



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DO TOPÁZIO NATURAL PARA
APLICAÇÕES DOSIMÉTRICAS NA FAIXA
TERAPÊUTICA**

DIVANÍZIA DO NASCIMENTO SOUZA

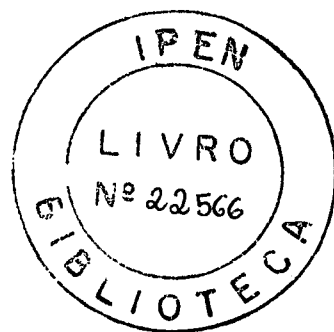
Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Aplicações.

Orientadora:
Dra. Linda V.E. Caldas

**São Paulo
2002**

**CARACTERIZAÇÃO DO TOPÁZIO NATURAL PARA
APLICAÇÕES DOSIMÉTRICAS NA FAIXA
TERAPÊUTICA**

DIVANÍZIA DO NASCIMENTO SOUZA



**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
2002**

*Ser como o rio que deflui
Silencioso dentro da noite.
Não temer as trevas da noite.
Se há estrelas no céu, refleti-las.*

*E se os céus se pejam de nuvens,
Como o rio as nuvens são água,
Refleti-las também sem mágoa
Nas profundidades tranqüilas.*

Manuel Bandeira, O Rio

Para André, meu filho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de forma especial à Dra. Linda V. E. Caldas, pela oportunidade de realização deste trabalho e pela dedicação e competência com que o orientou.

Ao Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio do Departamento de Física da UFS, pelas importantes sugestões e ensinamentos e pelo incansável apoio à execução deste trabalho.

A todos do Departamento de Física da UFS e, em especial, aos técnicos Cochiran Pereira dos Santos, Hέλvio Alessandro Suίca Mota, Clifson Rolemberg Andrade e Cristine Araújo Lima e à secretária Gineilda Francisca da Silva, pela dedicada colaboração durante a realização deste trabalho.

À Dra. Felίcia Del Galo Rocha, pelo auxílio nas medidas de exoemissão.

Ao Sr. Marcos Xavier e ao MSc. Vitor Vivolo, pela disponibilidade e dedicação dispensadas às irradiações das amostras no IPEN.

À Dra. Letίcia L. Campos Rodrigues e ao Sr. Vanderlei Souto, pela confecção dos compósitos de topázio-Teflon no IPEN.

Aos Professores Dr. Marcos Assunção Pimenta, Dr. Roberto Luiz Moreira e Dr. Maurício Pinheiro do Departamento de Física da UFMG, pelo auxílio nas análises de espectroscopia Raman e espectroscopia infravermelho e por suas importantes sugestões. Ainda neste sentido, agradeço o apoio e a disponibilidade do físico Cristiano Fantinni durante estas análises.

Ao Prof. Dr. Marcos Antônio Sasaki, pela valiosa colaboração nas análises de difratometria de raio X e por suas sugestões.

Ao Prof. Dr. Eduardo Jorge da Costa Alves do Instituto de Tecnologia Nuclear de Portugal, pela importante colaboração na execução das implantações iônicas e nas discussões referentes aos resultados.

A todos do Departamento de Educação da UFS, pela confiança no desenvolvimento deste trabalho.

À Adriana C.A. Lima, pela colaboração e impressão final da tese.

À Maria Aparecida Barbosa, por acolher-me em sua casa nos momentos em que precisei.

À minha família, pelo inestimável apoio em todos os momentos.

A todos os amigos, pelo incentivo.

CARACTERIZAÇÃO DO TOPÁZIO NATURAL PARA APLICAÇÕES DOSIMÉTRICAS NA FAIXA TERAPÉUTICA

Divanizia do Nascimento Souza

RESUMO

A termoluminescência (TL) e a emissão exoeletrônica termicamente estimulada de amostras de topázio natural brasileiro, proveniente de Minas Gerais, foram analisadas objetivando-se o uso deste mineral em aplicações dosimétricas. O topázio é um fluorsilicato de alumínio com uma composição química de $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ relativamente constante. A maior variação encontrada na estrutura de amostras diferentes deste cristal está relacionada à razão da concentração OH/F. Nas análises foram utilizadas amostras na forma de pedras, pó e compósitos. Os compósitos (dosímetros) foram preparados com misturas de topázio-Teflon e topázio-vidro. A caracterização dosimétrica dos compósitos mostrou que os dosímetros oferecem uma resposta linear no intervalo de doses terapêuticas, baixo decaimento isotérmico e uma forte dependência da resposta termoluminescente com a energia da radiação. A TL foi também combinada com as técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia infravermelho e espectroscopia Raman para a identificação dos portadores de carga e dos centros de recombinação, com o objetivo de entendimento dos processos de emissão de luz no topázio natural. Observou-se por meio destas análises que os principais centros de armadilhamento de carga do topázio estão relacionados aos centros de defeitos OH, e que os tratamentos térmicos modificam as quantidades de centros de recombinação. Foram feitas implantações com íons de cromo, alumínio e ferro em amostras incolores, buscando-se analisar as possíveis modificações produzidas pela inserção adicional destes elementos nas características dosimétricas do topázio. As implantações iônicas mostraram-se eficientes em produzir modificações na TL deste material.

CHARACTERIZATION OF NATURAL TOPAZ FOR DOSIMETRICS APPLICATIONS IN THE THERAPEUTIC RANGE

Divanizia do Nascimento Souza

ABSTRACT

The thermoluminescence (TL) and the thermally stimulated exoelectron emission of Brazilian natural topaz samples from Minas Gerais were analysed aiming the use of this mineral for dosimetric applications. Topaz is an aluminium fluorsilicate with a fairly constant chemical composition of $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$. The major variation in the structure among different samples is related to the OH/F concentration ratio. In the present work, samples cut from rolled pebbles, powdered samples and composites were used. The composites (dosimeters) were prepared with powdered topaz embedded in powdered Teflon or glass. The dosimetric characterization of the composites showed that the dosimeters present a linear response in the range of therapeutic doses, slow isothermic fading and a strong TL dependence with radiation energy. The TL was also combined with the X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopic techniques to identify the charge carrier traps and those of the recombination centres, that are essential aspects to understand the processes of light emission in natural colourless topaz. It was observed that the main charge trapping centers in the topaz are due to various OH-related defects, and that the thermal treatments can change the concentration of the recombination centers. Implantations with chromium, aluminium and iron ions into colourless samples were performed, and they were efficient to produce TL modifications in topaz.

SUMÁRIO

RESUMO.....	<i>i</i>
ABSTRACT.....	<i>ii</i>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 TOPÁZIO - REVISÃO DA LITERATURA	7
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	12
3.1 Termoluminescência.....	12
3.1.1 Introdução.....	12
3.1.2 O Fenômeno da Termoluminescência.....	13
3.1.3 Modelo Geral.....	15
3.1.3.1 A Teoria de Adirovitch para a Fosforescência.....	15
3.1.3.2 Considerações Gerais Envolvendo Termoluminescência....	17
3.1.3.3 Soluções das Equações.....	18
3.2 Emissão Exoeletrônica.....	23
3.2.1 Introdução.....	23
3.2.2 O Fenômeno da Emissão Exoeletrônica.....	24
3.2.3 Sistemas de Detecção.....	25
3.2.4 Modelo de Randall-Wilkins Aplicado à Emissão Exoeletrônica..	26
3.3 Espectroscopia Infravermelho e Espectroscopia Raman.....	28
3.4 Difractometria de Raios X.....	30
3.5 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford.....	31
3.6 Implantações Iônicas.....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 Amostras de Topázio.....	34
4.1.1 Amostras na Forma de Pó.....	35
4.1.2 Amostras Utilizadas na Preparação dos Compósitos.....	35
4.1.3 Preparação dos Compósitos de Topázio-Teflon.....	37
4.1.4 Preparação dos Compósitos de Topázio-Vidro.....	37

4.1.5	Escolha das Compósitos.....	38
4.2	Irradiação das Amostras.....	39
4.2.1	Fontes de Radiação.....	39
4.2.2	Embalagens Utilizadas nas Irradiações dos Compósitos.....	41
4.3	Medidas de Termoluminescência.....	42
4.4	Medidas de Exoemissão.....	45
4.5	Medidas de Espectroscopia Raman e Espectroscopia Infravermelho...	47
4.6	Medidas de Difractometria de Raios X.....	47
4.7	Implantações Iônicas.....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Compósitos de Topázio-Teflon – Análises por TL.....	50
5.1.1	Homogeneidade de Resposta.....	50
5.1.2	Resposta à Radiação.....	52
5.1.3	Dependência Energética.....	57
5.1.4	Decaimento Isotérmico.....	62
5.1.5	Efeito da Exposição à Luz.....	64
5.1.5.1	Variação no Limite Inferior de Detecção.....	64
5.1.5.2	Variação na Resposta das Amostras Irradiadas.....	65
5.1.6	Resposta em Profundidade.....	66
5.2	Compósitos de Topázio-Teflon – Análises por TSEE.....	68
5.2.1	Resposta à Radiação.....	68
5.2.2	Dependência Energética.....	74
5.3	Compósitos de Topázio-Vidro – Análises por TL.....	75
5.3.1	Homogeneidade de Resposta.....	76
5.3.2	Resposta à Radiação.....	77
5.3.3	Resposta em Profundidade.....	80
5.4	Viabilidade de Utilização dos Compósitos para Dosimetria das Radiações na Faixa Terapêutica.....	82
5.5	Amostras na Forma de Pó – Análises por TL.....	85
5.5.1	Resposta à Radiação.....	85

5.5.2	Efeito dos Tratamentos Térmicos.....	87
5.6	Amostras na Forma de Pedras – Análises por TL.....	88
5.6.1	Resposta à Radiação.....	88
5.6.2	Dependência Energética.....	89
5.7	Espectros de Emissão TL.....	90
5.7.1	Espectros de Emissão TL das Amostras na Forma de Pó.....	90
5.7.2	Espectros de Emissão TL dos Compósitos.....	95
5.8	Espectroscopia Raman e Espectroscopia Infravermelho.....	97
5.9	Difratometria de Raios X.....	103
5.9.1	O Refinamento Rietveld.....	103
5.9.2	Resultados das Análises por Difratometria.....	103
5.10	Implantes Iônicos.....	113
5.10.1	Análises por Espectrometria de Retroespalhamento.....	114
5.10.2	Análises por Termoluminescência.....	115
5.10.3	Espectros de Emissão TL das Amostras Implantadas.....	123
5.11	Correlações entre as Técnicas.....	128
6	CONCLUSÕES.....	132
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135
	APÊNDICE.....	142

1 INTRODUÇÃO

O topázio tem se mostrado viável para aplicação na dosimetria das radiações. Desde o primeiro trabalho publicado em 1978 por Moss e McKlveen^[1] tem-se observado que este cristal oferece uma resposta termoluminescente à radiação satisfatória em intensidade e reprodutibilidade. Por esse motivo, e pela possibilidade de se dispor de muitas amostras de topázio brasileiro, foi iniciado em 1993 o estudo da termoluminescência das amostras analisadas neste trabalho. Em 1995 foram publicados os primeiros resultados deste estudo^[2] e em 1997, os resultados parciais das análises dosimétricas destas amostras^[3, 4].

Observou-se nestes primeiros trabalhos que as amostras incolores como recebidas, sem tratamento térmico prévio, principalmente, apresentavam uma resposta excelente à radiação gama e à luz ultravioleta. Para estas amostras foram observados até seis picos termoluminescentes no intervalo de temperatura de 80 a 350°C, após exposição à radiação gama.

As amostras tratadas termicamente mostraram uma resposta à radiação diferente das amostras não tratadas. Os tratamentos térmicos produzem a eliminação parcial ou total dos picos em temperaturas mais altas e modificam também as armadilhas responsáveis pelos outros picos.

Entre as amostras tratadas termicamente, as tratadas a 500°C mostraram melhor resposta termoluminescente à radiação que as amostras tratadas em outras temperaturas. As amostras irradiadas após tratamentos térmicos acima de 700°C apresentaram curvas de emissão termoluminescente pouco definidas.

Nos trabalhos anteriores foram analisadas também as energias médias de ativação, as temperaturas médias das intensidades máximas de cada pico e foram ainda determinadas as ordens das cinéticas das amostras empregadas aqui^[3-4].

Os bons resultados das amostras incolores de topázio suscitaram o interesse em se continuar estudando o topázio por meio de outras técnicas, além da termoluminescência.

Comercialmente, o topázio é um mineral com valor econômico apenas em joalheria; nesta área são empregadas, normalmente, apenas as pedras naturalmente coloridas ou coloridas artificialmente por meio de irradiação. Além disso, os cristais selecionados precisam ser bem desenvolvidos, sem fissuras ou impurezas visíveis. Por isso, as amostras incolores pequenas ou com imperfeições visíveis quase sempre não apresentam valor comercial, de forma que não é difícil encontrar amostras naturais de valor econômico baixo. A maioria das amostras utilizadas neste trabalho foi adquirida por doação, inclusive um lote contendo aproximadamente 5000 cristais incolores. Apenas dois dos seis lotes, um contendo duas amostras amarelas e o outro duas amostras azuis, foram adquiridos por meio de compra.

Após a análise dos primeiros resultados percebeu-se que seria viável o desenvolvimento de dosímetros termoluminescentes (TL) com este mineral. Uma outra razão importante que fez despertar o interesse no estudo de um novo dosímetro foi a possibilidade de empregá-lo em dosimetria de pacientes submetidos à radioterapia, pois se observou que o topázio do lote com maior quantidade de amostras apresentava um resposta à radiação linear no intervalo de 10^{-1} a 10^2 Gy. A aplicação em dosimetria de pacientes em radioterapia reduziria os custos desta conduta e poderia despertar o interesse para novas pesquisas relacionadas aos procedimentos envolvidos, principalmente no Nordeste do Brasil, pois seria uma opção de baixo custo quando comparado aos dosímetros TL normalmente empregados nesta área.

