras foram utilizadas pinças para não danificar as amostras e nem formar sulcos. Elas foram guardadas à temperatura ambiente em papel alumínio, recoberto por sacos plásticos pretos.

TABELA 4.2 Resultados da análise por ativação com nêutrons de amostras de areia com concentração dos elementos acima de  $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ . A2, B2 e C2 são amostras de areia natural e A3, B3 e C3 são amostras de areia desmagnetizada. Medidas realizadas pelo Laboratório de Radioquímica do Centro do Reator de Pesquisa (CRPq), IPEN.

Elementos ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Praia da Barra do Sahy (SP)		Praia do Santinho (SC)		Praia de Ponta Negra (RN)	
	A2	A3	B2	B3	C2	C3
<b>Al</b>	7015±86	5765±86	4701±51	3760±51	8099±81	5476±70
<b>Ba</b>	86±1	75±1	53,5±0,8	43,3±0,7	87±0,7	102±1
<b>Ca</b>	4075±299	952±70	2999±220	267±20	27666±2033	2168±159
<b>Ce</b>	92±1	8,5±0,1	5,70±0,07	3,38±0,04	31,1±0,4	15,3±0,2
<b>La</b>	44±1	3,9±0,1	3,3±0,1	2,01±0,06	16,0±0,5	7,3±0,2
<b>Mn</b>	94±3	12,8±0,9	21,7±1,3	5,5±0,6	992±29	2,4±0,2
<b>Na</b>	322±66	141±36	146±15	66±10	444±24	342±10
<b>Nd</b>	37,1±0,9	3,11±0,07	2,79±0,06	1,24±0,03	9,0±0,2	6,9±0,5
<b>Th</b>	18,41±0,08	1,73±0,01	0,83±0,02	0,42±0,01	17,3±0,07	7,03±0,03
<b>Ti</b>	1588±113	286±58	667±57	134±37	28615±1445	461±54
<b>Fe (%)</b>	0,498±0,009	0,105±0,002	0,207±0,004	0,055±0,001	1,46±0,03	0,039±0,001

Para as medidas de ressonância paramagnética eletrônica foi utilizada areia em pó, com massa de  $(150 \pm 1)$  mg; para as medidas de termoluminescência foram utilizadas amostras de areia sob forma de pastilhas sinterizadas.



FIGURA 4.2 – Pastilhas sinterizadas de areia das diferentes praias. (a) areia natural e (b) areia desmagnetizada.

### 4.3.3 Tratamento térmico das amostras de areia

O tratamento térmico utilizado com as amostras de areia foi similar ao tratamento efetuado com as amostras de vidro para que a resposta delas voltasse às condições iniciais, permitindo sua reutilização.

Para medidas de termoluminescência de areia em pó, um tratamento térmico de  $500^{\circ}\text{C}$  durante diferentes intervalos de tempo foi utilizado para estudar sua sensibilidade seguindo as recomendações de Vaijapurkar e Bhatnagar (1993). As características da areia, do quartzo e do feldspato foram estudadas quanto a tratamentos térmicos desde 1969, por Ichikawa e Tanida (1969), Eid (1985) e Vaijapurkar e Bhatnagar (1993). Eles verificaram que para medidas de doses de até 20 Gy um tratamento térmico de  $500^{\circ}\text{C}$  por uma hora é suficiente para reutilização do material.

Para as amostras de areia em forma de pastilhas, foi utilizado um tratamento térmico de 300 °C por uma hora por causa do agregante de Teflon, para reutilização. Entretanto, para as amostras em pó, foram realizados tratamentos térmicos a 500 °C por uma hora, a fim de eliminar todos os sinais de EPR (Vaijapurkar e Bhatnagar, 1993).

Foram efetuados tratamentos térmicos isócronos pós-irradiação similares aos realizados com as amostras de vidros (15 min), para se observar o decaimento da resposta à dose absorvida. A fim de se observar a possibilidade de evitar ou diminuir o decaimento térmico à temperatura ambiente das amostras de areia, foram efetuados tratamentos térmicos pré-irradiação a 80°C e 120°C por diferentes intervalos de tempo seguindo as recomendações de Cameron (1968).

#### **4.4 Irradiação das amostras**

Foram utilizados os mesmos procedimentos para a irradiação de todas as amostras, tanto as de vidro, como as de areia em pó e em pastilha. Primeiramente elas foram envolvidas por papel alumínio e colocados em sacos plásticos pretos vedados para proteger as amostras da luz durante e após as irradiações como é usual em dosimetria das radiações com diversos materiais. Todas as irradiações foram efetuadas à temperatura ambiente expondo-se as amostras a fontes de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$ , fixadas entre placas de polimetil metacrilato (Lucite), de 3 mm de espessura, para garantir a ocorrência de equilíbrio eletrônico durante as irradiações (Caldas, 1989; Quezada, 1997; Quezada e Caldas, 1999).

As amostras foram irradiadas com doses entre 50 Gy e 360 kGy com um irradiador ( $^{60}\text{Co}$ ) do tipo Gamma-Cell 220, do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN, de atividade 189,8 TBq, com uma taxa de dose absorvida de 4,24 kGy/h (maio/2004) e campo de radiação de  $(5 \times 10) \text{ cm}^2$ .

No caso das doses entre 2 Gy e 50 Gy foi utilizado um irradiador de Fonte tipo Panorâmica, Yoshizawa Kiko Co, Ltda, do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN, com atividade de 34,86 TBq (maio/2004), com taxa de dose absorvida de 53,4 Gy/h, à distância de 40 cm da fonte.

As taxas de dose absorvidas nos irradiadores foram determinadas pelo método de dosimetria Fricke.

## 4.5 Métodos de medida

### 4.5.1 Absorção óptica

As medidas de densidade óptica induzida pela radiação nas amostras de vidros transparentes e coloridos, para verificar as mudanças de absorção óptica, foram tomadas antes ( $DO_0$ ) e após a irradiação ( $DO_1$ ), em intervalos pré-determinados para cada estudo. Considerou-se também a espessura das amostras na avaliação dos dados obtidos, porque apresentam diferenças entre elas; portanto, para cada amostra, foi determinado o coeficiente de absorção óptica ( $\alpha$ ).

Para as medidas de densidade óptica foi utilizado um densitômetro digital MRA – Ind. de Equipamentos Eletrônicos, especialmente construído para medidas de amostras de vidros, com transmissão de 400 a 550 nm (Figura 4.3).



FIGURA 4.3 - Densitômetro digital MRA – Ind. de Equipamentos Eletrônicos, construído especialmente para medidas de densidade óptica de vidros com espessuras entre 2,5 e 3,5 mm.

Os espectros de absorção óptica foram obtidos com:

- ✓ Um espectrofotômetro UV-2101PC Shimadzu, de feixe duplo, na região compreendida entre as regiões ultravioleta, visível e infravermelhs, numa faixa de comprimento de onda entre 190 nm e 900 nm, do Laboratório de Doses Altas, Centro de Metrologia das Radiações.
- ✓ Um espectrofotômetro Cary 500 Scan de feixe duplo, na região compreendida entre as regiões ultravioleta, visível e infravermelha, numa faixa de comprimento de onda entre 200 nm e 3300 nm, do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação – LACIFID do Instituto de Física – USP (Figura 4.4).

Foram efetuadas medidas com os espectrofotômetros utilizando o ar como referência, mantendo sempre as mesmas condições dos aparelhos quanto à geometria e à largura da fenda, e posicionando as amostras sempre perpendicularmente à direção do feixe de luz incidente.



FIGURA 4.4 - Espectrofotômetro Cary 500 Scan de feixe duplo, na região compreendida entre as regiões ultravioleta e visível.

#### 4.5.2 Termoluminescência

As curvas de emissão termoluminescente (TL) foram obtidas da temperatura ambiente até 400 °C, usando o sistema Harshaw Nuclear Systems, modelo 2000A/B (Figura 4.5). Este sistema utiliza uma fonte radioativa selada de  $^{14}\text{C}$  ativada com  $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ , para o controle da medida de referência, que tem por função o controle de qualidade da resposta TL do sistema leitor.

As curvas de emissão TL foram registradas por um graficador ECB modelo RB101, série 856, com um canal, de faixa de medição entre 1 mV e 2 mV, velocidade de arraste do papel de 1 cm/mim a 60 cm/h e por um programa PicoLog (PLW32).

As amostras a serem analisadas são colocadas num porta-amostra que consiste de uma prancheta fina de uma liga de platina, localizada numa gaveta que pode ser aberta para posicionamento da amostra. A amostra é aquecida por um sistema resistor conectado a uma fonte de corrente intensa, controlada por um programador de temperatura. Na prancheta, existe um termopar para monitorar a temperatura e enviar a informação ao registrador gráfico, sendo utilizado gelo fundente (0 °C) como referência para a temperatura.

Na Tabela 4.3 são apresentadas as condições de leitura TL das amostras de vidros transparentes e coloridos, de areia em forma de pó e pastilhas de areia. Durante os ciclos de leitura, foi utilizado um fluxo constante de  $\text{N}_2$  de 4 L/min.

TABELA 4.3 - Condições de avaliação de termoluminescência

<b>PARÂMETROS</b>	<b>AMOSTRAS</b>	
	<b>Vidros</b>	<b>Pastilhas de Areia</b>
Temperatura de pré-aquecimento (°C)	50	50
Tempo de medida (s)	45	30
Tensão aplicada (V)	600	600
Temperatura máxima de aquecimento (°C)	400	300
Taxa de aquecimento (°C/s)	10	10



FIGURA 4.5 - Sistema Harshaw Nuclear Systems, modelo 2000A/B.

### 4.5.3 Ressonância paramagnética eletrônica

Foram realizadas as medidas de ressonância paramagnética eletrônica em um espectrômetro BRUKER EMX com uma cavidade retangular padrão (ER4102 ST) (Figura 4.6), pertencente ao Grupo de Multi-Usuários do Instituto de Física da Universidade São Paulo, à temperatura ambiente, com frequência de microondas de 9,75 GHz (banda **X**), potência de microondas de 20 mW e com frequência e amplitude de modulação do campo de 100 kHz e 0,1 mT (pico a pico), respectivamente.

Para as amostras de vidros serem inseridas na cavidade ressonante do equipamento, foi necessária a utilização de um porta-amostra de quartzo puro, achatado em uma das extremidades, tendo as amostras sido fixadas nele com cola de silicone. Cada amostra de areia em pó foi colocada em tubo de quartzo de diâmetro interno entre 4 e 5 mm e então inserida na cavidade ressonante do equipamento.

Como as amostras de vidro e de areia apresentam desvanecimento de sua resposta, as medidas com o densitômetro, o espectrofotômetro, o leitor TL e o espectrômetro RPE foram sempre realizadas exatamente uma hora após a irradiação.



FIGURA 4.6 - Espectrômetro BRUKER EMX com uma cavidade retangular padrão (ER4102 ST), Instituto de Física/Universidade de São Paulo.

## 5. RESULTADOS

A possibilidade de aplicação das amostras dos diferentes tipos de vidros (transparente, bronze, fumê e verde) e de areia (provenientes de diferentes praias brasileiras) para dosimetria de doses altas foi verificada utilizando-se equipamentos de medidas de absorção óptica, termoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica. Foram estudadas as características dosimétricas de sua resposta: espectro e curva de emissão, reprodutibilidade, dose mínima detectável, curva de calibração para  $^{60}\text{Co}$  e decaimento térmico.

### 5.1 Espectros e curvas de emissão

#### 5.1.1 Vidros

No caso das amostras de vidro foram utilizadas as técnicas de absorção óptica, termoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica.

Na Figura 5.1 são mostrados os espectros de absorção óptica das amostras de vidro transparente, bronze, fumê e verde antes da irradiação, como adquiridos. Em todas as amostras de vidros pode ser observada, na região do infravermelho, uma banda de absorção óptica em 1100 nm, que mostra a presença dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Uma banda referente aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  foi observada em 420 nm e sua intensidade é menor do que a intensidade da banda dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , porém apresentam maior sensibilidade à radiação. O espectro das amostras de vidros bronze e fumê apresentam algumas bandas de absorção adicionais devido aos íons de  $\text{Co}^{2+}$  em 520, 590 e 650 nm (Debnath, 1998).

Os vidros que contêm em sua rede vítrea diferentes quantidades de metais alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e cátions metálicos multivalentes ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e/ou  $\text{Mn}^{2+}$ ) apresentam bandas de absorção óptica na região de comprimento de onda de 250 nm a 1800 nm (Suszynska e Macalik, 2001).

Mittani et al (2003) verificaram que as amostras de cristal de berílio dopado com ferro e cromo apresentam bandas de absorção óptica devido ao  $\text{Fe}^{2+}$ , onde o  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$  são substituídos pelo  $\text{Al}^{3+}$ , e este posteriormente é substituído pelo  $\text{Cr}^{+3}$  numa posição octaédrica.

Nas Figuras 5.2 e 5.3 são mostrados os espectros de absorção óptica das amostras de vidro transparente, bronze, fumê e verde, irradiadas com doses diferentes. Pode-se observar que as amostras de vidro transparente expostas à irradiação adquirem coloração âmbar e tanto os vidros transparentes como os vidros coloridos apresentam um escurecimento progressivo em função da dose absorvida, indicando a sua possível utilização como detectores de radiação Sim/Não. Observa-se que a banda de absorção óptica aumenta com a dose nas amostras de vidro transparentes e coloridos em 420 nm. O vidro verde é o menos sensível à radiação.

Nas Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 são mostradas as curvas de emissão termoluminescente das amostras de vidros transparentes e coloridos (bronze, fumê e verde) irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). As curvas apresentam picos em 205°C, 135°C, 150°C e 145°C nas amostras de vidros transparentes, bronze, fumê e verde, respectivamente. Para as medidas TL foi utilizada a área integrada entre 50°C e 400°C.

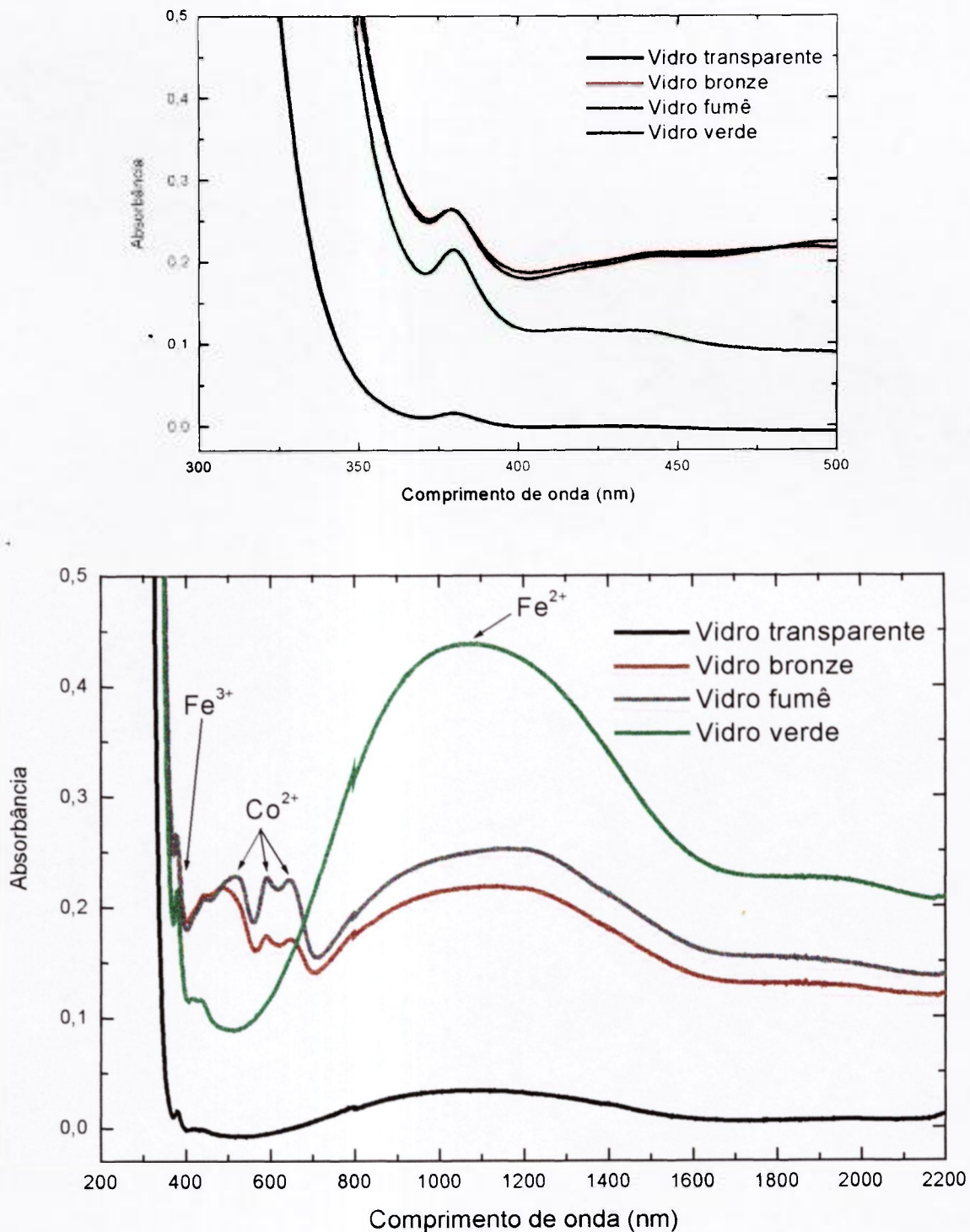


FIGURA 5.1 - Espectros de absorção óptica das amostras de vidro transparente, bronze, fumê e verde antes da irradiação.

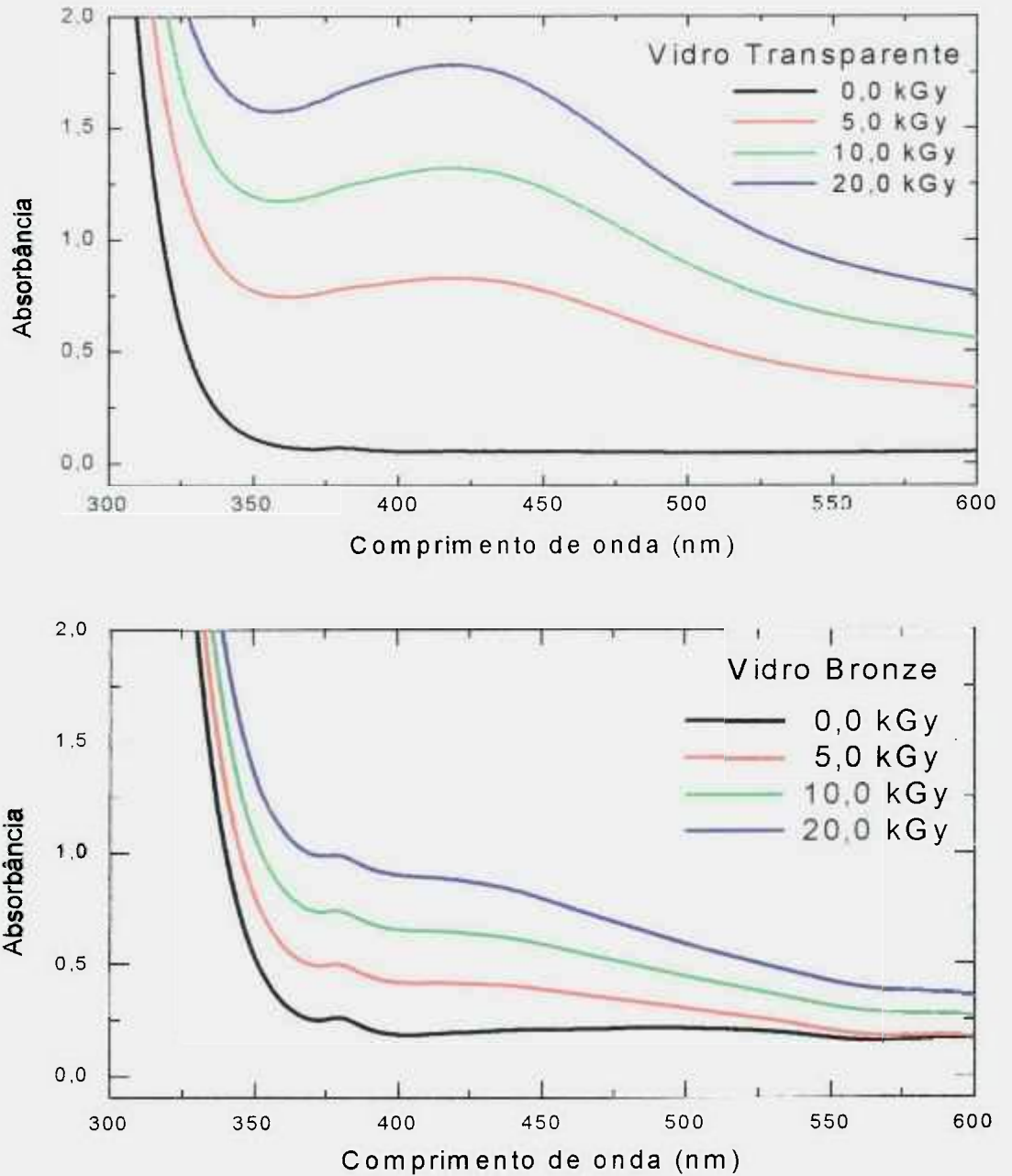


FIGURA 5.2 - Espectros de absorção óptica das amostras de vidro transparente e bronze irradiado com diferentes doses de  $^{60}\text{Co}$ .

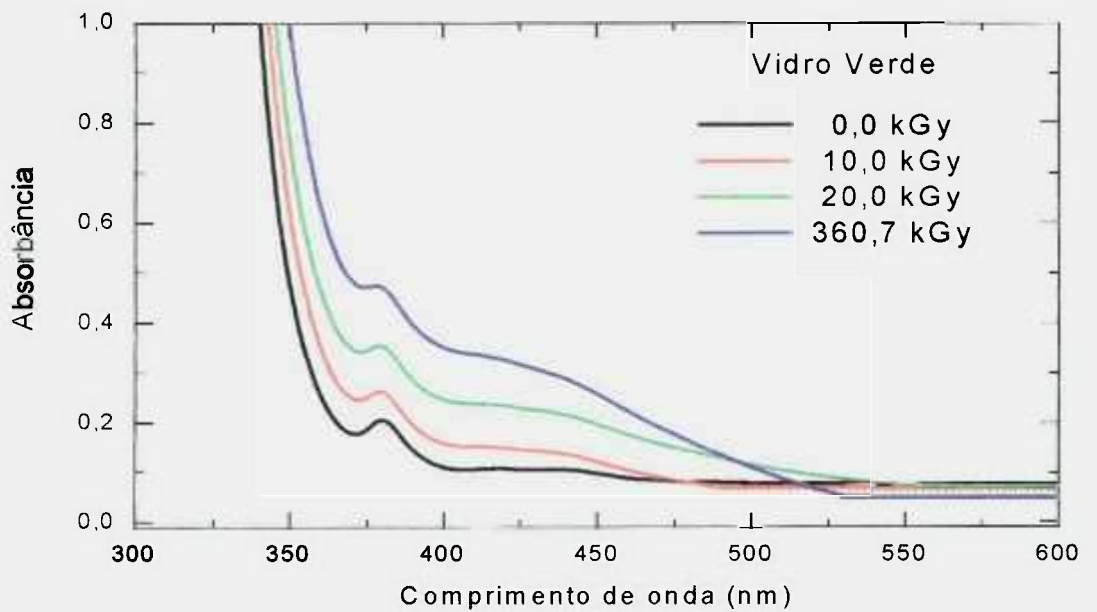
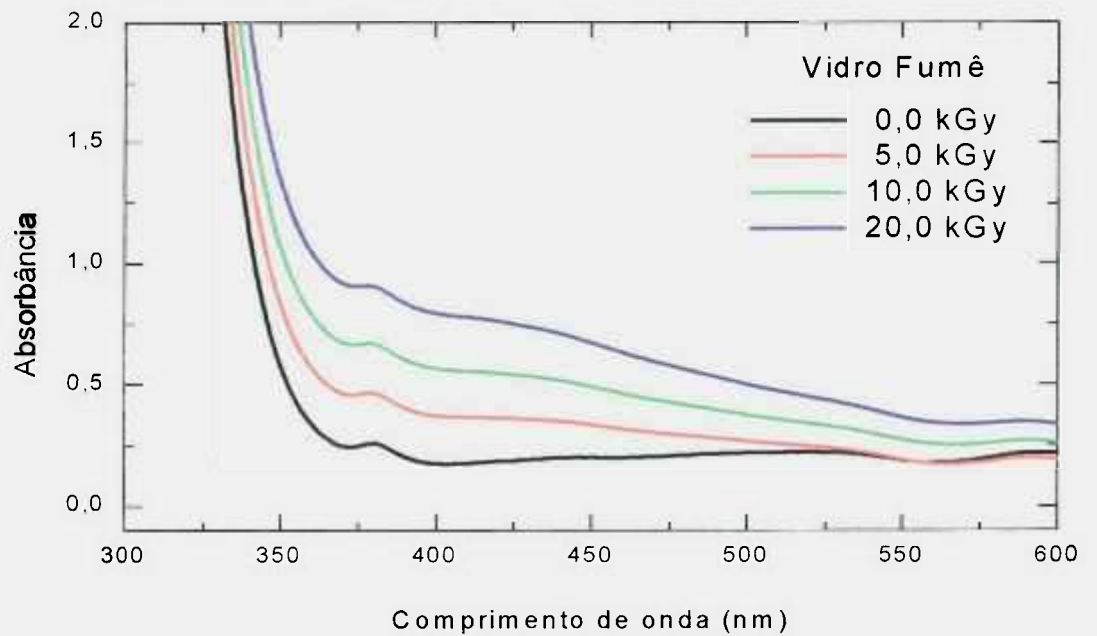


FIGURA 5.3 - Espectros de absorção óptica das amostras de vidro fumê e verde irradiadas com diferentes doses de  $^{60}\text{Co}$ .

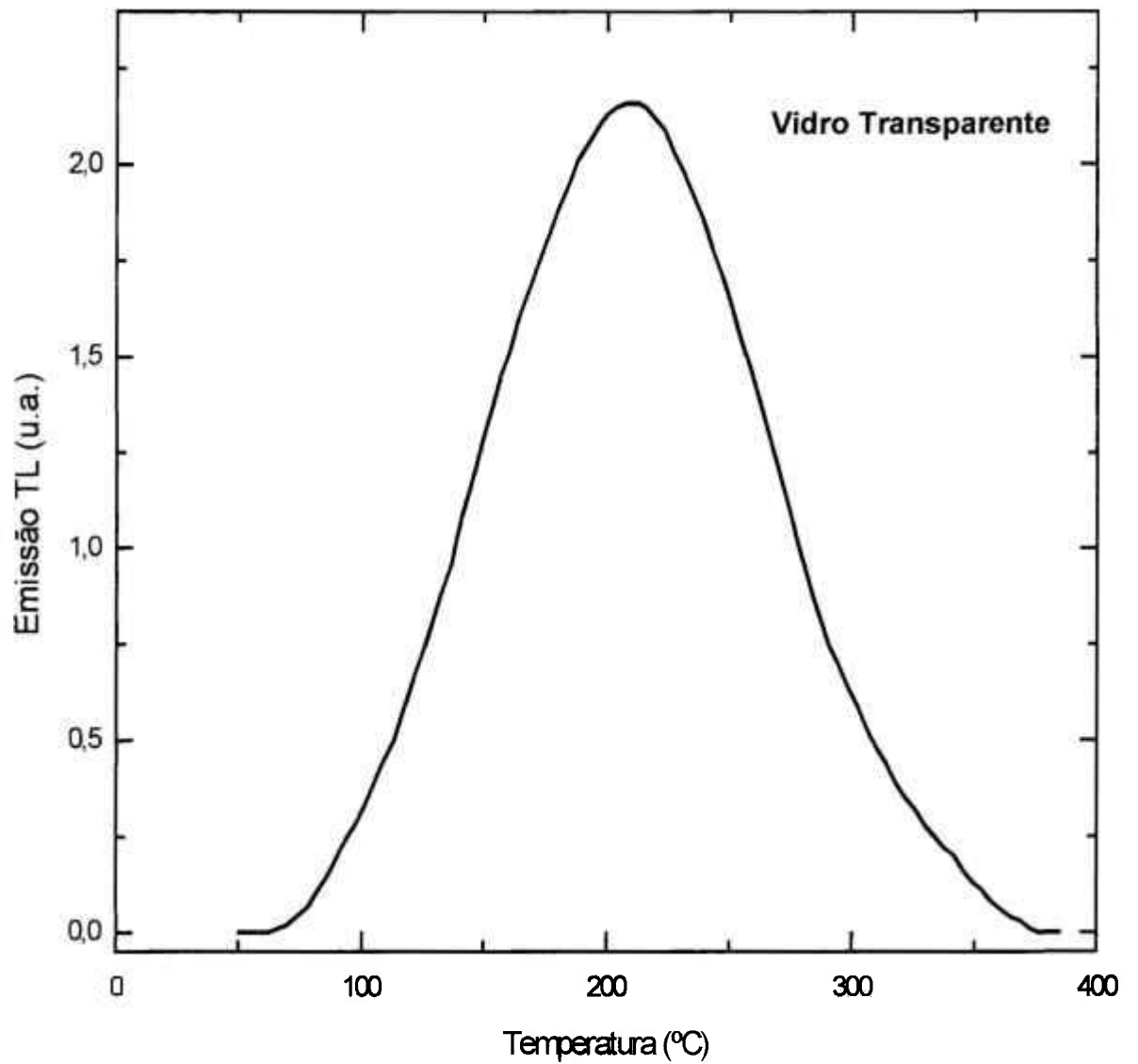


FIGURA 5.4 – Curva de emissão termoluminescente da amostra de vidro transparente irradiada com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

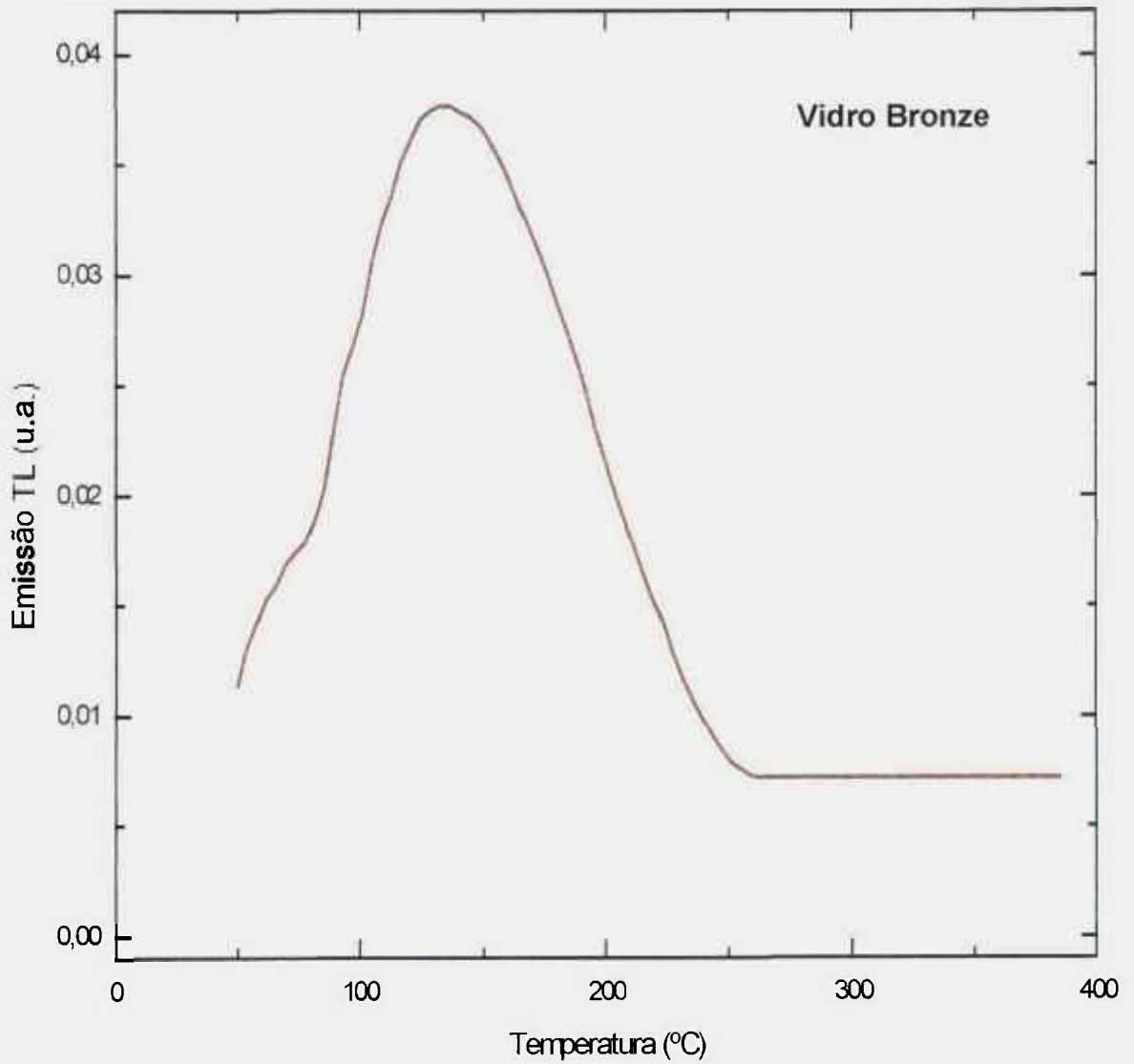


FIGURA 5.5 – Curva de emissão termoluminescente da amostra de vidro bronze irradiada com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

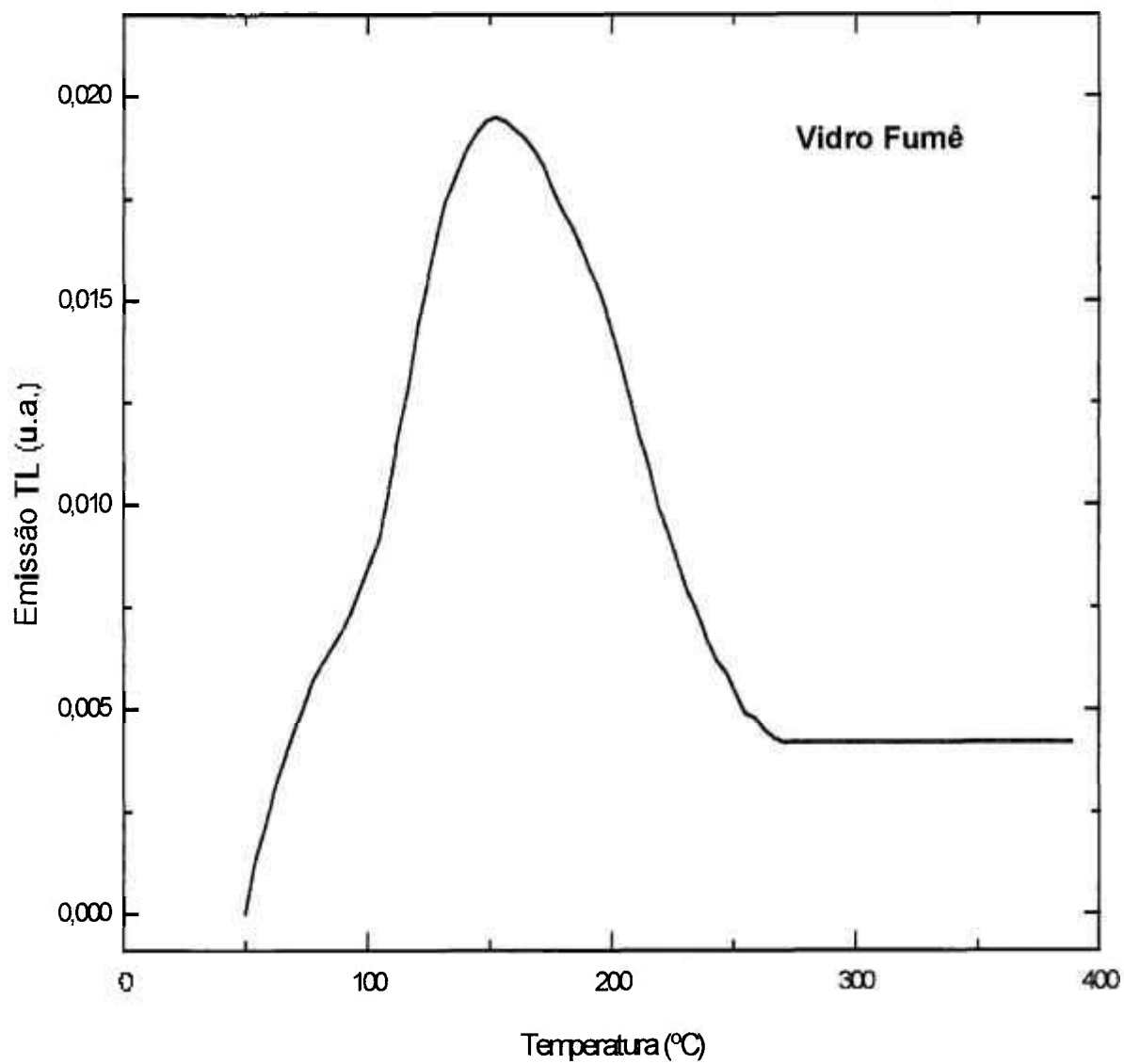


FIGURA 5.6 – Curva de emissão termoluminescente da amostra de vidro fumê irradiada com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

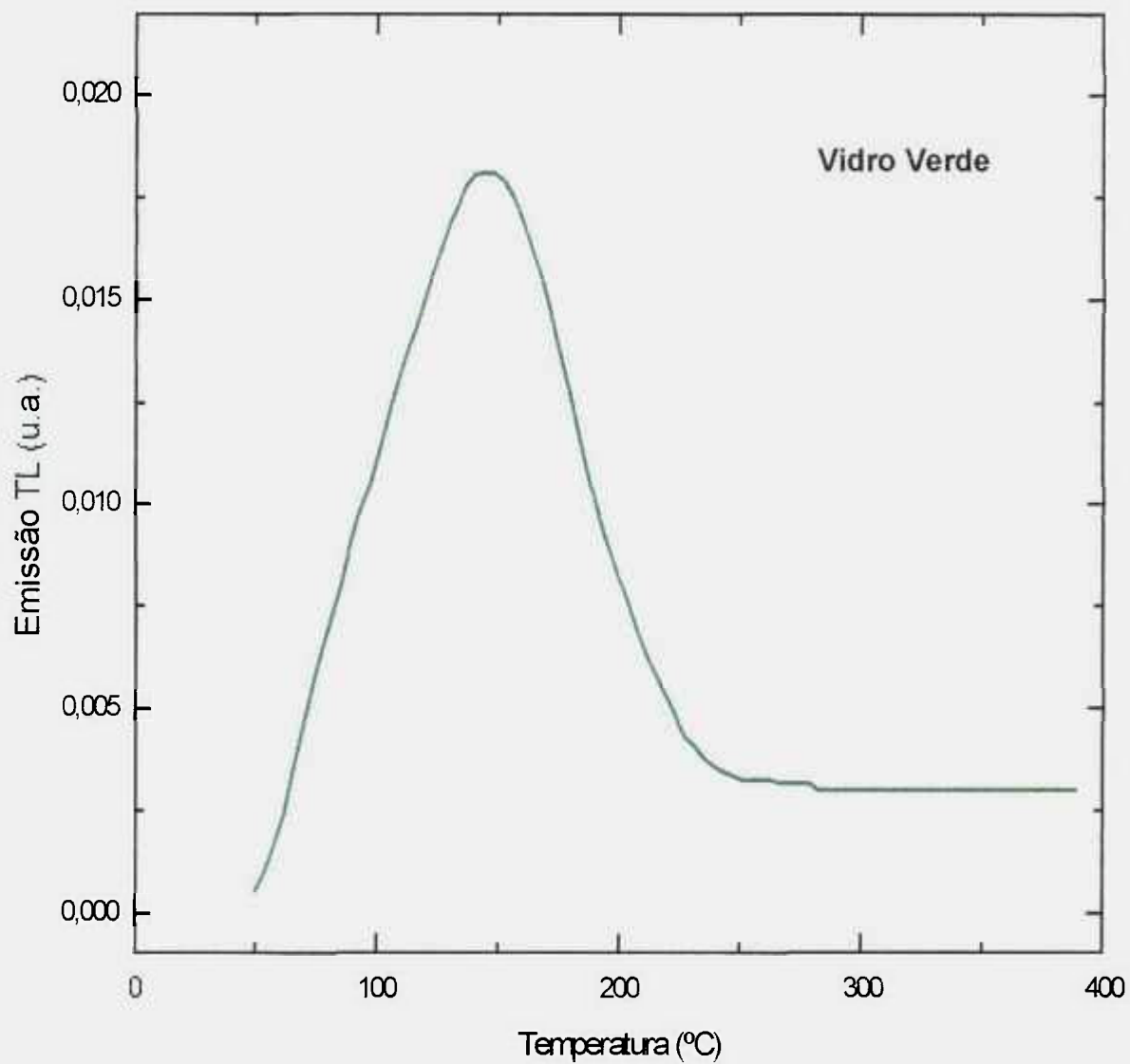


FIGURA 5.7 – Curva de emissão termoluminescente da amostra de vidro verde irradiada com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

Na Figura 5.8 são mostrados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de vidros transparente, bronze, fumê e verde, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Nos espectros de RPE de todas as amostras de vidro foram observados dois centros em torno de  $g = 4,27$  e  $g = 2,01$ . A determinação do fator- $g$  foi efetuada pelo método da comparação com uma amostra padrão de  $\text{Mn}^{2+}$ , o qual possui seis picos, onde se tem entre o 3º e o 4º pico ( $86,9 \pm 1$ ) Gauss e o valor de  $g$  do 4º pico é 1,981. Na cavidade ressonante esse valor permanece constante no intervalo de freqüências entre 9200 e 9400 MHz (Ikeya, 1993).

Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  podem aparecer nos vidros silicatos em sítios substitucionais ou em posições intersticiais. O sinal em  $g = 4,27$  é referido na literatura (Loveridge e Parke, 1971; Griscom, 1980; Wenbiao et al., 1985; Berger et al., 1995, Souza et al., 2004) como sendo devido a íons  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédricos num sítio substitucional de silício seguido de uma distorção rômbrica devido à presença de cátions compensadores de carga (metais alcalinos) em sua vizinhança. Um par de íons  $\text{Fe}^{3+}$  pode surgir dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  intersticiais após o tratamento térmico ou após a irradiação (Griscom, 1980; Griscom et al., 1999 e Debnath, 2001), causando uma ressonância com fator  $g = 2,01$ . Os dois sinais podem ser independentes um do outro, porque a quantidade de íons  $\text{Fe}^{3+}$  pode variar de uma amostra para outra, dependendo do processo de fabricação.

Outra interpretação da origem do sinal em  $g = 2,01$  está relacionada ao centro de lacuna de oxigênio (Griscom, 1980; Ikeya, 1993), que deverá aparecer juntamente com um centro de elétron. No presente estudo pode-se esperar que os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  se apresentem como centros de elétrons; conseqüentemente, a intensidade do sinal em  $g = 4,27$  deveria decrescer com a dose absorvida. Entretanto, pode ser observado na Figura 5.9 que a intensidade varia irregularmente com a dose absorvida. Este fato corrobora a idéia de que o sinal em  $g = 2,01$  provavelmente seja devido à interação de troca entre pares de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

Os detalhes do sinal em  $g = 2,01$  podem ser observados na Figura 5.10; este sinal foi escolhido, pois a intensidade do sinal, em  $g = 4,27$ , não apresentou uniformidade de comportamento em relação à dose absorvida, como pode ser observado na Figura 5.9. Verificou-se que das quatro amostras de

vidros, a amostra de vidro transparente é a que apresenta resposta mais sensível em  $g = 2,01$ , em relação a outras amostras.

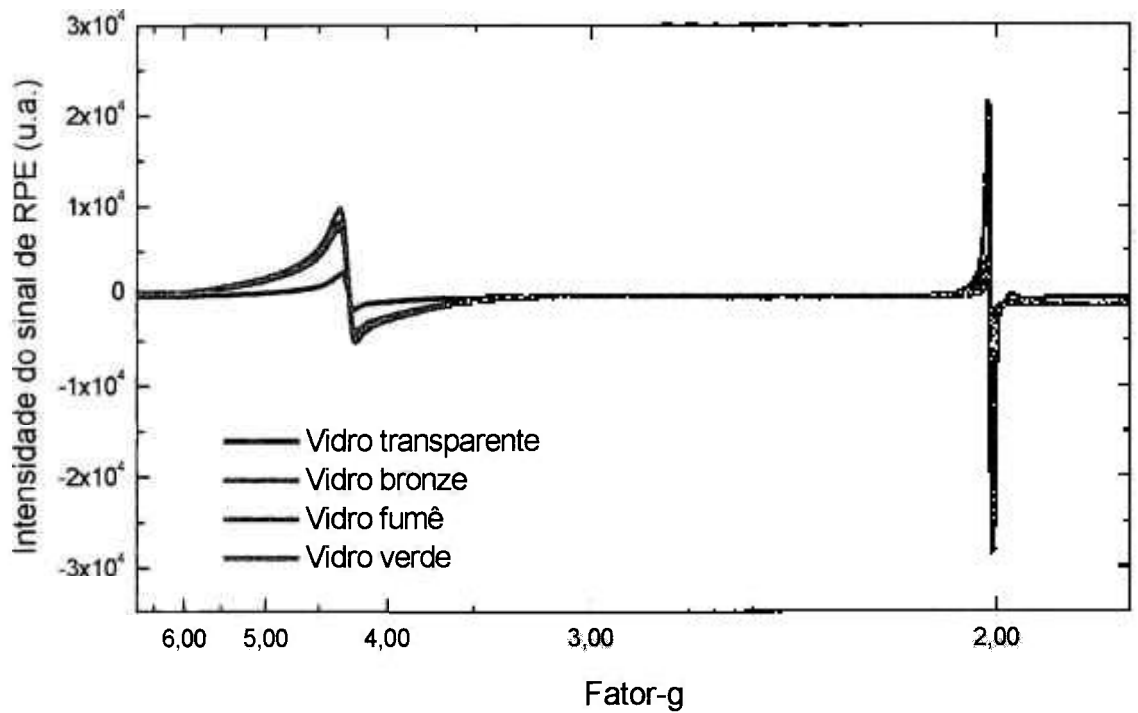


FIGURA 5.8 – Espectro de RPE das diferentes amostras de vidro irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

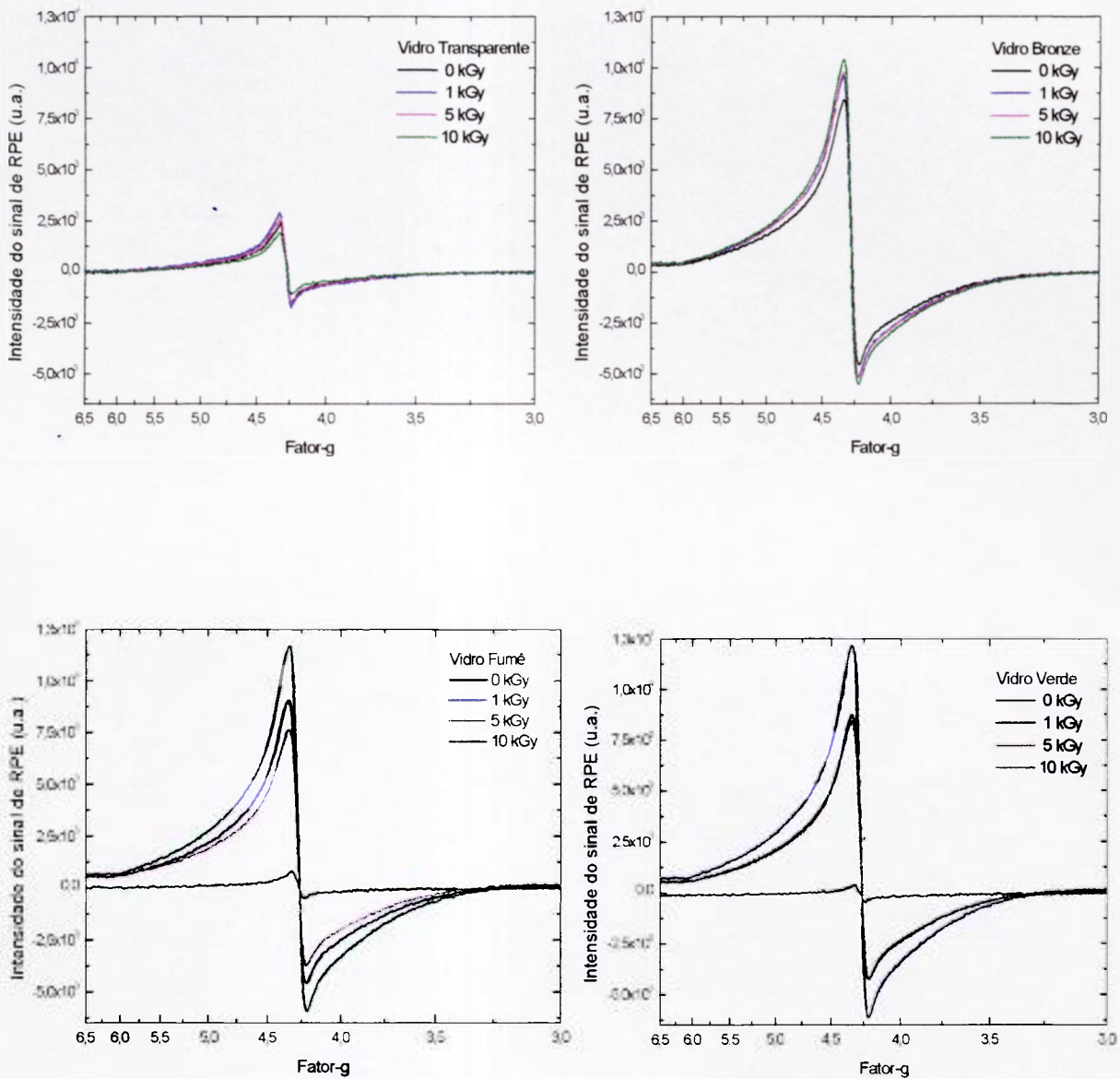


FIGURA 5.9 – Espectros de RPE de diferentes amostras de vidro em  $g = 4,27$ . As amostras foram irradiadas com diferentes doses de radiação de  $^{60}\text{Co}$ .

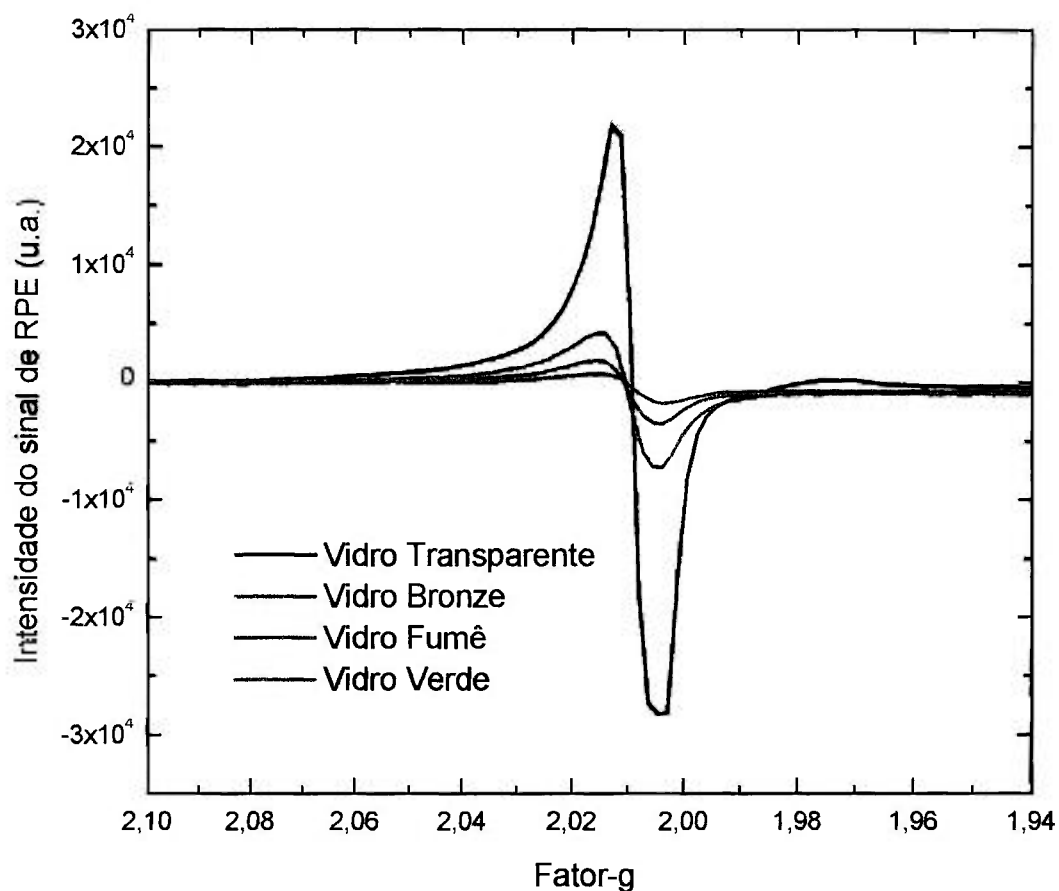


Figura 5.10 – Espectros de RPE das diferentes amostras de vidros em  $g = 2,01$ . As amostras foram irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

Nas Figuras 5.11 e 5.12 são mostrados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de vidro transparente, bronze, fumê e verde respectivamente irradiadas com  $^{60}\text{Co}$ , com diferentes doses, em  $g = 2,01$ . Analisando os espectros de RPE, foi verificado que as amostras de vidro transparente apresentam o sinal mais intenso em relação às amostras de vidros coloridos (bronze, fumê e verde), e que o sinal aumenta com a dose.

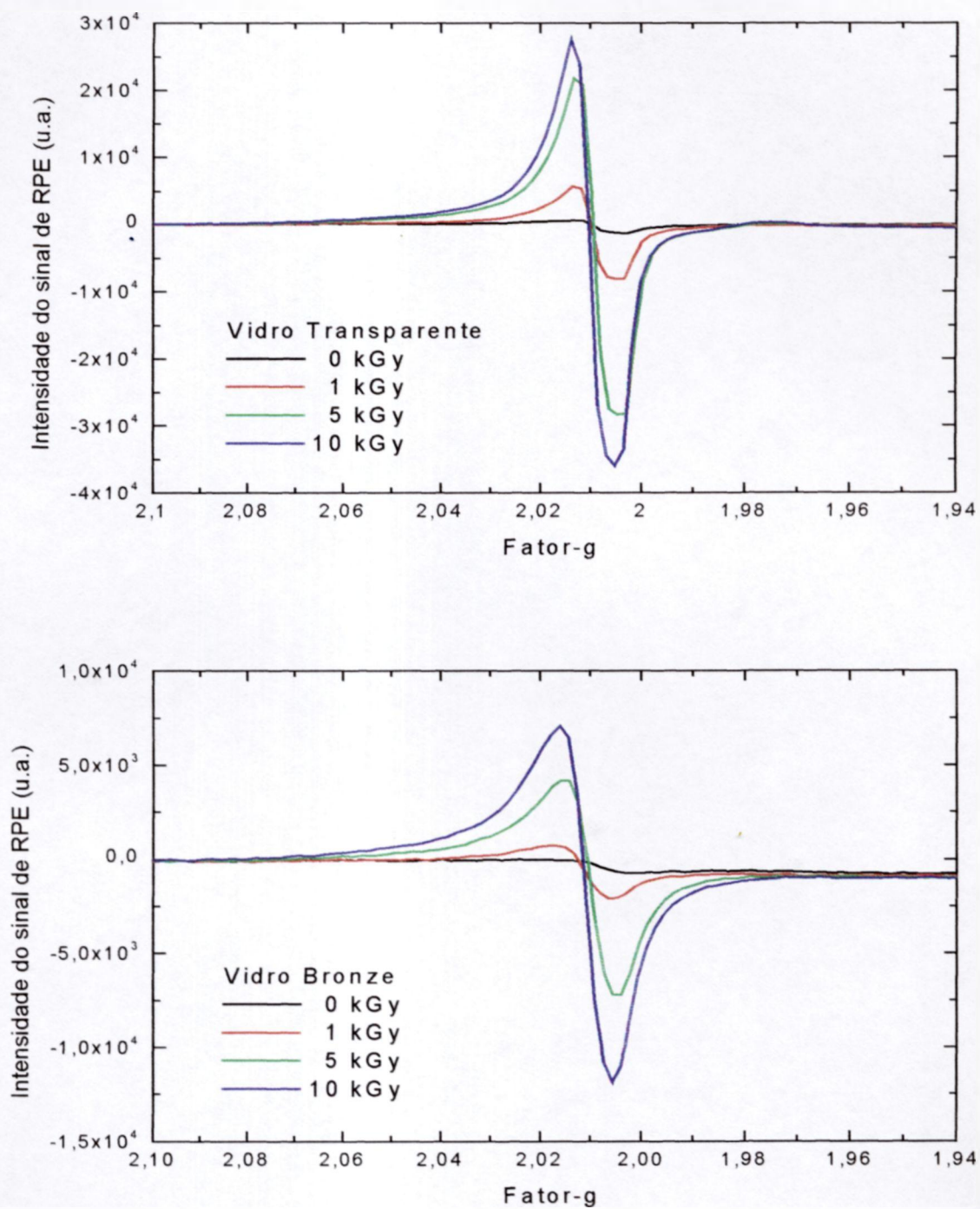


FIGURA 5.11 – Espectros de RPE das amostras de vidro transparente e bronze irradiadas com  $^{60}\text{Co}$ , com diferentes doses, em  $g = 2,01$ .

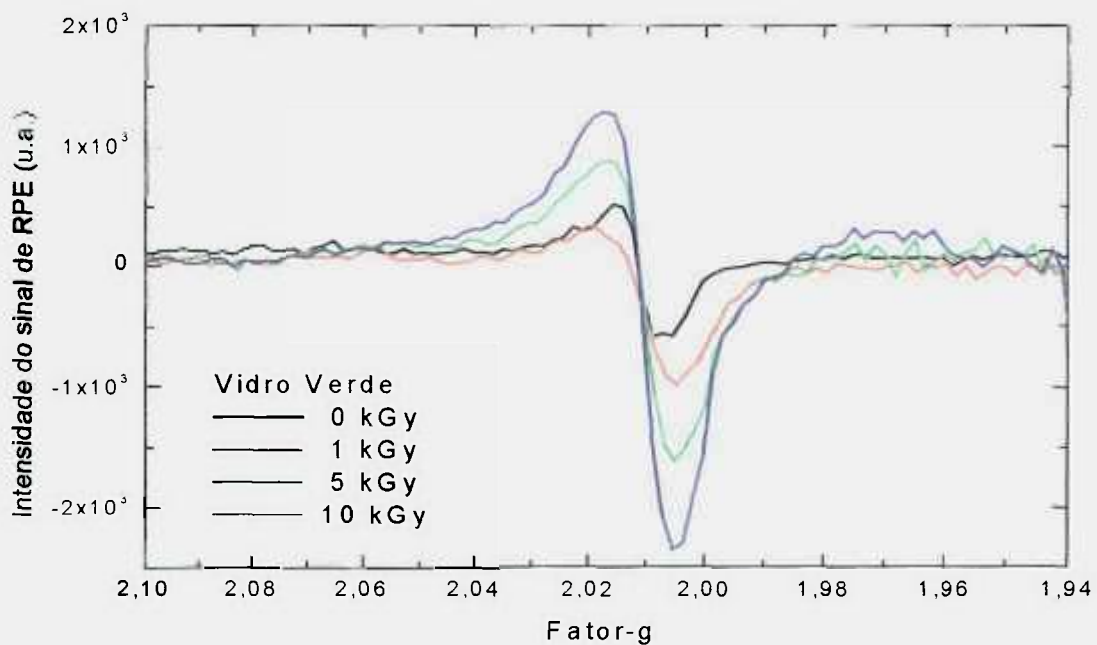
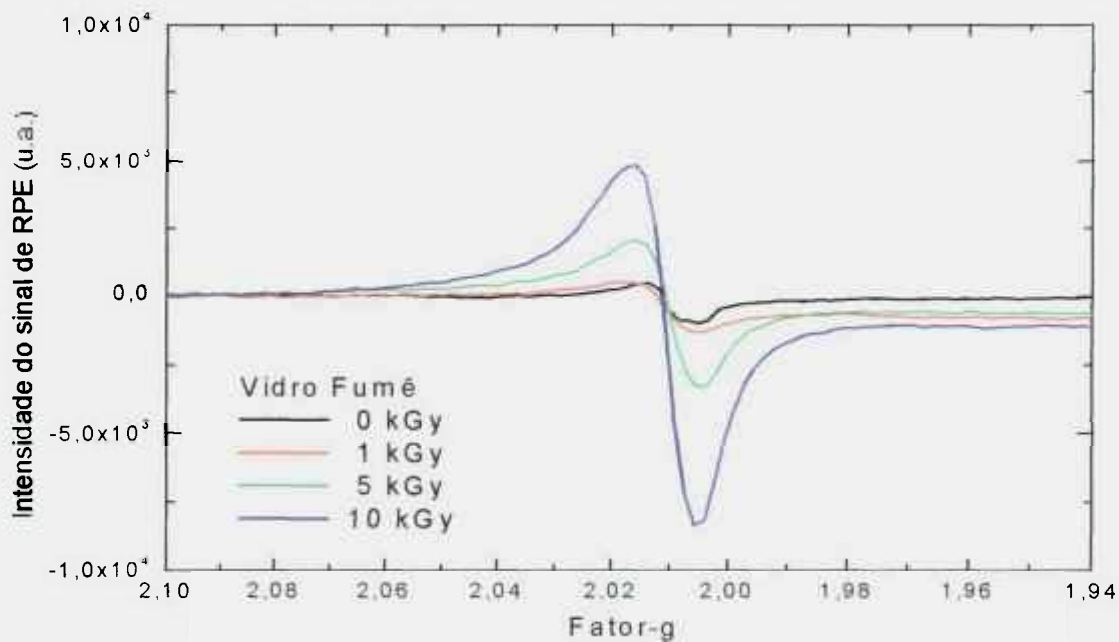


FIGURA 5.12 – Espectros de RPE das amostras de vidro fumê e verde irradiadas com  $^{60}\text{Co}$ , com diferentes doses, em  $g = 2,01$ .

### 5.1.2 Areia

No caso das amostras de areia foram utilizadas as técnicas de medida de termoluminescência (areia em pó e na forma de pastilhas sinterizadas) e de ressonância paramagnética eletrônica (areia em pó). De todas as amostras de areia, proveniente de diferentes praias, foram estudadas amostras naturais e desmagnetizadas (conforme procedimento descrito no item 4.3).

Nas Figuras 5.13 e 5.14 são mostradas as curvas de emissão termoluminescente das pastilhas de areia natural e desmagnetizada proveniente de diferentes praias, irradiadas com  $^{60}\text{Co}$  (10 kGy). As curvas de emissão termoluminescentes apresentam dois picos: 110°C e 170°C. Para as medidas TL foi utilizada a área integrada entre 50°C e 300°C.

Na Figura 5.15 são mostrados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de areia irradiadas com 10 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Os espectros apresentam sinais de fatores  $g = 1,999$  e  $g = 1,995$ . Para determinação do valor do fator-g foi efetuada a calibração similarmente à das amostras de vidros.

Os sinais em  $g = 1,999$  e  $g = 1,995$  são formados nos grãos de quartzo presentes majoritariamente nas areias: 97% – 99% (Sen, 1991). Esses centros são de elétrons devidos aos seus valores do fator-g. Toyoda e Schwarcz (1997) observaram um sinal RPE em grãos de quartzo com fator  $g = 2,0005$ , que geralmente é atribuído ao centro  $E'_1$ . Porém, o sinal observado pelos autores era ligeiramente diferente do centro  $E'_1$ . O nome de  $E'_1$  falso (*counterfeit*  $E'_1$ ) foi atribuído a esse sinal, devido ao valor do fator-g e porque apresenta a mesma dependência da intensidade em função da potência de microondas, que satura em torno de 0,4 mW. (Rink e Odom, 1991; Vestad et al, 2003). O centro  $E'_1$  falso apresentou um comportamento diferente do centro  $E'_1$  após sucessivos tratamentos térmicos pós-irradiação, sendo o centro falso  $E'_1$  menos estável do que o centro  $E'_1$ . Um tratamento térmico de 170°C por 15 minutos foi suficiente para aniquilar este centro. Após este tratamento térmico, o espectro observado era devido apenas ao centro  $E'_1$ , que foi aniquilado após 450°C (Toyoda e Schwarcz, 1997).

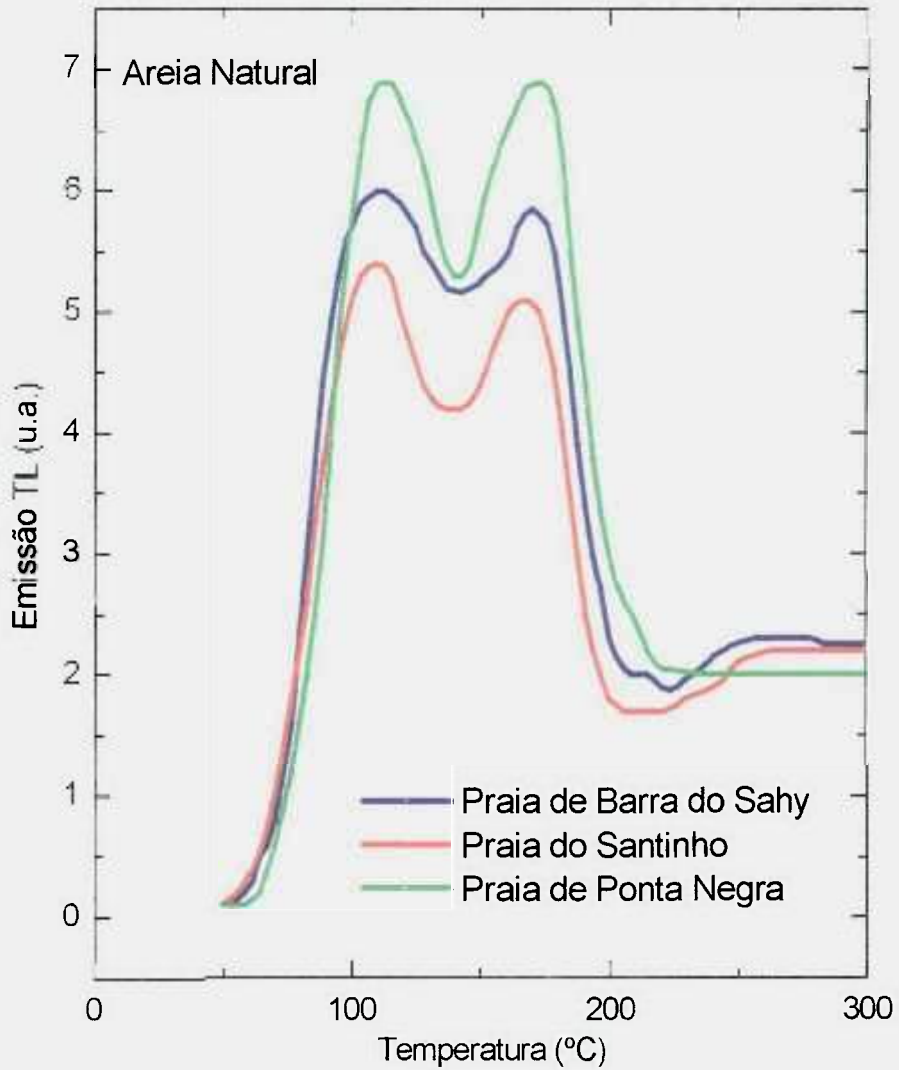


FIGURA 5.13 - Curvas de emissão termoluminescente das pastilhas de areia natural proveniente de diferentes praias, irradiadas com 10 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

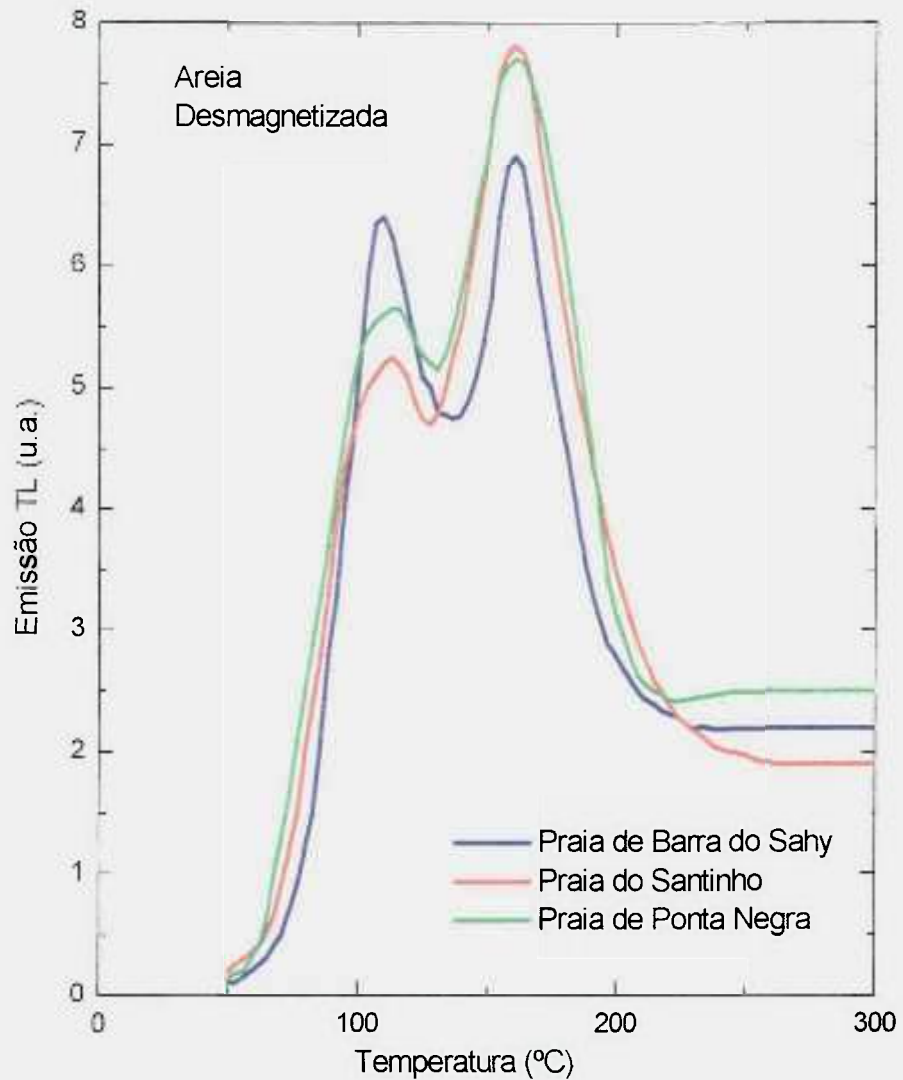


FIGURA 5.14 - Curvas de emissão termoluminescente das pastilhas de areia desmagnetizadas proveniente de diferentes praias, irradiadas com 10kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

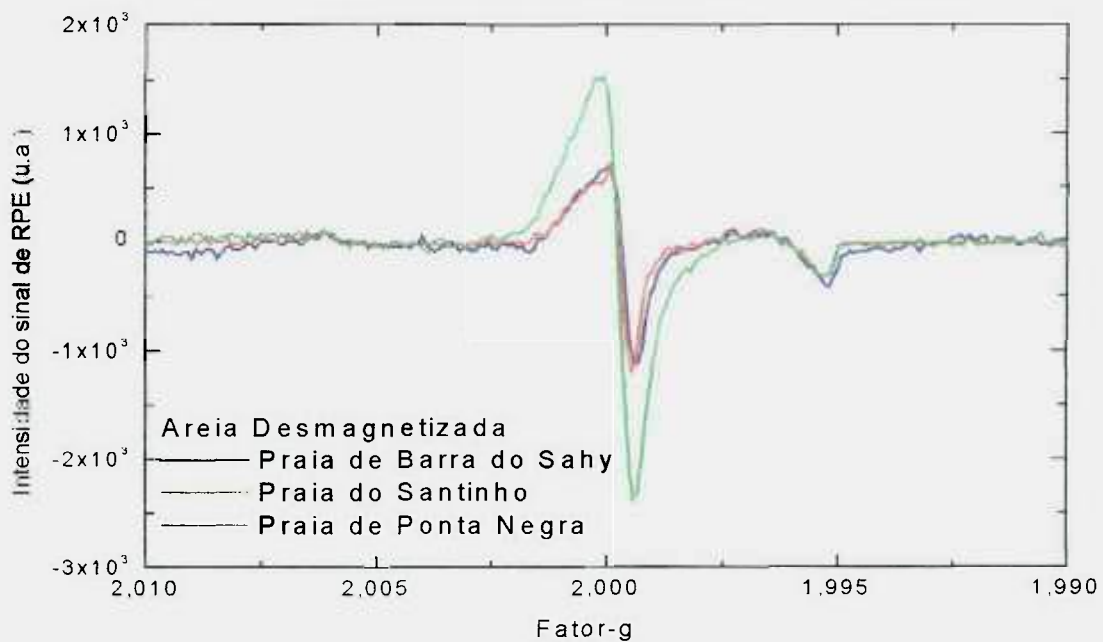
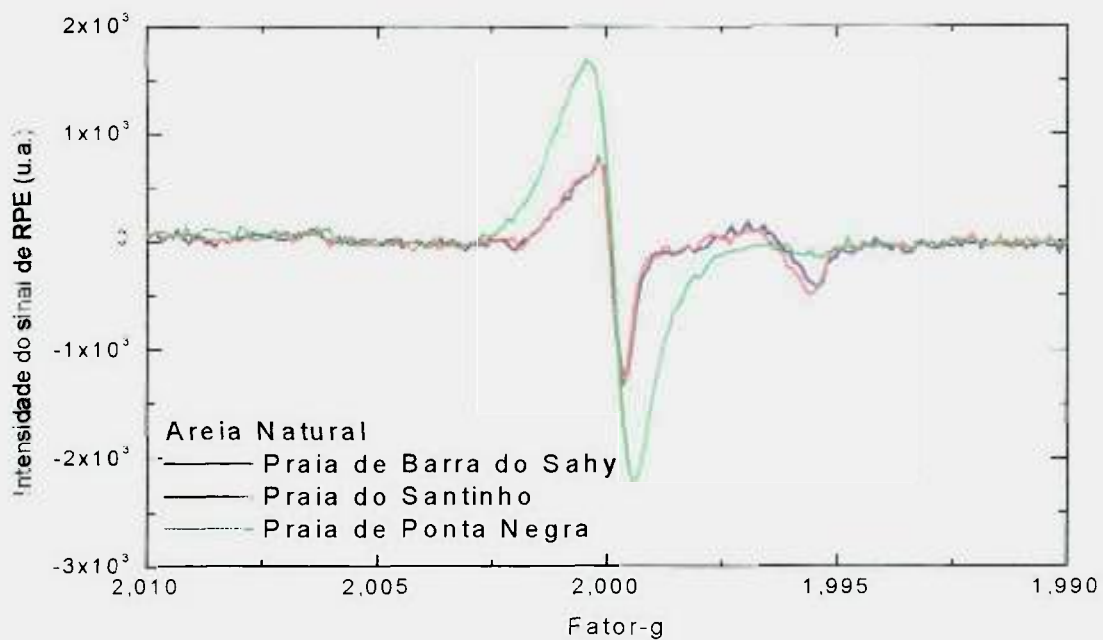


FIGURA 5.15 - Espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de areia natural e desmagnetizada, proveniente de diferentes praias, irradiadas com 10 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

O sinal observado em  $g = 1,999$  neste trabalho, devido ao seu comportamento térmico, apresenta características semelhantes àquele observado por Toyoda e Schwarcz (1997). A amostra de areia desmagnetizada proveniente da praia de Ponta Negra foi irradiada com 5 kGy e submetida a tratamentos térmicos isócronos consecutivos (15 minutos). Em torno de 150°C apresentou o sinal do centro  $E_1$  que começou a se destacar, aumentando sua intensidade após os tratamentos térmicos. Em contrapartida, a resposta à potência de microondas do sinal em  $g = 1,999$  não seguiu o comportamento descrito por Toyoda e Schwarcz (1997). A intensidade do sinal de RPE apresentou saturação após 2 mW e começou a diminuir somente após 5 mW, conforme pode ser visto na Figura 5.16, como também visto por Murali et al.(2003) mas em outro material ( $K_3Na(SO_4)_2$  dopado com  $^{147}Pm$ ). Contudo, os resultados apresentados são suficientes para que se possa considerar que o sinal observado em  $g = 1,999$  provavelmente seja devido ao centro  $E_1$  falso.

O sinal em  $g = 1,995$  não foi identificado e sua intensidade satura facilmente em torno de 1 kGy, tornando-se assim menos interessante do ponto de vista dosimétrico do que o sinal em  $g = 1,999$ .

O centro correspondente da lacuna deve existir, provavelmente um centro  $[AlO_4/h]^0$ , devido a elevada concentração desta impureza, como apresentado na Tabela 4.2. Esse espectro de RPE é somente observado à baixa temperatura, aproximadamente em 77 K (Jani et al, 1983; Ikeya, 1993).

Analisando os espectros de RPE, foi verificado que as amostras de areia natural e desmagnetizada apresentam sinais semelhantes, sendo que o espectro de RPE da areia proveniente da Praia de Ponta Negra é o mais intenso, como mostrado na Figura 5.15. Devido a esse fato, foram estudadas as propriedades dosimétricas das amostras de areia natural e desmagnetizada da Praia de Ponta Negra (RN).

Na Figura 5.17 são mostrados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de areia natural e desmagnetizada (Praia de Ponta Negra) irradiadas com diferentes doses ( $^{60}Co$ ). Pode-se observar nos espectros de RPE que o sinal em  $g = 1,999$  cresce com a dose de radiação e que o sinal em  $g = 1,995$  praticamente não se altera.

O comportamento dos sinais de absorção óptica, termoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica das amostras de vidros e areia estudadas, em função da dose de radiação, podem fornecer importantes informações sobre os defeitos pontuais nas amostras. Com este propósito, as amostras foram irradiadas com diversas doses em feixes de  $^{60}\text{Co}$  e as leituras foram efetuadas uma hora após a irradiação, para se estudar as propriedades dosimétricas.