As propriedades termoluminescentes de diferentes materiais, incluindo cristais crescidos artificialmente e materiais naturais, têm sido estudadas ao longo das últimas décadas, objetivando-se o desenvolvimento de dosímetros termoluminescentes de estado sólido (TLD) para as mais diversas aplicações. Uma vantagem dos materiais artificiais em relação aos naturais é a possibilidade de se controlar a composição dos compostos químicos utilizados na preparação dos dosímetros. Por outro lado, materiais naturais podem ser de custo mais baixo quando encontrados em quantidades relativamente grandes. Um exemplo de material natural já utilizado na composição de dosímetros TL é a fluorita (CaF_2)^[5,6].

As primeiras aplicações da termoluminescência, tais como datação arqueológica e dosimetria das radiações, foram sugeridas por Daniels e colaboradores em um artigo publicado em 1953. A partir desse trabalho a termoluminescência passou a ser largamente estudada. Já em 1960, Cameron e colaboradores iniciaram o estudo da termoluminescência do LiF dopado com diversas impurezas e submetido a diferentes tratamentos térmicos. Deste estudo resultou o desenvolvimento do dosímetro termoluminescente pessoal TLD-100 (LiF:Mg, Ti), que é ainda hoje um dos dosímetros termoluminescentes pessoais mais utilizados^[7].

Um bom dosímetro deve apresentar propriedades bem definidas e, de acordo com Keifer e colaboradores^[8], estas propriedades podem ser resumidas como a seguir:

- i. Boa sensibilidade TL, no intervalo de dose de 10^{-4} a 10^2 Gy, que são doses tipicamente encontradas em dosimetria pessoal e em radioterapia;
- ii. Os dosímetros devem ser pequenos e de fácil manuseio;
- iii. Devem ser mecanicamente resistentes, e as condições normais de operação (temperatura ambiente, luz e umidade) não devem modificar suas propriedades;
- iv. Devem ser de baixo custo;
- v. A sua resposta deve ter uma dependência conhecida para diferentes energias e tipos de radiação;
- vi. A resposta TL deve ser independente da orientação do dosímetro em relação à direção do feixe de radiação;
- vii. A resposta não deve depender do intervalo de tempo decorrido entre a irradiação e a leitura.

Todas estas propriedades juntas não foram ainda encontradas em um mesmo dosímetro de estado sólido; uma forma de se obter uma informação mais precisa a respeito da dose absorvida é a utilização de uma combinação de técnicas dosimétricas diferentes^[8].

Atualmente a termoluminescência é largamente utilizada no estudo das propriedades dos defeitos dos materiais, na medicina, em dosimetria pessoal e em dosimetria ambiental.

Na medicina, a técnica da termoluminescência tem sido utilizada com sucesso na dosimetria de campos de radioterapia, com o objetivo de se avaliar as doses liberadas na entrada e na saída dos campos de radiação, a dose absorvida pelo volume tratado e pelos tecidos vizinhos, e também para calibração de feixes de radiação em termos de valores absolutos para dose absorvida na água.

A importância da dosimetria de feixes de radiação utilizando dosímetros TL foi também demonstrada em diferentes estudos publicados, principalmente em periódicos especializados em dosimetria, física médica, oncologia e radiodiagnóstico. Três exemplos de aplicações deste tipo de dosímetro são descritos a seguir, com o objetivo de se ilustrar melhor a importância de sua utilização na dosimetria em medicina.

Dosímetros TL têm sido utilizados com sucesso em dosimetria de radiocirurgia. Esta técnica requer o uso de pequenos detectores para medida de fatores como espalhamento total, razão tecido-máximo e porcentagem de dose em profundidade em feixes de radiação de diâmetros pequenos (de 4 a 20 mm aproximadamente) com energia acima de 6 MeV. Zehetmayer e colaboradores^[9] utilizaram dosímetros TL para determinar a dose absorvida por estruturas oculares durante procedimentos de radiocirurgia. Os resultados obtidos foram comparados com cálculos computacionais utilizados no planejamento do tratamento. A diferença entre os valores dos dosímetros termoluminescentes e os obtidos por meio dos cálculos computacionais mostraram que os valores reais de dose absorvida, em determinados pontos dos campos irradiados, observados por meio dos dosímetros, estão abaixo dos valores esperados nos cálculos computacionais. Como a resposta dos dosímetros já é conhecida, este fato demonstrou a necessidade de correção dos programas de planejamento.

Dosímetros TL têm sido utilizados em radioterapia para quantificar as doses de entrada e saída em tecidos diferentes, incluindo pele e sistema linfático. Devido a suas dimensões pequenas, os dosímetros podem ser empregados em medidas in-vivo, sem modificar as doses absorvidas por pacientes em

procedimentos radioterápicos^[10]. Kron e colaboradores^[11] mostraram que é possível avaliar a dose em espessuras da ordem de 1,0 mm do tecido epitelial utilizando dosímetros TL com diferentes espessuras. Esta informação é importante para a previsão das reações iniciais e tardias que podem ocorrer na pele e em tecidos linfáticos expostos à radiação, prevenindo futuras recidivas.

Os dosímetros TL são também utilizados em programas de garantia de qualidade de equipamentos de radioterapia. Na Europa, por exemplo, os resultados apresentados pelo grupo de radioterapia da Organização Européia para Pesquisa e Tratamento de Câncer mostram que entre 1987 (quando foi iniciado o programa via postal para intercomparação de feixes de radioterapia utilizando dosímetros TL) e 1997 houve uma redução da probabilidade de complicações no tecido normal, devido aos tratamentos radioterápicos, de valores em torno de 50% para menos de 10%. Neste programa, os feixes dos equipamentos de radioterapia foram avaliados por meio da comparação dos resultados dos dosímetros-teste com um determinado padrão^[12].

Devido ao avanço contínuo do uso das radiações em processos associados às aplicações médicas, industriais e de pesquisas, nas últimas décadas o número de pessoas expostas às radiações dessas fontes tem aumentado. Para um melhor controle dos níveis e dos tipos de radiação a que a população tem sido exposta, têm sido desenvolvidos novos materiais e técnicas para monitoração individual, principalmente para a dosimetria das radiações pouco penetrantes.

Neste tipo de dosimetria, como no caso das radiações X de energias baixas, radiações alfa e beta, é necessário medir a dose em camadas superficiais muito finas de um corpo, sendo necessário que o dosímetro possua dimensões reduzidas, o que acarreta uma diminuição de sua sensibilidade. A emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE) vem sendo empregada nestes casos por tratar-se de uma técnica muito sensível para a detecção de radiações pouco penetrantes que envolvem fenômenos de superfície^[13,14].

Os detectores utilizados nesta técnica devem possuir uma camada fina, com sensibilidade efetiva capaz de detectar fótons de energias baixas e radiação beta, pois a profundidade de escape dos elétrons é menor que 100 nm,

independente da composição do detector^[14]. Os materiais mais utilizados nestes detectores são Al_2O_3 , BeO , LiF e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[15-18]. Os primeiros testes com o topázio brasileiro mostraram que este material apresenta também um potencial de uso para dosimetria por TSEE^[19, 20].

A estrutura química do topázio tem sido estudada por diversos autores; entretanto, a causa do fenômeno da termoluminescência neste mineral ainda não foi explicada.

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade de utilização do topázio natural brasileiro na dosimetria das radiações e a identificação dos seus portadores de carga e dos centros de recombinação para o entendimento dos processos de emissão de luz deste material, com o auxílio das técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia infravermelho, espectroscopia Raman, combinadas com as técnicas da termoluminescência e com a da emissão exoeletrônica termicamente estimulada. A implantação iônica também foi utilizada com o objetivo de facilitar o conhecimento dos processos causadores da emissão TL do topázio e de melhorar suas características dosimétricas.

No apêndice serão apresentados os artigos publicados e os aceitos para publicação relacionados com os resultados deste trabalho.

2 TOPÁZIO - REVISÃO DA LITERATURA

O topázio é um mineral formado pela ação de vapores contendo flúor, emanados durante os últimos estágios de solidificação das rochas ígneas. Por vários séculos o termo topázio foi aplicado para descrever cristais de coloração amarela, tais como citrino, safira amarela e granada, além do próprio topázio; só a partir de 1747 passou-se a se designar de topázio o mineral fluorsilicato de alumínio^[21].

O mineral cristaliza-se predominantemente no sistema ortorrômbico em cristais prismáticos perfeitos com composição química $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$. Possui elevada dureza e brilho vítreo, sendo geralmente amarelo, azul ou incolor. O topázio é encontrado em diferentes meios geológicos, principalmente em rochas graníticas, diques de pegmatita e veios de calcita ou quartzo. Seus cristais desenvolvidos melhores se distinguem pela perfeição de suas faces e suas dimensões grandes^[21, 22].

No topázio ortorrômbico, grupo espacial *Pbnm*, todos os sítios de hidrogênio, 8 por célula unitária, são simetricamente equivalentes. A estrutura do topázio é formada por monocamadas de ânions de oxigênio alternadas por monocamadas de F_2O em seqüência de pacote fechado ABAC na direção Y. Um terço dos sítios octaédricos são ocupados por um íon de alumínio e um-doze-avos dos sítios tetraédricos é preenchido com íons de Si^{4+} . Os átomos de oxigênio são coordenados por um íon de Si^{4+} e dois de Al^{3+} , e o flúor por dois íons de Al^{3+} ^[23]. Na **Figura 2.1** tem-se o arranjo estrutural esquemático de um cristal de topázio, analisado por Northrup e colaboradores^[24], pertencente ao grupo espacial *Pbnm*, com composição química $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$ e com os seguintes parâmetros de célula unitária : $a = 4,652$, $b = 8,801$ e $c = 8,404 \text{ \AA}$.

O topázio é encontrado com certa abundância no Brasil, México, Rússia e em alguns outros países. Aqui no Brasil, os principais depósitos estão localizados em Minas Gerais, Bahia, Paraíba, Ceará e Rondônia^[21, 25].

O topázio imperial da região de Ouro Preto, MG, foi analisado por Gandini e colaboradores^[26]. Este topázio possui coloração que varia do amarelo

dourado ao vermelho-conhaque, havendo matizes transicionais entre esses dois tipos. Na região de Ouro Preto encontram-se também amostras de topázio de coloração rosa e, mais raramente, incolores e verdes. As dimensões desses cristais variam de alguns milímetros até 20 cm, aproximadamente, predominando a faixa em torno de 1 a 5 cm. A grande maioria apresenta em sua estrutura dois prismas de terceira ordem, terminados por uma bipirâmide rômica, sendo raramente biterminados. Os parâmetros de cela unitária de cinco cristais de colorações diferentes desta região encontram-se na **Tabela 2.1**.

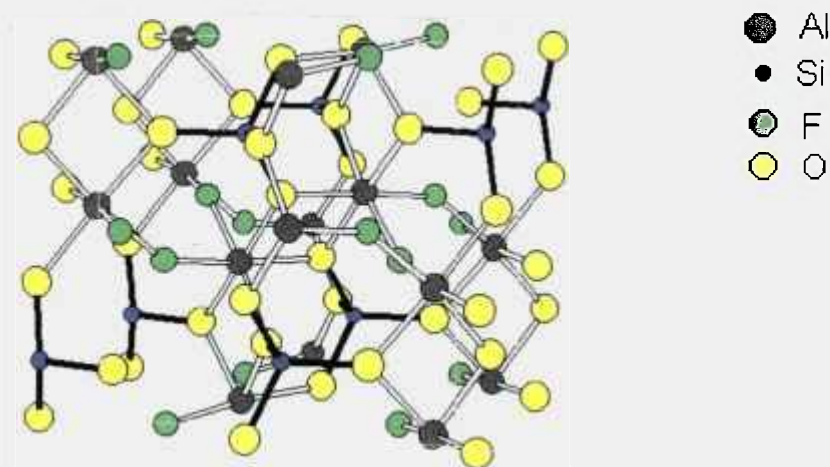


Figura 2.1 - Arranjo estrutural de um cristal de topázio, com composição química $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$ ^[24].

Tabela 2.1 - Parâmetros de célula unitária (a_0 , b_0 , c_0) de diferentes amostras de topázio ^[26].

Parâmetros	Incolor	Amarelo claro	Amarelo	Róseo	Laranja
a_0 (Å)	4,614	4,643	4,647	4,647	4,656
b_0 (Å)	8,778	8,747	8,893	8,803	8,817
c_0 (Å)	8,412	8,387	8,108	8,382	8,378

A composição química do topázio é relativamente invariante, exceto pela substituição do flúor por OH [23, 27]. Nas amostras naturais a razão OH/(F+OH) não excede 0,30 [21, 27]. Os índices de refração e a densidade das amostras de topázio natural estão diretamente relacionados com a razão OH/(F+OH); enquanto os índices de refração aumentam com a substituição do flúor por OH, a densidade diminui [21, 23].

Substituições menos freqüentes de íons de Al por Fe³⁺ e Cr³⁺ também têm sido encontradas [21, 28]. Foram observados também os elementos químicos Ca, Fe, Mg, Na, K, Ti e Mn, como impurezas. Traços dos elementos químicos Li, B, Mn, Ni, Co, V, Cu e Ga já foram observados, mas em concentrações menores que 0,2% de peso [21].

Para as amostras analisadas por Gandine e colaboradores foi observado que os teores de vanádio e cromo na estrutura do topázio são relativamente elevados. Foram encontrados também ferro e manganês, sendo esses elementos seus possíveis cromóforos [26].

As primeiras análises das propriedades termoluminescentes do topázio foram realizadas por Moss e McKlveen [1], em 1978. Neste trabalho foram analisadas amostras de topázio coletadas na Montanha de Utah, USA. Os autores compararam a termoluminescência do material com a do dosímetro comercial de LiF (TLD-100) e observaram que o topázio apresenta uma intensidade que cresce linearmente com a dose, sendo que a dose de saturação é de aproximadamente 700 Gy. Os autores investigaram também a reprodutibilidade do processo de emissão termoluminescente. Parte das amostras foi submetida a aproximadamente 40 ciclos sucessivos de tratamento térmico, irradiação e leitura da curva de emissão termoluminescente. Como resultado, os autores observaram que as últimas leituras apresentaram um acréscimo de intensidade em torno de 20%, sendo que a diferença máxima entre as leituras foi de 30%. Os autores concluíram que o topázio apresenta boas características para sua utilização na dosimetria.

Em 1982, Azorin e colaboradores [29] analisaram a termoluminescência de diversos materiais, como topázio, ametista, quartzo, aventurim, cristais de rochas e outros, utilizando amostras de diferentes localidades do México. Como

resultado obtiveram que de todos os minerais analisados o topázio apresentou melhor resposta à radiação; a intensidade dos picos de emissão termoluminescente é aproximadamente 100 vezes maior que os da ametista e do aventurim.

Lima^[30] e colaboradores, em 1986, analisaram amostras de topázio provenientes da região de Governador Valadares, MG. As amostras foram tratadas termicamente durante 30 min a 400°C e em seguida foram expostas a raios gama de ⁶⁰Co e beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Os autores observaram que o tempo entre a preparação e a irradiação da amostra tem influência na estrutura da curva de emissão. Neste trabalho foram identificados quatro picos de emissão termoluminescente, pico I em 100°C, pico II em 130°C, pico III em 200°C e pico IV em 250°C.

Em 1997, foram apresentados por Souza^[3] os resultados parciais do estudo sobre as propriedades termoluminescentes de amostras de topázio provenientes do Estado de Minas Gerais. Deste estudo concluiu-se que:

- i. Principalmente as amostras incolores de topázio apresentam uma resposta excelente à radiação gama no intervalo de dose absorvida de 0,5 a 100 Gy. Estas amostras também apresentaram uma resposta termoluminescente à luz ultravioleta (UV). O fato da luz UV causar o preenchimento das armadilhas TL apresentou um fato novo, que é a sensibilidade deste material a este tipo de radiação.
- ii. Em dois lotes de amostras incolores foram encontrados até seis picos de emissão termoluminescente, pico I em 80°C, pico II em 150°C, pico III em 200°C, pico IV em 270°C, pico V em 300°C e pico VI em 330°C. Após essas amostras serem tratadas termicamente, elas apresentaram uma resposta diferente à irradiação das amostras naturais. Os tratamentos térmicos produziram a eliminação parcial ou total das armadilhas responsáveis pelos picos de temperaturas mais altas. As armadilhas responsáveis pelos picos de temperaturas mais baixas (até 250°C aproximadamente) também sofreram algumas modificações.
- iii. Foi identificado o número de picos, determinada a temperatura média da intensidade máxima e definida a ordem da cinética deles.

Estes resultados foram confirmados por Yukihiro^[31], que também observou pontos positivos para aplicação do topázio à dosimetria das radiações.

Até o momento não foi encontrada na literatura alguma aplicação, publicada por outros autores, sobre a utilização do topázio na dosimetria das radiações por meio da técnica da exoemissão. Entretanto, o fato desta técnica envolver principalmente fenômenos superficiais faz com que seja particularmente interessante estudá-la empregando-se dosímetros de topázio, que já se mostraram eficientes pela técnica de emissão termoluminescente, que envolve fenômenos de toda a estrutura do material.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentadas as definições, os modelos teóricos e as técnicas empregadas no estudo dos fenômenos da termoluminescência e da emissão exoeletrônica. Serão apresentadas também três técnicas para análises estruturais: espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelho e difratometria de raios X. Por último, será apresentada a técnica de implantação iônica, empregada para modificação de propriedades físicas e químicas de materiais.

3.1 Termoluminescência

3.1.1 Introdução

A emissão de luz por um corpo ao ser aquecido é regida por dois processos básicos: a incandescência ou a luminescência.

Na incandescência, o sólido ao ser aquecido vai mudando de coloração, tornando-se luminoso ao atingir determinadas temperaturas. Esta luminosidade pode ser reproduzida se a temperatura for mantida ou se o sólido for reaquecido. Isto acontece devido às vibrações de natureza térmica dos constituintes microscópicos da matéria.

A luminescência inclui processos de emissão de luz que não têm origem exclusivamente térmica, podendo ser explicada utilizando-se um esquema de níveis de energia^[32]. De acordo com esse esquema, a emissão de luz na luminescência pode ocorrer de duas formas: Na primeira ocorre uma excitação do estado fundamental G para o estado excitado F, seguido de um retorno espontâneo ao estado fundamental, como demonstrado na **Figura 3.1**. Essa emissão espontânea é denominada fluorescência.

Na segunda forma, durante a excitação do estado fundamental para o estado excitado pode ocorrer uma transição do elétron para um estado metastável M (armadilha), de onde não é possível uma transição direta para o estado fundamental G. Desse modo só há retorno do estado M para o estado F se o sistema receber uma energia E (normalmente relacionada com a

“profundidade” da armadilha). A partir daí pode haver um retorno do elétron ao estado fundamental com emissão de luz que é denominada fosforescência ou um retorno dele ao estado metastável^[31, 32].

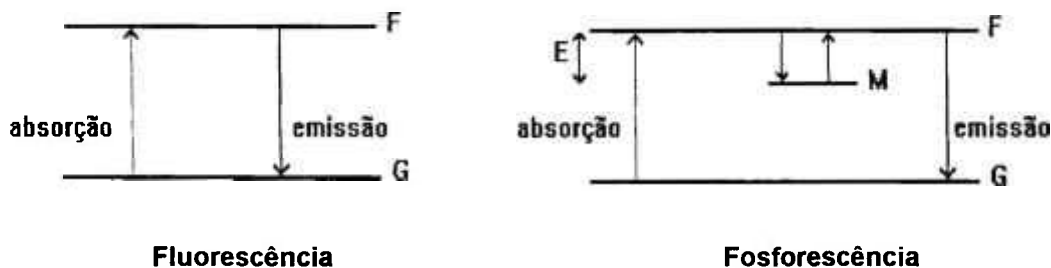


Figura 3.1 - Níveis de transição envolvidos na produção da fluorescência e da fosforescência; G representa o estado fundamental, F o estado excitado, M o estado metastável e E a diferença de energia entre o estado F e o estado M.

Fazem parte das emissões luminescentes a termoluminescência, a fotoluminescência, a radioluminescência e outros tipos de emissões. Neste trabalho, a emissão luminescente de interesse será a termoluminescência.

3.1.2 O Fenômeno da Termoluminescência

Termoluminescência é a emissão termicamente estimulada de luz por um material isolante ou semicondutor após uma excitação prévia. A excitação por radiação ionizante é a forma normalmente utilizada na termoluminescência para criação dos estados excitados.

A energia de excitação recebida da radiação pode ficar armazenada até que a amostra seja aquecida a temperaturas que provoquem a liberação dos portadores de carga armadilhados. Se após a emissão de luz termicamente estimulada o material for reaquecido até a mesma temperatura, ele não mais exibirá termoluminescência, a não ser que haja repetição de todo o processo envolvendo a absorção da energia por meio de irradiação seguida de aquecimento controlado do material para emissão termoluminescente.

De uma forma simples a termoluminescência pode ser explicada se for utilizado o modelo de bandas de energia para sólidos. De acordo com este

modelo, após a excitação, os portadores de carga, elétrons ou buracos, ficam armadilhados na banda proibida devido à existência de defeitos na rede cristalina. A radiação portanto provoca o aparecimento de elétrons ou buracos em níveis metastáveis onde as recombinações não são possíveis ou são pouco prováveis. Durante o aquecimento da amostra, quando a temperatura for suficientemente alta, os elétrons são liberados de suas armadilhas e promovidos para a banda de condução. A partir daí, os elétrons podem ser rearmadilhados ou recombinados com buracos armadilhados. Os processos de recombinação resultam em fónons (recombinações não radiativas) ou fótons (recombinações radiativas). Na termoluminescência monitora-se a luz emitida de um sistema estimulado termicamente, como parte do excesso da energia resultante do retorno do sistema do estado metaestável para o estado fundamental^[16].

Dessa forma, o processo termoluminescente pode ser ordenado em quatro etapas:

- 1- geração de cargas livres por meio da excitação prévia;
- 2- armadilhamento das cargas livres;
- 3- liberação das cargas armadilhadas;
- 4- recombinação e emissão de luz.

Nas medidas de termoluminescência, normalmente monitora-se a intensidade luminosa em função do tempo de aquecimento ou da temperatura da amostra.

O gráfico da intensidade termoluminescente (TL) em função da temperatura é chamado curva de emissão TL.

Os materiais analisados por termoluminescência apresentam, freqüentemente, vários tipos de centros de recombinação. Em um material, as emissões de luz resultantes das recombinações ocorridas em centros diferentes possuem comprimentos de onda característicos. Os equipamentos convencionais para medidas termoluminescentes são sensíveis a um intervalo largo de comprimentos de onda, mas não discriminam estes comprimentos. Para análises mais aprofundadas do processo cinético envolvido na termoluminescência é

necessária também a observação do espectro de emissão TL^[16]. Para a realização das análises, normalmente, adapta-se um monocromador ao equipamento de termoluminescência. O monocromador tem a função de filtrar o espectro de luz, deixando passar apenas a luz com comprimento de onda pré-determinado.

O espectro de emissão pode ser obtido de duas formas diferentes: a primeira, aquecendo-se lentamente a amostra em estudo e realizando-se uma varredura em função do comprimento de onda de luz, ou pelo segundo método, obtendo-se diversas curvas monocromáticas para diferentes comprimentos de onda e construindo-se o gráfico da intensidade TL em função do comprimento de onda e da temperatura, chamado espectro de emissão.

3.1.3 Modelo Geral

3.1.3.1 A Teoria de Adirovitch para a Fosforescência

Para explicar os decaimentos da fosforescência observados nos sólidos no caso geral, Adirovitch, em 1956, usou um conjunto de três equações diferenciais que governam o tráfego de elétrons entre armadilhas, a banda de condução e centros de recombinação^[32, 33].

Adirovitch considerou que na banda proibida a concentração dos centros de armadilhamento é N e que, num determinado instante t , n destes N centros estão ocupados por elétrons. Neste mesmo instante t , n_c elétrons por volume circulam pela banda de condução e m centros de recombinação estão disponíveis para os elétrons na banda de condução.

As armadilhas de elétrons estão a uma profundidade E da banda de condução de forma que a probabilidade, por unidade de tempo, de um elétron escapar da armadilha, em uma temperatura T , é dada por:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \text{Eq. (3.1),}$$

onde s é o fator de frequência, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A **Figura 3.2** apresenta o modelo proposto por Adirovitch para chegar a um conjunto de equações diferenciais que descrevem o fenômeno da fosforescência.

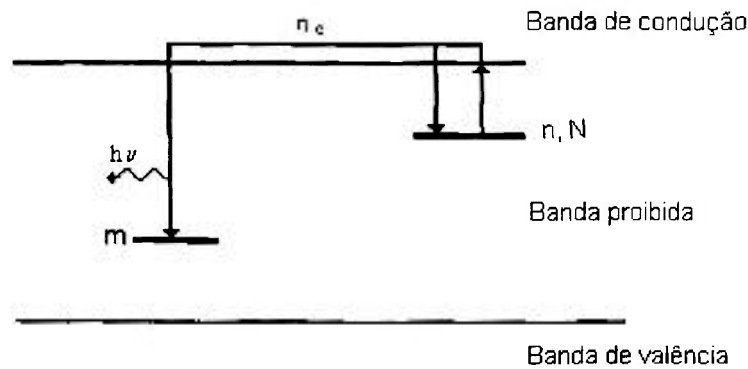


Figura 3.2 - Modelo de bandas de energia para sólidos. n , m e n_c são as concentrações, num dado instante, de elétrons armadilhados, buracos nos centros de recombinação e elétrons livres na banda de condução, respectivamente. N é a concentração total de armadilhas^[32].

O único processo pelo qual m é reduzido é via recombinação de um elétron livre com um buraco no centro de recombinação. A variação da concentração de centros de recombinação deve ser proporcional à concentração de elétrons livres na banda de condução, n_c , e a de buracos nos centros m . Por outro lado, a intensidade de luz I é proporcional à taxa de variação de m . Portanto, pode-se ter a primeira equação:

$$I = -q \frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad \text{Eq. (3.2)}$$

onde A_m é uma constante de proporcionalidade chamada probabilidade de recombinação e q é uma constante de proporcionalidade que representa a eficiência com que a emissão de luz ocorre nesse processo. O sinal negativo indica que m decresce durante o processo.

Uma outra equação no conjunto de equações diferenciais trata do tráfego de elétrons entre as armadilhas e a banda de condução. Esta equação deve ter dois termos, o primeiro relacionado com o desarmadilhamento dos

elétrons e o segundo com a recaptura dos portadores nas armadilhas. O termo que descreve o desarmadilhamento é proporcional à probabilidade de escape do elétron p e à concentração de elétrons armadilhados n . A taxa de rearmadilhamento seria proporcional à concentração de elétrons livres n_c e à concentração de armadilhas desocupadas, $N-n$, onde N é a concentração de armadilhas e n é a concentração de elétrons armadilhados. A segunda equação é então dada por:

$$-\frac{dn}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c(N-n)A_n \quad \text{Eq. (3.3)}$$

onde A_n é a probabilidade de transição de armadilhamento.