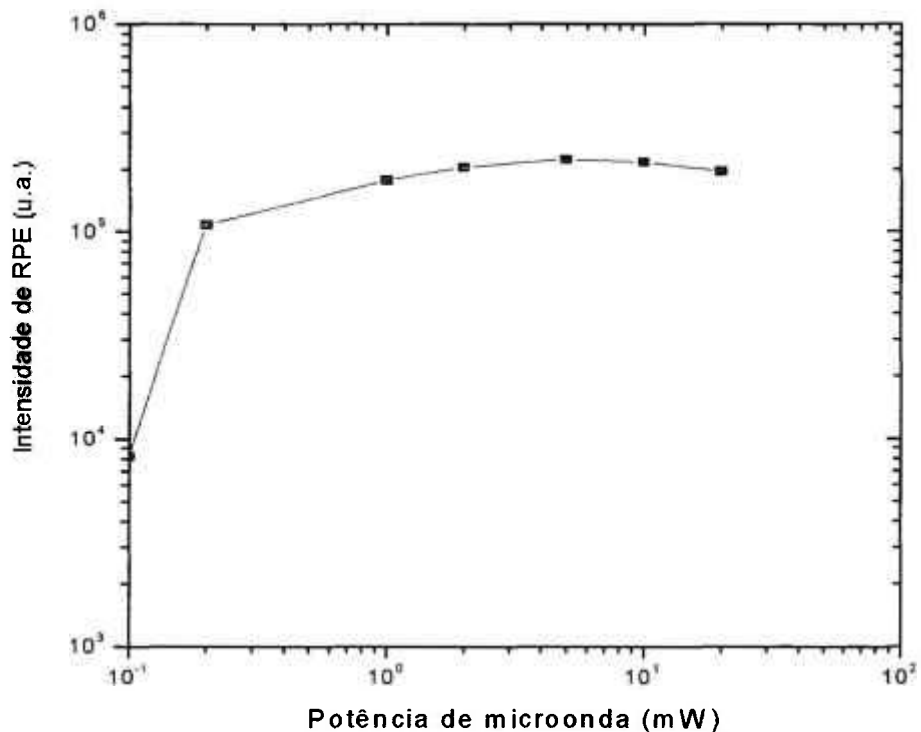


FIGURA 5.16 – Intensidade RPE do sinal  $g = 1,999$  em função da potência de microonda da amostra de areia desmagnetizada da Praia de Ponta Negra. Esse sinal foi obtido após uma irradiação de 30 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ).

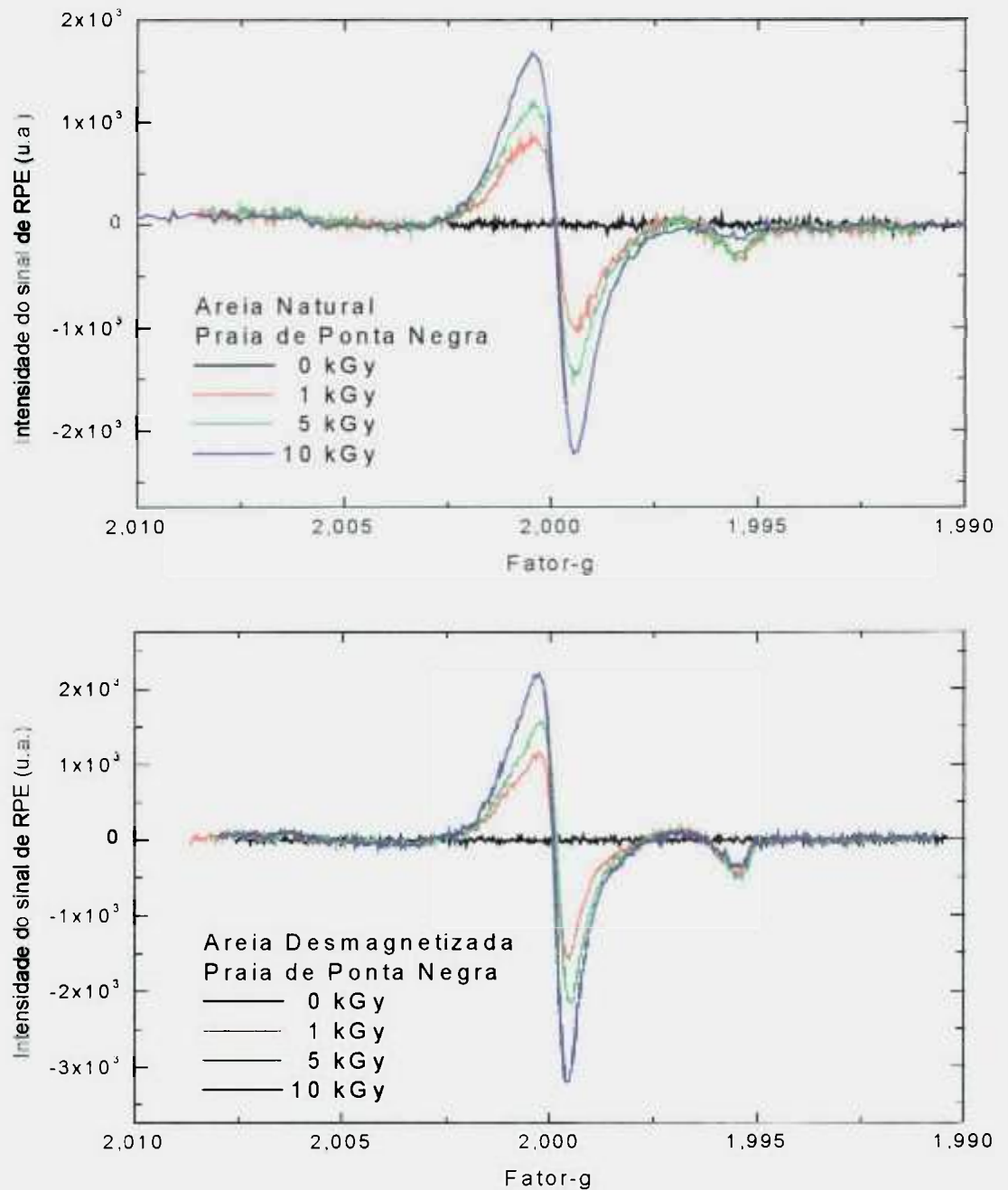


FIGURA 5.17 - Espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de areia proveniente da Praia de Ponta Negra, irradiadas com diferentes doses de  $^{60}\text{Co}$ .

## 5.2. Reprodutibilidade

### 5.2.1 Vidros

Para se verificar a repetibilidade e a reprodutibilidade da resposta das amostras de vidro (transparentes e coloridos), foram utilizadas oito amostras de cada tipo, que foram submetidas ao mesmo procedimento de tratamento térmico de 400°C por 30 min (definido para a reutilização) e irradiação com uma dose absorvida no ar de 5 kGy; foram avaliadas dez vezes sob condições idênticas para se determinar o fator de calibração individual e a reprodutibilidade de sua resposta. O fator de calibração de cada amostra foi obtido pelo quociente entre o valor da dose recebida em cada uma das dez irradiações e a média das suas respostas, para estas irradiações. A reprodutibilidade é dada, em termos percentuais, pelo desvio padrão médio relativo. Na Tabela 5.1 são apresentados os desvios relativos percentuais máximos obtidos, apresentando resultados adequados para dosimetria de doses altas. As Figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 apresentam os resultados obtidos para oito amostras de vidro transparente, bronze, fumê e verde respectivamente durante um ciclo de dez tratamentos térmicos e irradiações, utilizando o densitômetro e o espectrofotômetro para as medidas.

TABELA 5.1 – Reprodutibilidade (em porcentagem) da resposta das amostras de vidros transparentes e coloridos.

Sistemas de medida	Vidros			
	Transparente	Bronze	Fumê	Verde
Densitômetro	1,4	2,5	2,6	1,3
Espectrofotômetro	1,2	1,7	1,9	1,6
Leitor TL	5,9	6,5	6,3	6,6
Espectrômetro de EPR	2,5	3,3	2,7	3,8

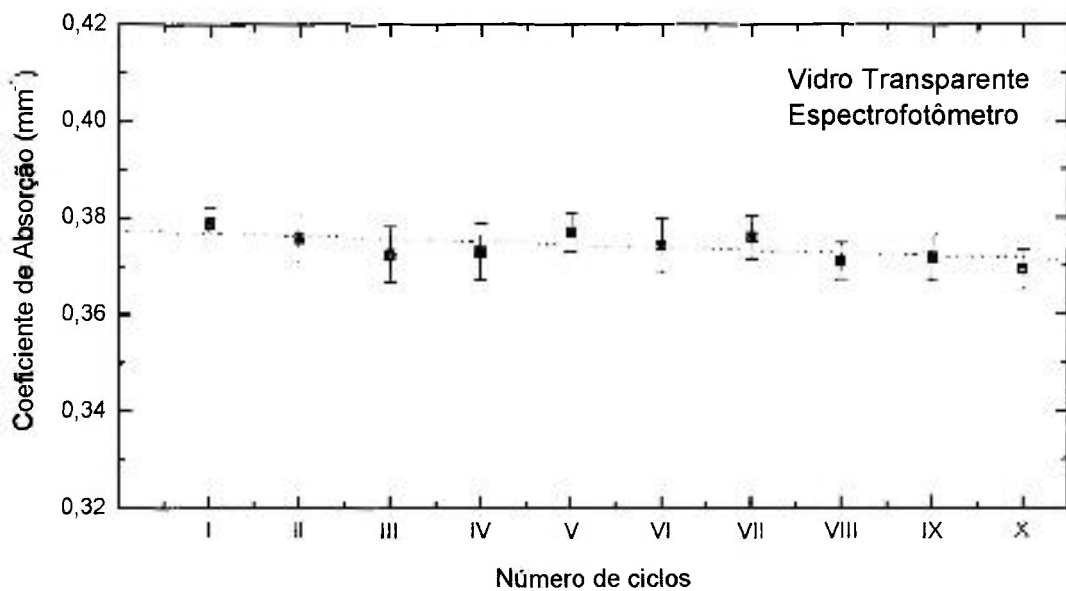
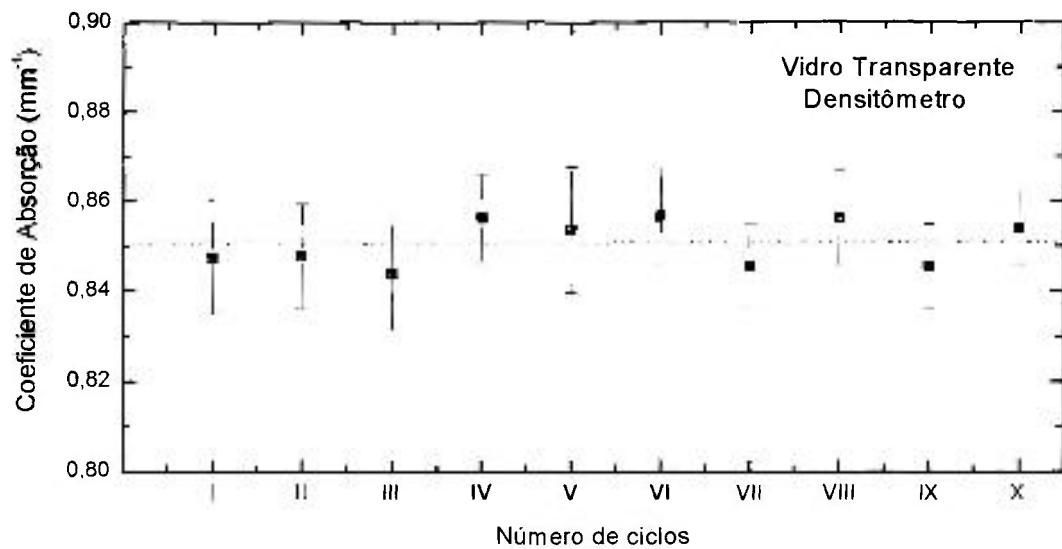


FIGURA 5.18 – Reprodutibilidade das amostras de vidro transparente, irradiadas com 5 kGy (<sup>60</sup>Co) depois do tratamento térmico de 400°C /30 min.

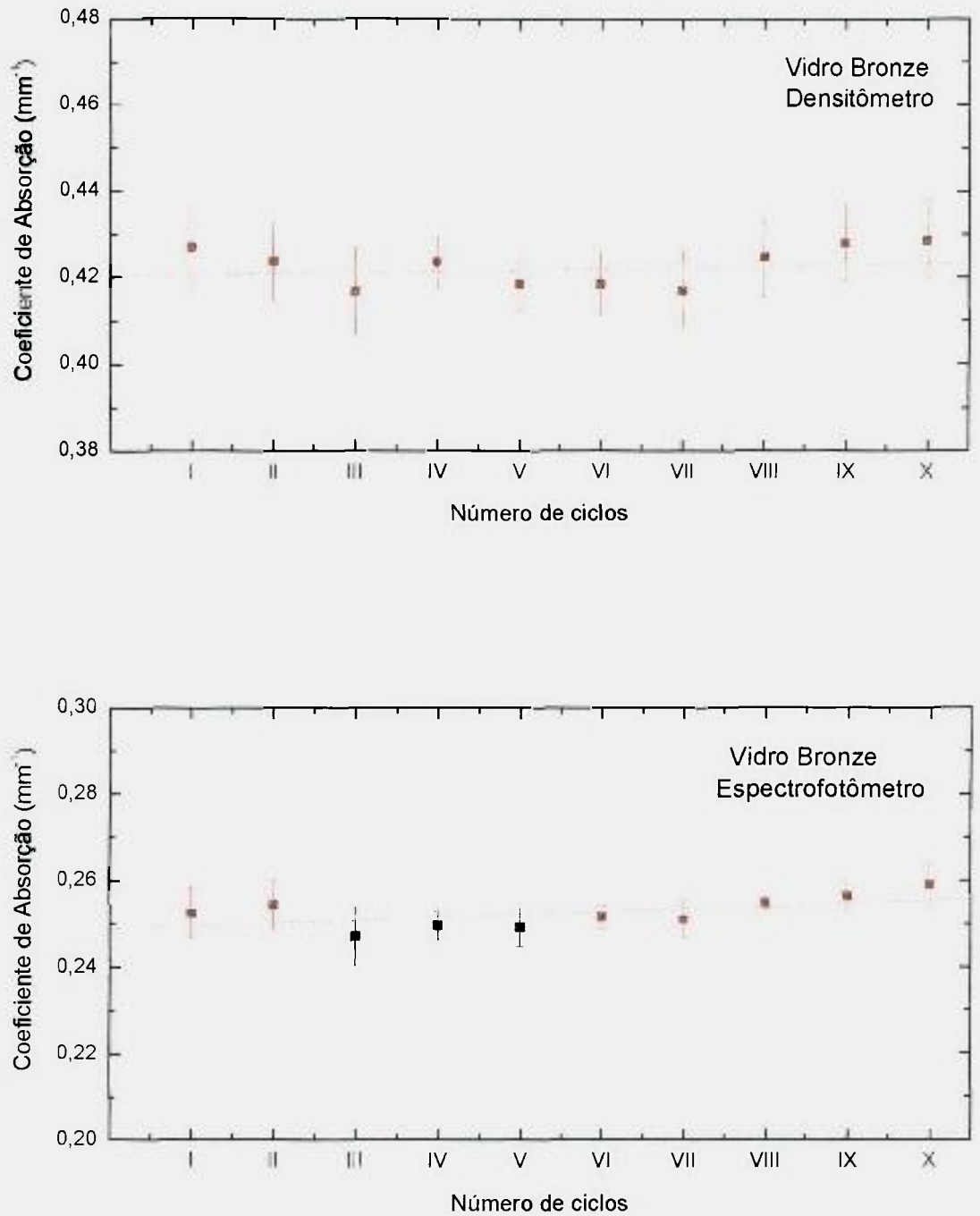


FIGURA 5.19 - Reprodutibilidade das amostras de vidro bronze, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) depois do tratamento térmico de 400°C/30 min.

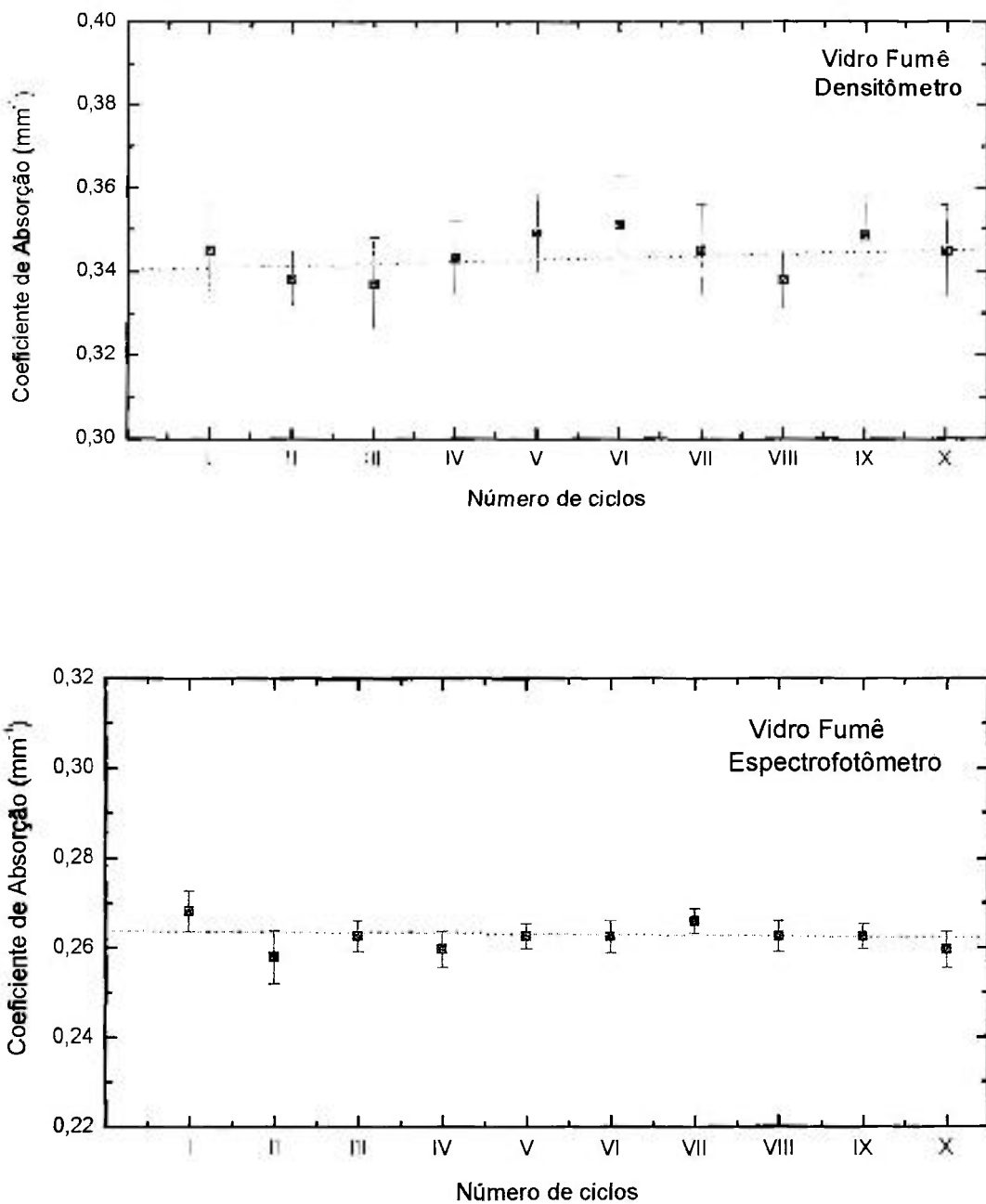


FIGURA 5.20 – Reprodutibilidade das amostras de vidro fumê, irradiadas com 5 kGy (<sup>60</sup>Co) depois do tratamento térmico de 400°C/30 min.

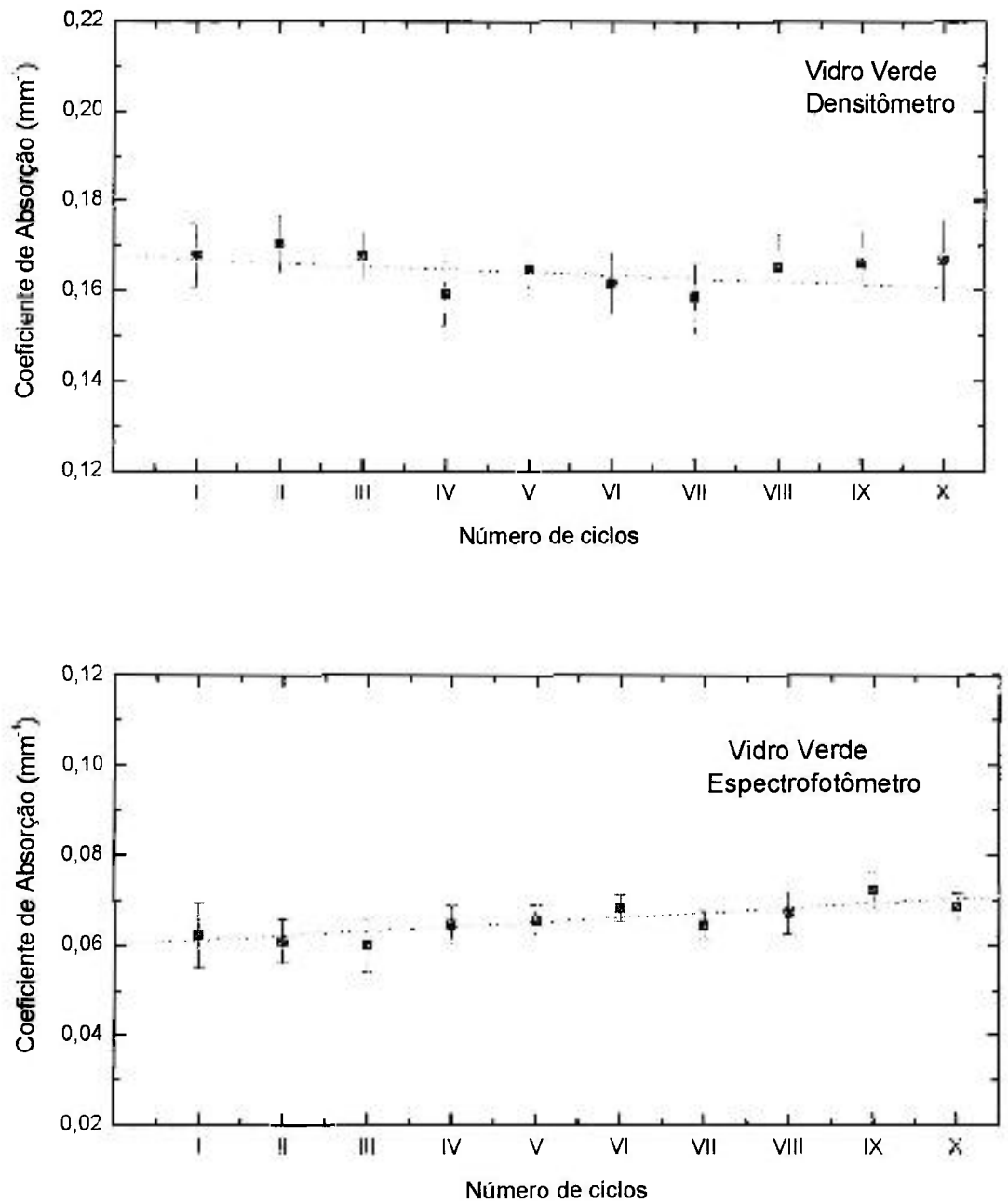


FIGURA 5.21 – Reprodutibilidade das amostras de vidro verde, irradiadas com 5 kGy (<sup>60</sup>Co) depois do tratamento térmico de 400°C/30 min.

### 5.2.2 Areia

Oito amostras dos três tipos de pastilhas de areia (Praia de Barra do Sahy, Praia do Santinho e Praia de Ponta Negra) foram submetidas por dez vezes ao mesmo procedimento de tratamento térmico de 300°C por 1 hora, definido para sua reutilização, e irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ), para estudar a reprodutibilidade da resposta à dose absorvida pela técnica de termoluminescência. Os desvios relativos percentuais máximos são mostrados na Tabela 5.2, tanto para pastilhas de areia natural como de areia desmagnetizada.

TABELA 5.2 – Reprodutibilidade (em porcentagem) da resposta das pastilhas de areia de diferentes praias brasileiras, pela técnica de termoluminescência.

Tipo de material	Areia das Praias		
	Barra do Sahy	Santinho	Ponta Negra
Pastilhas naturais	6,5	6,6	6,6
Pastilhas desmagnetizadas	3,6	3,9	3,8

A reprodutibilidade nas medidas de cada amostra apresentou coeficientes de variação máximos de 6,6% (pastilhas de areia natural) e 3,9% (pastilhas de areia desmagnetizada). Portanto, as pastilhas de areia desmagnetizada apresentaram melhor reprodutibilidade do que as pastilhas de areia natural, provavelmente devido ao fato de que as pastilhas de areia desmagnetizadas apresentam uniformidade melhor em seus grãos do que as pastilhas de areia natural.

Para o estudo da reprodutibilidade da resposta à dose absorvida pela técnica de ressonância paramagnética eletrônica, foram utilizadas as amostras de areia natural e desmagnetizada proveniente da Praia de Ponta Negra (RN), pois

apresentam o espectro de RPE mais intenso em relação às outras areias (mostrado na Figura 5.15).

Cinco amostras de areia (Praia de Ponta Negra) foram submetidas por cinco vezes utilizando o mesmo procedimento de tratamento térmico de 500°C por 1 hora, definido para a reutilização, e irradiadas a 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ), para estudar a reprodutibilidade da resposta à dose absorvida pela técnica de ressonância paramagnética eletrônica. O desvio relativo percentual máximo obtido foi de 7,4% para amostras de areia natural e de 6,1% para amostras de areia desmagnetizada. Verifica-se que as amostras de areia desmagnetizada também apresentaram melhor reprodutibilidade do que as amostras de areia natural, pela técnica de RPE.

### 5.3 Curvas de calibração

#### 5.3.1 Vidros

As amostras dos vidros transparentes e coloridos foram irradiadas com feixe de  $^{60}\text{Co}$ , num intervalo de 50 Gy a 360 kGy. Todas as amostras mostraram um escurecimento progressivo com a dose absorvida, demonstrando sua utilização como indicadores de irradiação Sim/Não. Na Figura 5.22 são mostradas as curvas de calibração das quatro amostras de vidros, obtidas com o densitômetro. Nos vidros transparentes, a saturação da resposta em função da dose absorvida no ar pode ser observada em 40 kGy, e nos vidros bronze, fumê e verde em 100 kGy, 80 kGy e 80 kGy, respectivamente.

Na Figura 5.23 são mostradas as curvas de calibração das quatro amostras de vidros, obtidas com o espectrofotômetro. Nos vidros transparentes a saturação da resposta em função da dose absorvida no ar pode ser observada em 20 kGy; e nos vidros bronze, fumê e verde em 20 kGy, 15 kGy e 80 kGy, respectivamente.

Na Figura 5.24 são mostradas as curvas de calibração dos quatro tipos de vidros (transparente e coloridos), obtidas com o leitor TL. Pode-se observar que a resposta à dose absorvida aumenta convenientemente para dosimetria de doses altas para todos os tipos de amostras de vidros. Pode-se ainda observar na

Figura 5.24 que as respostas TL acima de 100 kGy para vidro transparente e bronze, 50 kGy para fumê e 80 kGy para verde tendem à saturação.

As linhas tracejadas das figuras que mostram as curvas de calibração indicam apenas como seria um comportamento linear na faixa de dose estudada.

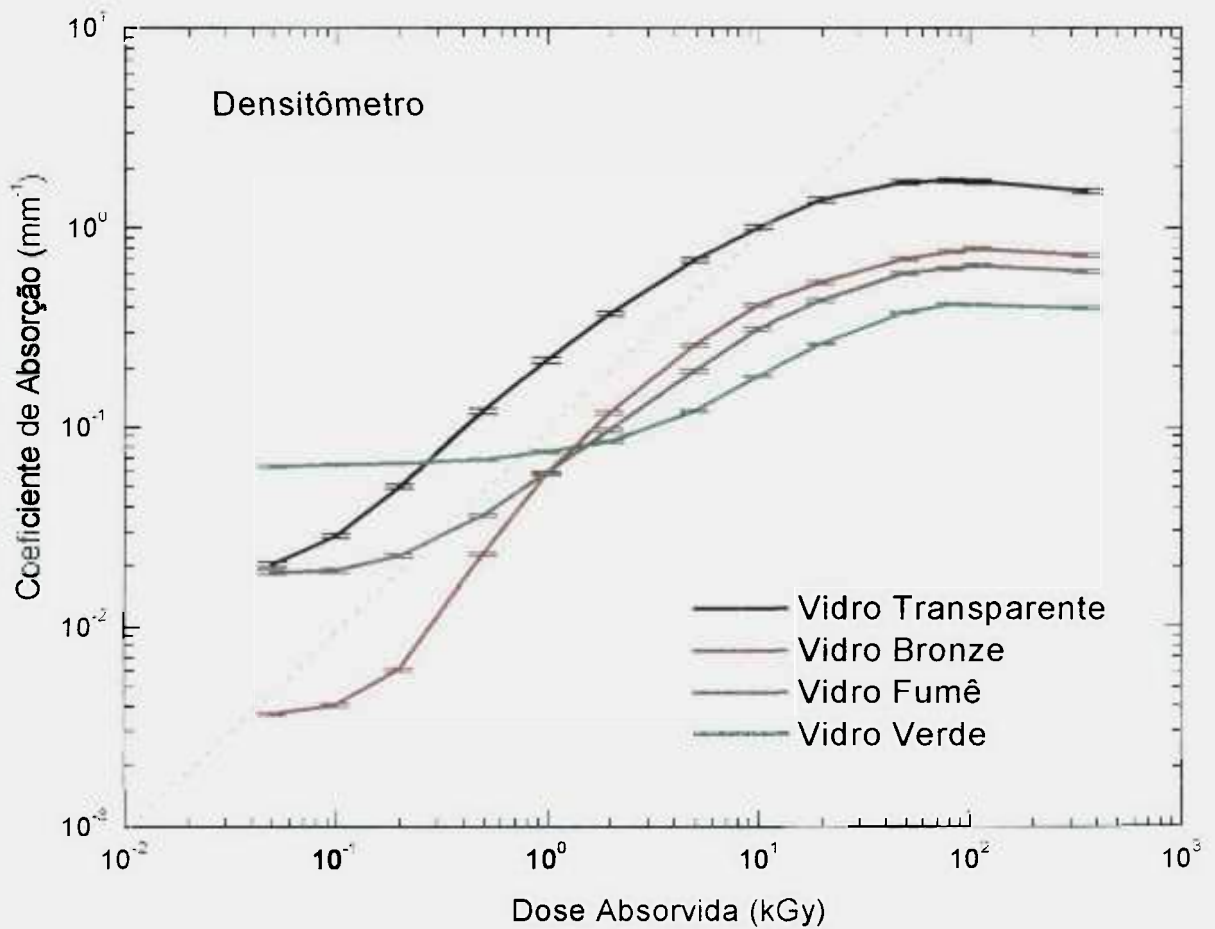


FIGURA 5.22 - Curvas de calibração de amostras de vidros transparentes e coloridos irradiadas com  $^{60}\text{Co}$ ; medidas efetuadas uma hora após as irradiações, com densitômetro.

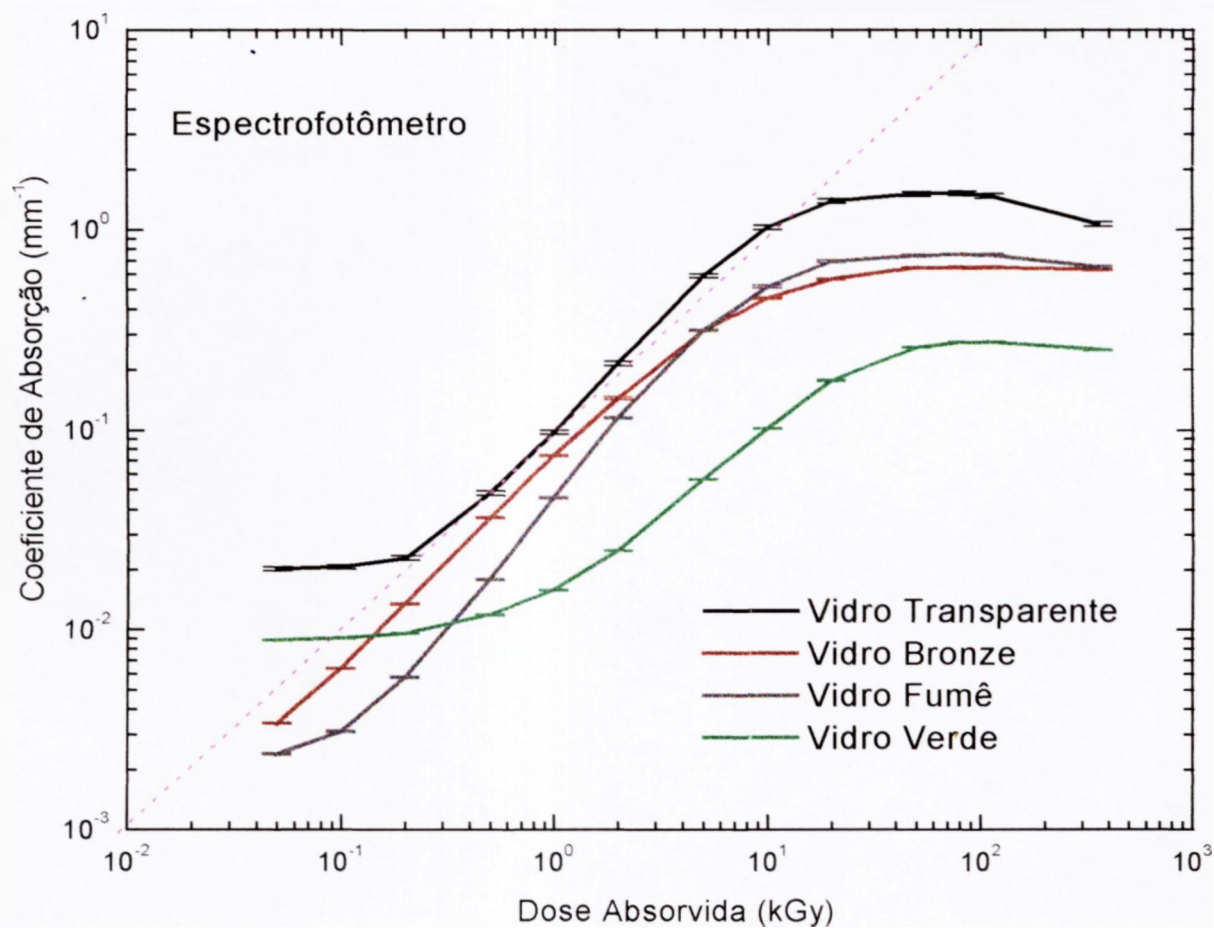


FIGURA 5.23 - Curvas de calibração de amostras de vidros transparentes e coloridos irradiadas com <sup>60</sup>Co; medidas efetuadas uma hora após as irradiações, com o espectrofotômetro.

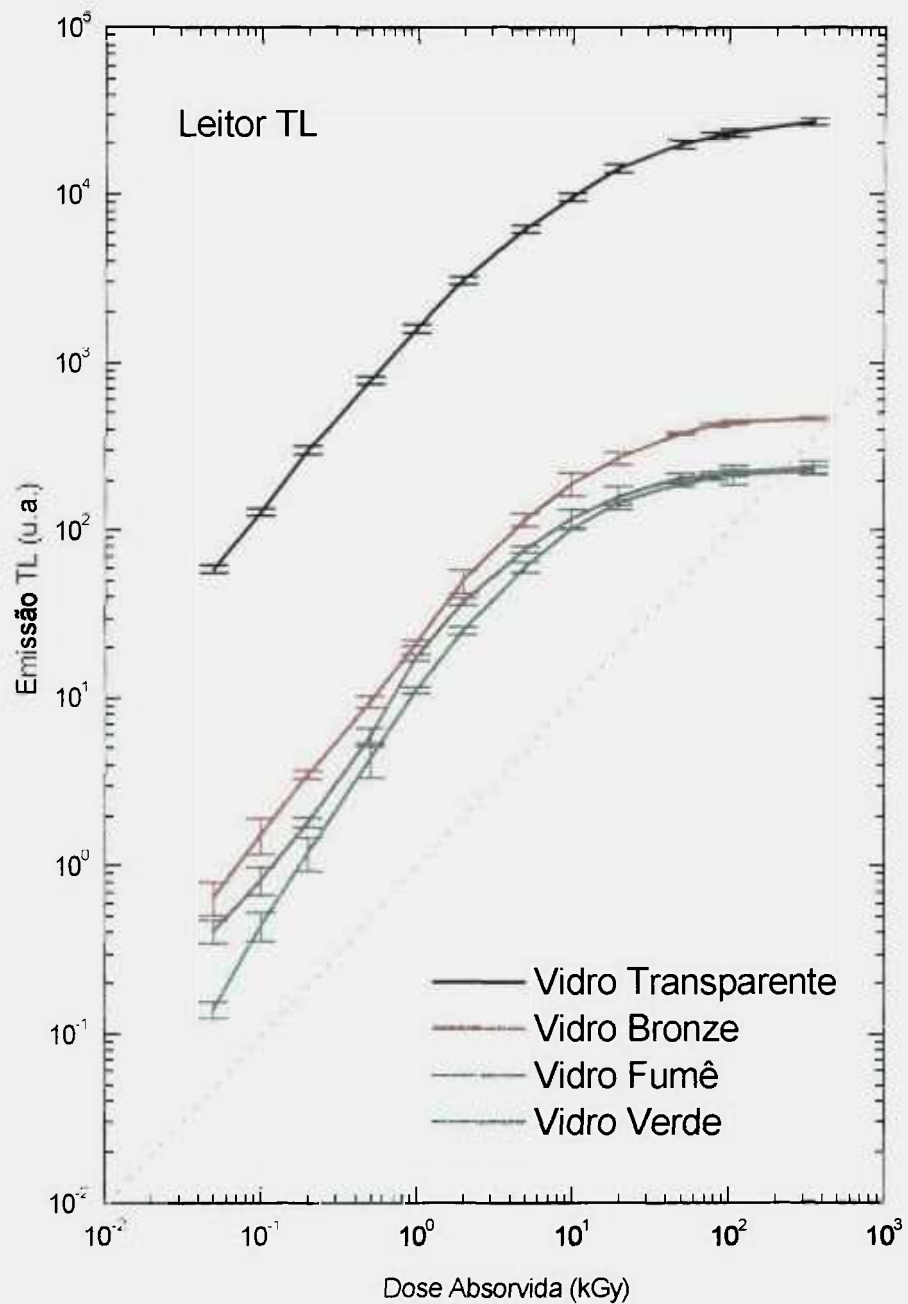


FIGURA 5.24 - Curvas de calibração de amostras de vidros transparentes e coloridos irradiadas com  $^{60}\text{Co}$ ; medidas efetuadas 1 hora após as irradiações, com o leitor TL.

No caso da técnica de RPE, as amostras de vidros transparentes e coloridos foram irradiadas entre 100 Gy e 75 kGy, obtendo-se a curva de calibração apresentada na Figura 5.25. Os vidros transparentes apresentam a melhor sensibilidade de resposta em relação aos vidros coloridos. Pode-se observar uma linearidade nas curvas até 5 kGy; a tendência à saturação ocorre após 10 kGy para todas as amostras.