A terceira equação representa a neutralidade de carga, quando apenas uma armadilha e um centro estão envolvidos:

$$\frac{dn_c}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c[mA_m + (N-n)A_n] \quad \text{Eq. (3.4)}$$

3.1.3.2 Considerações Gerais Envolvendo Termoluminescência

Halperin e Braner, em 1960, foram os primeiros a aplicar o conjunto de equações de Adirovitch para o caso da TL, isto é, o caso em que a emissão de luz é medida durante o aquecimento controlado da amostra. Eles admitiram, por hipótese, que as equações do modelo de Adirovitch continuariam válidas no caso não isotérmico. Consideraram ainda que a temperatura aumenta monotonamente com o tempo. Na maioria dos casos escolhe-se experimentalmente uma curva linear de aquecimento,

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad \text{Eq. (3.5)}$$

onde β é a taxa de aquecimento e T_0 a temperatura inicial. Assim, a diferença neste caso com as equações (3.2), (3.3) e (3.4) é que T depende agora do tempo. Como $T(t)$ é uma função conhecida, as equações dependem apenas do tempo e podem ser resolvidas como tal. Caso se pretenda estudar a dependência da temperatura pode-se utilizar a função inversa $t=t(T)$. O fator de frequência s

tem sido identificado com o produto $\sigma_n N_c v$ onde σ_n é a secção de choque para armadilhamento, N_c a densidade de estados na banda de condução e v a velocidade térmica dos portadores armadilhados. Como v é proporcional a $T^{1/2}$ por meio de $1/2\mu v^2 = 3/2kT$, e N_c à $T^{3/2}$, σ_n pode depender da temperatura na forma $T^{-\alpha}$ com $0 \leq \alpha \leq 4$. s dependeria de T na forma T^a com $-2 \leq a \leq 2$, que é uma dependência mais suave que a de $\exp(-E/kT)$, e pode ser desprezada em uma primeira aproximação^[32].

3.1.3.3 Soluções das Equações

Será discutida a seguir a solução das equações (3.2), (3.3) e (3.4) no contexto de Halperin e Braner^[32], considerando, para efeito de cálculo, que $q=1$. Estas equações não podem ser resolvidas analiticamente. Entretanto, para um dado conjunto de parâmetros, A_m , A_n , N , E , s e condições iniciais n_0 , m_0 , n_{c_0} , T_0 , uma solução numérica pode ser encontrada. Isto produz a intensidade TL como função de T ou t .

Duas hipóteses básicas foram feitas por Adirovitch, em 1956, para o caso da fosforescência e mais tarde foram incorporadas para os casos termicamente estimulados por Halperin e Braner em 1960:

$$|dn_c/dt| \ll |dn/dt| \quad \text{e} \quad n_c \ll n \quad \text{Eq. (3.6),}$$

que são na verdade duas condições independentes. $n_c \ll n$ significa que, em qualquer momento durante o aquecimento da amostra, a concentração de portadores na banda de condução ou de valência é muito menor que na armadilha. Ainda que haja equilíbrio entre as duas concentrações, espera-se ter:

$$\frac{n_c}{n} \approx \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \text{Eq. (3.7)}$$

de forma que a temperatura de ocorrência de um pico TL seja da ordem de $E/kT > 10$; tem-se ainda que n_c/n seria muito pequeno. Além disso, o fato de que

em muitos casos o equilíbrio não é mantido significa que elétrons adicionais são retirados da banda de condução (via recombinação), o que faz com que n/n_0 seja pequeno. A outra condição $|dn/dt| \ll |dm/dt|$ significa que não há um acúmulo substancial de portadores de carga na banda ou, em outras palavras, que a taxa líquida de variação da concentração de portadores de carga na banda (excitação menos recombinação e rearmadilhamento) é muito menor que a taxa de recombinação ou de rearmadilhamento líquido, ou seja

$$\frac{dm}{dt} \cong \frac{dn}{dt}. \quad \text{Eq. (3.8)}$$

Levando-se estas condições em consideração, Halperin e Braner chegaram à expressão^[2]:

$$I(T) = -\frac{dm}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{A_m m}{A_m m + A_n (N - n)}. \quad \text{Eq. (3.9)}$$

Como a equação (3.9) contém dois termos desconhecidos, $n(t)$ e $m(t)$, ela não pode ser resolvida sem a admissão de hipóteses adicionais. De acordo com o conjunto de hipóteses escolhido, pode-se chegar a uma conclusão sobre as ordens da cinética dos picos.

O primeiro modelo simplificado para descrição do modelo matemático da curva de emissão termoluminescente foi apresentado por Randall e Wilkins. Eles consideraram que o rearmadilhamento dos elétrons é improvável; a partir daí desenvolveram um modelo para cinética de primeira ordem, onde o sinal termoluminescente depende de n , onde n é a quantidade de elétrons armadilhados num determinado instante t ^[31, 32].

Partindo-se da hipótese que o rearmadilhamento dos elétrons é possível, pode-se obter, por meio da equação (3.9), uma equação que descreve a cinética de segunda ordem, com o sinal termoluminescente dependendo de n^2 . São possíveis também combinações entre primeira e segunda ordem e equações que descrevem modelos de ordem geral^[16, 34].

A forma do pico de emissão TL está relacionada com a ordem da cinética. Na primeira ordem e na segunda ordem o crescimento do pico TL está

associado com o aumento da probabilidade de desarmadilhamento devido à elevação da temperatura. Na segunda metade do pico a possibilidade de rearmadilhamento faz com que o sinal TL dos picos de segunda ordem apresentem um taxa de redução menor. Assim, tem-se que os picos TL de segunda ordem apresentam-se mais simétricos, em torno da temperatura de intensidade TL máxima, que os picos de primeira ordem.

A importância do entendimento da ordem da cinética do pico de emissão TL e dos outros parâmetros que governam esta emissão, tais como energia de ativação E e fator de frequência s , reside na interpretação das modificações resultantes das irradiações e tratamentos térmicos dos materiais analisados. Algumas vezes encontram-se alterações complexas na forma da curva de emissão que são difíceis de ser entendidas sem uma análise individual dos picos que formam uma curva de emissão completa^[16, 33, 34].

Em trabalhos anteriores foram relatados^[2-4] estudos sobre a quantidade dos picos termoluminescentes, energias médias de ativação e as ordens das cinéticas da amostra de topázio analisadas neste trabalho. Na **Tabela 3.1**, têm-se as energias médias e as ordens das cinéticas dos quatro primeiros picos das amostras do lote 2. Os picos TL em 220 e 270°C não apresentaram um valor constante na energia média de ativação.

Tabela 3.1 - Temperaturas médias, energias médias de ativação e ordens das cinéticas dos picos TL das amostras de topázio do lote 2^[3].

Temperatura Média do Pico (°C)	Energia Média de Ativação (eV)	Ordem da Cinética
110	1,28	Primeira ordem
180	1,37	Primeira ordem
220	1,25	Distribuição de energias
270	1,35	Distribuição de energias

Como os materiais TL reais contêm, normalmente, múltiplos estados de armadilhamento, principalmente os cristais naturais, a descrição matemática da termoluminescência pode consistir em uma série de equações complexas. Como exemplo, a seguir, é apresentada uma discussão breve para o caso de uma amostra com estados diferentes armazenando vários elétrons e vários centros de buracos.

Na **Figura 3.3** tem-se um sistema contendo uma série de estados de armadilhamento, N_1, N_2, \dots , da mesma forma que uma série de centros de recombinação, M_1, M_2, \dots .

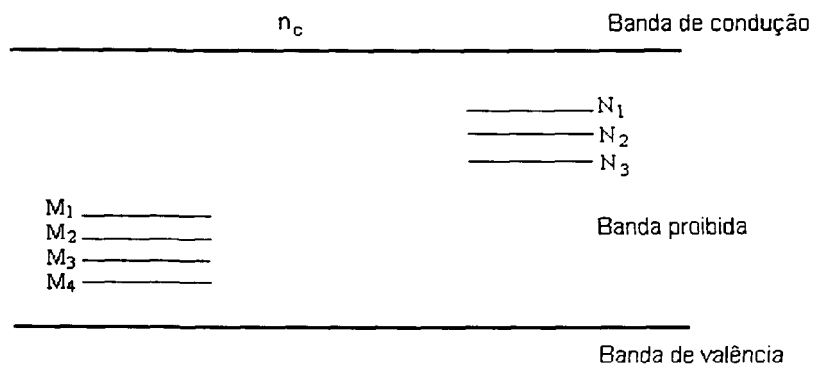


Figura 3.3 - Série de centros de armadilhamento de elétrons, N_1, N_2, \dots , série de centros de armadilhamento de buracos, M_1, M_2, \dots , na banda proibida de um sólido e elétrons livres, n_c , na banda de condução^[1].

A discussão será restrita ao caso em que todos os estados N_i estão relativamente próximos da banda de condução, de forma que os elétrons podem ser liberados para a banda de condução no intervalo de temperatura da medida. Os centros de buracos estão distantes o suficiente da banda de valência de forma que não ocorre liberação térmica dos buracos. Para vários estados de armadilhamento e vários centros de recombinação, a condição de neutralidade de carga é agora dada por:

$$\sum_i n_i + n_c = \sum_j m_j \quad \text{Eq. (3.10)}$$

onde n_i é a concentração de elétrons no i -ésimo estado de armadilhamento, n_c é a concentração de elétrons livres na banda de condução e m_j a concentração de buracos no j -ésimo centro de recombinação.

Em muitos casos n_c pode ser desprezado quando comparado aos outros termos. Uma condição para um único pico ocorrer é que em um certo intervalo de temperatura, apenas os elétrons de um único estado sejam termicamente liberados. Isto pode ser garantido se as energias de ativação das várias armadilhas forem muito diferentes umas das outras. Desse modo, o parâmetro principal para a determinação do pico será a própria energia de ativação. Em uma análise mais precisa deve-se levar em conta também os outros parâmetros. Se, por exemplo, existem duas armadilhas com energias de ativação E_1 e E_2 , concentrações n_1 e n_2 e fatores de frequência s_1 e s_2 respectivamente, de forma que se tenha

$$s_1 n_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \approx s_2 n_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right), \quad \text{Eq. (3.11)}$$

então, ambas armadilhas contribuirão com elétrons e a curva TL resultante não terá um pico único. Uma condição necessária para que ocorram picos isolados é que

$$s_1 n_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \gg s_2 n_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad \text{Eq. (3.12)}$$

num dado intervalo de temperatura. Comparando estes dois termos, tem-se que a influência de uma diferença nas energias de ativação é mais importante que em s ou n devido à exponencial de $(-E/kT)$. Da mesma forma, para as probabilidades de recombinação em centros diferentes, eles têm que ser muito diferentes uns dos outros, de forma que ocorram transições apenas em um dos centros, para que as equações de Halperin e Braner possam ser aplicadas^[32, 33].

3.2 Emissão Exoeletrônica

3.2.1 Introdução

Para um melhor controle dos níveis e tipos de radiação a que a população tem sido exposta, têm sido desenvolvidos novos materiais e técnicas para monitoração individual, principalmente para a dosimetria das radiações pouco penetrantes.

Neste tipo de dosimetria, como no caso das radiações X de energias baixas, alfa e beta, é necessário medir a dose em camadas superficiais muito finas de um corpo, sendo necessário que o dosímetro possua dimensões reduzidas, o que acarreta uma diminuição de sua sensibilidade. A emissão exoeletrônica, por envolver uma técnica muito sensível para a detecção de radiações pouco penetrantes, e por ser considerada um fenômeno de superfície, vem sendo empregada nestes casos^[35, 36].

Os detectores aplicados nesta técnica devem possuir uma camada fina com sensibilidade efetiva capaz de detectar fótons de energias baixas e radiação beta, pois a profundidade de escape dos elétrons é menor que 100 nm, independente da composição do detector^[36]. Os materiais mais empregados na produção destes detectores são Al_2O_3 , BeO , LiF e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[15-18]

Embora o fenômeno da emissão exoeletrônica tenha sido observado desde o final do século passado^[37], somente após a publicação em 1949 de estudos feitos por Kramer, descritos por Becker^[38] e Spurny^[39], foi que a emissão exoeletrônica começou a ser investigada a fundo.

O primeiro leitor comercial para medidas de emissão exoeletrônica termicamente estimulada foi apresentado em 1983 no VII Simpósio de Emissão Exoeletrônica e suas Aplicações, realizado em Estrasburgo, França. Neste mesmo simpósio, Herbaut e colaboradores^[40] mostraram os resultados da caracterização de dosímetros de fluoreto de lítio (LiF) e grafite para a utilização em dosimetria de radiação beta e gama, utilizando a exoemissão.

A análise da emissão exoeletrônica de materiais dosimétricos tem auxiliado na caracterização dos mecanismos responsáveis pelos picos termoluminescentes de alguns desses materiais, quando os picos TL estão correlacionados aos picos de exoemissão. Por meio do estudo da emissão exoeletrônica do dosímetro LiF:Mg,Cu,P foi possível se verificar que os picos TL principais deste material são causados por elétrons armadilhados^[16].

3.2.2 O Fenômeno da Emissão Exoeletrônica

A emissão exoeletrônica é a emissão de elétrons de energias baixas, que ocorre da superfície de muitos sólidos isolantes (cristais iônicos), a temperaturas abaixo daquelas em que ocorre a emissão termoiônica, provocada por deformação mecânica, mudanças de fase, reações químicas ou exposição à radiação ionizante^[32, 38, 39]. Em alguns materiais, um suprimento extra de energia térmica pode estimular uma emissão adicional chamada emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE).

A emissão exoeletrônica é também conhecida por “Efeito Kramer”, pois Kramer foi o primeiro a investigar sistematicamente este fenômeno^[24]. Ele estudou a emissão eletrônica de cristais iônicos e superfícies metálicas após tratamentos térmicos, exposição ao calor e à luz, encontrando picos de emissão em diferentes temperaturas durante o aquecimento.

Para a descrição do fenômeno da TSEE, utiliza-se, como na termoluminescência, a teoria das bandas de energia^[32].

Devido à excitação pela radiação ionizante (α , β , γ ou X), os elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução, mas alguns podem ser armadilhados. Entre estas armadilhas existem as chamadas superficiais e outras chamadas volumétricas, sendo que elas possuem os níveis de energia situados na banda proibida, de largura E_g , como mostra a **Figura 3.4**.

A exoemissão pode ocorrer desde temperaturas de -240°C até superiores a 500°C , dependendo do material. A energia média observada para a exoemissão é de 0,1 a 0,7 eV e a energia máxima, cerca de 2 a 8 eV. Os

exoeletrons originam-se em uma camada muito fina da superfície do material, da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} mm. Portanto, as variações na estrutura da superfície de um dado material, devido a defeitos na superfície e também à presença de impurezas do material, podem interferir na resposta das medidas de exoemissão^[14].