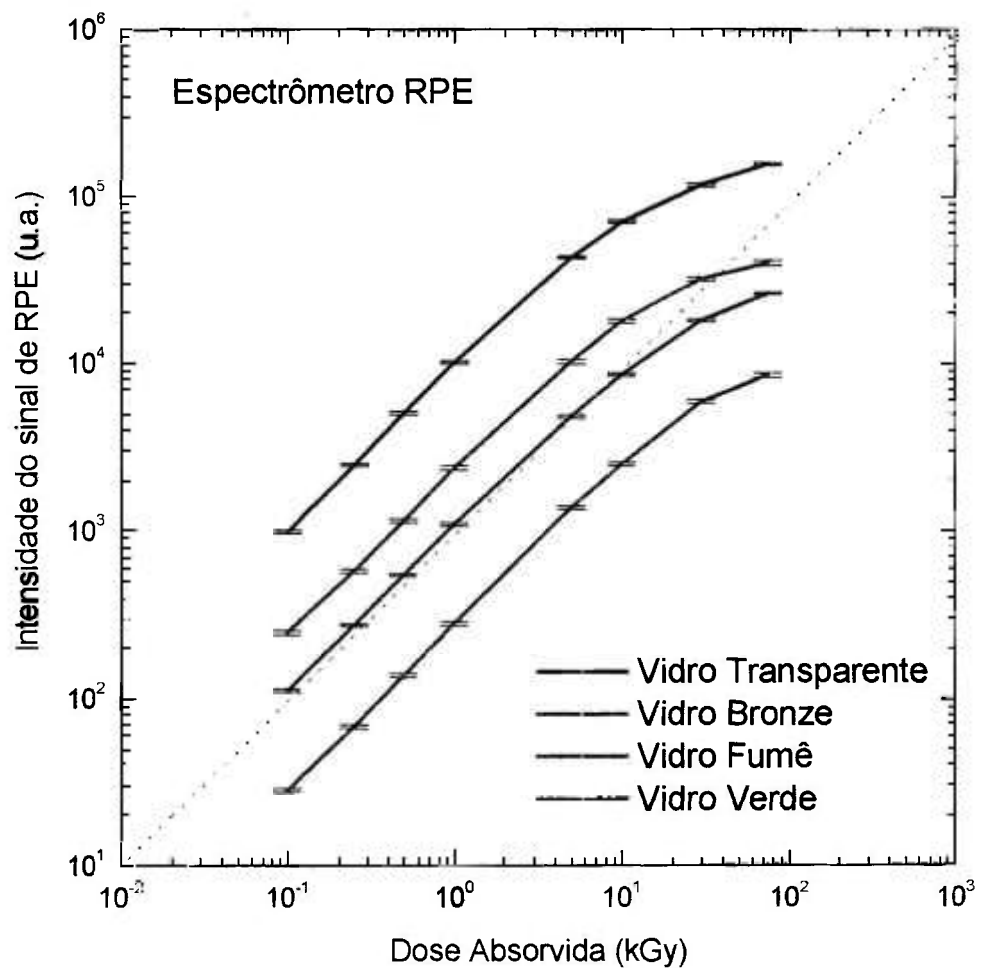


FIGURA 5.25 - Curvas de calibração de amostras de vidros transparentes e coloridos irradiadas com  $^{60}\text{Co}$ ; medidas efetuadas uma hora após as irradiações, com o espectrômetro de RPE.

### 5.3.2 Areia

As pastilhas de areia foram submetidas à irradiação  $^{60}\text{Co}$  de 5 Gy a 80 kGy. Foram obtidas curvas de calibração e mostradas nas Figuras 5.26 e 5.27 para as medidas utilizando o leitor TL. A linearidade pode ser observada no intervalo de 10 Gy a 1 kGy, ocorrendo a saturação em 10 kGy para todas as pastilhas de areia.

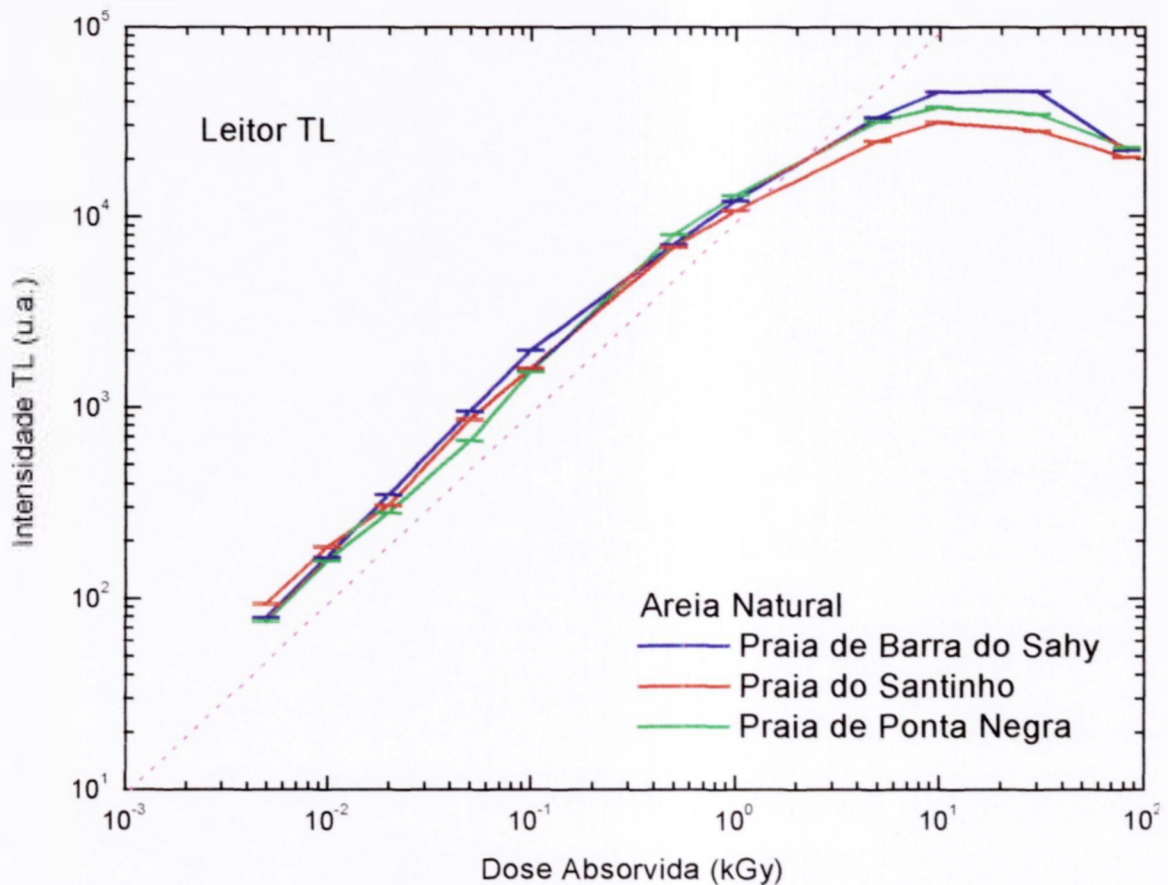


FIGURA 5.26 - Curvas de calibração de pastilhas de areia natural, irradiadas com  $^{60}\text{Co}$ ; medidas efetuadas 1 hora após as irradiações, com o leitor TL.

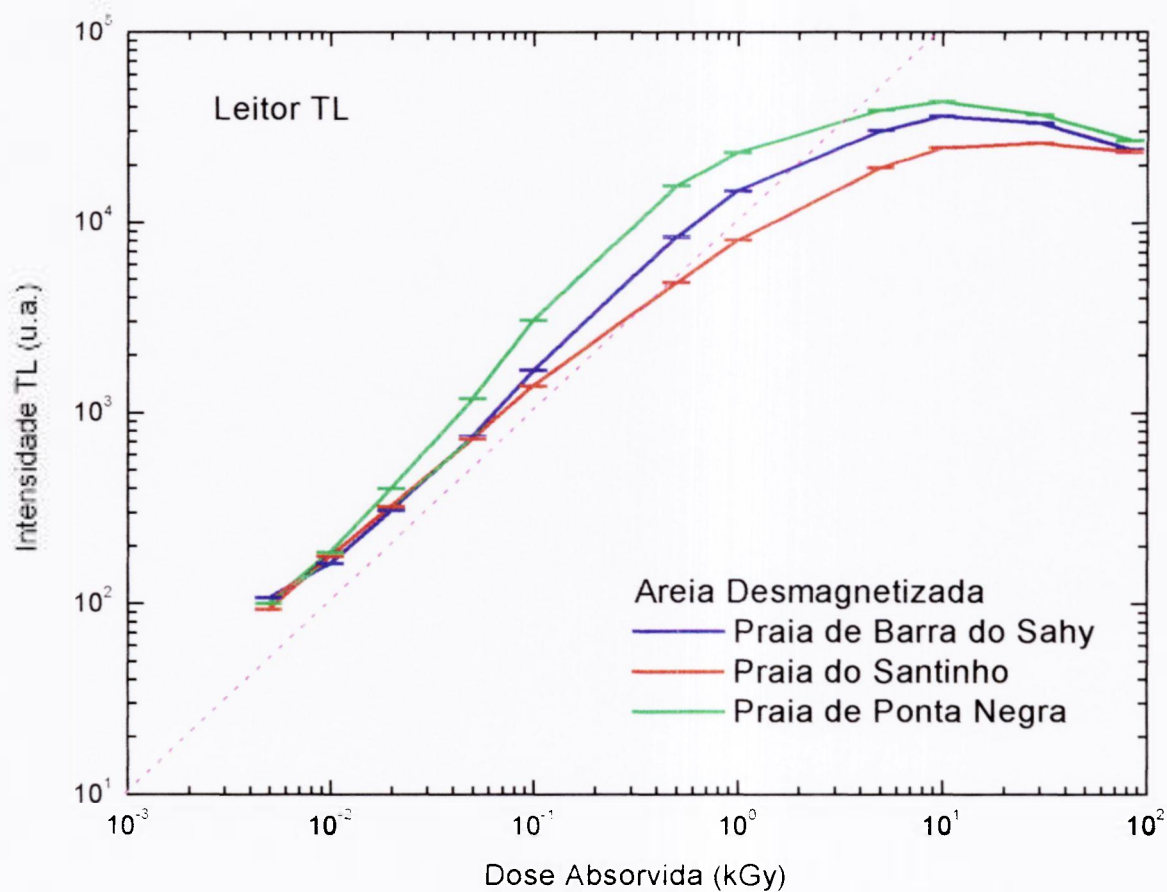


FIGURA 5.27 – Curvas de calibração de pastilhas de areia desmagnetizada, irradiadas com  $^{60}\text{Co}$ ; medidas efetuadas 1 hora após as irradiações, com leitor TL.

No caso da técnica de RPE as amostras de areia da Praia de Ponta Negra foram irradiadas entre 50 Gy e 75 kGy e foram obtidas as curvas de calibração, apresentadas na Figura 5.28. Pode-se observar claramente uma sublinearidade e saturação à dose absorvida em 30 kGy.

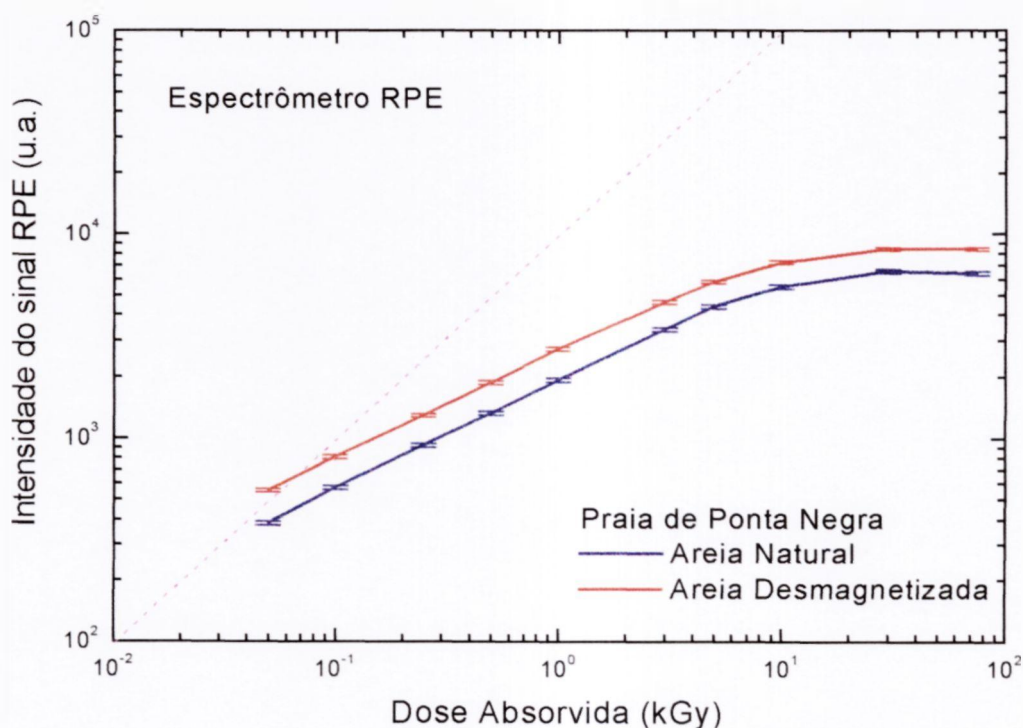


FIGURA 5.28 - Curvas de calibração de amostras de areia natural e desmagnetizada irradiadas com  $^{60}\text{Co}$ ; medidas efetuadas uma hora após as irradiações, com o espectrômetro de RPE.

Deve-se levar em consideração que as amostras de vidros coloridos, bem como dos vidros transparentes, apresentam decaimento térmico à temperatura ambiente. Os resultados obtidos são exclusivamente para as amostras de vidros estudadas, sendo necessária a obtenção de uma curva de calibração para cada tipo de vidro a ser utilizado.

#### 5.4. Dose mínima detectável

A dose mínima detectável foi obtida, tomando-se três vezes o valor do desvio padrão de 10 medidas de três amostras de cada tipo de vidro e de areia não irradiados, expressa em unidades de dose absorvida. Define-se a dose mínima detectável como sendo igual à soma do valor médio (10 medidas) do valor da resposta TL da amostra não irradiada  $\overline{TL}$  (OR) acrescida de três vezes o desvio padrão do valor médio ( $\sigma$ ) das medidas das amostras não irradiadas, multiplicando pelo fator de calibração ( $f_c$ ). O fator de calibração é o quociente da dose da radiação (kGy) pela leitura da intensidade TL.

$$D_{\min} = ( \overline{TL} (OR) + 3\sigma ) f_c$$

Foram obtidos os valores apresentados na Tabela 5.3 para as amostras de vidros transparentes e coloridos.

TABELA 5.3 - Doses mínimas detectáveis (em Gy) para amostras de vidros transparentes e coloridos.

Sistemas de Medidas	Vidros			
	Transparente	Bronze	Fumê	Verde
Densitômetro	30	35	50	40
Espectrofotômetro	2,0	2,5	5,5	3,5
Leitor TL	1,5	3,0	2,5	1,7
Espectrômetro de RPE	15	40	30	20

A dose mínima detectável para as pastilhas de areia utilizando-se a técnica TL foi: 30 mGy, 20 mGy e 40 mGy para as pastilhas de areia das praias de Barra do Sahy, Santinho e Ponta Negra, respectivamente. O resultado

apresentado é o mesmo para as amostras naturais e desmagnetizadas. Utilizando-se a técnica de RPE, a dose mínima detectável foi de 0,5 Gy para amostras de areia em pó natural e desmagnetizada, da Praia de Ponta Negra. A areia da Praia de Ponta Negra foi utilizada para se estudar as propriedades dosimétricas, porque apresenta o sinal de RPE mais intenso em relação às outras amostras de areia.

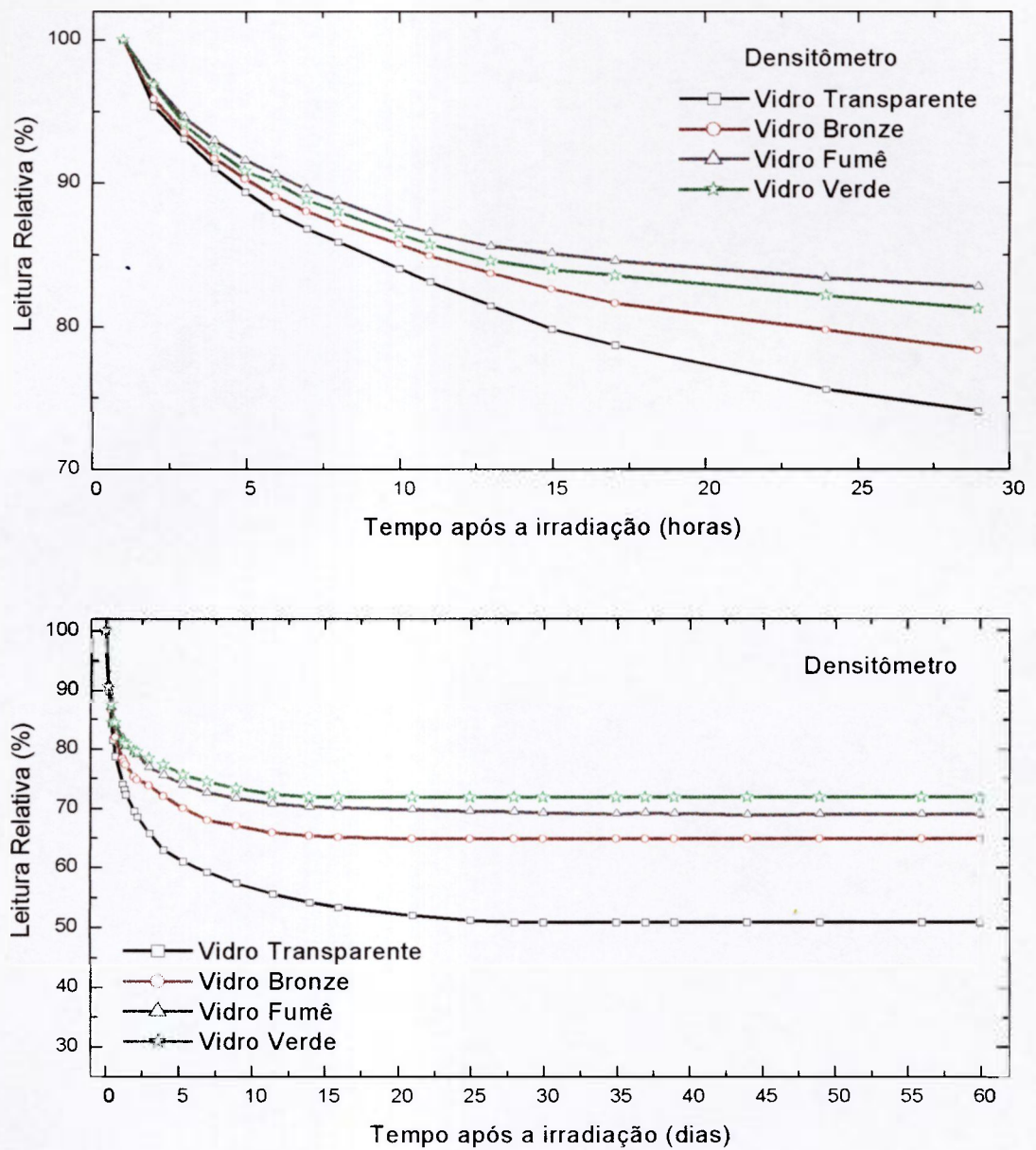
## 5.5 Decaimento térmico

### 5.5.1 Vidros

O decaimento térmico da resposta das amostras de vidros transparentes e coloridos foi estudado à temperatura ambiente, efetuando-se medidas até 60 dias após a irradiação. Inicialmente as amostras foram irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Observou-se o decaimento térmico das amostras nas primeiras 24 horas após a irradiação e o período necessário para que a medida se estabilizasse (isto é, que tendesse a um valor constante), mostrados na Tabela 5.4 e nas Figuras 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32 das amostras de vidros transparente, bronze, fumê e verde respectivamente. Pode-se observar que a estabilidade a dose absorvida nas amostras de vidro transparente (em torno de 10 a 15 dias) em todas as técnicas utilizadas é mais estável em relação às amostras dos vidros coloridos. As amostras de vidros verdes são as que apresentam a estabilidade em menor tempo (em torno dez dias) em relação às outras amostras de vidros. As amostras dos vidros coloridos são mais estáveis nas primeiras 24 horas pelas técnicas de AO e RPE. Pode-se observar ainda que os melhores resultados são apresentados utilizando a técnica de RPE para todas as amostras de vidros.

TABELA 5.4 - Decaimento térmico da resposta à dose absorvida de 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) das amostras de vidros.

Vidro		Sistema de Medidas			
		Densitômetro	Espectrofotômetro	Leitor TL	Sistema RPE
Transparente	Após 24 h (%)	25	28	50	14
	Estabilidade (dias)	15	15	15	10
Bronze	Após 24 h (%)	20	21	47	21
	Estabilidade (dias)	21	30	20	8
Fumê	Após 24 h (%)	17	22	46	17
	Estabilidade (dias)	14	20	8	12
Verde	Após 24 h (%)	18	21	50	19
	Estabilidade (dias)	10	15	5	7



FIDURA 5.29 – Decaimento térmico, à temperatura ambiente, da resposta à dose absorvida das amostras de vidros, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Medidas de densidade óptica relativa, obtidas com densitômetro. Desvio padrão máximo: 2,8%.

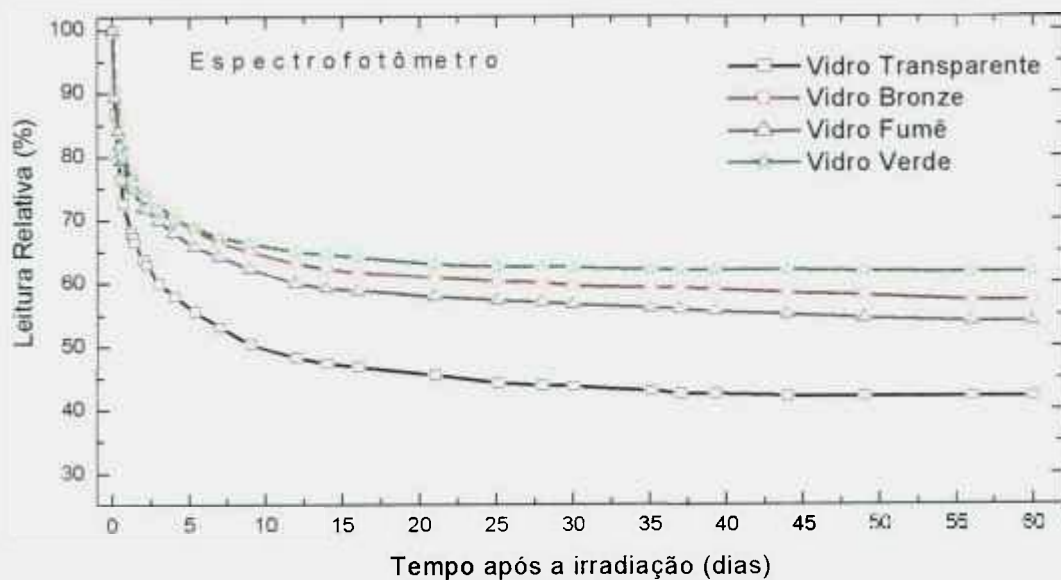
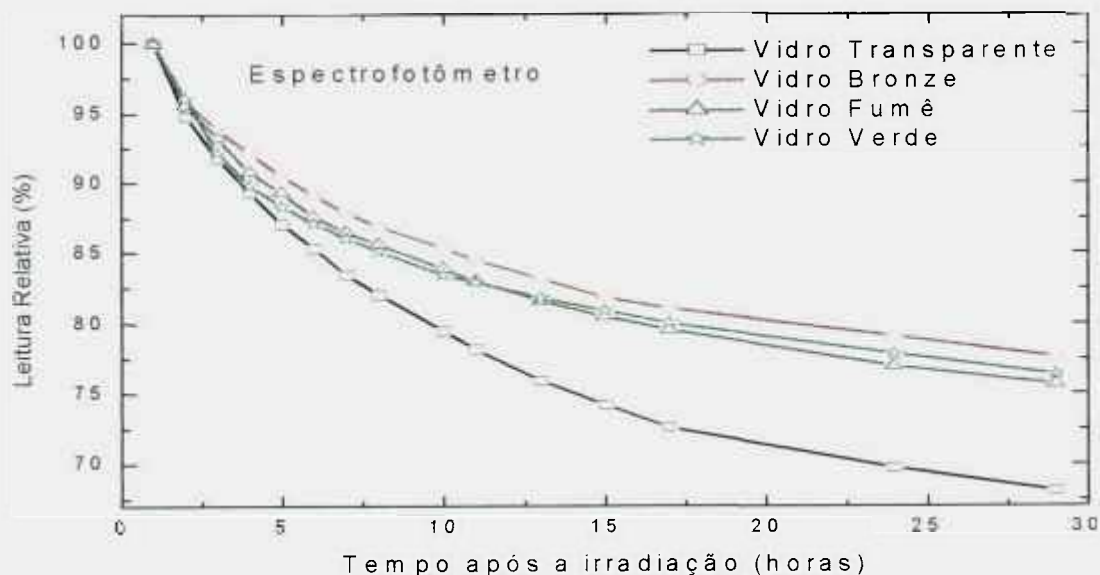


FIGURA 5.30 – Decaimento térmico, à temperatura ambiente, da resposta à dose absorvida das amostras de vidros, irradiadas com 5 kGy (<sup>60</sup>Co). Medidas de densidade óptica relativa obtidas com o espectrofotômetro. Desvio padrão máximo: 2,5%.

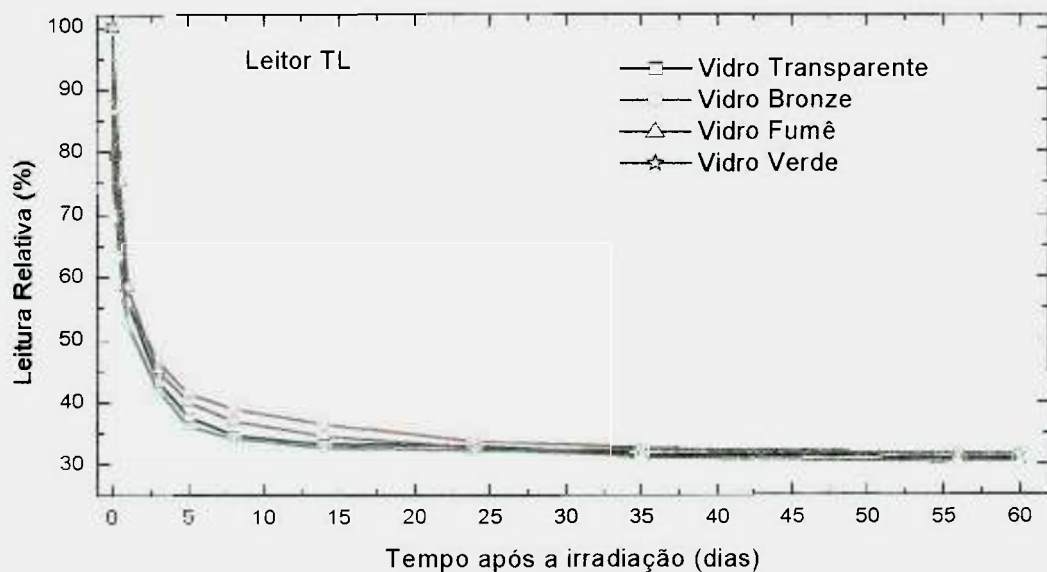
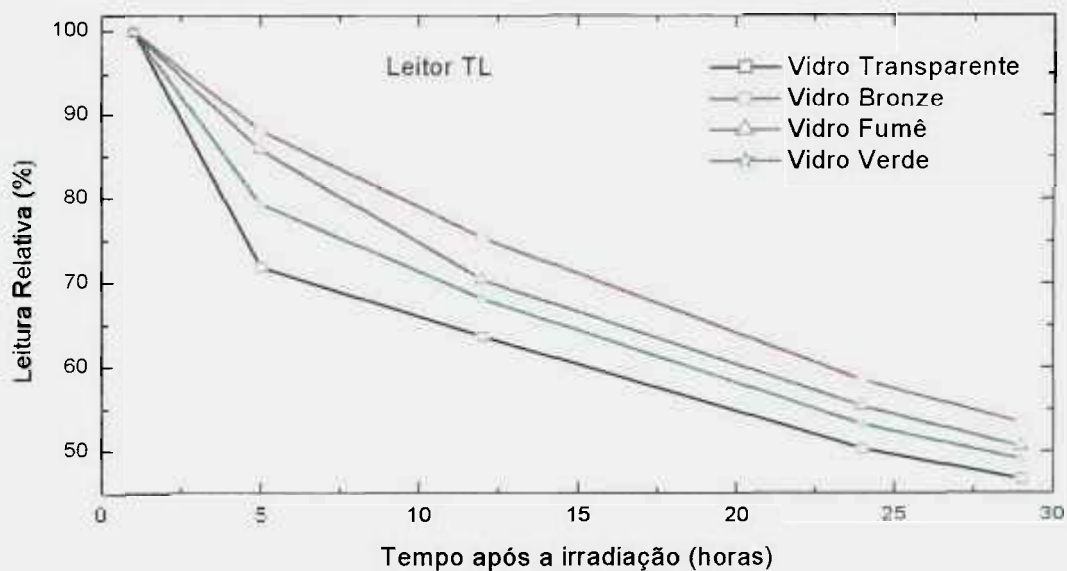


FIGURA 5.31 – Decaimento térmico, à temperatura ambiente, da resposta à dose absorvida das amostras de vidros, irradiadas com 10 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Medidas de termoluminescência relativa utilizando o leitor TL. Desvio padrão máximo: 5,4%.

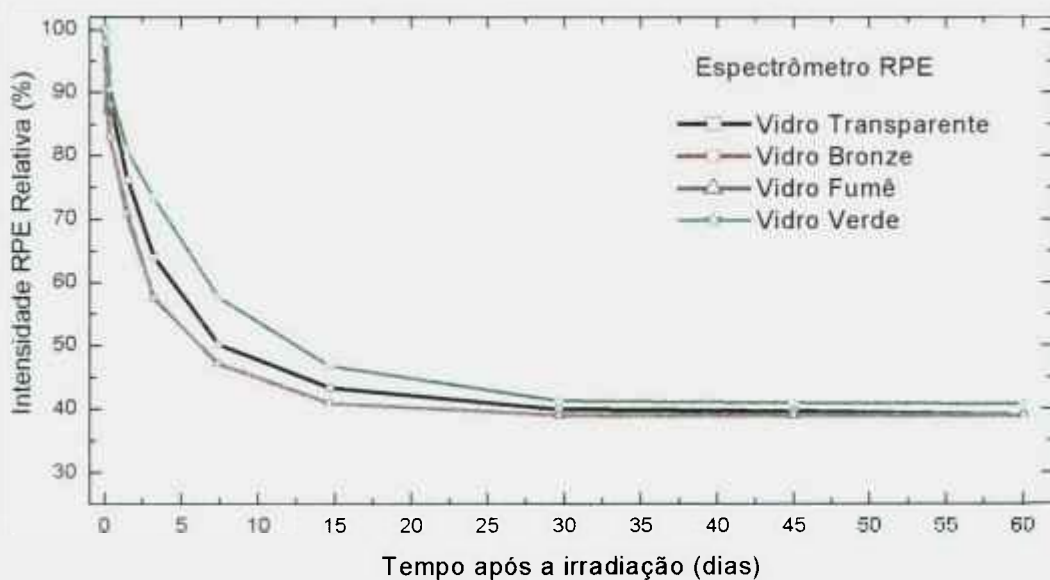
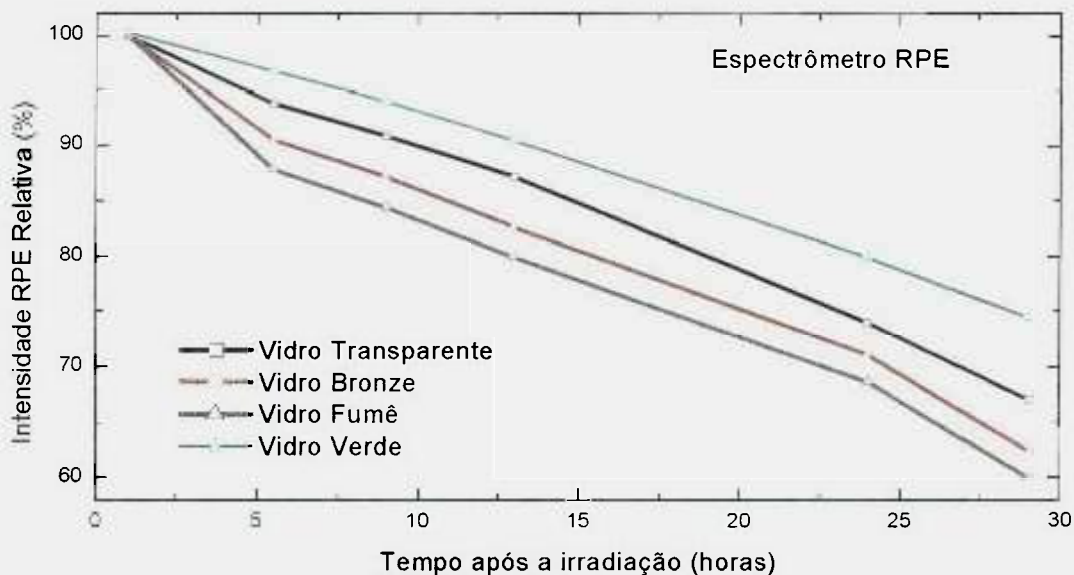


FIGURA 5.32 - Decaimento térmico, à temperatura ambiente, da resposta à dose absorvida das amostras de vidros, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Medidas relativas utilizando o espectrômetro de RPE. Desvio padrão máximo: 2,3%.

### 5.5.2. Areia

No caso das amostras de areia em pastilha foi também estudado o decaimento térmico de sua resposta à dose absorvida, efetuando-se medidas até 60 dias após a irradiação. As amostras foram irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Utilizando-se o leitor TL, observou-se que as pastilhas de areia apresentam 20% de decaimento da resposta nas primeiras 24 horas e tendem a um valor constante após 15 dias da irradiação, conforme é mostrado nas Figuras 5.33 e 5.34. As amostras de areia em pastilhas provenientes da Praia de Santinho apresentam o decaimento térmico menos pronunciado em relação às outras amostras, com uma redução de apenas 14% e 12% da resposta para as pastilhas de areia natural e desmagnetizada, respectivamente, nas primeiras 24 horas.

No caso da técnica de RPE e de areia em pó (Praia de Ponta Negra), foram efetuadas medidas durante 30 dias para se observar o decaimento térmico das amostras. O decaimento da resposta ocorreu após a irradiação das amostras de areia com 5 kGy: a redução dos espectros de RPE foi de 16% (areia natural) e 8% (areia desmagnetizada) após 24 horas de irradiação; entretanto, as amostras apresentam um decaimento mais suave, tendendo a um valor constante em apenas 7 dias após a irradiação (com redução de 25% e 15% da resposta para amostras de areia natural e desmagnetizada, respectivamente), conforme mostrado na Figura 5.35.

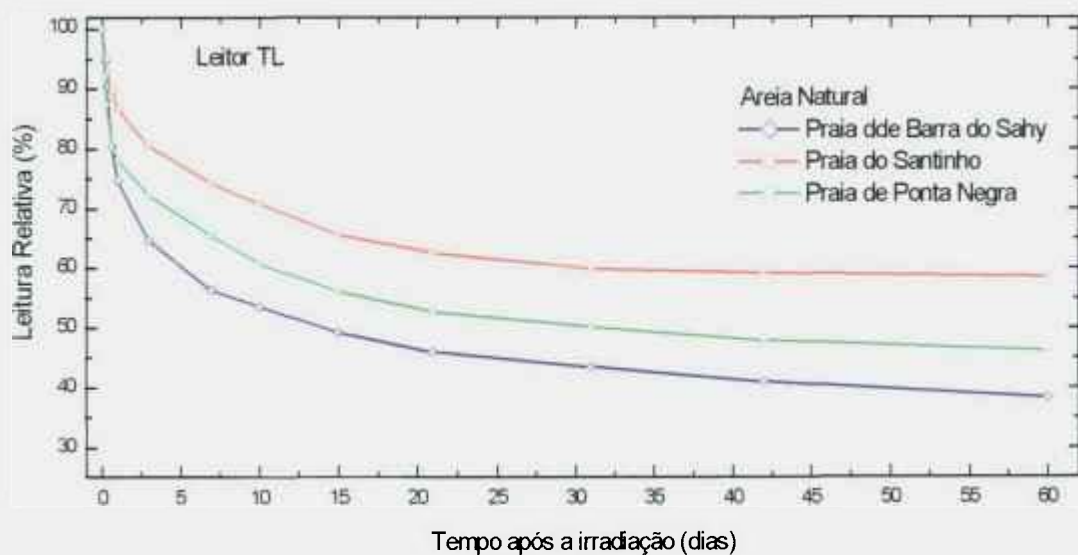
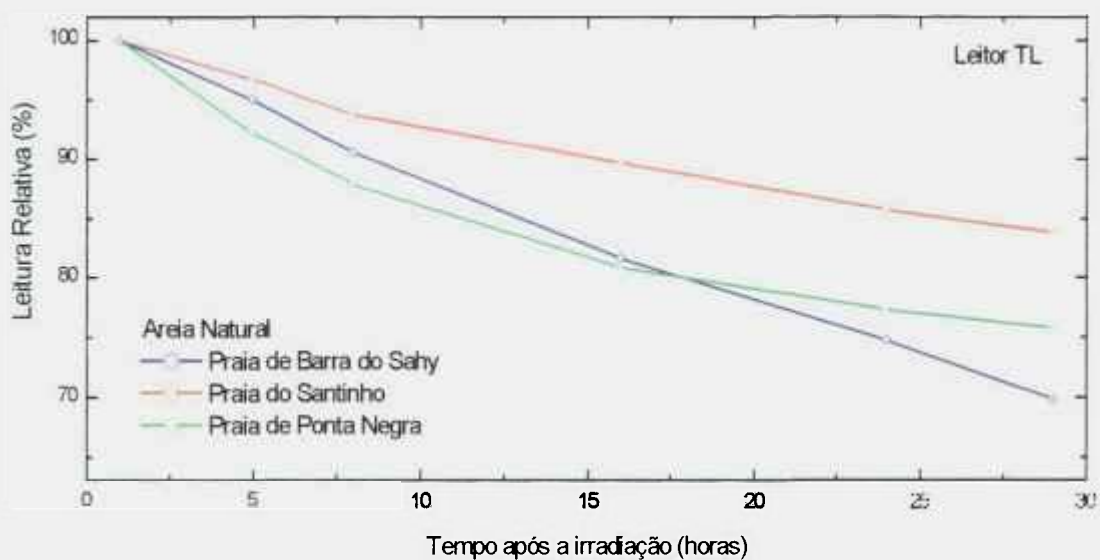


FIGURA 5.33 – Decaimento térmico, à temperatura ambiente, da resposta à dose absorvida de 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) das amostras de areia natural, utilizando o leitor TL. Desvio padrão máximo: 5,8%.

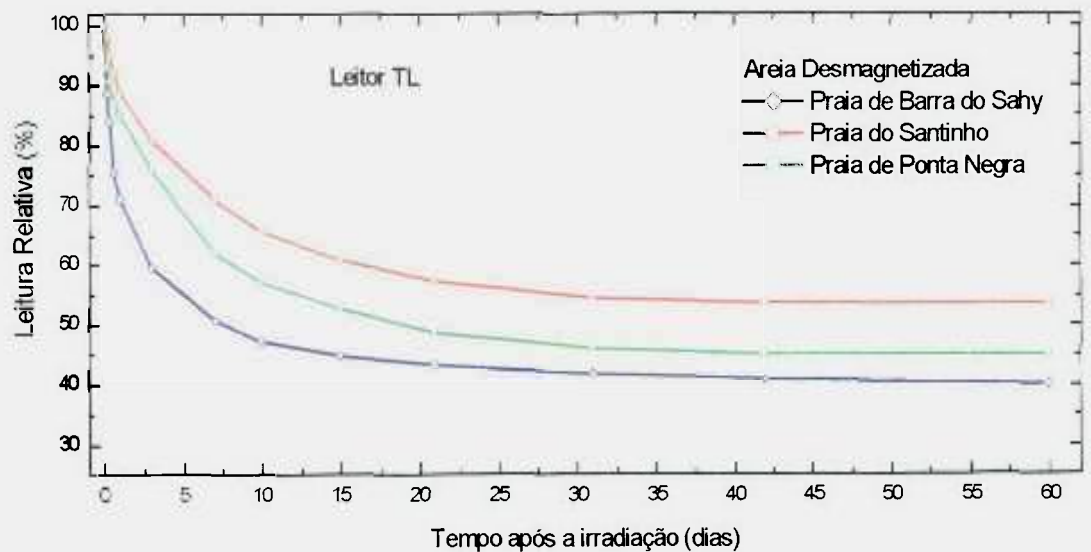
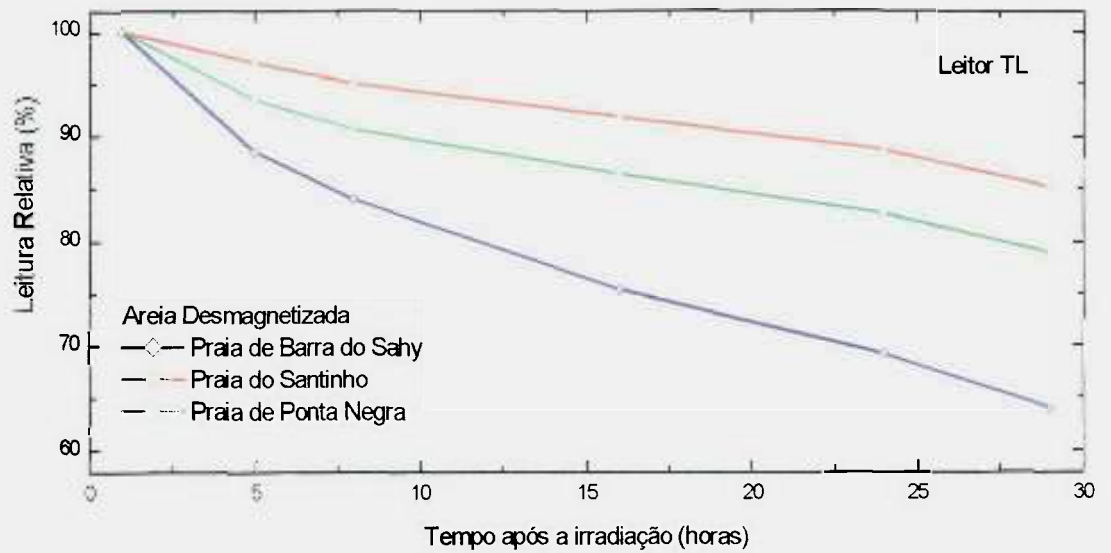


FIGURA 5.34 – Decaimento térmico, à temperatura ambiente, da resposta à dose absorvida de 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) das amostras de areia desmagnetizadas, utilizando o leitor TL. Desvio padrão: 4,6%.

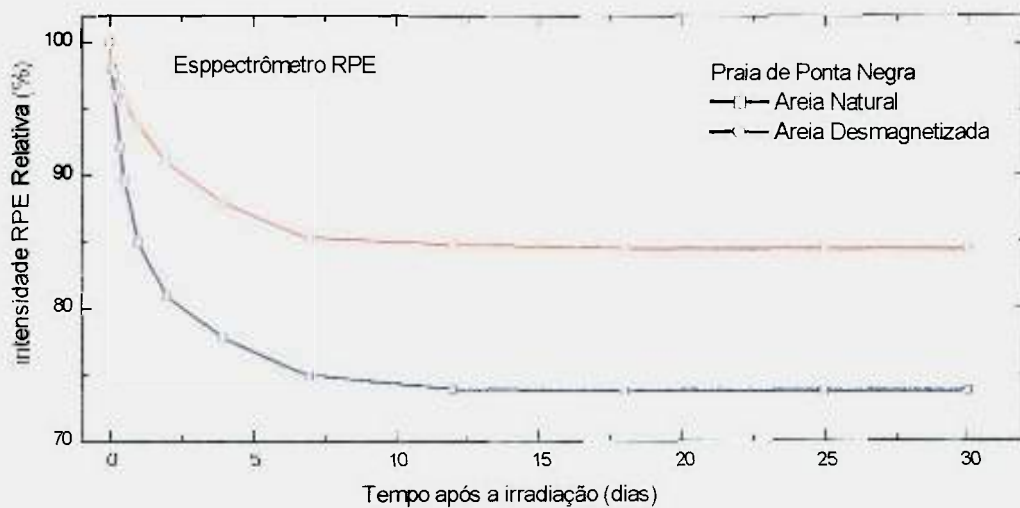
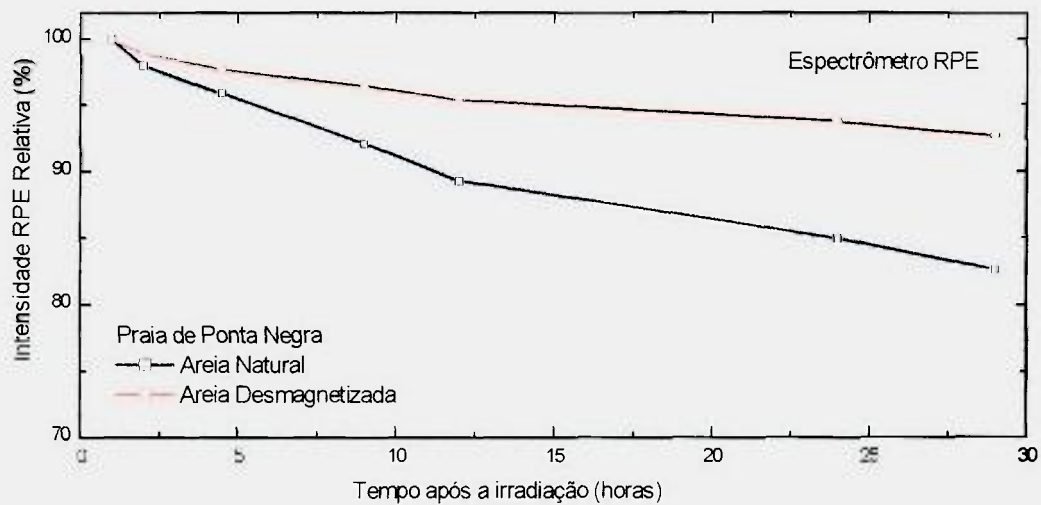


FIGURA 5.35 - Decaimento térmico, à temperatura ambiente, da resposta à dose absorvida de 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) das amostras de areia, utilizando o espectrômetro de RPE. Desvio padrão máximo: 2,1%.

## 5.6. Tratamento térmico pós-irradiação

Desde a década de cinquenta são estudados os tratamentos térmicos alternativos pré- e pós-irradiação a fim de melhorar a sensibilidade à dose absorvida das amostras de LiF pela técnica TL (Cameron et al, 1968). Esses tratamentos térmicos são estudados para explicar melhor o fenômeno da termoluminescência e determinar a temperatura adequada para se minimizar o desvanecimento da resposta de amostra pós-irradiação.

### 5.6.1. Vidros

Foi verificada a influência de tratamentos térmicos pós-irradiação para se estudar o decaimento térmico da resposta à dose absorvida, irradiando-se inicialmente as amostras do vidro com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Estas amostras de vidro foram tratadas durante 15 minutos em temperaturas diferentes, e os resultados são apresentados na Figura 5.36 para as medidas utilizando o densitômetro e o espectrofotômetro.

As medidas, após cada tratamento térmico, foram efetuadas depois de submeter as amostras de vidro a um resfriamento rápido, sobre uma placa de alumínio durante 3 minutos. Os dados apresentados correspondem à média de 3 amostras, com as respectivas incertezas associadas às medidas. Os tratamentos térmicos foram realizados com a finalidade de se determinar a temperatura que pode destruir os centros de cor instáveis que desvanecem rapidamente à temperatura ambiente.

Os vidros transparentes apresentam sensibilidade mais alta de resposta em relação aos vidros coloridos. Observa-se também que todos reduzem o sinal simultaneamente com o aumento da temperatura, tendendo a um valor constante em 150°C.

Nas Figuras 5.37, 5.38, 5.39 e 5.40 são mostradas as curvas de emissão TL das amostras de vidro transparente, bronze, fumê e verde, respectivamente, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratadas termicamente com diferentes temperaturas por 15 minutos. Na Figura 5.41 são mostrados os resultados obtidos com os tratamentos térmicos pós-irradiação (15 min), para as amostras de vidros transparentes e coloridos (bronze, fumê e verde), utilizando o leitor TL.

Pode-se observar que os tratamentos térmicos efetuados com as amostras de vidros apresentam o mesmo comportamento em relação às medidas obtidas com o densitômetro e o espectrofotômetro. Observa-se que nas amostras de vidros transparentes, o sinal é aniquilado em torno de 200°C, enquanto que no caso das amostras dos vidros coloridos em torno de 140°C. Pode-se concluir que essa temperatura propicia a destruição dos centros de cor responsáveis pelo sinal TL.

Nas Figuras 5.42, 5.43, 5.44 e 5.45 são mostrados os espectros de RPE das amostras de vidro transparente, bronze, fumê e verde, respectivamente, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratados termicamente com diferentes temperaturas por 15 minutos. Verifica-se um comportamento análogo às medidas efetuadas com AO e TL, para todas as amostras de vidro em termos de decaimento do espectro RPE com o tratamento térmico, onde o sinal de RPE decresce com o aumento da temperatura.

Hassan e Sharaf (2003) efetuaram um tratamento térmico por 15 min em amostras de coral, bio-vidro e alanina e verificaram a estabilidade do espectro de RPE em função da temperatura.

Na Figura 5.46 são mostrados os resultados obtidos com o espectrômetro de RPE das amostras de vidros transparentes e coloridos (bronze, fumê e verde). Pode-se observar que as amostras de vidros transparentes também apresentam sensibilidade mais alta de resposta em relação aos vidros coloridos, utilizando a técnica de RPE, e que o sinal do vidro transparente praticamente é aniquilado em torno de 200°C e no caso dos vidros coloridos, em torno de 130°C.

O estudo dos tratamentos térmicos pós-irradiação das amostras de vidro mostrou que o coeficiente de absorção, o pico de TL e o sinal de RPE diminuem com o aumento da temperatura de maneiras muito similares. Isto sugere que os centros de cor responsáveis pela absorbância em 420 nm (vidros transparente, bronze, fumê e verde) são os mesmos centros responsáveis pelo pico de TL e pelo sinal de RPE.

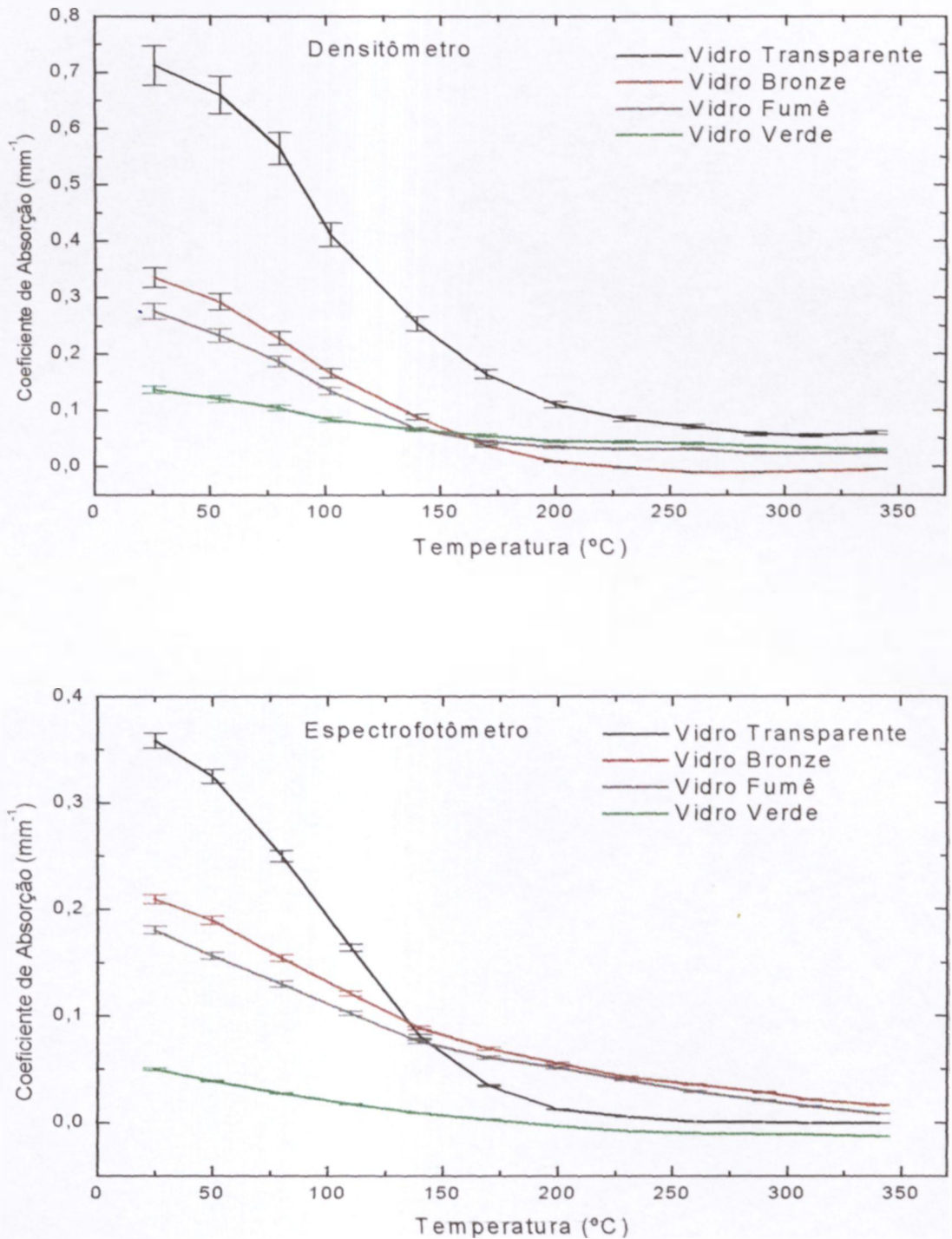


FIGURA 5.36 – Efeito de tratamentos térmicos pós-irradiação (15 min) a diferentes temperaturas, para amostras de vidros (transparente, bronze, fumê e verde) irradiados com 5 kGy (<sup>60</sup>Co); medidas efetuadas com o densitômetro e o espectrofotômetro.

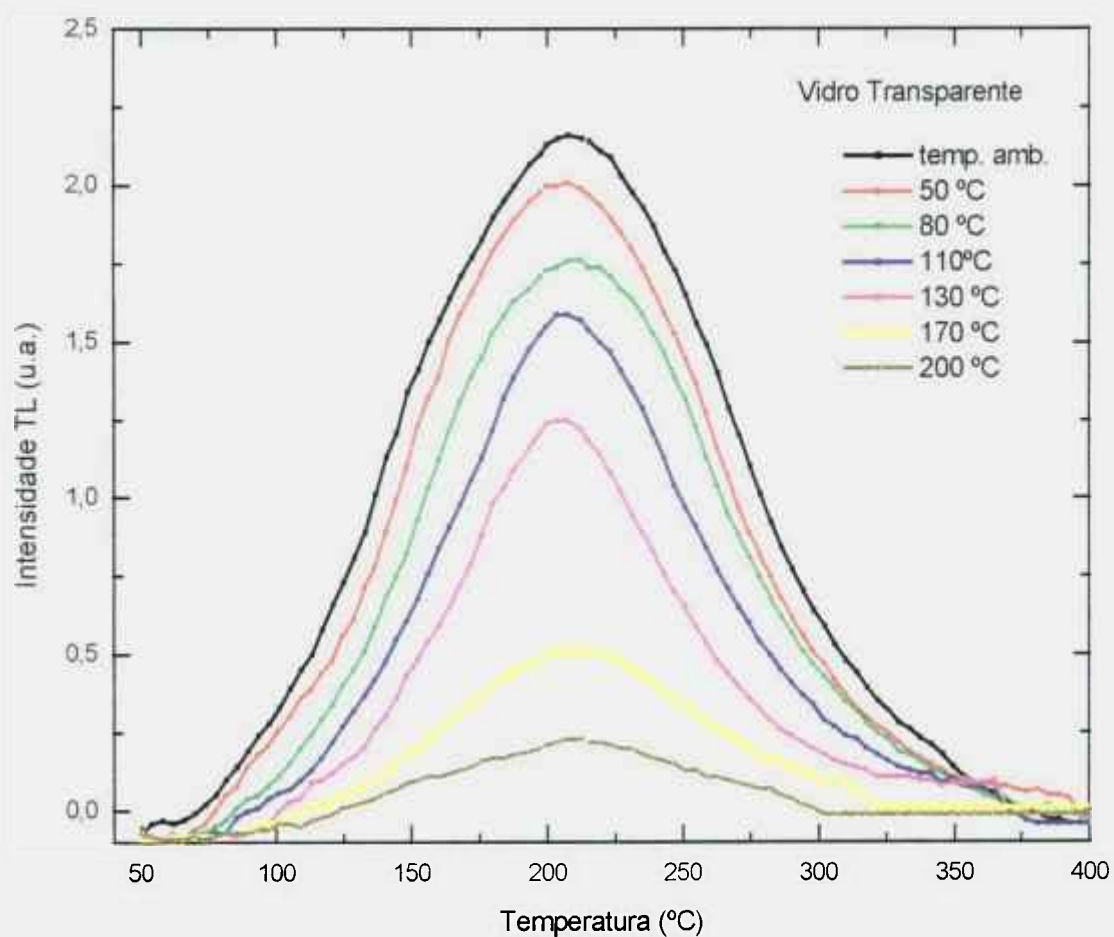


FIGURA 5.37 – Curvas de emissão TL de vidros transparentes irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 15 minutos.

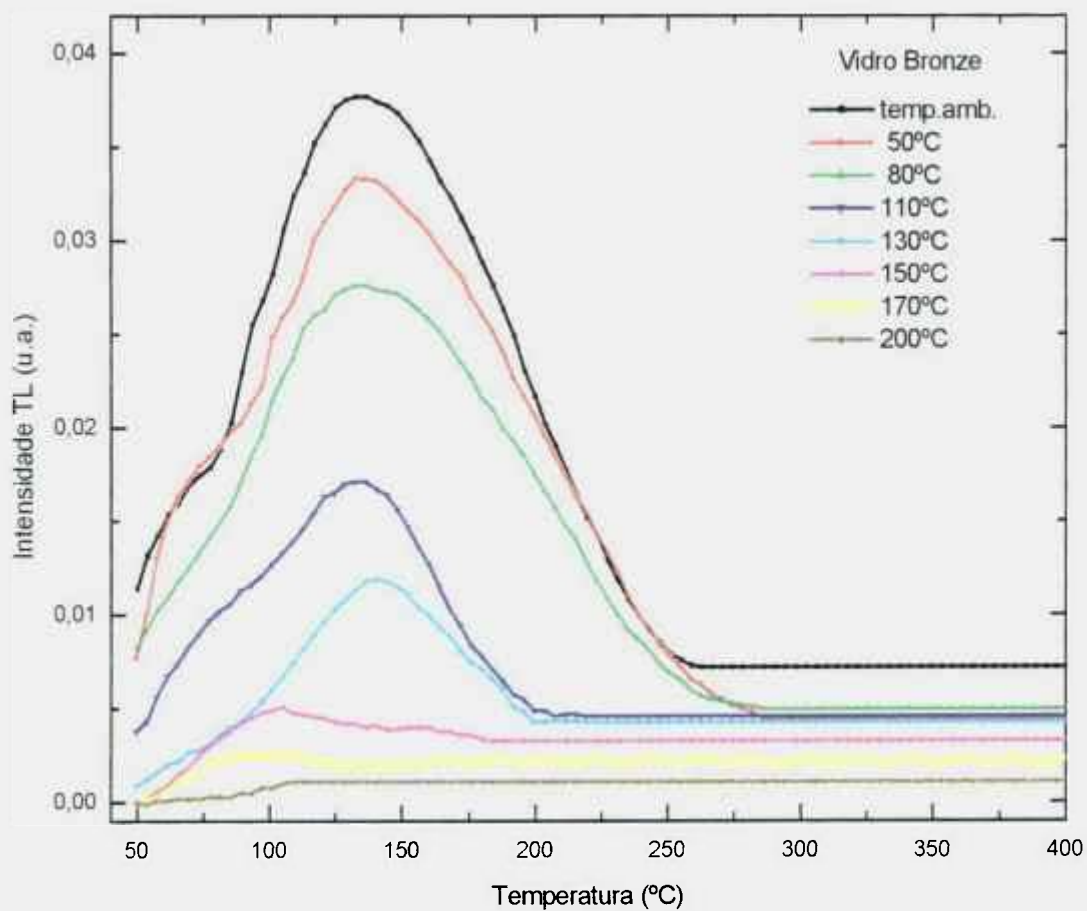


FIGURA 5.38 – Curvas de emissão TL de vidros bronze irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 15 minutos

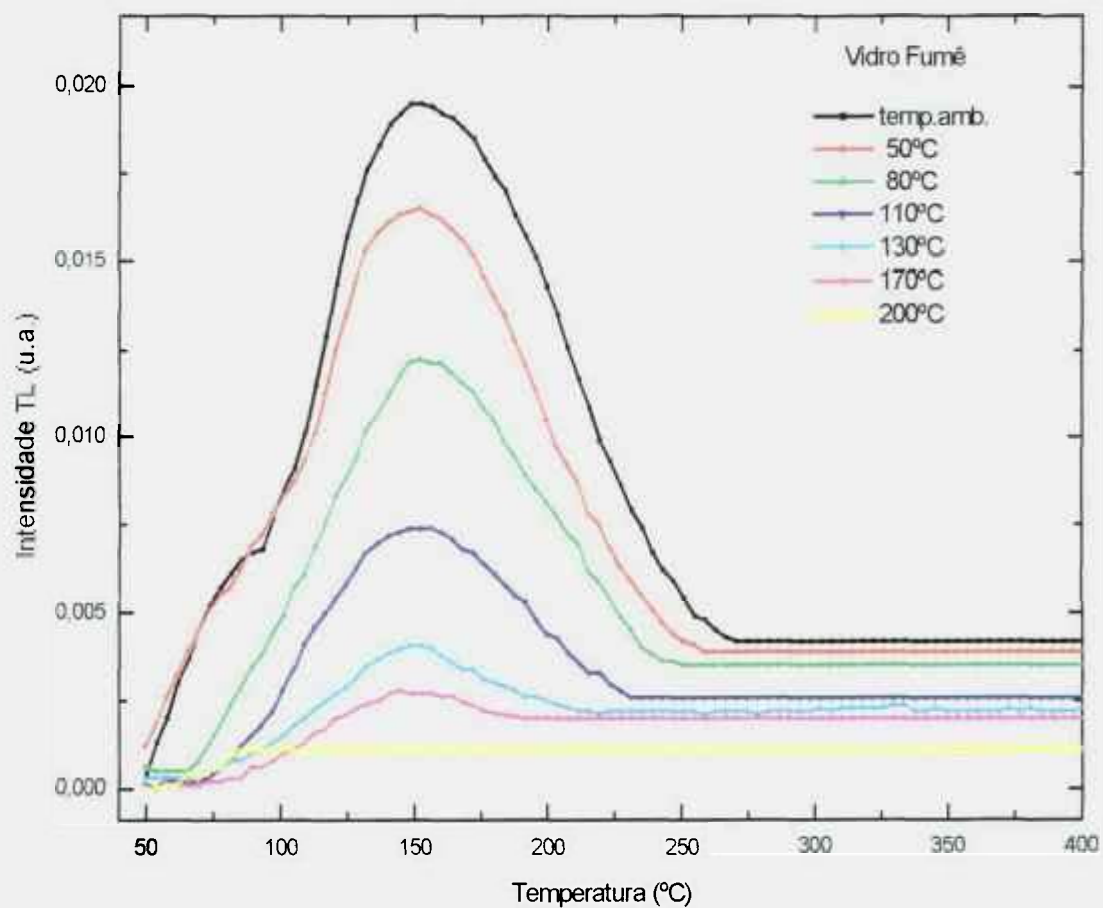


FIGURA 5.39 – Curvas de emissão TL de vidros fumê irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 15 minutos.

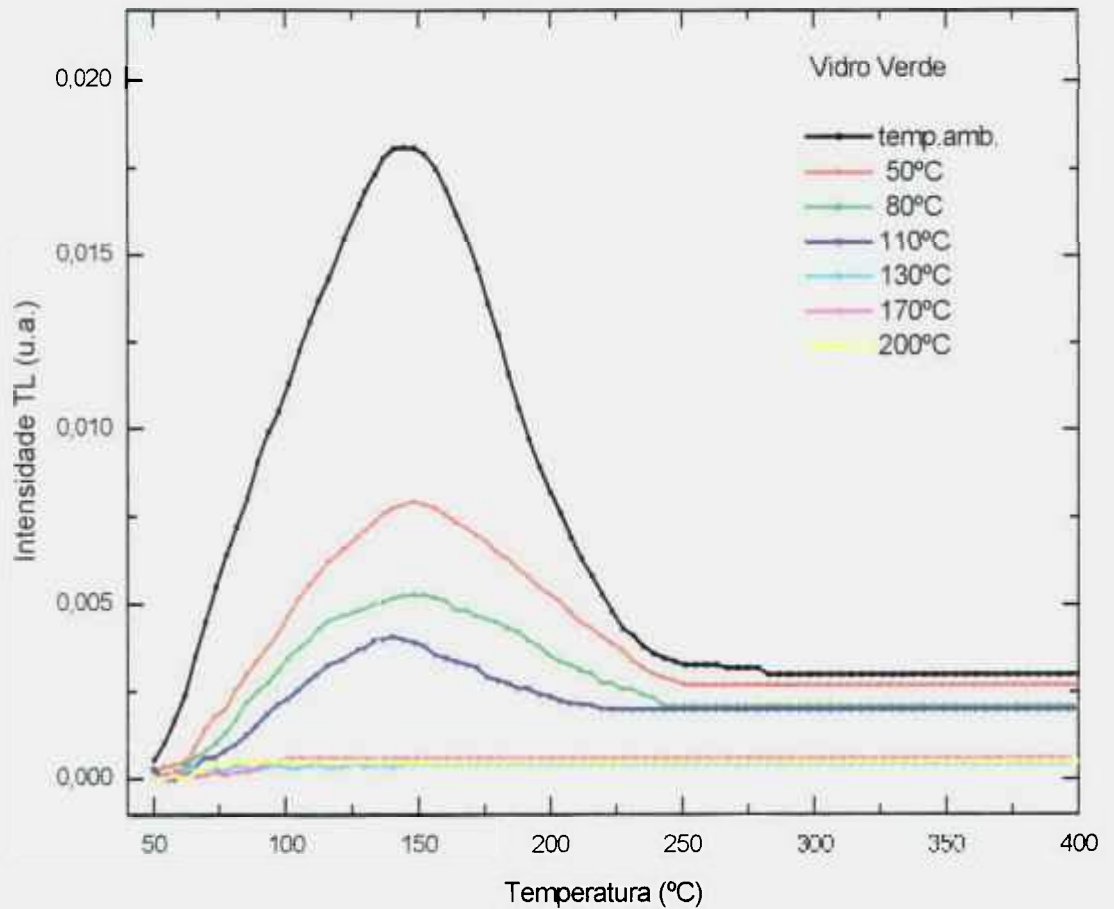


FIGURA 5.40 – Curvas de emissão TL de vidros verde irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 15 minutos.

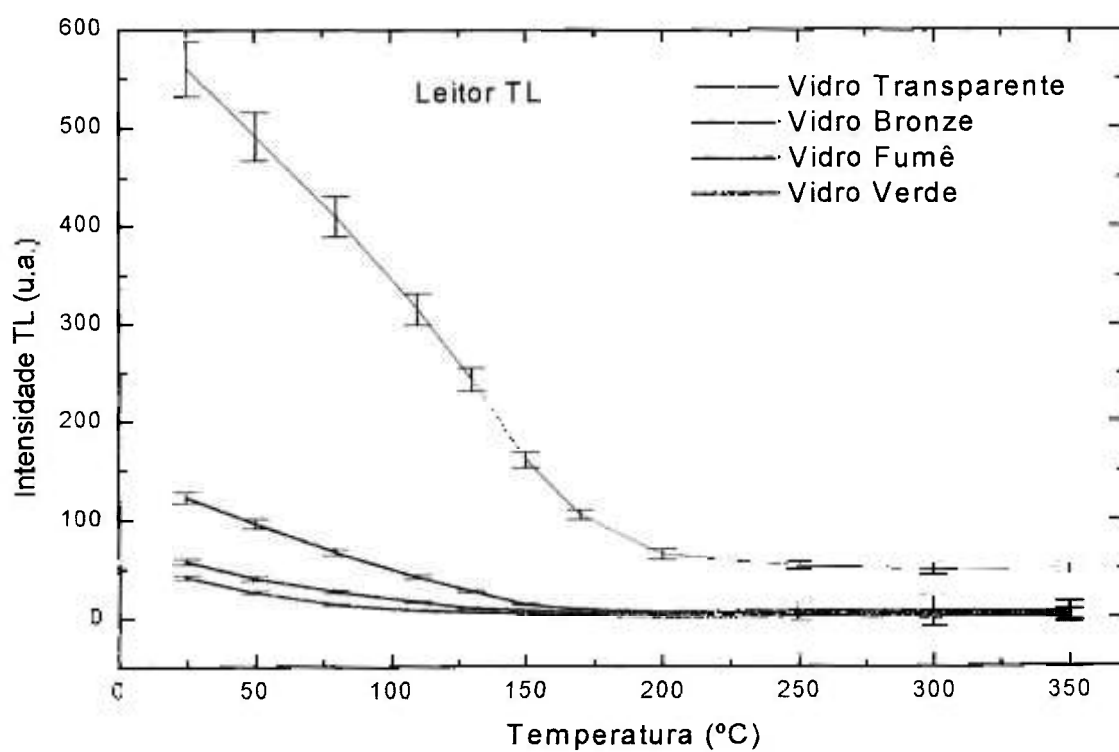


FIGURA 5.41 – Efeito de tratamentos térmicos pós-irradiação (15 min) em diferentes temperaturas, para amostras de vidros transparente, bronze, fumê e verde, irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ); medidas com o leitor TL.

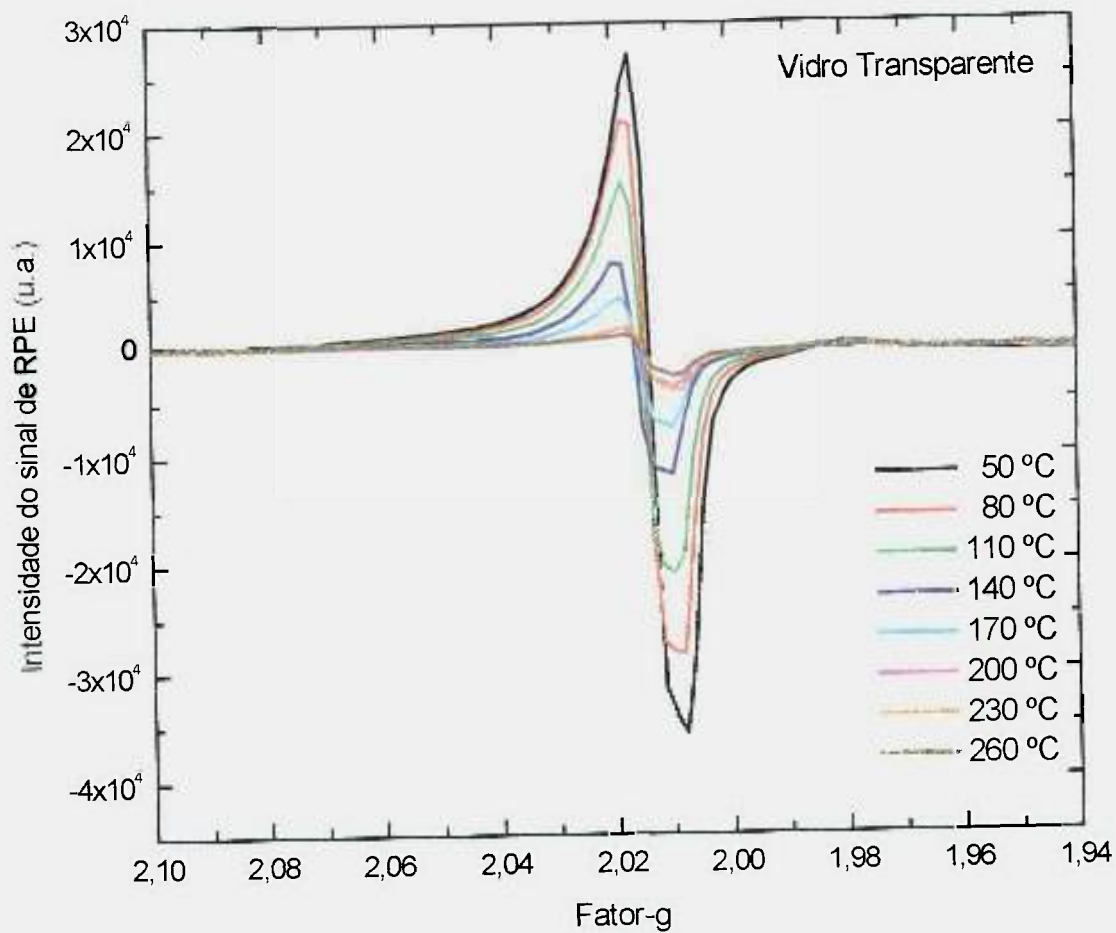


FIGURA 5.42 - Espectros de emissão de RPE dos vidros transparentes irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 15 minutos.

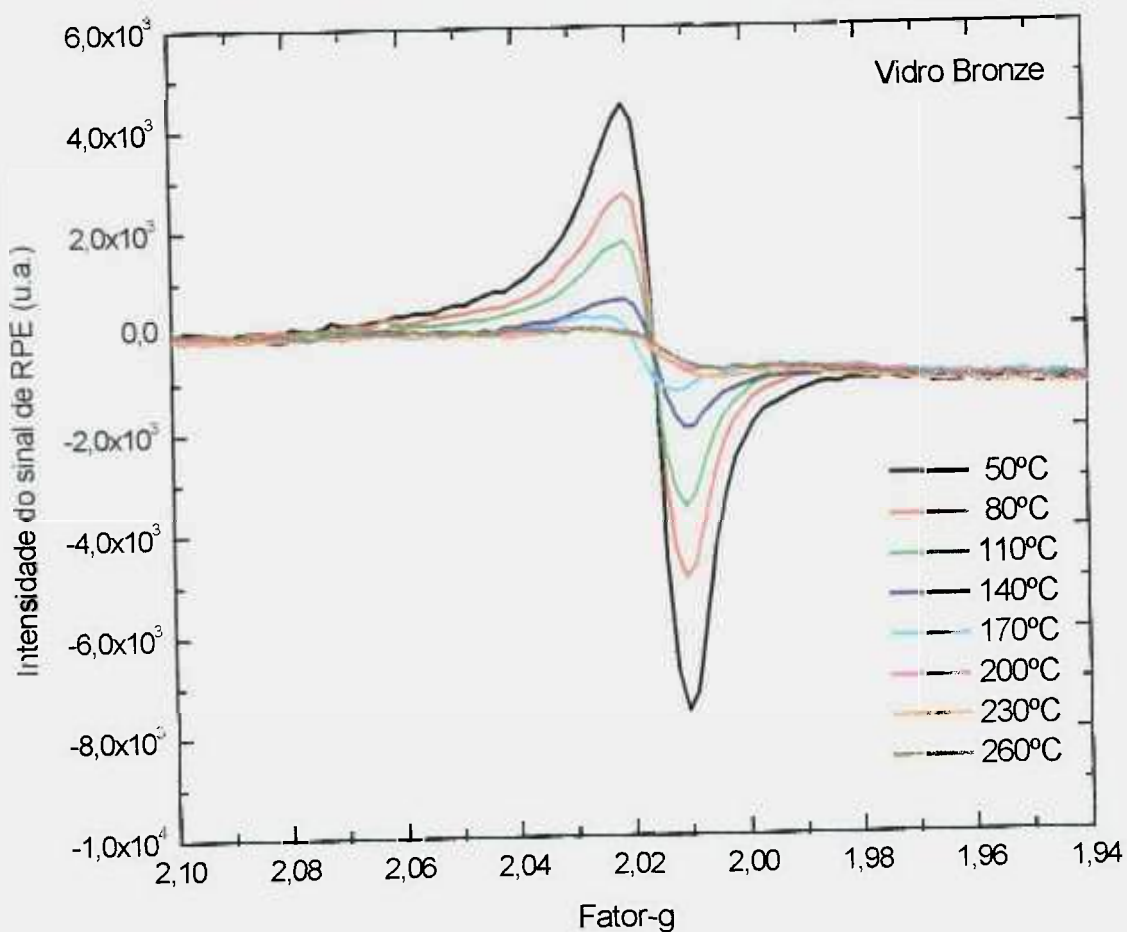


FIGURA 5.43 - Espectros de emissão de RPE dos vidros bronze irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 15 minutos.

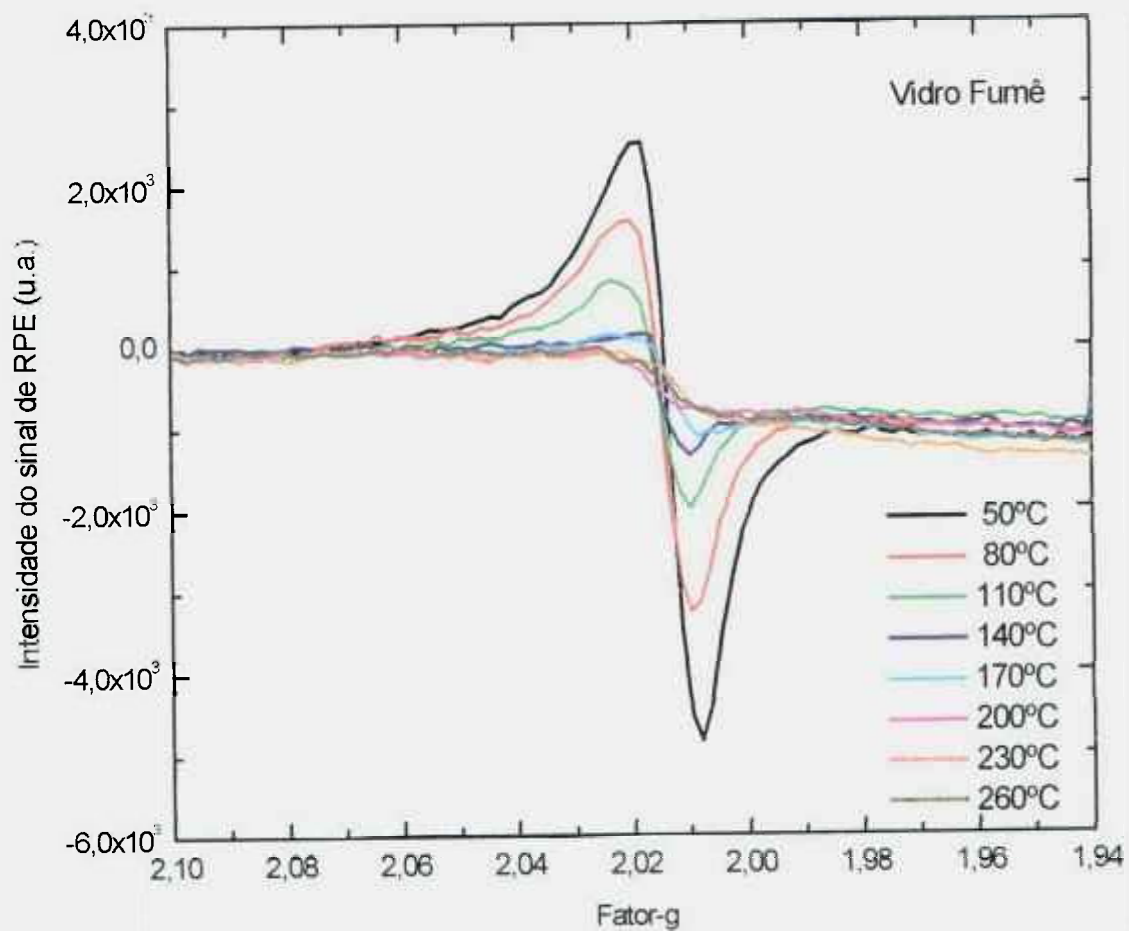


FIGURA 5.44 - Espectros de emissão de RPE dos vidros fumê irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 15 minutos.