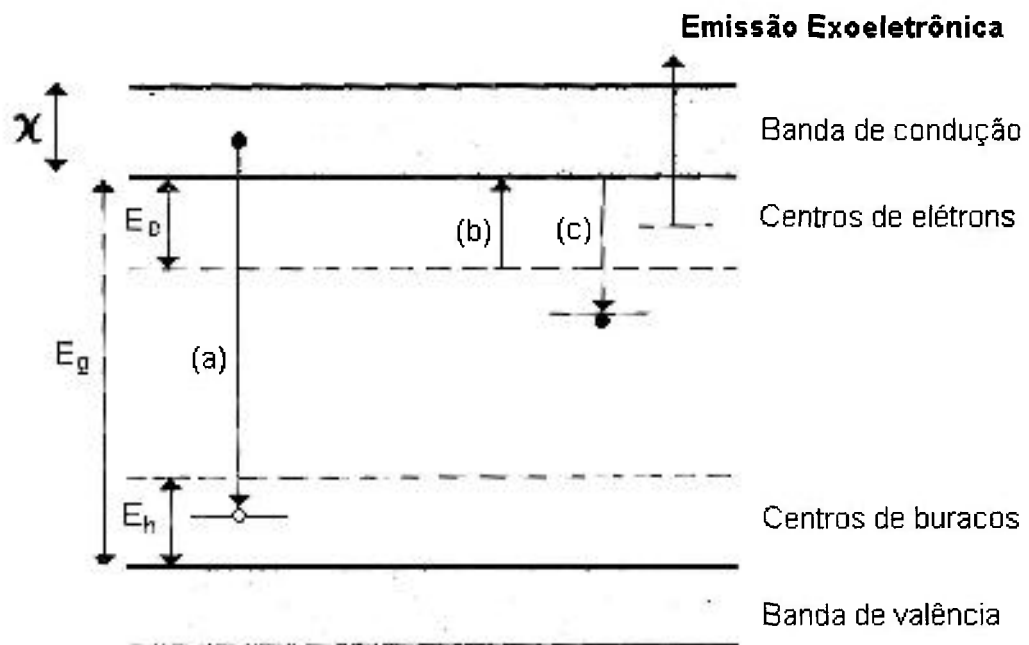


Figura 3.4 - Diagrama do fenômeno da emissão exoeletrônica representando: (a) luminescência, (b) a excitação, (c) o rearmadilhamento, E_e a energia de ativação dos elétrons, E_h a energia de ativação dos buracos e χ a afinidade eletrônica^[41].

3.2.3 Sistemas de Detecção

Vários modelos de sistemas de detecção têm sido desenvolvidos para medidas de TSEE. Alguns deles têm propósitos específicos, tais como medidas em certos intervalos de temperatura ou para taxas altas ou baixas de exoemissão. Becker^[38] desenvolveu em 1972 uma câmara de ionização onde a amostra, previamente irradiada, é conectada a um eletrodo dentro da câmara. Quando a amostra é aquecida, de forma controlada, os elétrons são desarmadilhados e são acelerados para o outro eletrodo devido à tensão aplicada. A intensidade da corrente produzida aumenta até um certo ponto, e

decrece a partir daí devido ao número finito dos elétrons armadilhados e também por causa das recombinações. Com o registro da intensidade de emissão dos elétrons pela amostra em função da temperatura ou do tempo, tem-se a curva de TSEE.

A forma dos picos e outras propriedades da curva de TSEE revelam informações sobre os estados das armadilhas, da mesma forma que a curva de TL.

Como na técnica da exoemissão apenas partículas são detectadas, pode-se utilizar contadores Geiger-Müller, detectores proporcionais e outros detectores em substituição aos eletrodos. Um dos sistemas mais apropriados para a detecção de exoe elétrons consiste na utilização de detectores proporcionais de fluxo contínuo de gás com equipamento eletrônico associado, acoplados a um sistema de aquecimento.

No Brasil, foi desenvolvido um sistema de detecção TSEE por Rocha e Caldas^[13, 35] no Laboratório de Calibração de Instrumentos do IPEN; este sistema é constituído por um detector proporcional com fluxo contínuo de gás e a eletrônica associada.

3.2.4 Modelo de Randall-Wilkins Aplicado à Emissão Exoeletrônica

A descrição matemática do fenômeno da exoemissão pode ser feita utilizando-se os mesmos argumentos empregados na termoluminescência, devido à grande similaridade entre as curvas de emissão TSEE e TL. Para isso, são utilizados os mesmos modelos empregados na termoluminescência^[32, 38, 39].

Para a determinação da equação que descreve a TSEE parte-se da hipótese que a energia dos elétrons armadilhados segue uma distribuição de Boltzmann, pela teoria da cauda de Maxwell, ou seja, após a absorção de energia E , os elétrons que estão armadilhados são liberados para a banda de condução, conforme uma distribuição Maxwelliana de energia; estes elétrons termicamente liberados podem se rearmadilhar, se recombinar ou escapar do sólido dando origem à exoemissão. A emissão será possível se a afinidade eletrônica χ , ou

função trabalho ϕ , for suficientemente baixa e existirem elétrons com energias maiores que χ .

A probabilidade p de um elétron escapar de uma armadilha de profundidade E situada abaixo da banda de condução, a uma temperatura T , como na termoluminescência, é dada pela equação (3.1).

A redução do número de armadilhas preenchidas, $\left(-\frac{dn}{dT}\right)$, durante uma taxa de aquecimento linear, supondo que o rearmadilhamento é improvável, obedece à seguinte equação:

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{n}{q} s \exp(-E/kT) \quad \text{Eq. (3.13)}$$

ou então

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{s}{q} \int_0^T e^{-E/kT} dT\right] \quad \text{Eq. (3.14)}$$

sendo n o número de elétrons armadilhados num dado instante e n_0 a fração de armadilhas que se dissociam entre T e $T+dT$.

Na **Figura 3.5** é apresentada uma curva de emissão TSEE típica em função da temperatura de aquecimento da amostra. A temperatura do pico de emissão T_{\max} é obtida quando $\frac{d^2 n}{dT^2} = 0$, ou seja,

$$\frac{s}{q} \exp\left(-\frac{E}{kT_{\max}}\right) - \frac{E}{kT_{\max}^2} = 0 \quad \text{Eq. (3.15)}$$

Obtém-se assim a relação entre a taxa de aquecimento e a temperatura T_{\max} do pico de emissão, dada por:

$$q = \frac{s \cdot k \cdot T_{\max}^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT_{\max}}\right) \quad \text{Eq. (3.16)}$$

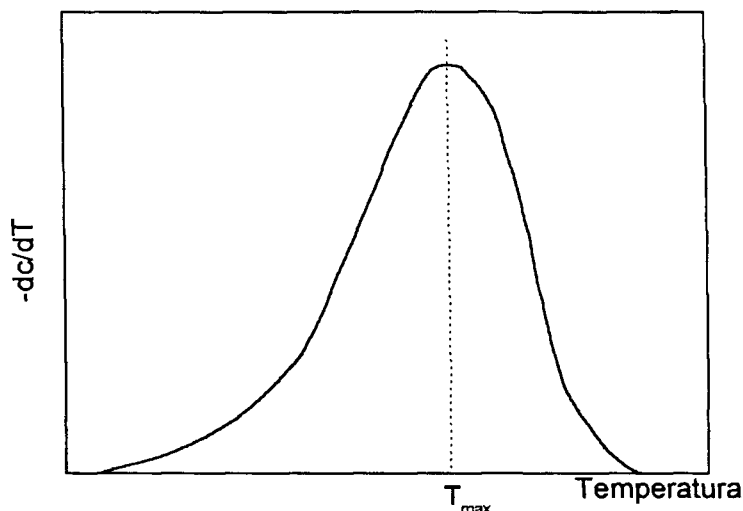


Figura 3.5 - Curva de emissão TSEE típica em função da temperatura de aquecimento da amostra^[38].

Para que os elétrons possam deixar a superfície do cristal, eles devem superar a função trabalho ou a afinidade eletrônica, e neste caso a corrente de emissão termicamente estimulada é dada por:

$$j = n_c(T) \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad \text{Eq. (3.17)}$$

onde

- j : densidade de corrente
- $n_c(T)$: concentração momentânea dos elétrons na banda de condução
- m^* : massa efetiva do elétron
- ϕ : função trabalho

3.3 Espectroscopia Infravermelho e Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia infravermelho baseiam-se no fato que as moléculas têm freqüências vibracionais internas específicas. Estas freqüências ocorrem na região de radiação infravermelha do espectro das ondas eletromagnéticas, entre 4000 cm^{-1} e 200 cm^{-1} .

Quando uma amostra é colocada sob o feixe de radiação infravermelha, a amostra absorve as frequências correspondentes às frequências vibracionais de suas moléculas, e transmite todas as outras^[42].

Quando um feixe de luz monocromática incide em um material podem ocorrer espalhamentos em todas as direções, com a frequência da luz espalhada sendo a mesma do feixe original (ν_0). Este efeito é conhecido como espalhamento Rayleigh. Um outro tipo de espalhamento que ocorre simultaneamente ao Rayleigh é conhecido como efeito Raman. O efeito Raman ocorre em frequências maiores e menores que ν_0 e em intensidades consideravelmente menores. As diferenças entre as frequências incidentes e espalhadas são iguais aos modos vibracionais do material^[42].

A espectroscopia infravermelho e a espectroscopia Raman têm sido técnicas empregadas por diversos autores para investigar os grupos relacionados OH, SiO₄ e Al no topázio. Os primeiros trabalhos utilizando espectroscopia Raman no estudo do topázio foram realizados por Krishnan e Nisi em 1929 e o espectro infravermelho foi primeiro investigado por Coblens em 1908^[43]. A partir daí, outros trabalhos foram publicados, principalmente comparando espectros de amostras de topázios de localidades diferentes. Londos e colaboradores^[44] compararam os sinais da espectroscopia infravermelho relacionados aos estiramentos e modos de ligação dos íons OH⁻, dos tetraedros SiO₄ e dos octaedros Al(OH, F)O₄ de topázios naturais de colorações diferentes, provenientes do Brasil, África e de uma região não determinada. Kloprogge e Frost^[22] compararam resultados de análises de amostras de topázios incolores da Montanha de Topázio nos Estados Unidos com resultados da literatura. Topázios sintéticos também foram analisados por meio destas técnicas^[24, 45].

Em todos os trabalhos, os modos associados com os grupos SiO₄ estão localizados em torno de 935 cm⁻¹, enquanto as linhas da região entre 3625 e 3675 cm⁻¹ estão relacionadas aos modos diferentes de vibração dos OH⁻.

3.4 Difratomia de Raios X

Sendo os raios X ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda no intervalo de 10^{-2} a 10^2 Å, sua descoberta tornou possível a investigação da estrutura cristalina em níveis atômicos. As primeiras análises feitas por difratometria de raios X foram publicadas por Bragg em 1913. Neste primeiro trabalho foram apresentados resultados de análises da estrutura cristalina de alguns compostos químicos^[46]. A estrutura química do topázio foi determinada em 1928^[24].

A difratometria tem sido utilizada para a determinação da estrutura cristalina dos materiais e suas características, tais como: identificação das fases cristalinas e das formas das células unitárias, determinação da fração volumétrica de fases e das distâncias interatômicas. Nas análises por difratometria utilizam-se raios X com comprimentos de onda da ordem de 1 Å, que é a mesma ordem de dimensão de um átomo.

Quando um feixe de radiação X monocromática incide sobre um material cristalino ocorrem reflexões ou difrações dos raios X em vários ângulos, em relação ao ângulo de incidência. A relação entre o comprimento de onda do feixe incidente, λ , o ângulo de difração, 2θ , e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do cristal da rede, d , é dada pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. (3.18)}$$

onde n representa a ordem da difração. Da equação de Bragg pode-se calcular os parâmetros de rede (distâncias interplanares) do material cristalino que está sendo analisado. As distâncias interplanares dependem unicamente das dimensões da célula unitária do cristal, enquanto as intensidades dos raios difratados são uma função dos posicionamentos dos átomos na célula unitária^[42].

Um composto desconhecido pode ser identificado comparando-se as suas distâncias interplanares e as suas intensidades de difração com os padrões de difratometria que já estão documentados.

Para muitos materiais de interesse a técnica mais empregada é a difratometria de raios X de materiais na forma de pó, pois ela se aplica a cristais

de tamanhos pequenos, na forma de microcristais. A desvantagem da análise da estrutura de cristais na forma de pó, utilizando-se apenas difratometria de raios X, é que os dados se sobrepõem grosseiramente, dificultando a determinação peculiar da estrutura. Entretanto, com o auxílio de um método de refinamento matemático, método de Rietveld, é possível fazer uma separação efetiva entre as sobreposições dos difratogramas, obtendo-se uma determinação precisa da estrutura.

O método de Rietveld foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld entre 1964 e 1966 para aplicação nas análises de resultados de difratometria de nêutrons. Em 1969 o autor sugeriu a utilização do método em difratometria de raios X, mas somente em 1977 foram publicados os primeiros trabalhos referentes à aplicação dele a esta técnica^[47]. O método tem sido até hoje utilizado com sucesso no estudo de materiais na forma de pó, obtendo-se resultados tão precisos quanto com as técnicas de difratometria empregadas no estudo de monocristais^[42].

No procedimento de refinamento estrutural, método de Rietveld, é feito um ajuste por mínimos quadrados entre as intensidades medidas e as calculadas empregando-se intervalos angulares iguais aos utilizados na difratometria^[48].

A difratometria de raios X tem sido especialmente empregada para analisar a influência da substituição do flúor por OH na estrutura do topázio. Wunder e colaboradores^[45] analisaram, por esta técnica, a correlação entre a razão OH/(OH+F) nos topázios naturais e no topázio sintético hidratado $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ e os seus respectivos parâmetros de rede. Northrup e colaboradores^[24] analisaram também um composto químico sintético análogo ao topázio, determinando as distâncias e os ângulos de H no $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$.

3.5 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

Na espectrometria de retroespalhamento Rutherford ou em inglês, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), partículas monoenergéticas de energias altas (prótons ou partículas alfa) são utilizadas para bombardear a

superfície da amostra. Ao colidirem com a amostra, as partículas incidentes são espalhadas. A energia das partículas espalhadas depende da massa atômica e da profundidade dos átomos da amostra. Dessa forma, pode-se determinar a composição química e a profundidade de vários elementos constituintes da amostra^[49].

3.6 Implantações Iônicas

A alteração de estruturas por feixes de íons tem encontrado aplicações práticas na modificação de materiais semicondutores, metais e isolantes.

As implantações iônicas modificam as propriedades físicas e químicas dos materiais devido ao aparecimento de armadilhas de elétrons, buracos, íons intersticiais e íons substitucionais nas amostras implantadas. Quando o material é exposto à radiação ionizante, estas armadilhas podem ser preenchidas com portadores de carga. Durante o aquecimento, na medida de termoluminescência, esses portadores podem ser liberados^[50].

Quando um íon energético incide em um cristal há uma transferência imediata da energia do íon para os átomos do volume. Conseqüentemente, a estrutura do cristal torna-se desordenada e amorfa, átomos deixam a superfície e os íons implantados permanecem presos ao final de suas trajetórias. A energia transferida ocorre via mecanismos diversos, com o processo de transferência dominante sendo a excitação dos estados eletrônicos ou colisões nucleares entre íons incidentes e os íons do volume. O desordenamento da estrutura do cristal e a ejeção de átomos são basicamente governados pela energia depositada nas colisões nucleares^[49].

Normalmente, para semicondutores, as energias dos íons estão abaixo de 400 keV; neste caso, danos por colisões nucleares são os mais considerados. A escala de fluência para semicondutores varia, caracteristicamente, de 10^{12} a 10^{15} íons/cm², induzindo danos por radiação, mas reduzindo a ejeção de átomos. A energia depositada por meio da implantação iônica é importante nos isolantes; a relaxação da rede cristalina, causada pelo rearranjo eletrônico, pode conduzir à

formação de defeitos pontuais. Para difusão dos dopantes normalmente são utilizados tratamentos térmicos em temperaturas altas^[49].

Para a geração de feixes de íons são utilizados aceleradores. Os íons adquirem energia por meio de campos elétricos variáveis, segundo o mesmo processo utilizado para a aceleração de elétrons.

Um estudo de observação das modificações na curva de emissão termoluminescente de um cristal natural implantado foi feito por Kharita e colaboradores^[51]. Os autores analisaram o efeito da pré-dose na sensibilidade termoluminescente da fluorita (CaF_2). Para isso, amostras de fluorita natural receberam diferentes pré-doses de radiação gama e de íons ^{161}Dy . Após serem tratadas a 500°C por 30 min, as amostras foram expostas a 1 Gy de radiação gama. Para as amostras que receberam uma pré-dose de radiação gama, a intensidade TL do pico em 300°C apresentou um crescimento de até cinco vezes em função da pré-dose no intervalo de 2,1 a 210 Gy (que é equivalente à fluência de íons pesados no intervalo de 10^6 a 10^8 íons/ cm^2). No caso da irradiação com íons de ^{161}Dy , com a pré-dose aumentando de 10^6 a 10^8 íons/ cm^2 , a sensibilidade aumentou 1,3 vezes. Os autores atribuíram este resultado aos danos de radiação afetando os centros de luminescência, que podem ser mais severos no caso dos íons pesados.

Não foram encontrados resultados na literatura, por meio da termoluminescência, referentes a implantações iônicas no topázio. Marques e colaboradores^[52] observaram, por meio de espectrometria de retroespalhamento Rutherford e absorção óptica, que amostras de topázio implantadas com íons de Cr e W tiveram suas características ópticas modificadas, e também que a estrutura formada na região implantada permaneceu estável após tratamentos térmicos em temperaturas abaixo de 900°C .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras de Topázio

As amostras empregadas neste trabalho são todas provenientes do Estado de Minas Gerais. Os lotes das amostras foram identificados numericamente, de acordo com a ordem de aquisição. Na **Tabela 4.1** estão listadas as procedências e as características principais das amostras de cada lote.

Tabela 4.1 - Procedências e características visuais das amostras dos lotes de topázio deste trabalho.

Amostras de Topázio	Localidade de origem	Quantidade de cristais	Coloração	Diâmetro médio (cm)
Lote 1	Acari	6	incolor	1,0
Lote 2	Santo Antônio do Jacinto	5.000 (aproximadamente)	incolor	0,8
Lote 3	Santo Antônio do Jacinto	2	cinza	1,0
Lote 4	Ouro Preto	2	azul	1,0
Lote 5	Ouro Preto	2	amarelo claro	1,0
Lote 6	Ouro Preto	10	amarelo escuro	2,0

As amostras de cada um dos lotes foram analisadas anteriormente por meio da técnica da termoluminescência. Os resultados referentes a estas primeiras análises foram apresentados em trabalhos anteriores^[2-4].

No presente trabalho apenas as amostras de topázio do lote 2 foram estudadas por meio de todas as técnicas aqui apresentadas. As amostras dos demais lotes foram estudadas somente por difratometria de raios X.

4.1.1 Amostras na Forma de Pó

Para a preparação de amostras de topázio na forma de pó, cristais de topázio foram escolhidos aleatoriamente dentro de seus lotes, sendo as amostras preparadas separadamente. Antes da trituração, os cristais passaram por uma lavagem em água corrente, sendo em seguida secados por ventilação em temperatura ambiente. A trituração foi feita em almofariz de porcelana. Para a separação granulométrica utilizou-se peneiras com diâmetros de 0,045 mm, 0,065 mm, 0,075 mm e 0,150 mm, dependendo da granulação final desejada. Todo o processo de preparação foi feito sob luz ambiente.

4.1.2 Amostras Utilizadas na Preparação dos Compósitos

As amostras de topázio que foram misturadas com Teflon ou vidro e aglutinadas por meio de prensagem e tratamento térmico serão chamadas de compósitos neste trabalho.

Na preparação dos compósitos escolheu-se o topázio do lote 2 devido à grande quantidade de cristais desse lote e a intensidade alta do sinal termoluminescente de suas amostras. Com aproximadamente metade das amostras deste lote foi possível confeccionar 1700 compósitos de topázio-Teflon e, aproximadamente, 100 compósitos de topázio e vidro, além de dispor de amostras para as implantações iônicas e para as demais análises.

Na **Figura 4.1** pode-se observar uma fotografia de uma parte das amostras de topázio do lote 2, utilizadas na preparação dos compósitos.

Na **Tabela 4.2** são apresentadas as concentrações das impurezas encontradas nas amostras de topázio do lote 2 utilizado no presente trabalho, de acordo com o resultado da análise realizada pelo método de ativação com nêutrons.



Figura 4.1 - Fotografia de amostras de topázio do lote 2.

Tabela 4.2 - Concentração de impurezas das amostras de topázio do lote 2, proveniente de Santo Antônio do Jacinto, MG (BOLETIM DE ANÁLISES TFR N^o 14/99 - 06/07/1999, IPEN/CNEN).

Elemento	Concentração	Elemento	Concentração
Ce	(407 ± 15) ng/g	Na	(54 ± 2) µg/g
Co	(41 ± 4) ng/g	Sb	(5,2 ± 0,8) ng/g
Cs	(16 ± 5) ng/g	Se	(212 ± 18) ng/g
Cr	(340 ± 15) ng/g	Sm	(9,9 ± 0,1) ng/g
Eu	(6,2 ± 0,1) ng/g	Ta	(31 ± 1) ng/g
Fe	(47 ± 2) µg/g	Th	(34 ± 2) ng/g
La	(232 ± 40) ng/g	Zn	(1335 ± 51) ng/g

A seguir são descritos os métodos de preparação dos compósitos.

4.1.3 Preparação dos Compósitos de Topázio-Teflon

Nos compósitos produzidos com topázio e Teflon, foi utilizado o topázio triturado, com granulação entre 0,075 e 0,150 mm. Os compósitos foram fabricados no IPEN, seguindo o mesmo processo empregado na produção dos dosímetros de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}^{[53]}$.

O processo de produção dos compósitos de topázio-Teflon consiste na seqüência seguinte:

- i. Tratamento térmico do topázio triturado a 600 °C por 1h seguido de resfriamento em temperatura ambiente;
- ii. Mistura do pó de topázio tratado termicamente com o Teflon, na razão de uma parte de topázio para duas de Teflon (razões em massa);
- iii. Prensagem da mistura para confecção dos compósitos;
- iv. Tratamento térmico dos compósitos a 300°C por meia hora, seguido de tratamento a 400°C por uma hora e meia e resfriamento em temperatura ambiente.

Ao final do processo de fabricação, os compósitos apresentaram 6 mm de diâmetro por 1 mm de espessura e 50 mg de massa.

O Teflon volatiliza-se quando submetido a temperaturas acima de 300°C. Devido a esta limitação, o limite superior de temperatura nos tratamentos térmicos e nas medidas de TSEE destes dosímetros foi de 300°C. Nas medidas de TL a temperatura máxima atingida pelos compósitos foi de 320°C.

4.1.4 Preparação dos Compósitos de Topázio-Vidro

Com o objetivo de produzir dosímetros de topázio resistentes a temperaturas maiores que 300°C, utilizou-se, como alternativa, uma mistura de topázio e vidro comercial. Os materiais foram triturados separadamente, misturados com uma razão em massa 1/1. Após a prensagem em pastilhador, os compósitos foram sinterizados por meio de tratamento térmico. Após a

sinterização, os compósitos apresentaram 6 mm de diâmetro por 1 mm de espessura e 40 mg de massa.

Os primeiros compósitos foram preparados com uma mistura de topázio e vidro comercial incolor, do tipo empregado em janelas, e foi utilizada uma mistura com granulação entre 0,075 e 0,150 mm. Após a prensagem, os compósitos foram tratados termicamente a 600°C por seis horas. Estas amostras não apresentaram boa resistência, decompondo-se com o manuseio.

No segundo processo de preparação, os compósitos de topázio e vidro foram confeccionados com uma mistura contendo vidro transparente de lâmpada incandescente e topázio natural. Os dois compostos da mistura foram preparados na forma de pó com diâmetro entre 0,075 e 0,150 mm. Nesta mistura foi adicionado o ligante polivinil álcool, com o objetivo de melhorar a rigidez do compósito após a prensagem, facilitando o manuseio deles antes da sinterização. Este ligante volatiliza após ser aquecido em temperaturas maiores que 300°C, não modificando as propriedades dosimétricas dos compósitos. Após a prensagem, os compósitos foram termicamente tratados por um intervalo de 4h a uma temperatura de 730°C. Como resultado, as amostras obtidas por esse processo apresentaram uma maior resistência que as primeiras; entretanto tiveram seu sinal TL reduzido em intensidade.

Na forma final os compósitos foram preparadas com uma mistura de topázio e vidro, com granulação de 0,045 a 0,065 mm e polivinil álcool, de acordo com o processo da segunda escolha. Estes compósitos tiveram a resistência final melhorada em relação ao primeiro e ao segundo métodos.

4.1.5 Escolha dos Compósitos

Antes das análises, os compósitos foram submetidos previamente a testes de homogeneidade. Para estes testes, os compósitos foram inicialmente divididos em lotes de 20 amostras. Cada lote de compósitos de topázio-Teflon foi tratado termicamente a 300°C por 1 hora e irradiado com 0,1 Gy em feixe de ^{60}Co . A preparação dos compósitos de topázio-vidro foi feita com tratamento térmico a 400°C por 1 hora e irradiação posterior com 0,1 Gy.

4.2 Irradiação das Amostras

4.2.1 Fontes de Radiação

As irradiações (gama, beta e alfa) foram obtidas utilizando-se as seguintes fontes:

- i. Unidade de teleterapia de ^{60}Co , Theratron, modelo 780, com atividade de 63,64 TBq (junho/2001).
- ii. Unidade de teleterapia de ^{60}Co , Keleket Barnes Flexaray, modelo IS, com atividade de 0,254 TBq (junho/2001).
- iii. Fonte de ^{137}Cs , Gamma Calibrator, modelo 64 – 764, com atividade de 1,74 GBq (junho/2001).
- iv. Fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ com atividade nominal de 370 MBq (novembro/1973);
posição de calibração: na superfície da fonte;
certificado de calibração: The Radiochemical Centre Ltd., Amersham, Inglaterra.
- v. Fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ com atividade de 74 MBq (janeiro de 1981);
distância de calibração: de 30 cm;
certificado de calibração: Laboratório de padronização primária alemão Physikalisch – Technische Bundesanstalt (PTB).
- vi. Fonte de ^{241}Am com fluxo de emissão de 74000 s^{-1} (outubro de 1989),
certificado de calibração: Departamento de Metrologia das Radiações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

As radiações X foram obtidas utilizando-se os seguintes sistemas:

- vii. Gerador Rigaku Denki Co. Ltda, Japão, tipo Geigerflex (potencial constante), acoplado a um tubo Philips, modelo PW 2184/00, com janela de 1 mm de berílio e alvo de tungstênio.

- viii. Sistema Pantak, modelo HF320 (potencial constante), EUA, com janela de 3 mm de berílio e alvo de tungstênio.

De acordo com a numeração, as fontes e equipamentos listados anteriormente pertencem a:

- i. Fundação de Beneficência Hospital de Cirurgia, Aracaju.
- ii-iii, v-viii. Laboratório de Calibração de Instrumentos, Departamento de Metrologia das Radiações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- iv. Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

Para as exposições com radiações X de energias baixas, realizadas no Gerador Rigaku Denki, foram utilizadas as características de radiação listadas na **Tabela 4.3**.

Para as exposições com radiação X de energias intermediárias, realizadas no sistema Pantak, foram utilizadas as características de radiação listadas na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.3 - Características das qualidades de radiação do sistema de radiação X de energias baixas, Rigaku Denki.