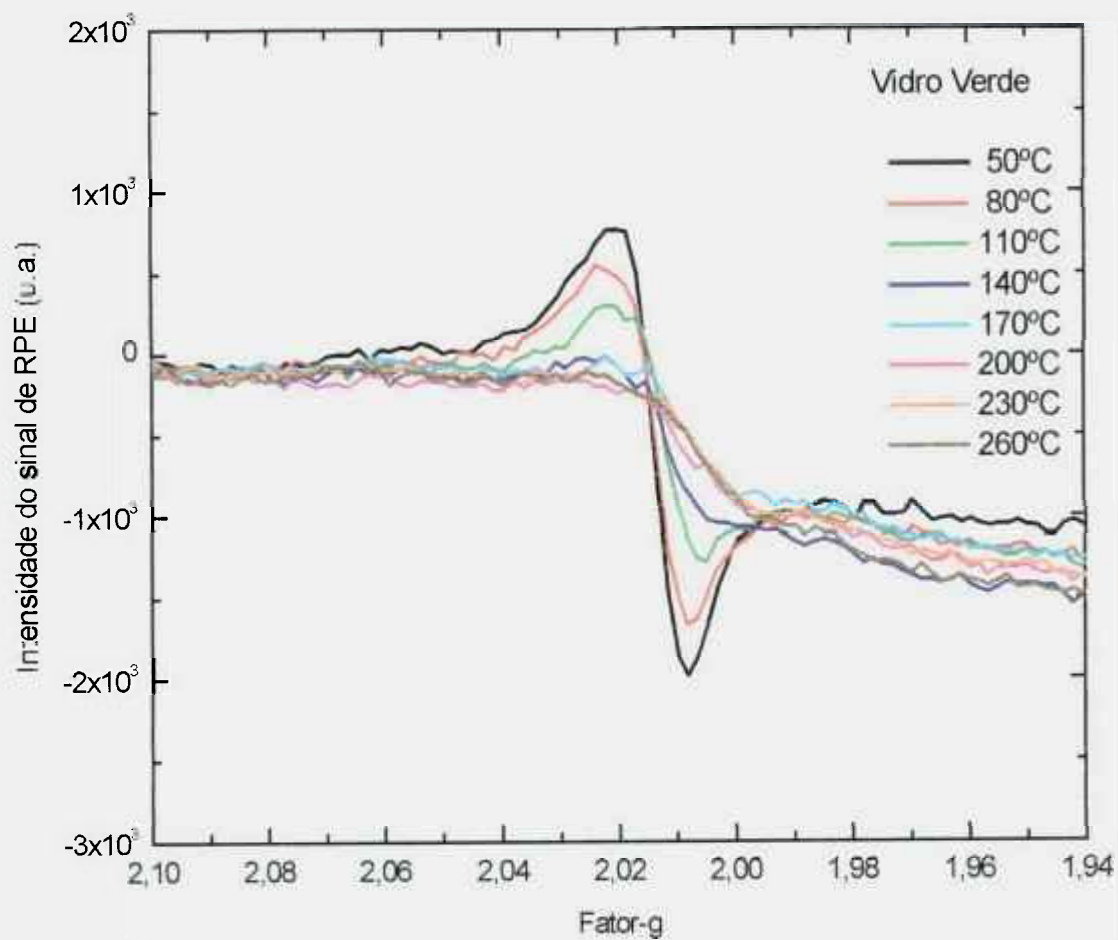


FIGURA 5.45- Espectros de emissão de RPE dos vidros verdes irradiados com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 15 minutos.

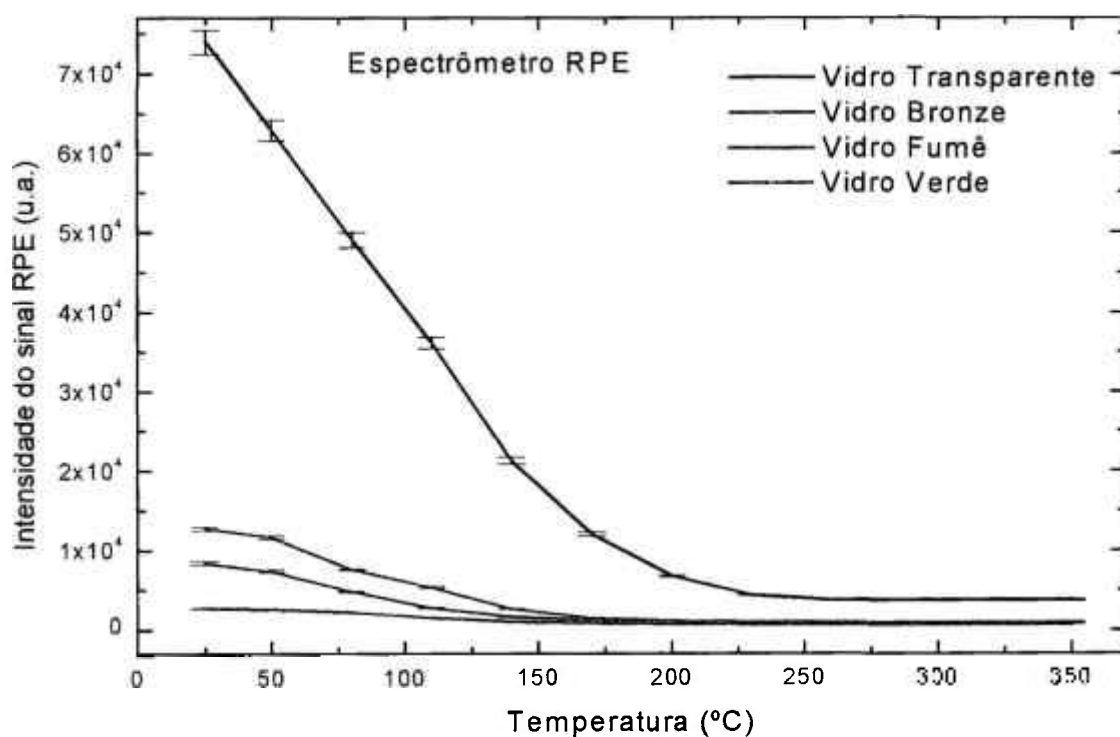


FIGURA 5.46 – Efeito de tratamentos térmicos pós-irradiação (15 min) em diferentes temperaturas, para amostras de vidros transparentes, bronze, fumê e verde irradiados com 5 kGy (<sup>60</sup>Co); medidas com o espectrômetro RPE.

### 5.6.2. Areia

Utilizando um procedimento similar descrito no item 5.6.1 para as amostras de vidros, foram efetuados tratamentos térmicos pós-irradiação com as amostras de areia. Foram utilizadas as amostras de areia em pastilhas sinterizadas e em pó da Praia de Ponta Negra (RN) por apresentarem sensibilidade de resposta mais alta em relação às demais amostras. As pastilhas sinterizadas de areia foram tratadas durante 15 minutos em diferentes temperaturas e medidas utilizando o leitor TL.

Os tratamentos térmicos foram realizados com a finalidade de se determinar a temperatura mais provável onde deve ocorrer a destruição dos centros de cores responsáveis pelos picos TL (110°C e 170°C). Os dados apresentados correspondem à média de três amostras, com as respectivas incertezas associadas às medidas.

Nas Figuras 5.47 e 5.48 são mostradas as curvas de emissão TL das amostras de pastilhas de areia natural e desmagnetizada, respectivamente, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratadas termicamente com diferentes temperaturas por 15 minutos. Pode-se observar que os tratamentos térmicos efetuados de 50°C/15 min, 80°C/15 min e 110°C/15min foram suficientes para destruir o centro de cor responsável pelo pico TL em 110°C.

Nas pastilhas de areia natural observa-se que depois de um tratamento térmico de 110°C/15 min o pico TL em 170°C diminuiu sua intensidade e decresce gradativamente com o aumento da temperatura. As pastilhas de areia desmagnetizada apresentam um comportamento similar às pastilhas de areia natural. Observa-se também que ocorre um decaimento dos dois picos da curva de emissão TL com o aumento da temperatura do tratamento térmico e quando efetuado o tratamento térmico de 110°C/15 min o primeiro pico TL em 110°C é eliminado intensificando o segundo pico TL em 170°C.

Na Figura 5.49, são mostrados os resultados obtidos com os tratamentos térmicos pós-irradiação (15 min), para as amostras de pastilhas de areia natural e desmagnetizada, utilizando o leitor TL. Observa-se que nas pastilhas de areia natural e desmagnetizada o sinal é aniquilado em torno de

200°C; portanto pode-se concluir que essa temperatura propicia a destruição dos centros de cor responsáveis pelo sinal TL.

Nas Figuras 5.50 e 5.51 são mostrados os espectros de RPE das amostras de areia natural e desmagnetizada, respectivamente, proveniente da Praia de Ponta Negra (RN), após irradiação de 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e submetida a tratamentos térmicos isócronos consecutivos (15 minutos). Verifica-se que em torno de 150°C, o sinal em  $g = 1,999$  começa a se destacar e aumenta sua intensidade após os tratamentos térmicos acima de 325°C, o que vem a caracterizar esse sinal como sendo um centro  $E'_1$  (Toyoda et al, 1996). Porém, como a resposta à potência de microonda apresenta saturação em 2 mW e só diminui após 5 mW (vide Figura 5.16) não seguindo o comportamento descrito por Toyoda e Schwarcz (1997), pode-se considerar que o sinal em  $g = 1,999$  é provavelmente devido ao centro  $E'_1$  falso.

Na Figura 5.52 estão apresentados os resultados obtidos após as amostras de areia natural e desmagnetizada terem sido tratadas por 15 minutos em várias temperaturas diferentes, a fim de se verificar o decaimento do sinal RPE. Verifica-se que os sinais em  $g = 1,999$  e em  $g = 1,995$  decaem com o aumento da temperatura.

No caso dos tratamentos térmicos pós-irradiação das amostras de areia natural e desmagnetizada, os picos de TL e o espectro de RPE diminuem com a temperatura de maneiras muito similares.

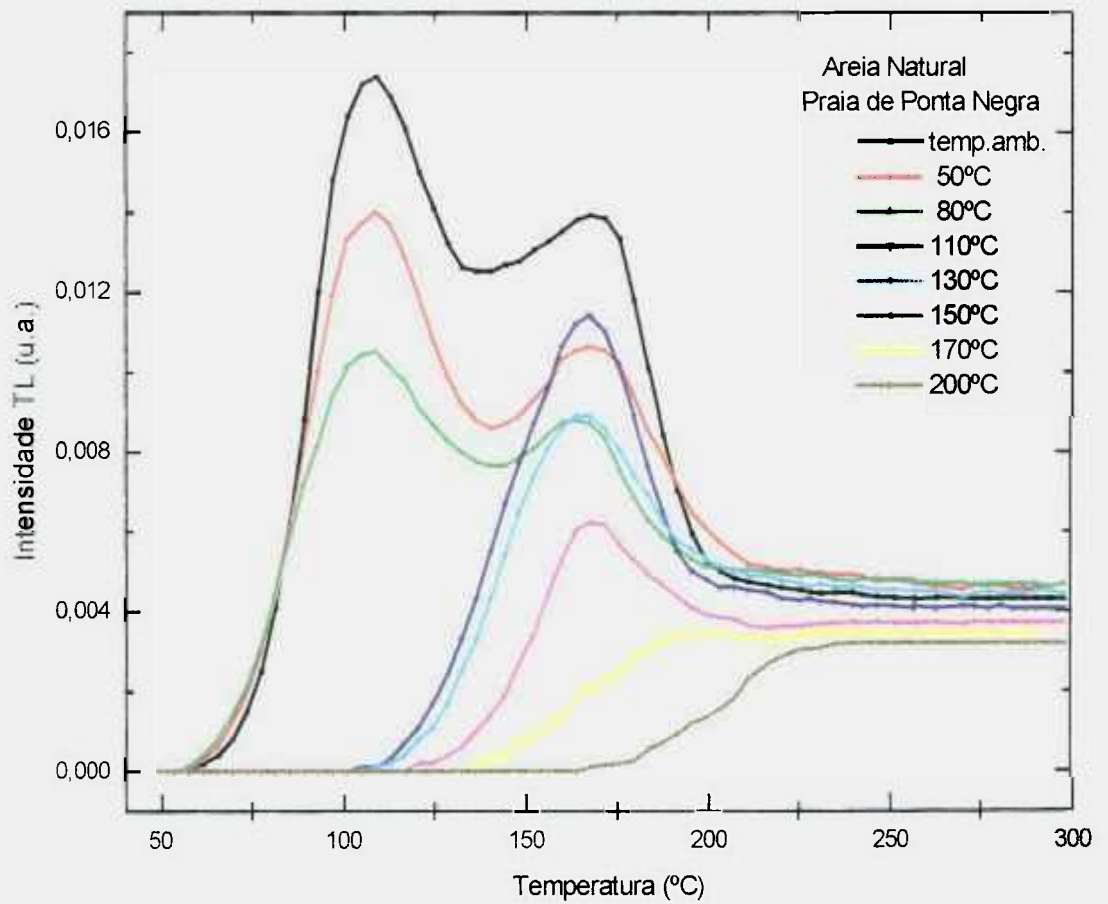


FIGURA 5.47 – Curvas de emissão TL das pastilhas de areia natural, proveniente da Praia de Ponta Negra, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}Co$ ) e tratadas termicamente a diferentes temperaturas.

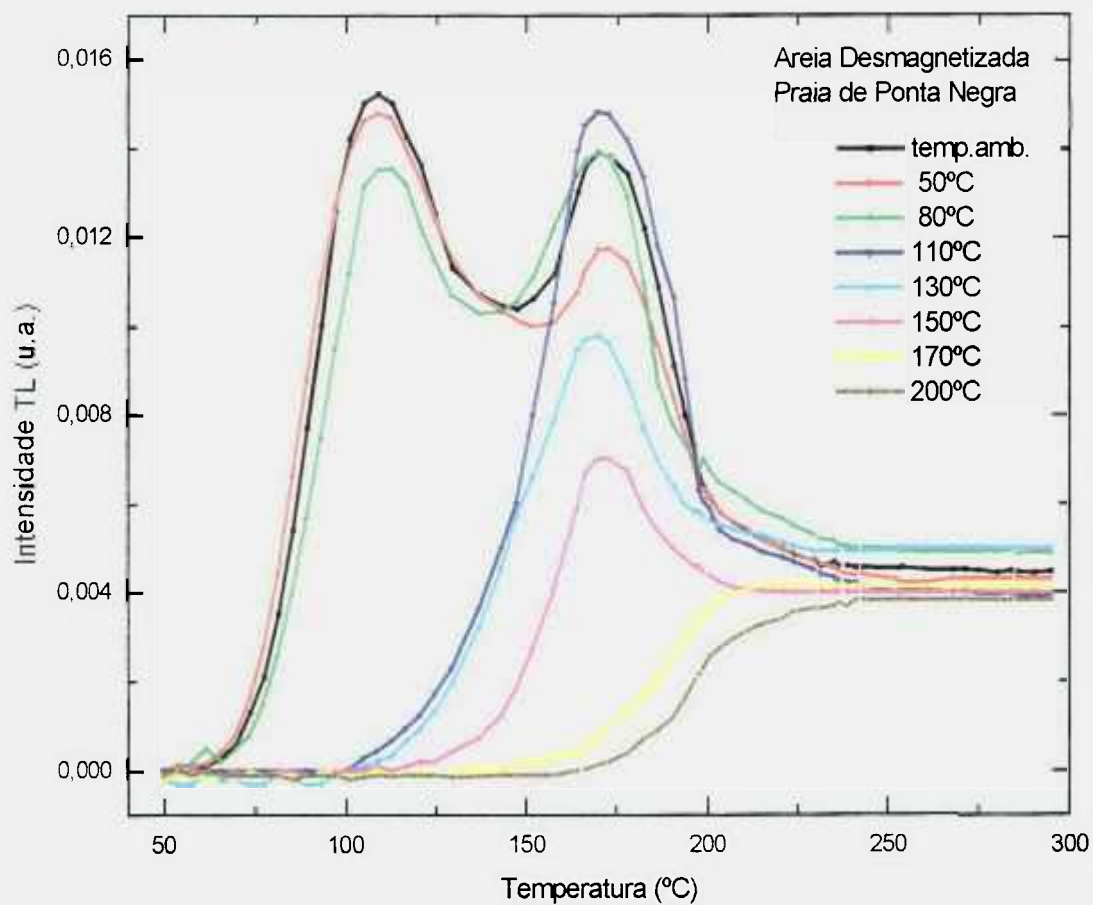


FIGURA 5.48 – Curvas de emissão TL das pastilhas de areia desmagnetizada, proveniente da Praia de Ponta Negra, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ) e tratadas termicamente a diferentes temperaturas.

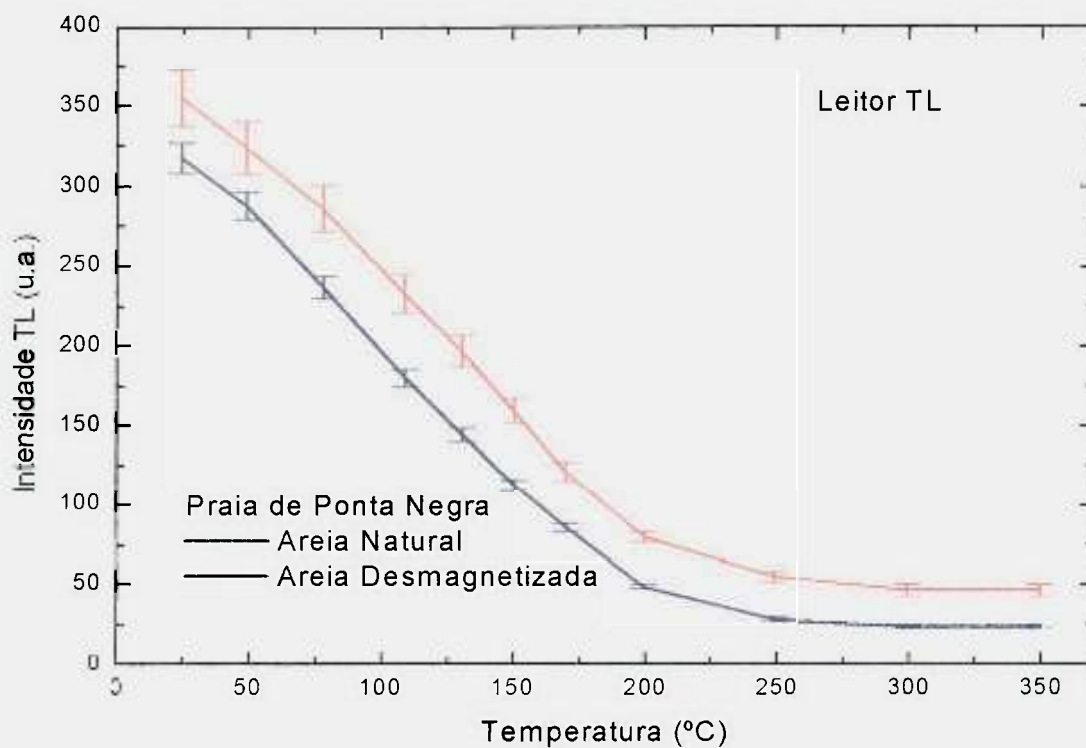


FIGURA 5.49 – Efeito de tratamentos térmicos pós-irradiação (15 min) em diferentes temperaturas, para amostras de areia natural e desmagnetizada da Praia de Ponta Negra (RN), irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ); medidas com o leitor TL.

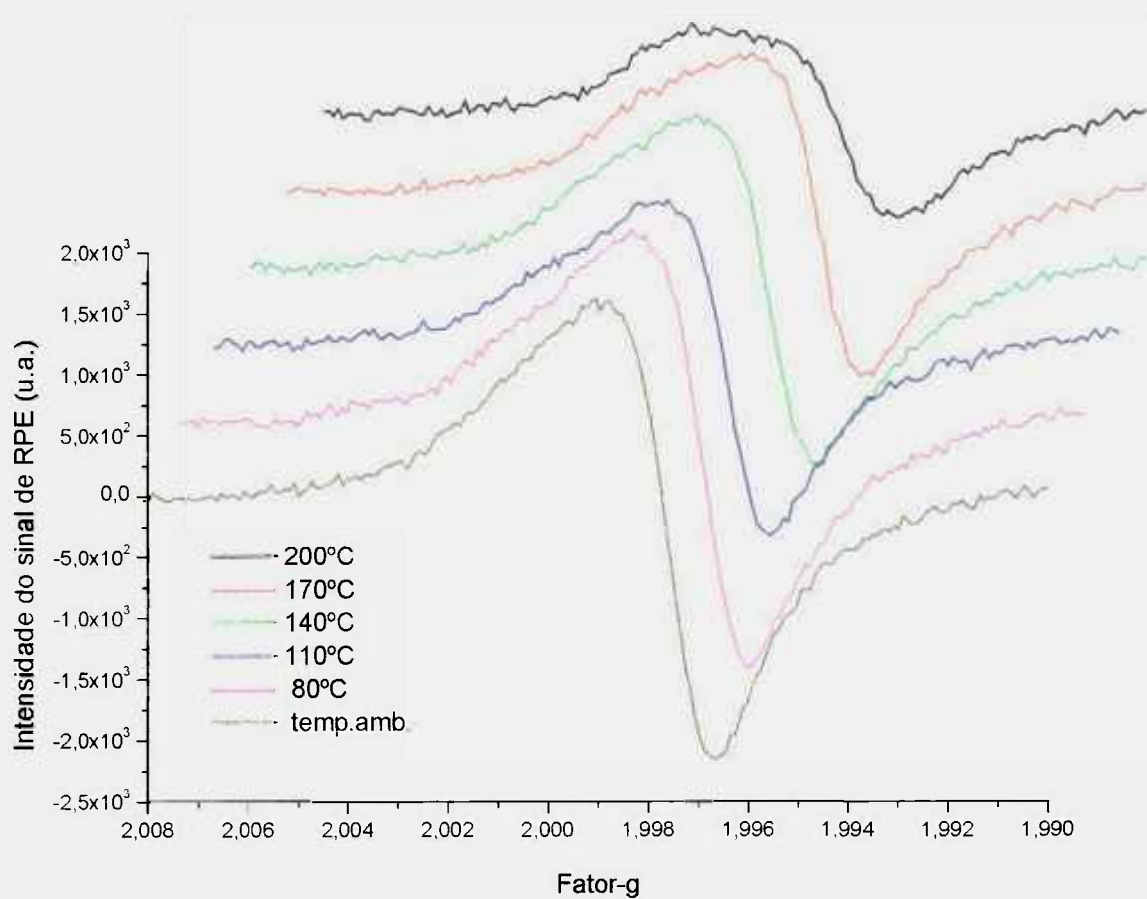


FIGURA 5.50 - Espectros de emissão de RPE da amostra de areia natural da Praia de Ponta Negra (RN) após a irradiação (5 kGy) e tratamentos térmicos isócronos (15 minutos).

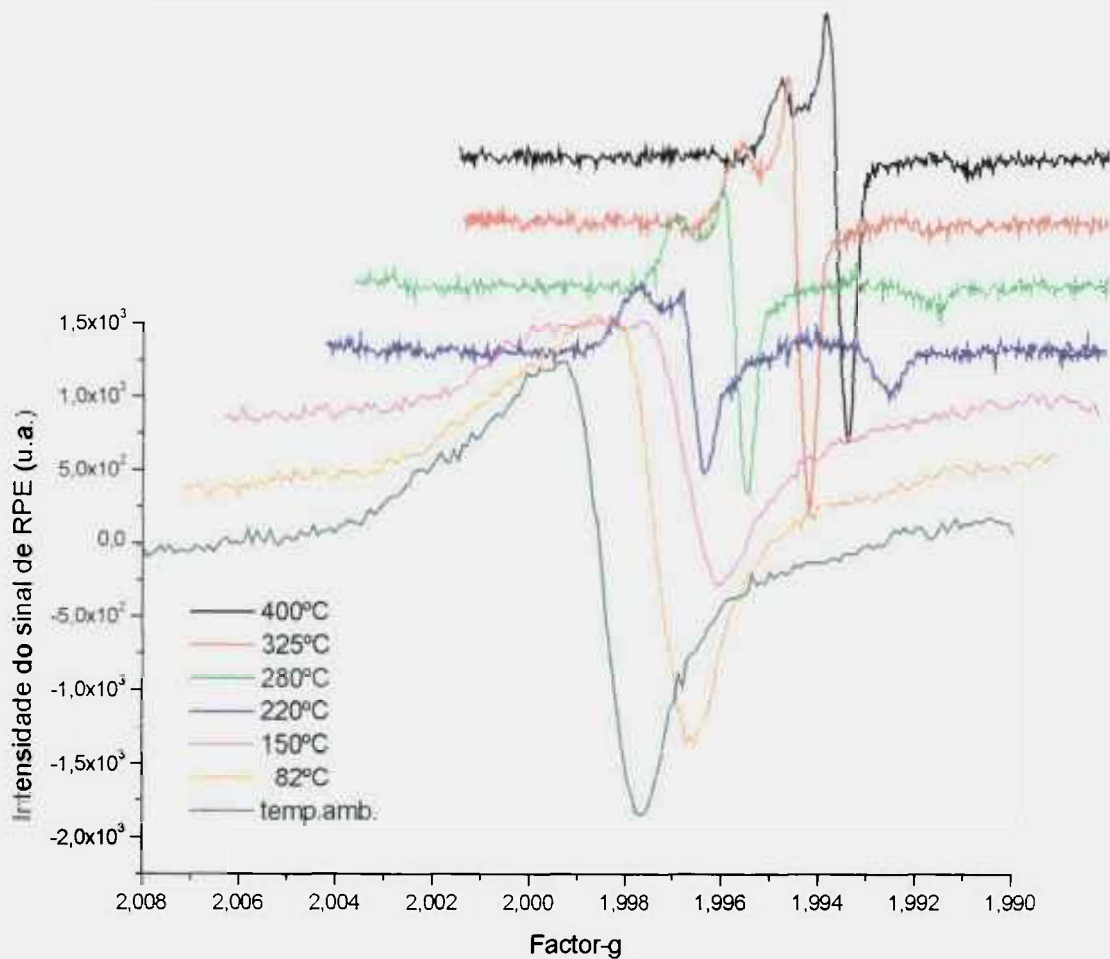


FIGURA 5.51- Espectros de emissão de RPE da amostra de areia desmagnetizada da Praia de Ponta Negra (RN) após a irradiação (5 kGy) e tratamentos térmicos isocronos (15 minutos).

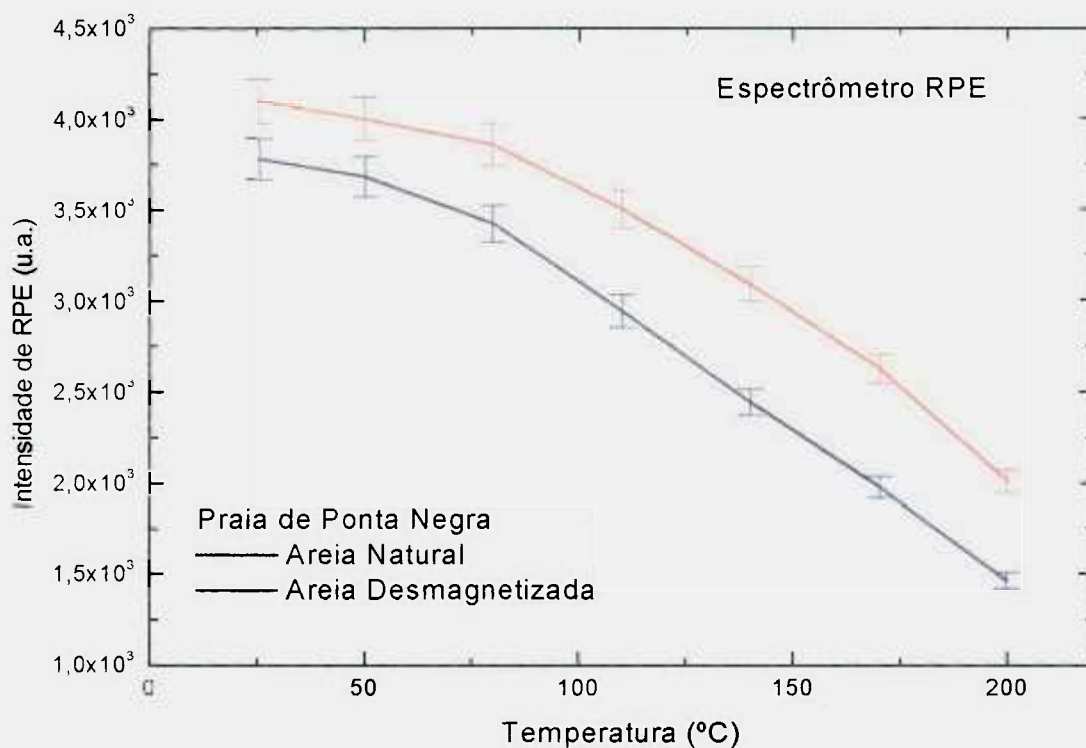


FIGURA 5.52 - Efeito de tratamentos térmicos pós-irradiação (15 min) em diferentes temperaturas, para amostras de areia natural e desmagnetizada da Praia de Ponta Negra (RN) irradiadas com 5 kGy (<sup>60</sup>Co); medidas com o espectrômetro de RPE.

## 5.7. Tratamento térmico pré-irradiação

### 5.7.1. Vidros

As amostras de vidros transparentes e coloridos foram tratadas a 400°C por 30 minutos, temperatura que foi definida para a reutilização das amostras (Caldas e Teixeira, 2002). Em seguida, foram submetidas a tratamentos térmicos de 80°C (durante 12, 24 e 48 h) e a 120°C (durante 12, 24 e 48h). Após o tratamento térmico de reutilização (400°/30 min) e um dos tratamentos térmicos referidos, as amostras de vidros (transparentes e coloridos) foram irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Pode-se observar que a resposta à dose absorvida das amostras de vidro transparente é a mais intensa porque contem menor quantidade de ferro e por esse motivo, essas amostras foram escolhidas para se mostrar as curvas de emissão de TL. Esses tratamentos foram efetuados com a finalidade de se eliminar o pico de baixa temperatura, assim reduzindo o decaimento térmico à temperatura ambiente. Cameron et al (1968) definiram para as amostras de LiF o melhor tratamento térmico pré-irradiação de 80°C por 24 horas. Utilizando as amostras de vidros, verificou-se que esse pré-tratamento térmico não era suficiente para se estabilizar o pico TL, sendo necessário um pré-tratamento térmico durante um intervalo de tempo maior.

Nas Figuras 5.53 e 5.54 são mostradas as curvas de emissão TL das amostras de vidro transparentes após um tratamento térmico pré-irradiação de 80°C por 48 horas e após um tratamento térmico pré-irradiação de 120°C por 48 horas respectivamente, onde se pode observar a estabilidade do pico TL. O melhor tratamento térmico pré-irradiação para as amostras de vidro transparente é de 120°C por 48 horas, apresentando a resposta TL um decaimento térmico nas primeiras 24 horas de apenas 5%, estabilizando-se após 10 dias e armazenando 75% da resposta TL inicial. Comparando-se com as amostras de vidro transparente, sem tratamentos térmicos pré-irradiação, elas apresentam um decaimento de 50% nas primeiras 24 horas, estabilizando-se apenas após 15 dias. No tratamento térmico pré-irradiação de 80°C por 48 horas, a resposta à dose também se estabiliza em 10 dias, porém apresenta maior decaimento térmico (15%) nas primeiras 24 horas, que pode ser observado na Figura 5.55.

Após se determinar o tratamento térmico mais adequado, foram efetuadas medidas com o densitômetro e verificou-se que a resposta à dose absorvida decaiu 15% nas primeiras 24 horas e estabilizando-se também em 10 dias (Figura 5.56).

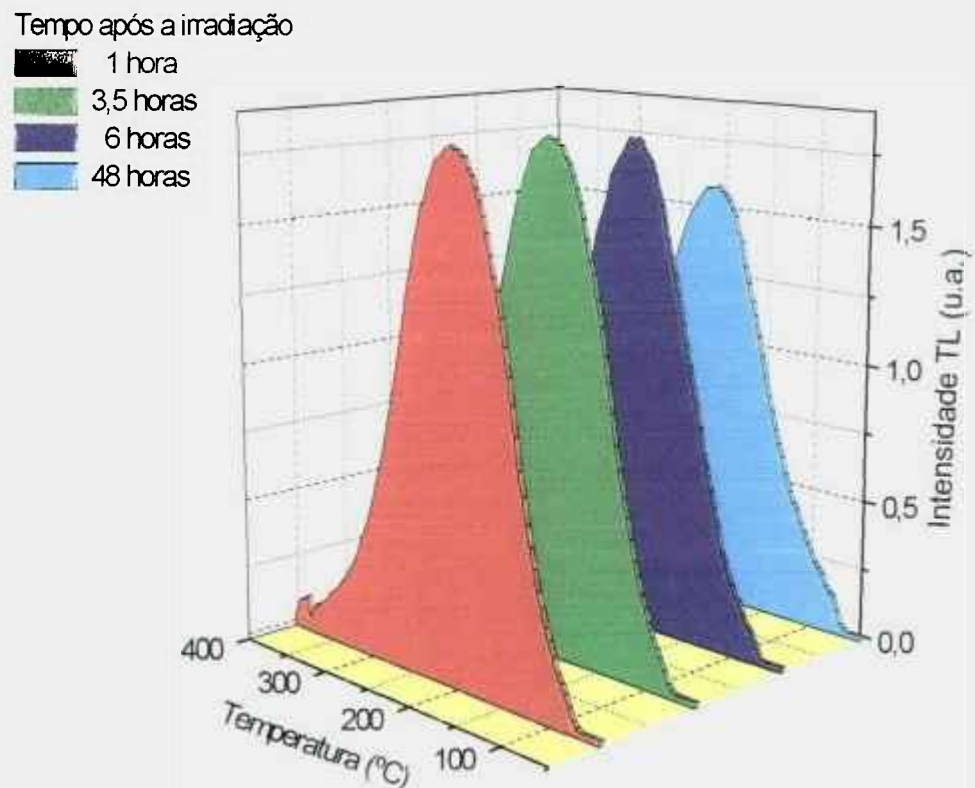


FIGURA 5.53 – Curvas de emissão TL das amostras de **vidro transparente** após um tratamento térmico pré-irradiação de **80°C por 48 horas** e irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Medidas realizadas após diferentes intervalos de tempo pós-irradiação.

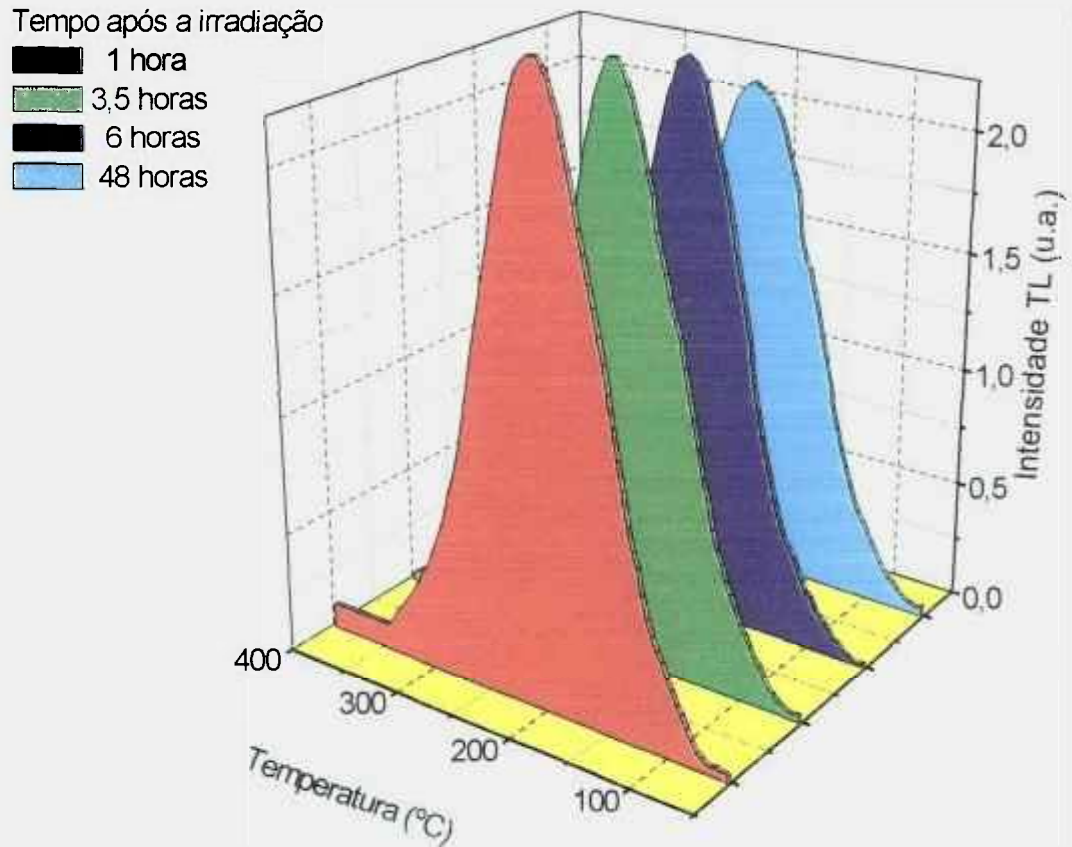


FIGURA 5.54 – Curvas de emissão TL das amostras de **vidro transparente** após um tratamento térmico pré-irradiação de **120°C por 48 horas** e irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Medidas realizadas após diferentes intervalos de tempo pós-irradiação.