Tensão (kV)	Corrente (mA)	Filtração Adicional (mmAl)	Energia Efetiva (keV)	Camada Semi-Redutora (mmAl)	Taxa de Kerma no Ar (Gy.min ⁻¹)
25	30	0,445	14,3	0,26	0,444
30	30	0,545	15,5	0,37	0,473
40	30	0,682	17,7	0,56	0,663
45	25	0,733	18,7	0,65	0,625
50	25	1,021	21,2	0,91	0,514

Tabela 4.4 - Características das qualidades de radiação do sistema de radiação X de energias intermediárias, sistema Pantak.

Tensão (kV)	Corrente (mA)	Filtração		Energia Efetiva (keV)	Camada Semi-Redutora		Taxa de Kerma no Ar (mGy.min ⁻¹)
		Adicional (mmAl)	(mmCu)		(mmAl)	(mmCu)	
100	15	1,206	-	35	3,759	-	85,5
135	15	-	0,228	55	-	0,466	81,4
180	15	-	0,482	76	-	0,950	113,1
250	12	-	1,569	115	-	2,388	113,3

4.2.2 Embalagens Utilizadas nas Irradiações dos Compósitos

Para as exposições à radiação gama e X foram utilizadas três tipos de embalagens: papel, acrílico e porta-filmes.

Na embalagem com papel, as amostras foram recobertas com uma folha de papel com gramatura de 75 g/m².

Para o segundo tipo de embalagem foram utilizadas lâminas de acrílico com dimensões superficiais de 20 por 30 mm e espessura de 3,0 mm.

Para a terceira embalagem foram utilizados porta-filmes empregados em dosimetria fotográfica. Nestas embalagens há uma janela aberta na face externa, identificada por "a" na **Figura 4.2**. Nas faces internas têm-se absorvedores de cobre em "b" e em "c", com 0,5 e 1,0 mm de espessura, respectivamente, e em "d" há uma lâmina de chumbo com 0,5 mm de espessura. As amostras foram colocadas dentro dos porta-filmes, ficando revestidas pelos absorvedores durante as irradiações. A janela aberta não foi utilizada.

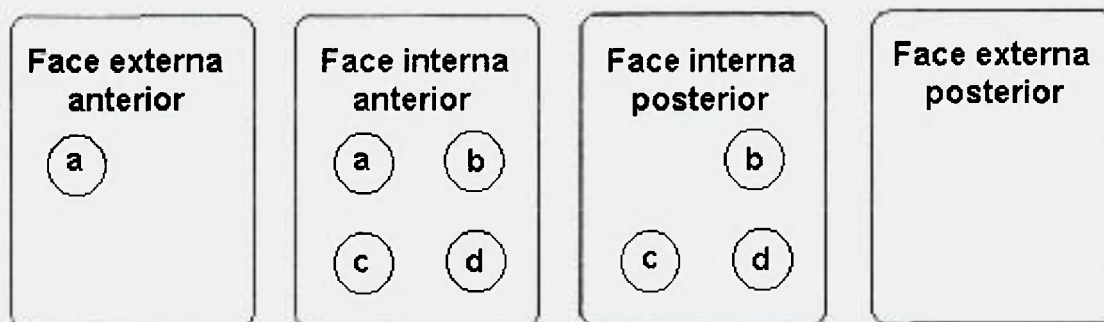


Figura 4.2 – Vistas externas e internas da embalagem utilizada para as irradiações (porta-filmes) com filtros absorvedores de cobre e chumbo. a: janela aberta; b: 0,5 mm de cobre; c: 1,0 mm de cobre; d: 0,5 mm de chumbo.

As embalagens porta-filmes foram empregadas apenas para o estudo da dependência energética das amostras de topázio, nas demais aplicações com radiação gama foram empregadas as embalagens de acrílico; com radiação X de energias baixas foram utilizadas embalagens de papel.

As embalagens de acrílico e os porta-filmes forneceram as condições experimentais necessárias para obtenção de equilíbrio eletrônico durante as irradiações com radiação gama.

4.3 Medidas de Termoluminescência

Nas medidas de termoluminescência foram utilizados dois sistemas pertencentes à Universidade Federal de Sergipe. O primeiro trata-se do sistema construído no Laboratório de Caracterização e Preparação de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (LPCM-DFI-UFS) e o segundo, de uma leitora termoluminescente manual, modelo 3500, produzida pela BICRON – Radiation Measurements Products.

Na leitora modelo 3500 foram feitas apenas medidas das amostras na forma de compósitos e no outro sistema, medidas das amostras na forma de pó e na forma de compósitos.

O outro sistema desenvolvido consiste de um porta-amostra e uma fotomultiplicadora THORM EMI, modelo 9789QB, com a eletrônica associada.

Como padrão de comparação das intensidades TL das amostras na forma de pó, utilizou-se o topázio 2 nesta forma, sem tratamento térmico ou irradiação adicional. Para padronização das quantidades de amostras na forma de pó, utilizou-se um cilindro de acrílico com um orifício. Cada amostra foi colocada previamente no orifício para a medida da quantidade do pó e, em seguida, o pó foi transferido para o porta-amostra por meio de um funil.

O porta-amostra deste sistema consiste de uma lâmina de liga de platina com 3 cm de comprimento e 1 cm de largura com um círculo em baixo relevo no centro, com diâmetro de 8 mm. Este círculo tem a função de possibilitar a reprodutibilidade do posicionamento da amostra.

O porta-amostra está posicionado na gaveta de uma caixa de madeira; no momento das medidas a gaveta permanece fechada, evitando a captação da luz exterior pela fotomultiplicadora (**Figuras 4.3 e 4.4**). Dentro da gaveta, o porta-amostra está fixado em duas barras de cobre conectadas a um transformador.

Entre o porta-amostra e a fotomultiplicadora é colocado um filtro para luz infravermelha. Este filtro tem o objetivo de minimizar a luz emitida pela lâmina de platina, quando esta apresenta incandescência durante o aquecimento.

Fixado sob o porta-amostra, um termopar tipo J faz a detecção do sinal de temperatura.

Durante uma medida de termoluminescência um programa do microcomputador envia um comando para um canal do conversor analógico/digital (A/D), acionando o módulo de potência, por meio do transformador, o que possibilita o aquecimento do porta-amostra. O termopar monitora a temperatura e envia o valor monitorado para o conversor digital/analógico. A fotomultiplicadora, alimentada por uma fonte de alta tensão, detecta a luz emitida pela amostra e envia o sinal detectado para o eletrômetro, que o amplifica. O sinal amplificado é conduzido ao conversor e em seguida é armazenado no microcomputador, em função da variação da temperatura e do tempo. Na **Figura 4.4** tem-se o arranjo esquemático do sistema de medidas TL. Os dados coletados podem ser analisados durante a realização da medida ou posteriormente, por meio de um programa gráfico.

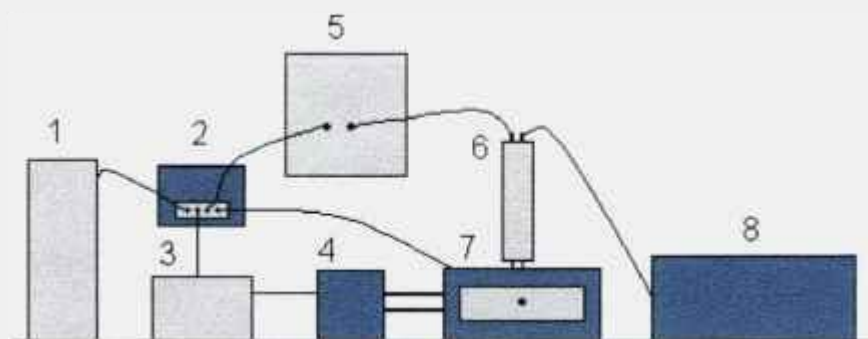


Figura 4.3 - Esquema do sistema 1 de medidas TL do LPCM-DFI-UFS:
 1 - microcomputador
 2 - conversor A/D (2 canais) e D/A (controle da temperatura)
 3 - módulo de controle
 4 - transformador
 5 - eletrômetro
 6 - fotomultiplicadora
 7 - porta-amostras
 8 - fonte de tensão.

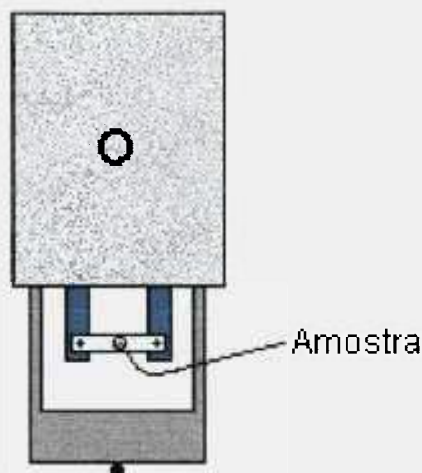


Figura 4.4 - Detalhe do porta-amostra aberto, vista superior.

Para as medidas dos espectros de emissão um monocromador de rede de difração é colocado entre o porta-amostra e a fotomultiplicadora; com isto, apenas a luz emitida com o comprimento de onda previamente selecionado no monocromador chega à fotomultiplicadora. Na **Figura 4.5** tem-se o arranjo esquemático deste sistema de medidas TL, com o monocromador identificado pelo número 7.

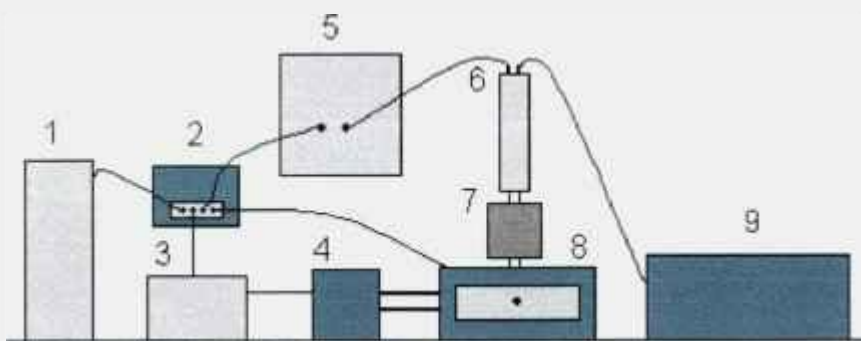


Figura 4.5 - Esquema do sistema 2 de medidas TL do LPCM-DFI-UFS, sendo:

- 1 - microcomputador
- 2 - conversor A/D (2 canais) e D/A (controle da temperatura)
- 3 - módulo de controle
- 4 - transformador
- 5 - eletrômetro
- 6 - fotomultiplicadora
- 7 - monocromador
- 8 - porta-amostras
- 9 - fonte de tensão.

As medidas de termoluminescência foram realizadas em atmosfera ambiente com taxa de aquecimento de 2°C/s . Para os compósitos de topázio-Teflon o intervalo da medida foi limitado entre a temperatura ambiente e 320°C . Para os compósitos de topázio-vidro e as amostras na forma de pó, o intervalo de temperatura foi estendido até 350°C .

Para as medidas na forma de pó, a massa das amostras foi previamente medida com o objetivo de manter a homogeneidade do material termoluminescente.

4.4 Medidas de Exoemissão

As medidas de exoemissão foram feitas em um sistema constituído por um detector proporcional com fluxo contínuo de gás e a eletrônica associada, pertencente ao IPEN, desenvolvido por Rocha^[13, 35]. A **Figura 4.6** apresenta uma representação esquemática do sistema leitor TSEE utilizado.

Neste sistema, o detector proporcional apresenta geometria 2π e a amostra é posicionada no interior do volume ativo do detector. As amostras são

colocadas sobre uma prancheta de Monel com um termopar de Ferro-Constantan soldado em sua parte inferior, para o controle de temperatura das amostras. Esta prancheta, por sua vez, está conectada a um transformador de alta potência, que possibilita o controle das taxas de aquecimento. O transformador e o termopar são acoplados a um programador de temperaturas que fornece taxas lineares de aquecimento. A aquisição de dados é feita por meio de um microcomputador^[13].

O anodo do detector é formado por um fio de ouro de 2,0 cm de comprimento, preso diametralmente em duas chapas de Teflon (PTFE – politetrafluoreto-etileno) e o catodo (carcaça do detector) consiste de um semi-círculo de latão.

Uma mistura gasosa contendo 10% de metano e 90% de argônio (mistura P-10) circula e preenche o detector, gerando um fluxo contínuo de gás, o que torna a pressão interna do detector maior que a atmosférica, evitando possíveis contaminações do detector pelo meio externo.

Para o controle e a calibração do detector proporcional, foi utilizada uma fonte de Carbono (^{14}C).

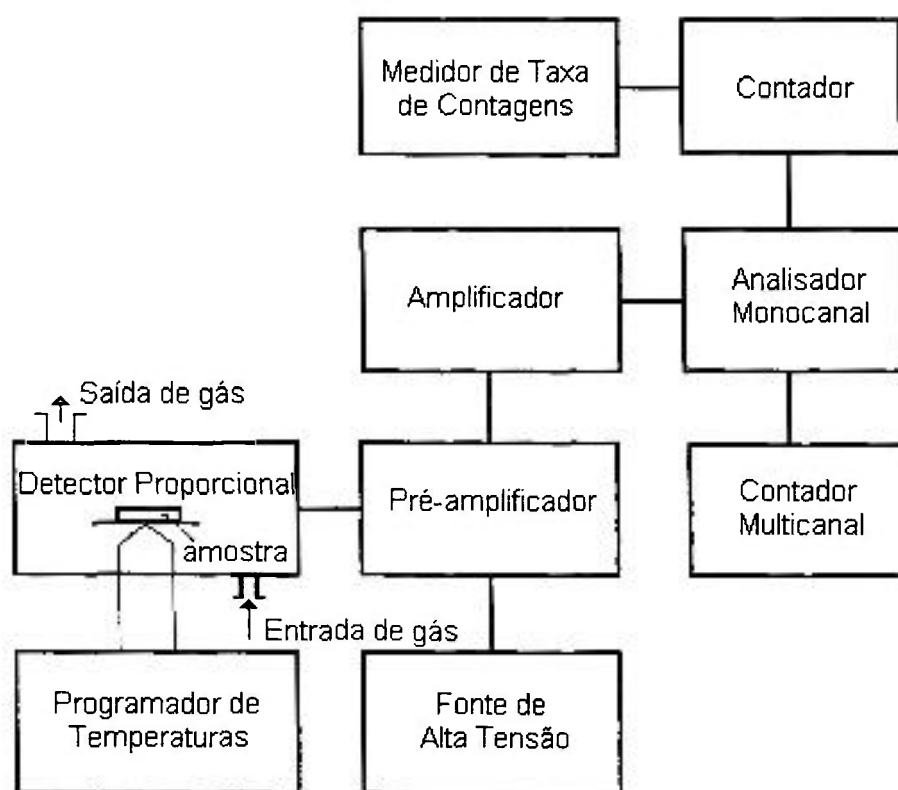


Figura 4.6 - Representação esquemática do sistema leitor TSEE ^[13]

A taxa de aquecimento utilizada nas medidas foi de 5°C/s e o intervalo de temperatura foi limitado entre a temperatura ambiente e 300°C.