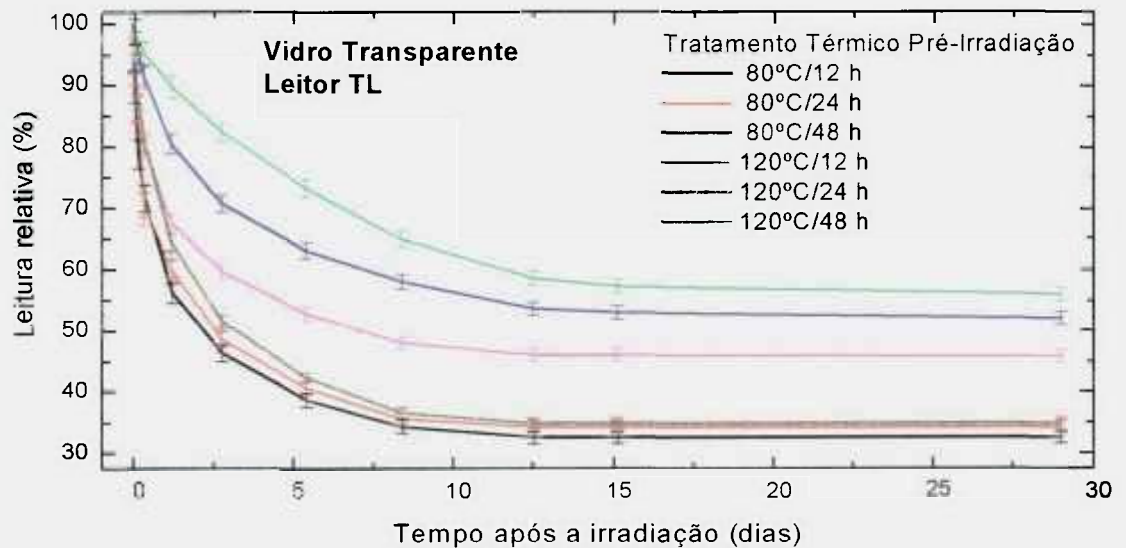
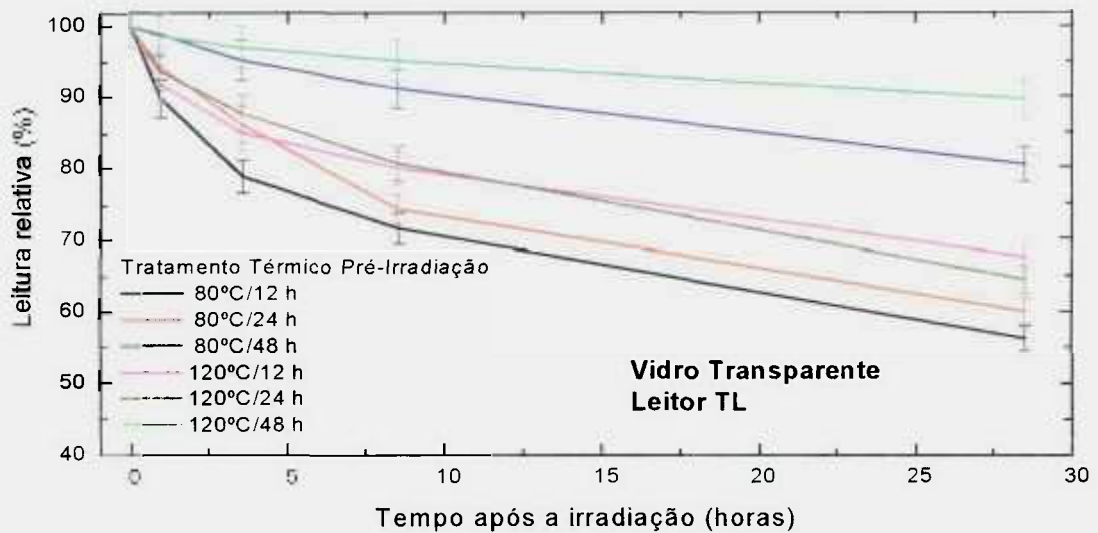


FIGURA 5.55 - Decaimento térmico à temperatura ambiente da resposta TL das amostras de **vidro transparente** com tratamentos térmicos pré-irradiação de 80°C e 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy, medidas com o leitor TL.

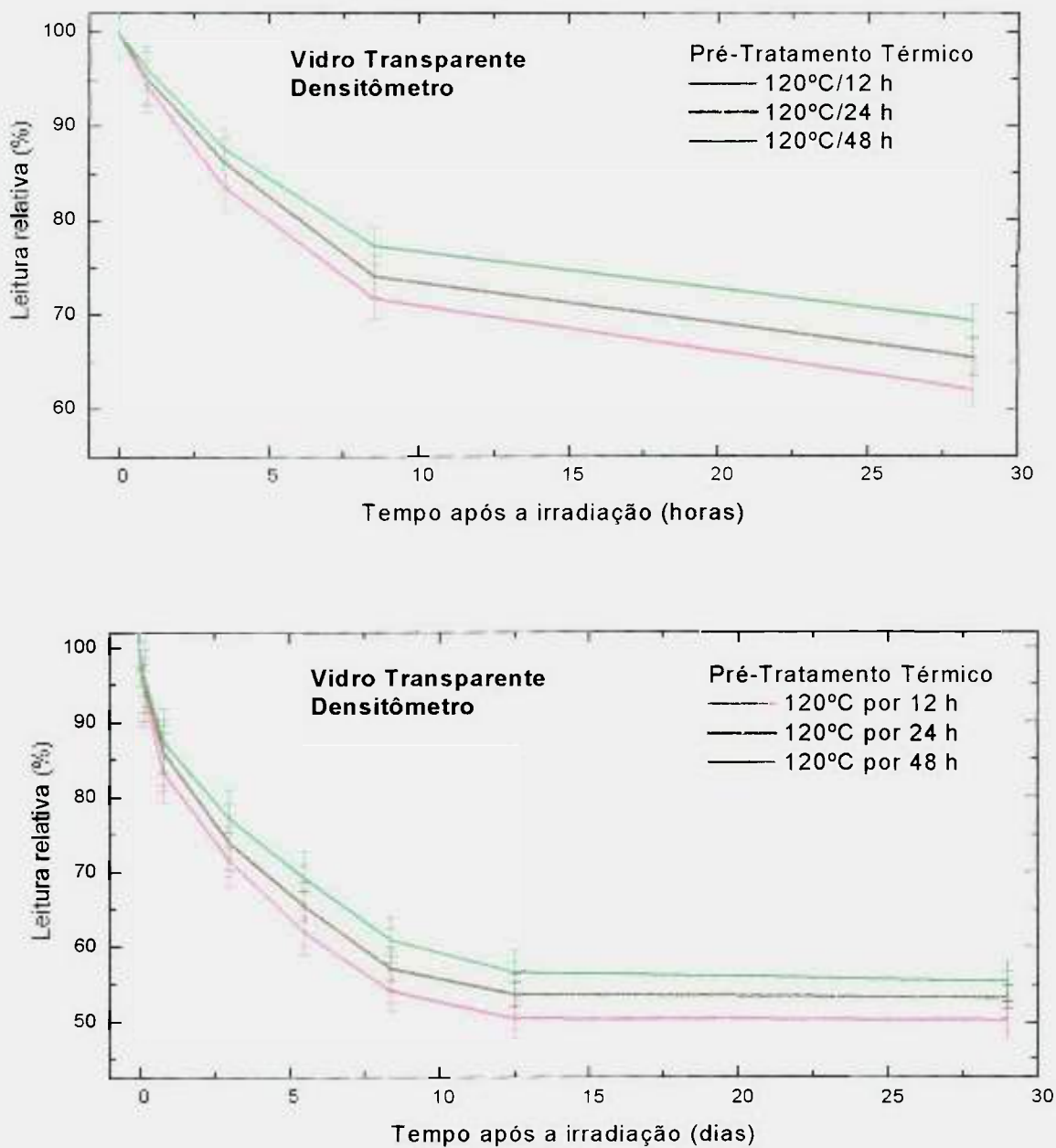


FIGURA 5.56 - Decaimento térmico à temperatura ambiente da resposta DO das amostras de **vidro transparente** com tratamentos térmicos pré-irradiação de 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ); medidas com o densitômetro.

No caso das amostras de vidro bronze, em todos os tratamentos térmicos pré-irradiação foi observado que a resposta à dose absorvida se estabiliza em 8 dias, apresentando um melhor resultado em comparação com as amostras não tratadas termicamente (estabilidade em 20 dias). O melhor tratamento térmico pré-irradiação para amostras de vidro bronze é de 120°C por 12 horas, apresentando um decaimento da resposta à dose de 15% nas primeiras 24 horas (amostras não tratadas: 47%) enquanto que para os outros tratamentos térmicos pré-irradiação, foi obtido um decaimento de 25%, o que pode ser observado na Figura 5.57. Utilizando o densitômetro, verificou-se que a estabilidade também ocorre em 8 dias e o decaimento nas primeiras 24 horas é de 15% (figura 5.58).

Nas amostras de vidro fumê e verde foi observado que o melhor tratamento térmico pré-irradiação é semelhante ao das amostras de vidro bronze, ocorrendo uma estabilidade à resposta à dose de 5 e 3 dias, respectivamente. Nas primeiras 24 horas após a irradiação, a resposta à dose decaiu de 12% e 10%, para amostras de vidro fumê e bronze respectivamente, o que pode ser observado nas Figuras 5.59 e 5.61. Foram ainda efetuadas as medidas de densidade óptica para essas amostras, que apresentaram resposta à dose absorvida semelhante às medidas efetuadas com leitor TL (Figuras 5.60 e 5.62).

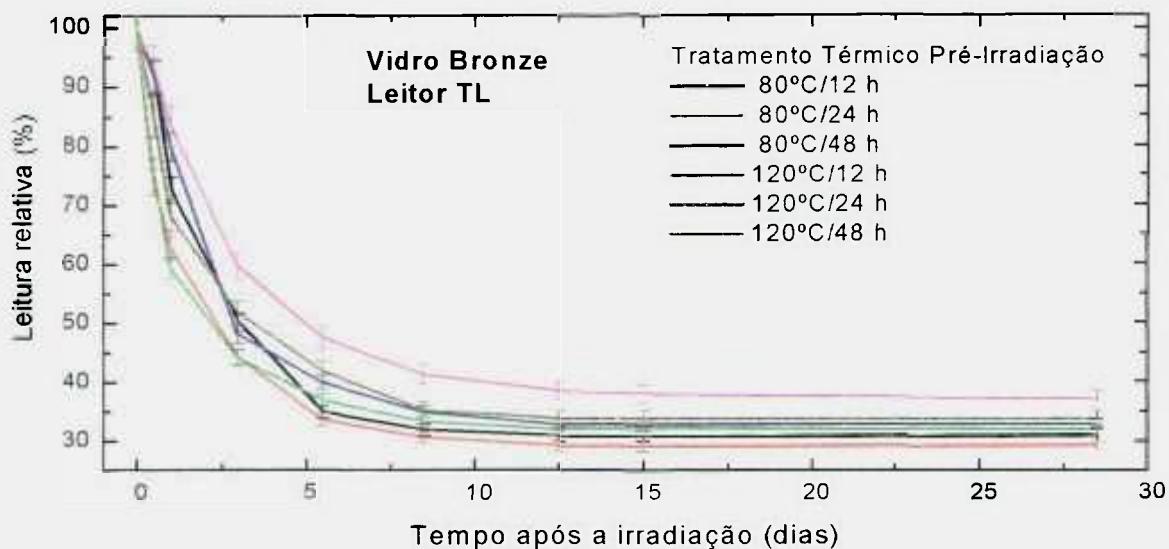
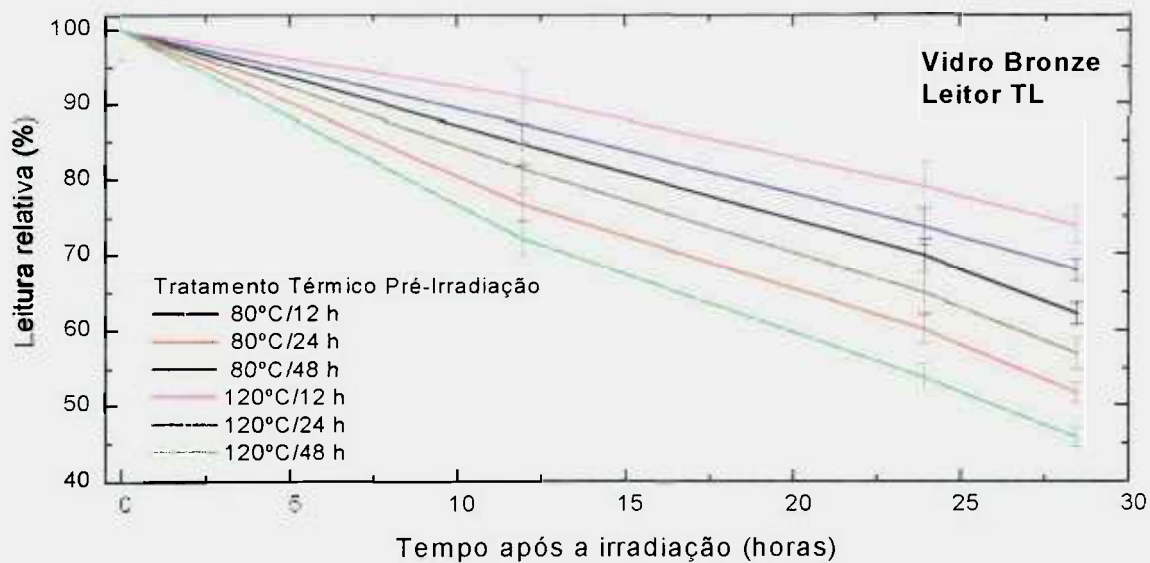


FIGURA 5.57 - Decaimento térmico à temperatura ambiente da resposta TL das amostras de **vidro bronze** com tratamentos térmicos pré-irradiação de 80°C e 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy, medidas com o leitor TL.

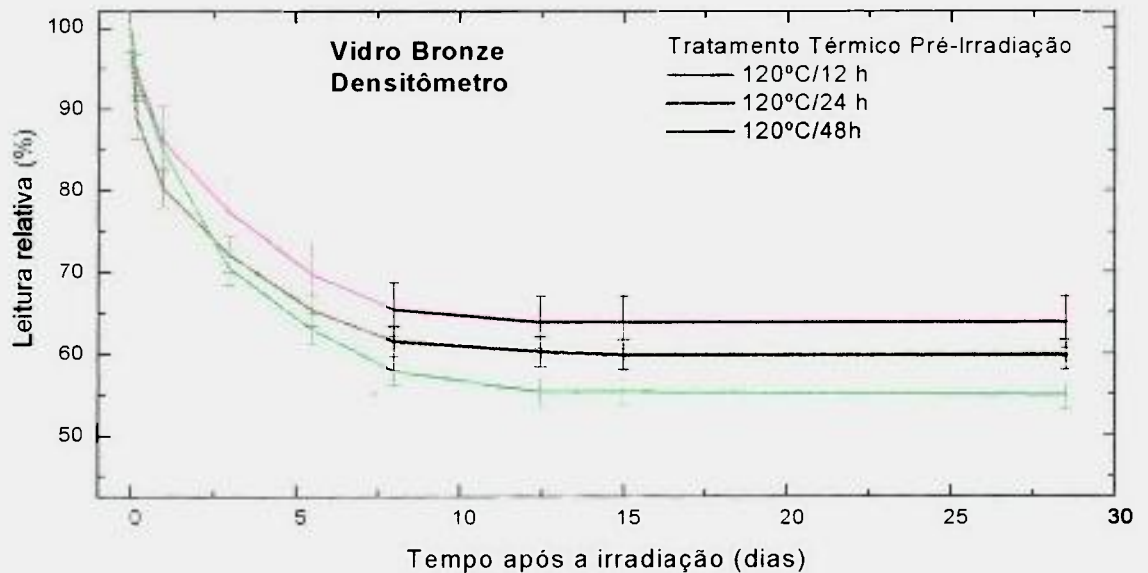
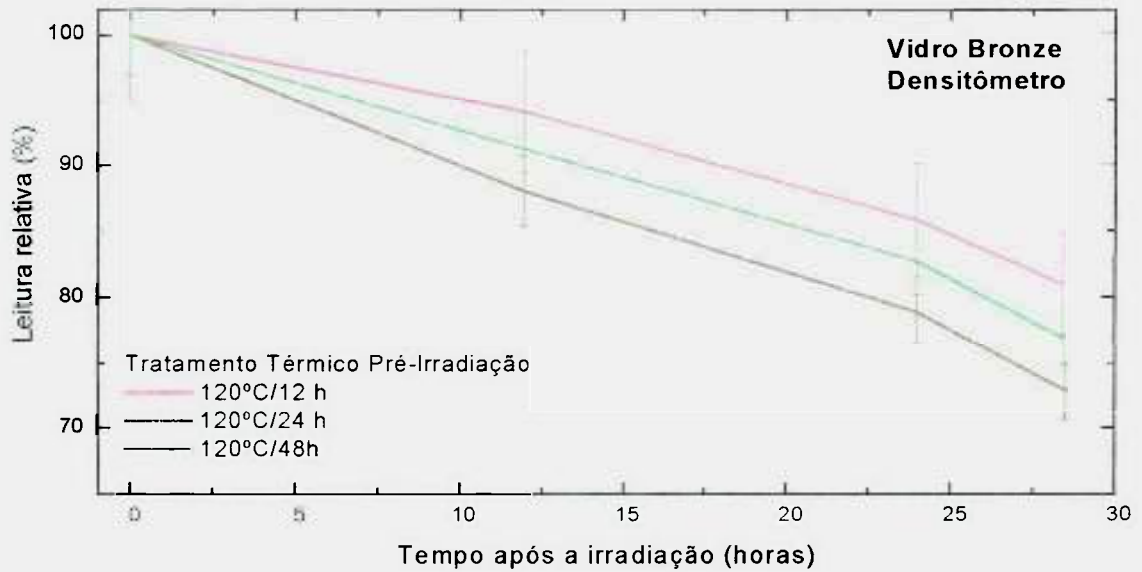


FIGURA 5.58 - Decaimento térmico à temperatura ambiente da resposta DO das amostras de vidro bronze com tratamentos térmicos pré-irradiação de 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ); medidas com o densitômetro.

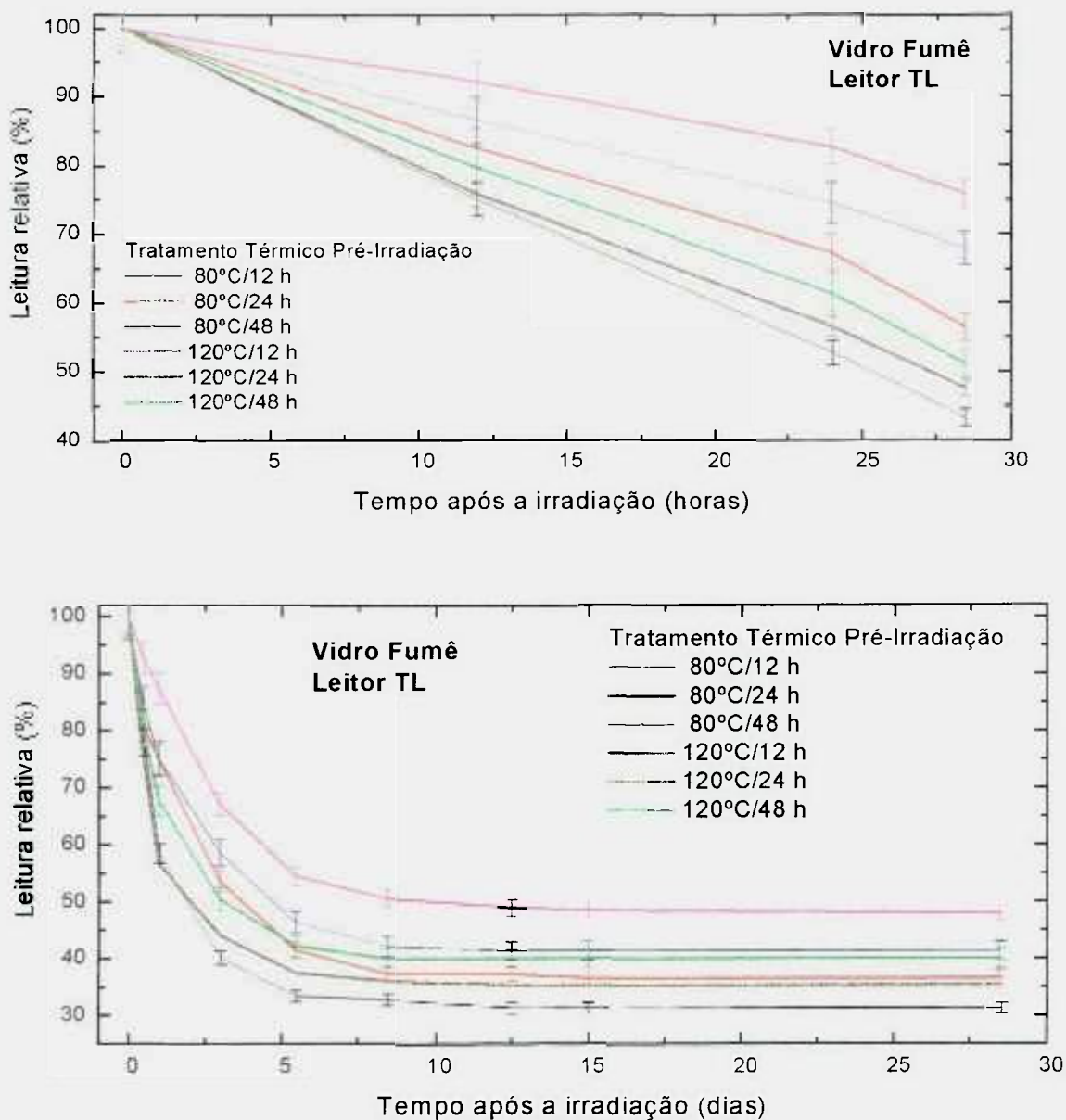


FIGURA 5.59 - Decaimento térmico à temperatura ambiente da resposta TL das amostras de **vidro fumê** com tratamentos térmicos pré-irradiação de 80°C e 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy, medidas com o leitor TL.

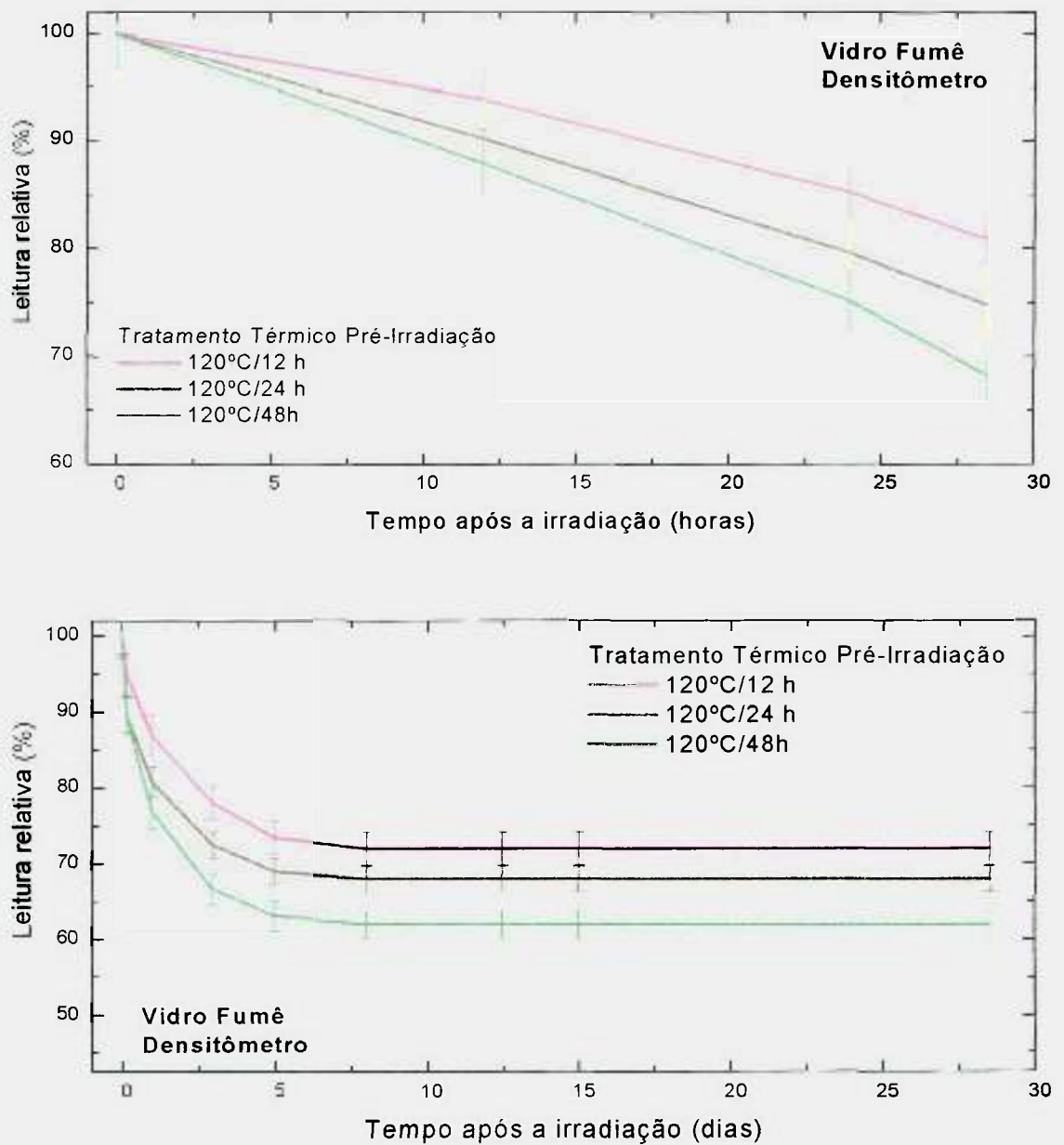


FIGURA 5.60 - Decaimento térmico à temperatura ambiente da resposta DO das amostras de **vidro fumê** com tratamentos térmicos pré-irradiação de 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ); medidas com o densitômetro.

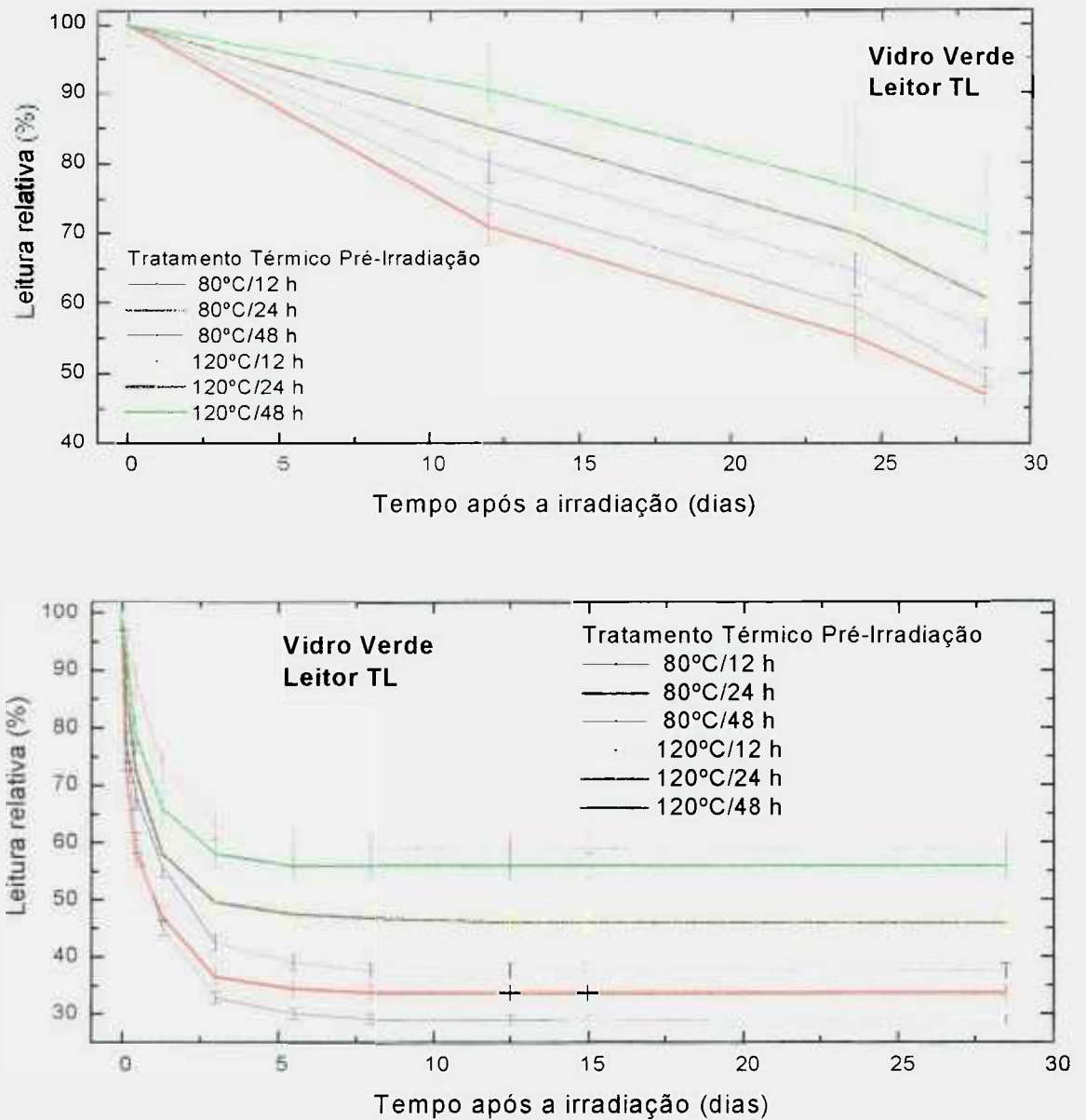


FIGURA 5.61 - Decaimento térmico à temperatura ambiente da resposta TL das amostras de **vidro verde** com tratamentos térmicos pré-irradiação de 80°C e 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy, medidas com o leitor TL.

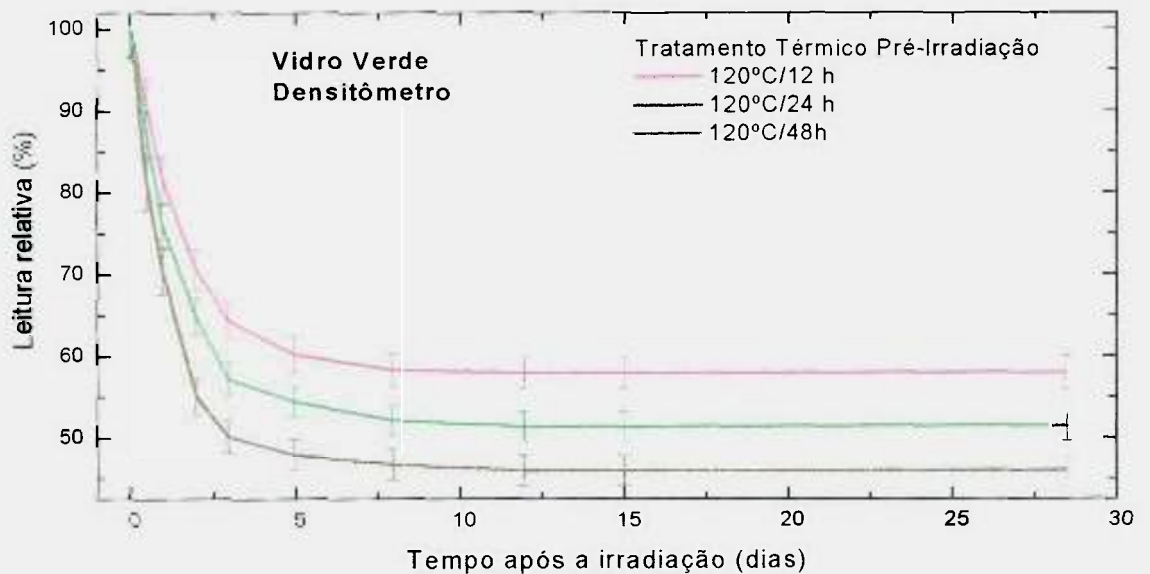
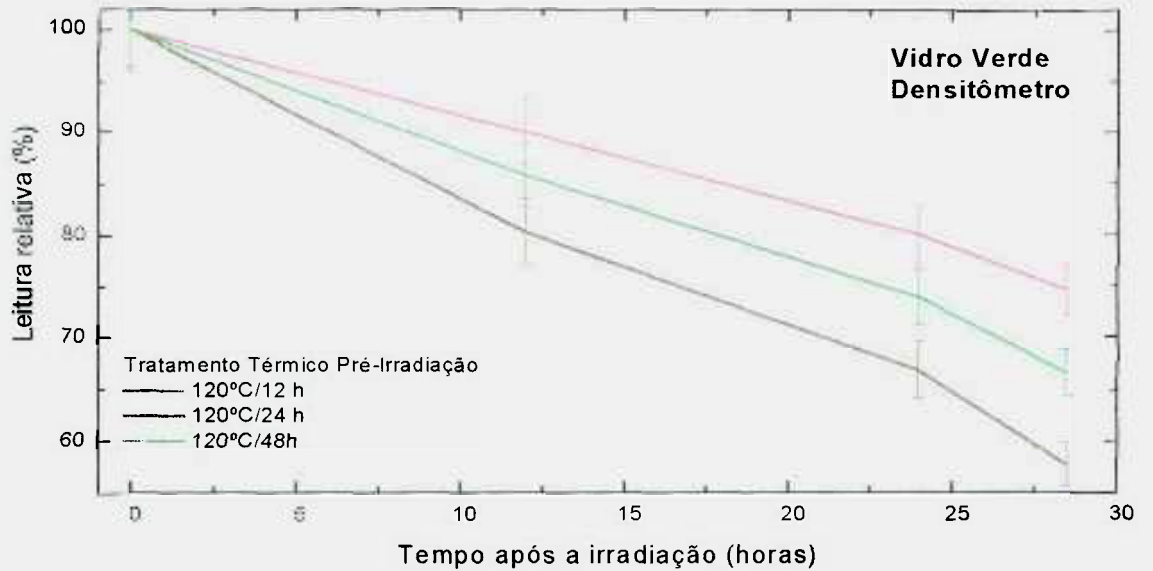


FIGURA 5.62 - Decaimento térmico à temperatura ambiente da resposta DO das amostras de **vidro verde** e com tratamentos térmicos pré-irradiação de 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ); medidas com o densitômetro.

Na Tabela 5.5 são apresentados os melhores tratamentos térmicos pré-irradiação para as amostras de vidros transparentes e coloridos, bem como o decaimento térmico nas primeiras 24 horas e a estabilidade da resposta à dose.

TABELA 5.5 - Tratamento térmico pré-irradiação das amostras de vidros transparentes e coloridos.

Vidros	Tratamento Térmico pré-irradiação melhor	Decaimento térmico após 24 h	Estabilidade (dias)
Transparente	120°C/48h	5%	10
Bronze	120°C/12h	15%	8
Fumê	120°C/12h	12%	5
Verde	120°C/12h	10%	3

### 5.7.2. Areia

As pastilhas de areia proveniente da Praia de Ponta Negra apresentaram melhor sinal TL em relação às outras pastilhas; devido a esse fato foi efetuado o estudo de tratamentos térmicos pré-irradiação só com essas amostras. As pastilhas de areia foram tratadas a 300°C por uma hora e depois foram submetidas a tratamentos térmicos às temperaturas de 80°C e 120°C por 12h, 24h e 48 horas, para eliminar o pico TL à temperatura de 110°C, numa tentativa de reduzir o decaimento térmico à temperatura ambiente.

Ramos-Bernal et al (2002) utilizaram um tratamento térmico pré-irradiação para pastilhas de LiF:Mg, Cu, P e CaSO<sub>4</sub>:Dy de 400°C por uma hora e um outro tratamento térmico pré-irradiação de 80°C por 24 horas para estabilizar o sinal TL e garantir sua reprodutibilidade.

Na Figura 5.63 são mostradas as curvas de emissão TL das pastilhas de areia natural, proveniente da Praia de Ponta Negra, após um tratamento

térmico pré-irradiação de 120°C por 12 horas e irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). As medidas foram realizadas após diferentes intervalos de tempo pós-irradiação. Na Figura 5.64 são mostradas as curvas de emissão TL das pastilhas de areia desmagnetizada, proveniente da Praia de Ponta Negra, após um tratamento térmico pré-irradiação de 120°C por 24 horas e irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). As medidas foram realizadas após diferentes intervalos de tempo pós-irradiação. Pode-se observar o decaimento do pico TL de 110°C e a estabilidade do pico TL de 170°C..

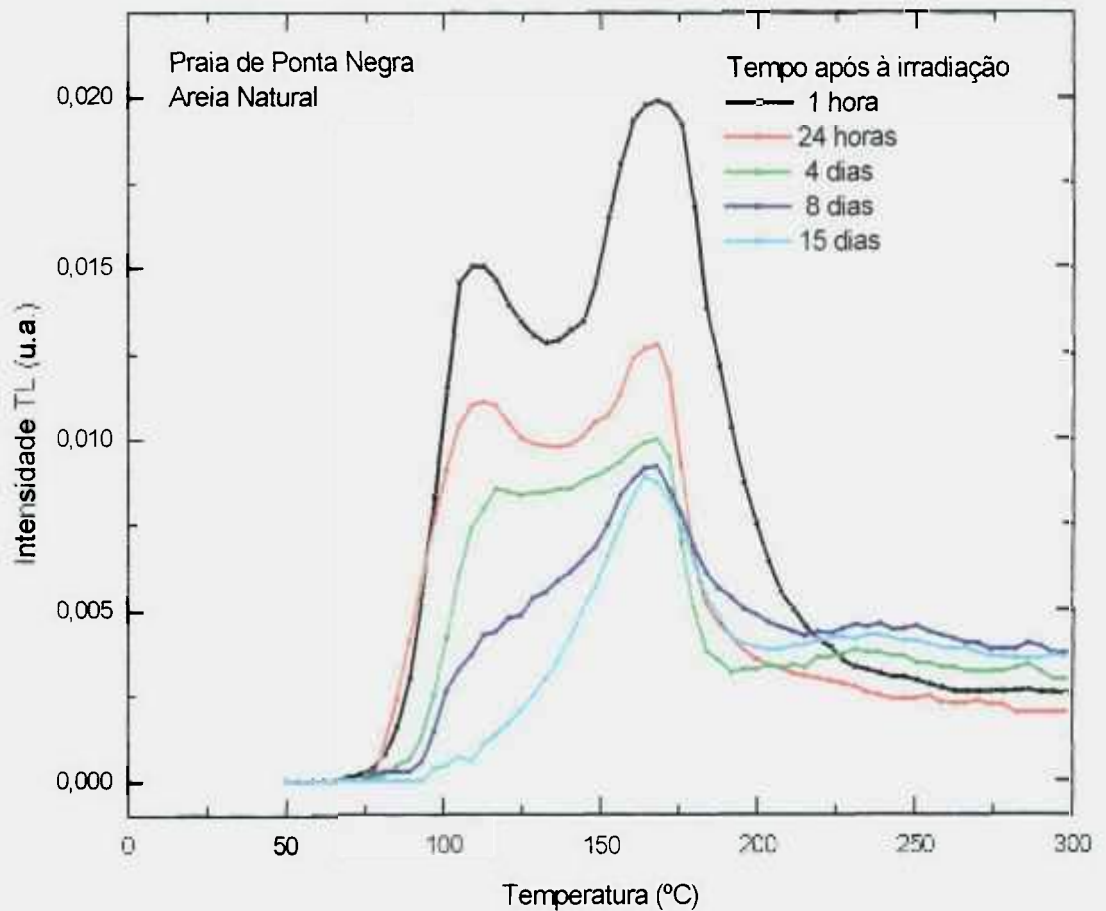


FIGURA 5.63 – Curvas de emissão TL das pastilhas de **areia natural** da Praia de Ponta Negra, após um pré-tratamento térmico de 120°C por 12 horas e irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Medidas realizadas após diferentes intervalos de tempo pós-irradiação.

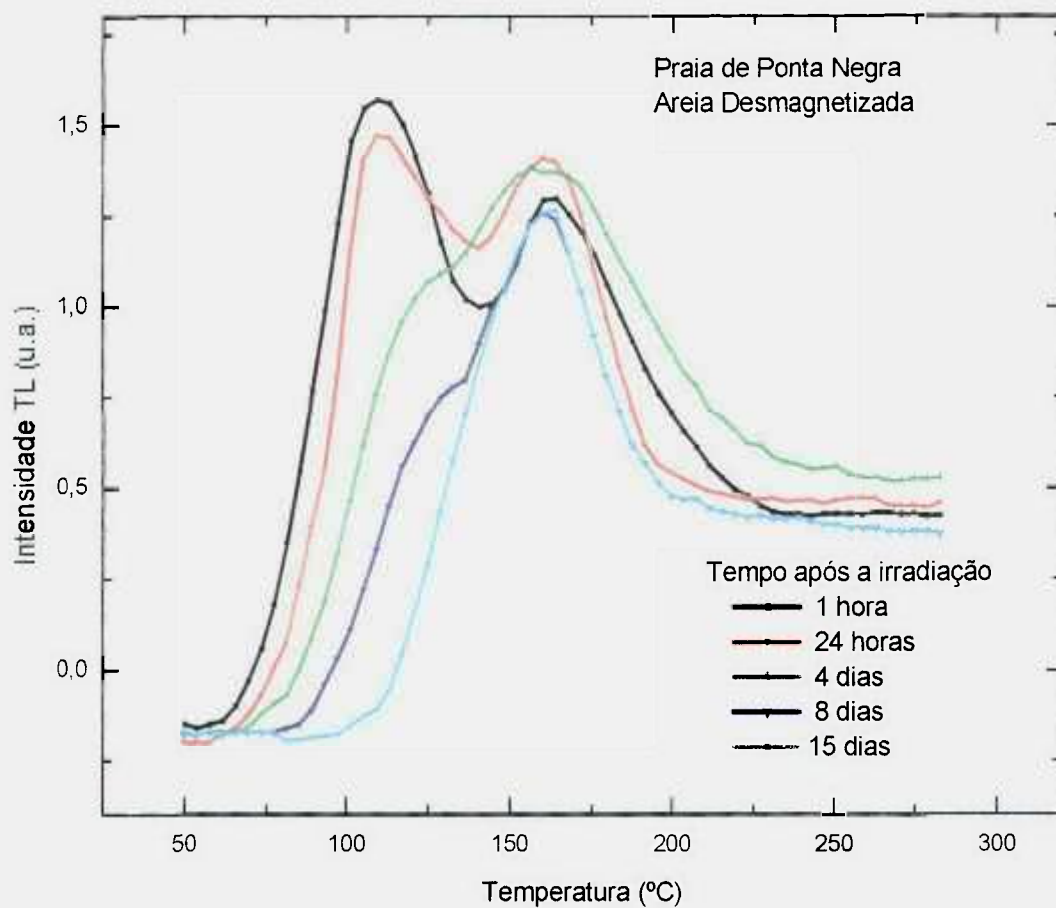


FIGURA 5.64 – Curvas de emissão TL das pastilhas de **areia desmagnetizada** da Praia de Ponta Negra, após um pré-tratamento térmico de 120°C por 24 horas e irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Medidas realizadas após diferentes intervalos de tempo pós-irradiação.

Nas Figuras 5.65 e 5.66 são apresentados os decaimentos térmicos das pastilhas de areia natural e desmagnetizada com pré-tratamentos térmicos de 80°C e 120°C por 12, 24 e 48 horas. O melhor tratamento térmico pré-irradiação para as amostras de areia natural é de 120°C por 12 horas, apresentando um decaimento térmico de 12% nas primeiras 24 horas, estabilizando-se após 5 dias, e armazenando 70% da resposta inicial. Comparando-se este resultado com o das pastilhas de areia natural sem tratamentos térmicos pré-irradiação, eles apresentam um decaimento de 20% nas primeiras 24 horas, e estabilizando-se após 15 dias.

No caso do tratamento térmico pré-irradiação de 80°C por 24 horas, a resposta à dose das pastilhas de areia natural também se estabiliza em 5 dias, porém apresenta maior (20%) decaimento térmico nas primeiras 24 horas, o que pode ser observado na Figura 5.65.

No caso das amostras de areia desmagnetizada, o melhor tratamento térmico pré-irradiação é de 120°C por 24 horas, onde a resposta decai apenas 2% nas primeiras 24 horas, estabilizando-se em 5 dias, e armazenando 73% da resposta inicial. Comparando-se este resultado com os das amostras de areia desmagnetizada não pré-tratadas termicamente, estas apresentaram um decaimento de 20% nas primeiras 24 horas, estabilizando-se após 15 dias.

No caso dos tratamentos térmicos pré-irradiação de 80°C por 48 horas, a resposta à dose absorvida das pastilhas de areia desmagnetizada, também se estabiliza em 5 dias, porém apresenta maior decaimento térmico nas primeiras 24 horas (8%), o que pode ser observado na Figura 5.66.

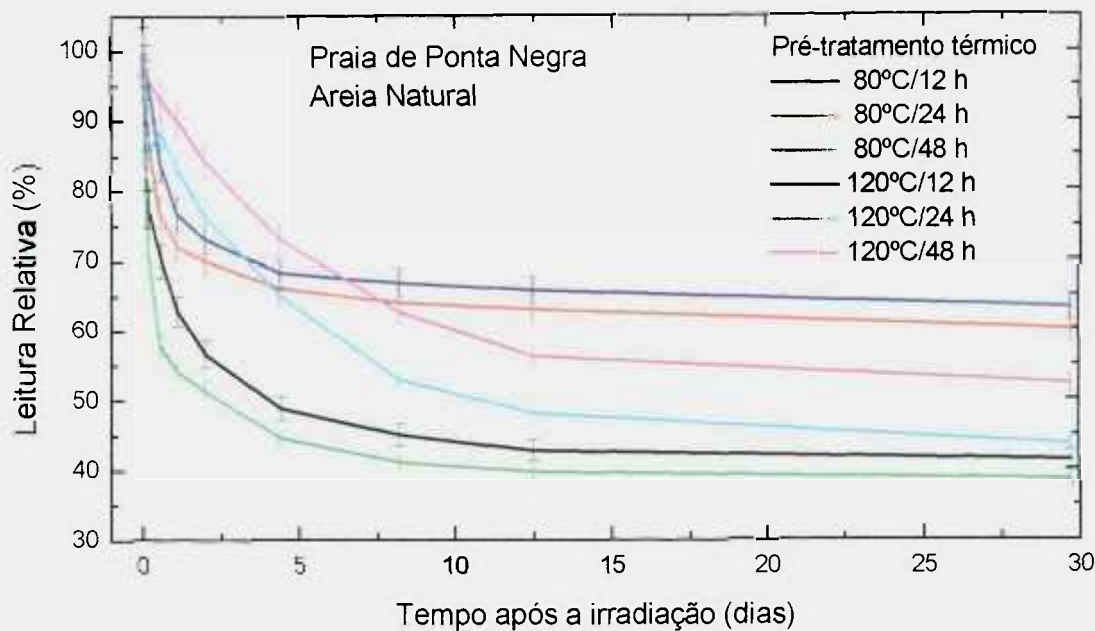
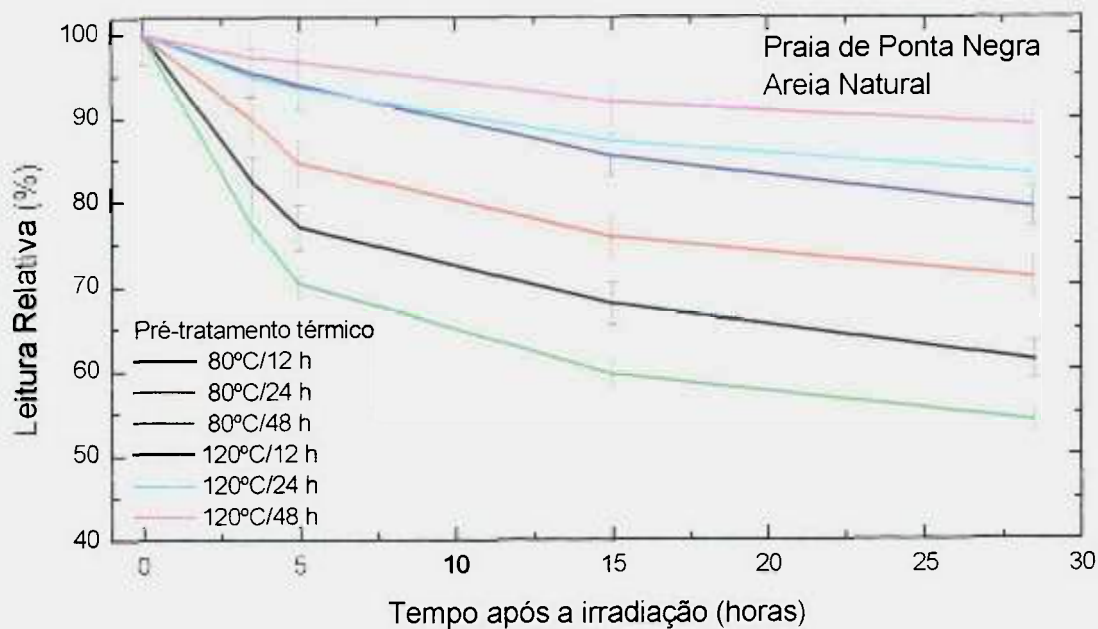


FIGURA 5.65 - Decaimento térmico das pastilhas de **areia natural** com pré-tratamentos térmicos de 80°C e 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ), medidas efetuadas com o leitor TL.

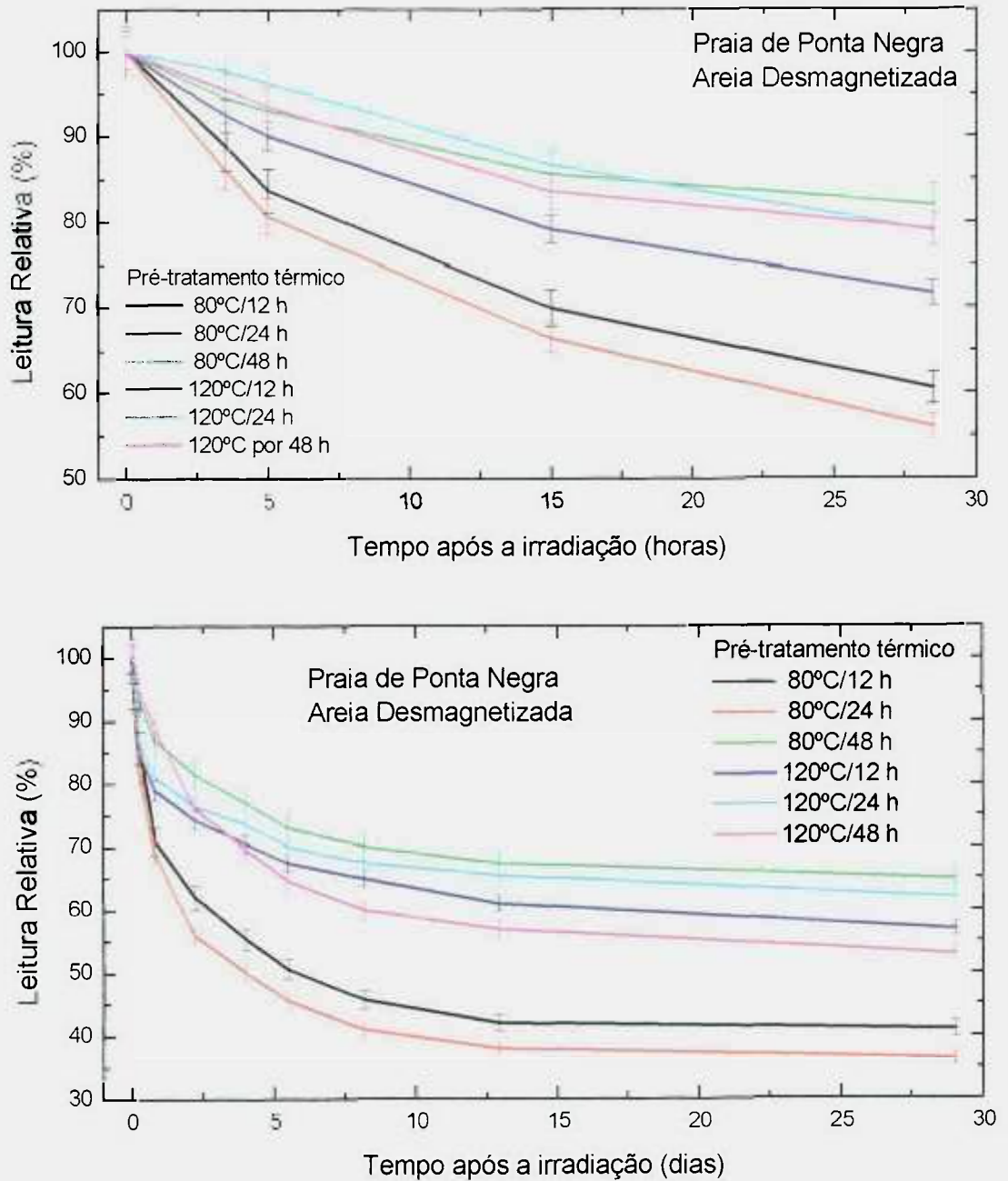


FIGURA 5.66 - Decaimento térmico das pastilhas de **areia desmagnetizada** com pré-tratamentos térmicos de 80°C e 120°C por 12h, 24h e 48 horas, irradiadas com 5 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ), medidas efetuadas com o leitor TL.

Na Tabela 5.6 são apresentados os melhores tratamentos térmicos pré-irradiação para as amostras de areia natural e desmagnetizada da Praia de Ponta Negra.

TABELA 5.6 – Tratamento térmico pré-irradiação das amostras de areia natural e desmagnetizada da Praia de Ponta Negra.

Areia	Tratamento Térmico pré-irradiação melhor	Decaimento térmico após 24 h	Estabilidade (dias)
Natural	120°C/12h	12%	5
Desmagnetizada	120°C/24h	2%	5

## 6. CONCLUSÕES

Foram estudadas as características dosimétricas de vidros (transparentes e coloridos) e de areia, verificando-se que estes materiais podem ser aplicados em dosimetria de doses altas, utilizando-se técnicas diferentes de medida. As amostras de vidros comerciais e as pastilhas de areia apresentaram a possibilidade de reutilização, uniformidade e reprodutibilidades de resposta favoráveis para dosimetria de doses altas.

Os resultados obtidos mostraram que na matriz vítrea os íons de ferro apresentam-se em grande quantidade como íons de  $\text{Fe}^{2+}$ . A irradiação cria OHC ou NBOHC (centro de lacuna relacionado com o Oxigênio) e o íon de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) absorve um elétron, tornando-se um íon  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ). Quando as amostras de vidros são aquecidas, os buracos são liberados e se recombinam com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  tornando-se íons de ferro no estado excitado ( $\text{Fe}^{3+*}$ ), ocorrendo em seguida a emissão de luz TL e tornando-se íons de  $\text{Fe}^{3+}$ . Verificou-se que os vidros que contêm maior quantidade de ferro apresentam pico TL menos intenso, pois o ferro aniquila o sinal TL; conseqüentemente, os vidros transparentes são os que apresentam maior sensibilidade à radiação. Utilizando a técnica da TL, os vidros transparentes apresentaram a dose mínima detectável mais baixa (1,5 Gy), em relação aos vidros coloridos; as pastilhas de areia apresentaram dose mínima detectável em torno de apenas 30 mGy.

Os sinais de RPE foram observados em  $g = 4,27$  e  $g = 2,01$  nos vidros (transparentes e coloridos). O sinal em  $g = 4,27$  é provavelmente devido aos íons tetraédricos no sítio do silício substitutional sobre uma distorção rômbrica na presença de um compensador de carga (como  $\text{Na}^+$ ) em sua vizinhança. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  intersticiais no caso de vidro de silicato são conhecidos por se apresentarem freqüentemente como pares iônicos  $[(\text{Fe}^{3+})_2]$  que originam o sinal RPE em  $g \cong 2,0$ . As amostras de vidro transparentes, bronze, fumê e verde podem ser usadas como dosímetros de doses altas usando a técnica de RPE em doses até 5 kGy.

Aplicando os mesmos tratamentos térmicos pós-irradiação às amostras de vidros, verificou-se que a banda de absorção óptica (420nm) decresce com a

temperatura. Este fato sugere que o centro de cor responsável pela absorvância é o mesmo do sinal TL.

Para minimizar o decaimento térmico pós-irradiação, à temperatura ambiente, da resposta dos vidros transparentes, um tratamento térmico pré-irradiação de 120°C/48h foi o mais indicado, pois o sinal TL estabiliza-se em 10 dias armazenando 75% da resposta TL inicial. Para os vidros coloridos, o melhor tratamento térmico pré-irradiação foi de 120°C/12h, ocorrendo uma estabilidade à dose em 8, 5 e 3 dias para vidros bronze, fumê e verde, respectivamente, e armazenando em torno de 15% da resposta TL inicial.

As amostras de areia proveniente da Praia de Ponta Negra apresentaram os melhores resultados em relação à areia de outras praias. As pastilhas desmagnetizadas apresentaram um sinal TL mais intenso, porque apresentam uma menor quantidade de ferro.

Os tratamentos térmicos pré-irradiação de 120°C/12h, para areia natural e 120°C/24h para areia desmagnetizada foram os mais adequados para a aplicação de pastilhas de areia como detectores de radiação.

As curvas de calibração dos materiais estudados mostraram que estes materiais podem ser utilizados para diferentes áreas em dosimetria das radiações, dependendo da técnica da avaliação, como por exemplo, em controle de qualidade em dosimetria das radiações, nos processos de desinfecção, em controle da população de insetos, em inibição de sementes, em tratamento de frutas, em pasteurização, em tratamento de água e reciclagem de lixo, entre outros.

As amostras de vidro e as pastilhas de areia apresentam um tamanho reduzido, são de manipulação fácil e de custo muito baixo. Além disso, os vidros quando expostos à radiação mudam de cor, e podem ser usados como detectores Sim/Não de irradiação. Uma outra vantagem interessante do uso dos detectores de vidro para a dosimetria de doses altas é a possibilidade de se escolher a técnica a ser utilizada; desde um equipamento muito simples como um densitômetro, um espectrofotômetro até instrumentos sofisticados como, leitor TL e espectrômetro de RPE.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AWAZU, K.; KAWAZOE, H. O<sub>2</sub> Molecules dissolved in synthetic silica glasses and their photochemical reactions induced by excimer laser radiation. **J. Appl. Phys.**, v.68, n. 7, p. 3584-91, 1990.
- ANEDA, A.; BONGIOVANNI, G.; CANNAS, M.; CONGIU, F.; MURA, A.; MARTINI, M. A. 1,0 eV photoluminescence induced by 4 eV photons in high-purity wet synthetic silica. **J. Appl. Phys.**, v.74, n. 11, p. 6993-6995, 1993.
- BALAJI RAO, R.; VEERAI AH, N. Study on some physical properties of Li<sub>2</sub>O-Mo-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. **Phys B**. v. 348, p. 256-271, 2004.
- BENNY, P.G.; BHATT, B.C. High-level gamma dosimetry using phototransferred thermoluminescence in quartz. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 56, p. 891-894, 2002.
- BERGER, R., KLIAVA, J., YAHIAOUI, EL-M., BISSEY, J. C., ZINSOU, P. K., BÉZIADE, P. Diluted and non-diluted ferric ions borate glasses studied by electron paramagnetic resonance. **J. Non-Cryst. Solids.**, 180, 151-163, 1995.
- BINDI, R.; IACCONI, P.; LAPRAZ, D. and PETEL. F. The effective electron affinity estimation from the simultaneous detection of thermally stimulated luminescence and exoelectronic emission. Application to an  $\alpha$ -alumina single crystal. **J. Appl. Phys.**, v.30, p. 137-143, 1997.
- BISHOP, S.G.; TAYLOR, P.C. Iron impurities as non-radiative recombination centres in chalcogenide glasses. **Philosop. Magaz. B.**, v.40, n. 6, p. 483-395, 1979.
- BRAGG, W.L. **Atomic structure of minerals**. Cornell University: London, 1937.
- BALOGUN, F.A.; OGUNDARE, F.O.; FASASI, M.K. TL response of sodalime glass at high doses. **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res A**, v. 505 p.407-410, 2003.
- CALDAS, L.V.E. **Utilização de vidros como detectores de radiação para altas doses**. 1989. São Paulo. (IPEN-Pub-261).
- CALDAS, L. V. E.; QUEZADA, V.A.C. Influence of thermal treatments on the response decay of glass radiation detectors. **Radiat. Prot. Dosim.**, v.100, n.1-4, p. 4333-4336, 2002.
- CALDAS, L. V. E.; TEIXEIRA, M.I. Commercial glass for high doses using different dosimetric techniques. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 101, n.1-4, p. 149-152, 2002.

- CALDAS, L.V.E.; SOUZA, C.N. High dose dosimetry using glass detectors in electron beams. In: International Atomic Energy Agency: High Dose Dosimetry for Radiation Processing: **proceedings of the Symposium on...**, held in Vienna, 5-9 November 1990, p.93-99, 1991.
- CAMERON, J.R.; Suntharalingam, N.; Kenney, G.N. **Thermoluminescent Dosimetry**. 1968. London.
- CHRISTIAN, G.D.; FELDMAN, F.J. **Atomic Absorption Spectroscopy**. 1970. London.
- COSTA, Z.M. **Desenvolvimento de um sistema dosimétrico para situações de emergência envolvendo pessoas do público em geral**. 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- DAVISON, S.; GOLDBLITH, A.S.; PROCTOR, E.B. Glass dosimetry. **Nucleonics**, v.14, n.1, p.34-39, 1956.
- DEBNATH, R. High level  $\gamma$ -ray dosimetry using a copper-containing glassy phosphor. **J.Mat.Sci.Lett.**, v. 14, p. 1728-1729, 1995.
- DEBNATH, R. A study on the migration of Co(II) and Fe(III) ions in the process of thermal phase separation of an alkali-borosilicate glass containing cobalt and ubiquitous trace iron. **J. Mater. Res.**, 13 (6), 1707-1711, 1998.
- DEBNATH, R. Thermally reversible  $\gamma$ -ray-induced redox reaction between substitutional iron and aluminum impurity centers in a silica glass. **J. Mater. Res.**, 16 (1), 127-131, 2001.
- DEL NERY, S.M.; PONTUSCHKA, W.M.; ROUSE, C.G. Luminescence quenching by iron in barium aluminoborate glasses. **Phys.Rev.**, v.49, p. 3760-3765, 1994.
- DIEHL, J.F. Food irradiation – past, present and future. **Radiat.Phys.Chem.**, v.63, p. 211-215, 2002.
- DOGAN, N.; TUGRUL, A.B. Dosimetric evaluation of gamma doses using irradiated lead-alkali-silicate glass. **Radiat.Measur.**, v. 33, p. 211-216, 2001.
- DUGGAN, L.; BUDZANOWSKI, M.; PRZEGIETKA, K.; REITSEMA, N.; WONG, J.; KRON, T. The light sensitivity of thermoluminescent materials: LiF:Mg,Cu,P, LiF:Mg,Ti and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. **Radiat.Measur.**, v. 32, p. 335-342, 2000.
- EID, A.M. Effects of heat treatment on thermoluminescence of naturally occurring materials. **Radiat.Phys.Chem.**, v. 26, p. 663-667, 1985.

- EZZ EL-DIN, F.M.; ADEL-REHIM, F.; ABDEL-AZIM, A.A.; AHMED, A.A. Soda-lime-silica glass for radiation dosimetry. **Med.Phys.**, v. 21, n. 7, p. 1085-89, 1994.
- FARRAR, H. Dosimetry standards for radiation processing. Proceedings of Symposium Techniques for High Dose Dosimetry in Industry, Agriculture and Medicine, Vienna, November, 1998. **IAEA-TEC DOC – 1070**, p. 307-311, 1999.
- FATHONY, M. Development of TL and PTTL from Natural Quartz for High Dose Dosimetry in Radiation Vienna, November, 1998. **IAEA-TEC DOC – 1070**, p.31-36, 1999.
- FERRAZ, G.M. **Propriedades termoluminescentes e ópticas de cristais de BaF<sub>2</sub> puro e dopados**. Tese (Doutorado) - Universidade São Paulo, São Paulo, 2000.
- Fouth International Symposium on ESR Dosimetry and Applications-ESR DOS'95, Munich., 15 – 19 May, 1995. **Book of abstracts**, 1995.
- GRISCOM, D. L. Electron spin resonance in glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, 40, 211-272, 1980.
- GRISCOM, D. L. Electron spin resonance investigations of defects and defects process in amorphous silicon dioxide. **Rev. Solid Stat. Sci.**, v.4, p. 565-599. 1990.
- GRISCOM, D. L., MERZBACHER, C. I., WEEKS, R. A. AND ZUHR, R. A. Electron spin resonance studies of defect centers induced in a high-level nuclear waste glass simulat by gamma-irradiation and ion-implantation. **J.Non-Cryst. Solids**, 258, 34-47, 1999.
- HASSAN G.M.; SHARAF, M.A. ESR Dosimetric properties some biomineral materials. In: 12<sup>th</sup> International Conference on Radiation Effects in Insulators, IO-4, 1-5 setembro, 2003, Gramado, RS. **Resumos...** Rio Grande do Sul.
- HASWELL, S.J. **Atomic Absorption Spectrometry**. 1991. New York.
- ICHIKAWA, Y.; TANIDA, M. **Bull.Inst.Chem.Res.**, Kyoto Unit, v. 47, p. 23 – 26, 1969.
- IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance – dating, dosimetry and microscopy**. World Scientific: Singapore, 1<sup>st</sup> ed., 1993.
- JANI, M.G.; BOSSOLI, R.B.; HALLIBURTON, L.E. Further characterization of the E<sub>1</sub> center in crystalline SiO<sub>2</sub>. **Phys. Rev. B**, v. 27 n. 4, p. 2285 – 2293, 1983.

- JOHARI, G.P. Introduction to the glassy state in the undergraduate curriculum. **J.Chem.Educ.**, v.51, p. 23-27, 1974.
- KANNAN, V.; RAJAN, M.P.; IYENGAR, M.A.R.; RAMESH, R. Distribution of natural and anthropogenic radionuclides in soil and beach sand samples of Kalpakkam (India) using hyper pure germanium (HPGe) gamma ray spectrometry. **Appl.Radiat.Isot.**, v. 57, p. 109-119, 2002.
- KHAN, H.M.; ALI, S.W. Environmental effects on dosimetric properties of commercially available window glass sheets. **Radiat.Phys.Chem.** v.46, n.4-6, p. 1203-1206, 1995.
- KHAN, H.M.; BHATTI, I.A.; DELINCÉE, H. Thermoluminescence of contaminating minerals for the detection of radiation treatment of dried fruits. **Radiat.Phys.Chem.** v. 63, p.403-405, 2002.
- KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7.ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1996.
- KREIDL, J. N.; BLAIR, E. G. Recent developments in glass dosimetry. **Nucleonics**, v.14, n.3, p. 82-83, 1956.
- LARA, J.R. **Fundamentos de cristalografia física**. Chesneau. Washington, D.C. - 1986.
- LIN, M.; LIN, J.; CHEN, Y.; LI, H.; XIAO, Z. A set of dosimetry systems for electron beam irradiation. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY: HIGH DOSE DOSIMETRY FOR RADIATION PROCESSING: **Proceedings of the symposium on...held** in Vienna, November, 1998. Vienna, p.77-82, 1999.
- LOVERIDGE, D. , PARKE, S. Electron spin resonance of  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  in glasses. **Physics and Chemistry of Glasses** 12 (1), 19-27, 1971.
- MANSY, M.; HUSSEIN, A; HIGAZY, A. A.; SAYED, A.M.; SHARAF, M. The  $MgO - P_2O_5$  glasses as thermoluminescent gamma dosimeters. **Radiat. Eff. & Def. in Sol.**, v. 45, p. 115-121, 1998.
- MARCHIONI, E.; PABST, J.Y.; KUNTZ, F. Characterization and application of two kinds of ESR dosimeters. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 65, p. 187-191, 2002.
- MARFUNIN, A.S. **Spectroscopy luminescence and radiation centers in minerals**. Springer Verlag: Berlin, ISBN 3-540-09070-3, 1979.
- McKEEVER, S.W.S. **Thermoluminescence of solids**, London: Cambridge, 1985.

- McKEEVER, S.W.S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P.D. **Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses**. Ashford, England, Ed. Nuclear Technology Publishing, 1995.
- McLAUGHLIN, W.L.; BOYD, A.W.; CHADWICK, K.H.; MCDONALD, J.C.; MILLER, A. **Dosimetry for Radiation Processing**. Taylor & Francis, London ISBN 0-85066-740-742. 1989.
- MEKKI, A.; SALIM, M., XPS study of transition metal doped silicate glasses. **J.lec. Spec.**, 101/103, p. 227-232, 1999.
- MEFTAH, A.; DJEBARA, M.; KHALFAOUI, N.; TOULEMONDE, M. Sputtering of vitreous SiO<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> in the electronic stopping power region: A thermal spike description. **Nucl. Instrum. Meth. Phys.Res.**, v.146, p. 431-436, 1998.
- MITTANI, J.C.R.; WATANABE, S.; MATSUOKA, M.; BAPTISTA, D.L.; ZAWISLAK, F.C. Doping by diffusion and implantation of V, Cr, Mn and Fe ions in unicoloured beryl crystals. In: 12<sup>th</sup> International Conference on Radiation Effects in Insulators, P-56, 1-5 setembro, 2003, Gramado, RS. **Resumos...** Rio Grande do Sul.
- MORRISSEY, R.F.; HERRING, C.M. Radiation sterilization: past, present and future. **Radiat.Phys.Chem.**, v.63, p. 217-221, 2002.
- MURALI, S.; NATARAJAN, V.; SESHAGIRI, T.K.; KADAM, R.M.; VENKATARAMANI, R.; SASTRY, M.D. Thermally stimulated luminescence and electron paramagnetic resonance studies of <sup>147</sup>Pm doped K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. **Radiat.Measur.**, v. 37, p. 259-265, 2003.
- MURPHY, M.K.; MILLER, S.D.; KOVÁCS, A. McLAUGHLIN, W.L.; SLEZSÁK, I. Characterization of a new photo-fluorescent film dosimeter for high-radiation dose applications. **Radiat.Phys.Chem.**, v.63, p. 751-754, 2002.
- ONO, L.K. Princípios e utilizações do espectrofotômetro e do espectrofluorímetro. Instituto de Física-USP, Julho 2000 (FAP-425).
- PONTUSCHKA, W.M.; ISOTANI, S.; PICINI, A. Optical and thermal bleaching of X-irradiated barium aluminoborate glasses. **J.Am.Ceram.Soc.**, v. 70, p. 59-64, 1987.
- QUEZADA, V. A. C. **Estabelecimento de um sistema dosimétrico para doses altas utilizando vidros**. 1997. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- QUEZADA, V. A. C.; CALDAS, L.V.E. Glass detectors for dose determination in a flower irradiation process. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 85, n. 1-4, p. 473-475, 1999.
- RAFFI, J.; GELLY, S.; PICCERELLE, P.; CHAMAYOU, A.; BARON, M. Electron spin resonance – thermoluminescence studies on irradiated drugs and excipients. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 63, p. 705-707, 2002.
- RAMOS-BERNAL, S.; CRUZ, E.; NEGRÓN-MENDOZA, A.; BUSTOS, E. Irradiation dose determination below room temperature. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 63, p. 813-815, 2002.
- RANDHAWA, G.S., VIRK, H.S. Heavy ion range measurements in some glasses using back track etching technique. **Radiat. Meas.** 32, 283-287, 2000.
- RINK, W.J.; ODOM, A.L. Natural alpha recoil particle radiation and ionizing radiation sensitivities in quartz detected with EPR: Implications for Geochronometry. **Nucl. Tracks Radiat. Meas.**, v. 18, n. 1/2, p. 163-173, 1991.
- ROCHA, F.D.G. **Desenvolvimento de um sistema de emissão exoeletrônica termicamente estimulada para aplicação em dosimetria.** Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- RODRIGUES Jr., A.A.; CALDAS, L.V.E. Commercial plate window glass tested as routine dosimeter at a gamma irradiation facility. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 63, p. 765-767, 2002a.
- RODRIGUES JR., A.A.; CALDAS, L.V.E. Vidro comercial como detector de irradiação sim/não num irradiador de grande porte. **Anais do Encontro Nacional de Aplicações Nucleares**, Rio de Janeiro, Brasil, 11 - 16 agosto 2002b.
- SEN, M. **Preparation techniques of special glasses.** Shanghai, China, Minicurso de Pós-Graduação oferecido no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Agosto de 1991.
- SHENG, J.; KADONO, K.; UTAGAWA, Y.; YAZAWA, T. X-ray irradiation on the soda-lime container glass. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 56, p. 621-626, 2002.
- SONG, H.; HAYAKAWA, T.; NOGAMI, M. Room temperature spectral hole burning and electron transfer in Sm-doped aluminosilicate glasses. **J. App. Phys.**, v. 86, n. 10, p. 5619-23, 1999.
- SOUZA, S.O. **Efeito da radiação UV e  $\gamma$  nas propriedades de absorção óptica, de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência na kunzita.** 2002. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

- 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. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**, 218, p.259-263, 2004.
- SPURNY, Z. Czechoslovak TL glass detector. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 33 (1-4), p. 167-169, 1990.
- STROM, D.J.; WATSON, C.R. On being understood: clarity and jargon in radiation protection. **Health Physics**, 82(3), p. 373-386, 2002.
- SUN, K.H.; KREIDL, J.N. Coloration of glasses by radiation. **Glass. Ind.**, v.33, n. 10 (part I, II, III), paginação irregular, 1952.
- SUSZYNSKA, M.; MACALIK, B. Optical studies in gamma-irradiated commercial soda-lime silicate glasses. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B** 179, p.383-388, 2001.
- TEIXEIRA, M.I. **Abafamento da termoluminescência à alta temperatura em vidros aluminoboratos de bário dopados com ferro**. 1993. Dissertação (Mestrado) - Universidade São Paulo, São Paulo.
- TEIXEIRA, M. I.; PONTUSCHKA, W.M.; DEL NERY, S. M. Luminescence quenching mechanisms for  $\gamma$ -irradiated barium aluminoborate glasses doped with Fe. **Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Borate Glasses, Crystals and Melts**. The Cosener's House, Abingdon., p. 392-398, 1996.
- TEIXEIRA, M.I.; CALDAS, L.V.E. Sintered sand pellets for high-dose dosimetry. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B** 218, p.194-197, 2004.
- THOMON, R.; SHIMOGAICHI, Y.; MUNEKUNI, S.; OHKI, Y.; HAMA, Y. Relation between the 1,9 eV luminescence and 4,8 eV absorption bands in high-purity silica glass. **Appl. Phys. Lett.**, v.54, n. 17, p. 1650-52, 1989.
- TOYODA, S., SCHWARCZ, H. P. Counterfeit  $E_1'$  signal in quartz. **Radiat. Measur.** v.27, n. 1, p. 59-66, 1997.
- TOYODA, S., RINK, J.W., SCHWARCZ, P., IKEYA, M. Formation of  $E_1'$  precursors in quartz: Applications to dosimetry and dating. **Appl. Radiat. Isot.** v.47, p. 1393-1398, 1996.
- UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA. Facultad de Ciências, Spain 1995-2004. Disponível em: <<http://www.uned.es/cristamine>>. Acesso em 04 abril 2004.
- VAIJAPURKAR, S.G.; BHATNAGAR, P.K. Low cost thermoluminescence (TL) gamma dosimeter for radiotherapy. **Nucl. Tracks Radiat. Meas.**, v.21, n. 2, p. 267-269, 1993.

- VAIJAPURKAR, S.G.; RAMAN,R.; BHATNAGAR, P.K. Sand – A High gamma dose thermoluminescence dosimeter. **Radiat.Measur.**, v.29, n. 2, p. 223-226, 1998.
- VESTAD, T.A.; MALINEN, E.; LUND, A.; HOLE, E.O.; SAGSTUEN,E. EPR dosimetric properties of formates. **Appl.Radiat.Isot.** v.59, p. 181-188, 2003.
- WEDEPOHL, K.H. **Geochemistry, Holt, Reinhart.** Winston: New York , 1971.
- WENBIAO, F., XIANGSHU, Z., ZHONGHONG, J. Study of EPR of Fe<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions in aluminum-silicate glasses. **Chinese Phys.** 5 (3), 754-758, 1985.
- WILK JR., N.R.; SCHREIBER, H.D. Optical properties of gold in acetate glasses. **J.Non-Cryst.Sol.**, v. 239, p. 192-196, 1998.
- WORRALL. D.R.; WILLIAMS, S.L.; WILKINSON, F.; CROSSLEY,J.E.; LAURENT, H.B.; DESVERGNE, J.P. Spectroscopy and ion-electron recombination kinetics of radical ions of anthracenes and substituted anilines on silica gel. **J.Chem.Phys.**, v.103, p.9255-61, 1999.
- WU, K.; SUN, C.P.; SHI, Y.M. Dosimetric properties of watch glass: A potential practical ESR dosemeter for nuclear accidents. **Radiat.Prot.Dosim.**, v. 59, n. 3, p. 223-225, 1995.
- YASUDA, H.; FUJITAKA, K. Non-linearity of the high temperature peak area ratio of LiF:Mg,Ti (TLD-600). **Radiat.Measur.**, v. 32, p. 355-60, 2000.
- YAMAMOTO, S.; KAWAGUCHI, Y. Mechanically and optically stimulated luminescence spectra of silica glass: The roles of defects on photoradiation. **Radiat.Prot.Dosim.**, v. 65, n. 1-4, p. 409-412, 1996.
- ZHENG, Z.,; HONGGUI, D.; JIE, F.; DAOCHUAN, Y. Window glass as a routine dosimeter for radiation processing. **Radiat.Phys.Chem.**, v. 31, n. 4-6, p. 419-423, 1988.
- ZHENG, Z.; CHEN, J.; ZHU,J.; DAÍ, H.; ZHAO, Y.; HU, S.; FANG, J. Study on the possibility of reading two kinds of data from one glass detector. **Radiat.Phys.Chem.**, v.50, n.3, p. 303-305, 1997.
- ZHU, Z.; JIN. Y.; LI,C.; JUN, Y.; ZHANG, C.; MENG, Q. Defects in SiO<sub>2</sub> glass irradiated with high energy Ar ions. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys.Rer. B** 146, p. 455-461, 1998.

## APÊNDICE

Neste apêndice são apresentados os artigos publicados e os aceitos para publicação relacionados com este trabalho.

- Caldas, L. V. E.; Teixeira, M.I. Commercial glass for high doses using different dosimetric techniques. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 101, n.1-4, p. 149-152, 2002.
- Teixeira, M.I.; Caldas, L. V. E. Dosimetric properties of various colored commercial glasses. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 57, p. 407-413, 2002.
- Teixeira, M.I.; Caldas, L. V. E. Sintered sand pellets for high dose dosimetry. **Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B** 218, p.194-197, 2004.
- Caldas, L. V. E.; Teixeira, M.I. Effect of thermal treatments on different commercial glasses for use as radiation detectors. In: 11<sup>th</sup> International Congress of the International Radiation Protection Association, 23-28 maio, 2004, Madrid, Espanha. **Resumos... Espanha.**