Para estas medidas foram utilizadas amostras de topázio do lote 2 na forma de cristais (pedras) e compósitos.

4.5 Medidas de Espectroscopia Raman e Espectroscopia Infravermelho

Nas análises de espectroscopia Raman foram utilizados os cristais de topázio, na forma como recebidos, sem tratamento térmico e com tratamento às temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800 e 1000°C por 1h cada. Para as medidas foi utilizada uma geometria de espalhamento com a luz de polarização das amostras paralela ao eixo cristalino *c*. As medidas foram feitas em temperatura ambiente utilizando o conjunto formado por um monocromador triplo Dilor XU equipado com uma fonte de argônio (5145Å, 50mW), um microscópio confocal e um detector CCD, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

Para as medidas de espectroscopia infravermelho foram utilizadas lâminas de cristais de topázio de aproximadamente 0,8 mm de espessura. As amostras foram analisadas sem tratamento térmico e com tratamento às temperaturas de 400, 700 e 835 e 1000°C por 1h cada. As medidas foram executadas em temperatura ambiente no intervalo de 500 a 4000 cm⁻¹, utilizando-se um espectrômetro Bomen DA8 Fourier Transformer equipado com uma fonte de SiC, um divisor de feixe revestido de KBr e um detector MCT, também pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.6 Medidas de Difractometria de Raios X

Nas análises por difratometria de Raios X foram utilizadas amostras de topázio de todos os lotes, separadamente, na forma de pó, com o diâmetro médio

dos microcristais entre 0,045 e 0,065 mm. Para as amostras de topázio do lote 2 foi utilizado o pó sem tratamento térmico e também o pó tratado termicamente às temperaturas de 400, 500, 700 e 800°C por uma hora cada. Para as demais amostras utilizou-se somente o pó sem tratamento térmico, porque a quantidade de amostras de alguns dos lotes já não era suficiente e, além disso, apenas as amostras de topázio 2 passaram por tratamentos térmicos durante a produção e a utilização dos compósitos.

Os dados foram coletados em um difratômetro para amostras policristalinas da Rigaku, modelo DMAXB, com anodo de cobre, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O feixe difratado foi monocromatizado por um cristal de grafite pirolítico curvo. As fases cristalinas das amostras foram identificadas utilizando-se o catálogo do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*. O equipamento foi operado com tensão de 40 kV, corrente de 25 mA e as medidas foram executadas em passos de 0,02° com tempos de 5s.

4.7 Implantações Iônicas

Para as implantações iônicas, as amostras de topázio foram cortadas ao meio e em seguida divididas em lotes. Cada lote foi implantado com um único tipo de íon com uma fluência determinada. As faces cortadas permaneceram voltadas para o feixe incidente no momento das implantações.

Os íons de cromo (Cr⁺), alumínio (Al⁺) e ferro (Fe⁺) foram implantados nas amostras de topázio, com o uso de um acelerador de íons, modelo Danfysik 1090 High Fluence Ion Implanter, utilizando uma densidade de corrente de 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, fluências entre 10^{14} a 10^{17} íons/ cm^2 e energias de 140 keV. Com o objetivo de possibilitar a difusão dos íons dentro do volume do cristal, após as implantações as amostras foram tratadas termicamente a 500°C por 3 h. Após o tratamento térmico, as amostras foram trituradas. Na separação granulométrica aproveitou-se o pó com granulação entre 0,075 e 0,150 mm. Para as medidas de termoluminescência das amostras implantadas, elas foram irradiadas com fontes de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ e ^{137}Cs .

As medidas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford foram realizadas em um acelerador Van de Graaff de 2,5 MV, utilizando-se um feixe de 2,0 MeV de He⁺ com diâmetro de 1,0 mm. Para minimizar os efeitos da acumulação de carga na superfície durante as análises, a corrente do feixe medida no alvo foi mantida abaixo de 4 nA. As partículas retrodispersadas foram detectadas em 140° e próximo a 180° em relação ao feixe incidente, por meio de detectores de barreira de superfície de silício, com resolução de 13 e 15 keV, respectivamente.

As implantações iônicas e as medidas com espectrometria de retroespalhamento Rutherford foram realizadas no Instituto de Tecnologia Nuclear de Portugal, Sacavém.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises dosimétricas do topázio, na forma de compósitos e cristais. Serão apresentados também os resultados referentes às análises por espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelho e difratometria de raios X e os resultados referentes às análises por termoluminescência das modificações produzidas pelas implantações iônicas neste mineral .

5.1 Compósitos de Topázio-Teflon – Análises por TL

Para a caracterização dos compósitos de topázio-Teflon foram realizados diversos testes, levando-se em conta, principalmente, os requisitos de desempenho para sistemas de dosimetria termoluminescente descritos no documento regulamentário do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, CNEN^[55]. Este documento será denominado neste trabalho de RIRD.

5.1.1 Homogeneidade de Resposta

O teste de homogeneidade de resposta foi realizado com o objetivo de assegurar a uniformidade da sensibilidade dos dosímetros dentro de um mesmo lote. O teste foi realizado com todos os compósitos de topázio-Teflon utilizados neste trabalho. Para cada lote foram avaliados 20 dosímetros. Inicialmente, os dosímetros foram numerados com grafite em uma das faces.

De acordo com o RIRD, o valor avaliado para qualquer dosímetro de um lote não deve diferir daquele avaliado por outro qualquer dosímetro do mesmo lote em mais de 30% para uma dose igual a 10 vezes o limite inferior de detecção exigido (0,2 mGy). Para este teste, no presente trabalho, foi escolhida a dose de 0,1 Gy de radiação gama de ⁶⁰Co, levando-se em conta a sensibilidade dos compósitos.

Na **Figura 5.1** são mostrados os resultados da resposta termoluminescente de um dos lotes de amostras de topázio-Teflon avaliados. A média das áreas integradas da curva de emissão TL, no intervalo de 150 a 300°C,

obtida pelo ajuste dos histogramas por meio da função do tipo gaussiana foi de (115 ± 5) , em unidades arbitrárias (u.a.). Para as demais análises foram escolhidas as amostras cujas áreas do pico TL 2 estavam dentro do intervalo de $\pm 15\%$ do valor médio ajustado pela gaussiana. O valor escolhido neste trabalho está mais próximo da média que os 30% recomendados no RIRD.

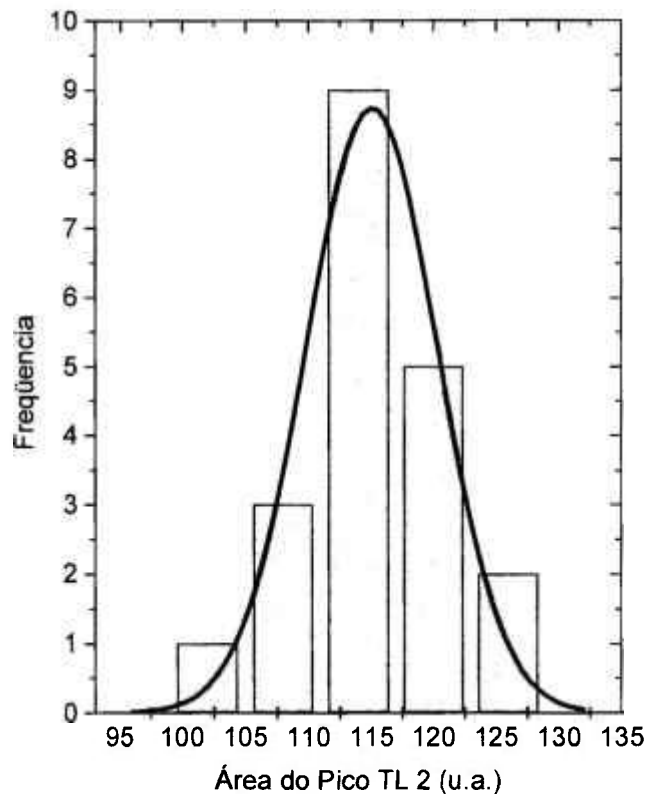


Figura 5.1 - Histograma da distribuição das áreas do pico TL 2 dos compósitos de topázio-Teflon, no intervalo de 150 a 300°C.

Foi testada também a homogeneidade da sensibilidade dos compósitos de topázio-Teflon após reutilizações sucessivas destas amostras. Para este teste, 20 compósitos foram submetidos a 10 ciclos repetidos de tratamento térmico, irradiação e medida da curva de emissão termoluminescente. A variação máxima da resposta TL média em cada um dos ciclos foi de no máximo 5%. De acordo com o RIRD, o coeficiente de variação do valor médio avaliado não deve ser maior que 7,5%. Para este teste, os compósitos foram irradiados com uma dose de 0,1 Gy de ^{60}Co e a resposta TL foi determinada utilizando-se as áreas integradas da curva de emissão TL, no intervalo de 150 a 300°C.

5.1.2 Resposta à Radiação

As curvas de emissão TL dos compósitos de topázio-Teflon apresentam formatos semelhantes quando expostas às radiações gama, alfa, beta ou X, com as intensidades dependentes da energia da radiação, da dose absorvida e da filtração adicional. Na **Figura 5.2** tem-se uma comparação entre as curvas de emissão TL destes compósitos quando expostos à radiação gama de ^{60}Co e de ^{137}Cs e à radiação X de 76 keV. As amostras receberam 0,1 Gy de dose absorvida. A **Figura 5.3** mostra a curva de emissão TL de um amostra exposta a 1,0 Gy de radiação beta. A curva de emissão TL de um compósito de topázio-Teflon exposto a uma fonte de partículas alfa, ^{241}Am , durante 35 min, pode ser observada na **Figura 5.4**.

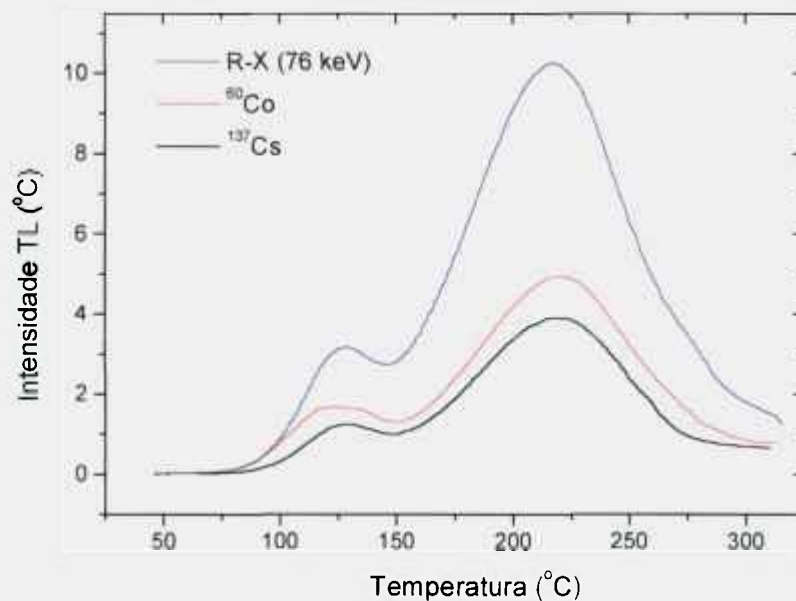


Figura 5.2 – Curvas de emissão TL típicas de compósitos de topázio-Teflon irradiados com uma dose absorvida de 0,1 Gy de raios X (76 keV), ^{60}Co e ^{137}Cs .

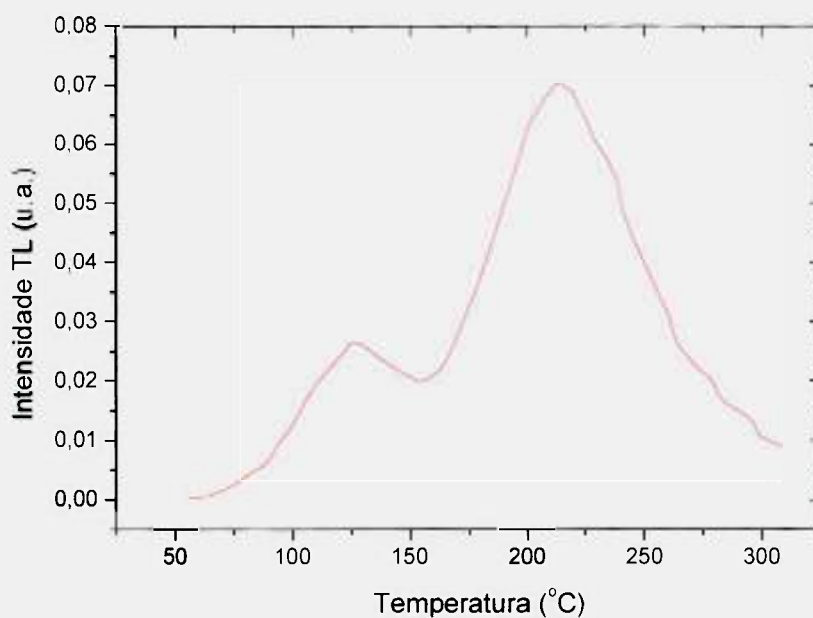


Figura 5.3 – Curva de emissão TL típica de um composto de topázio-Teflon irradiado com uma dose absorvida de 1 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

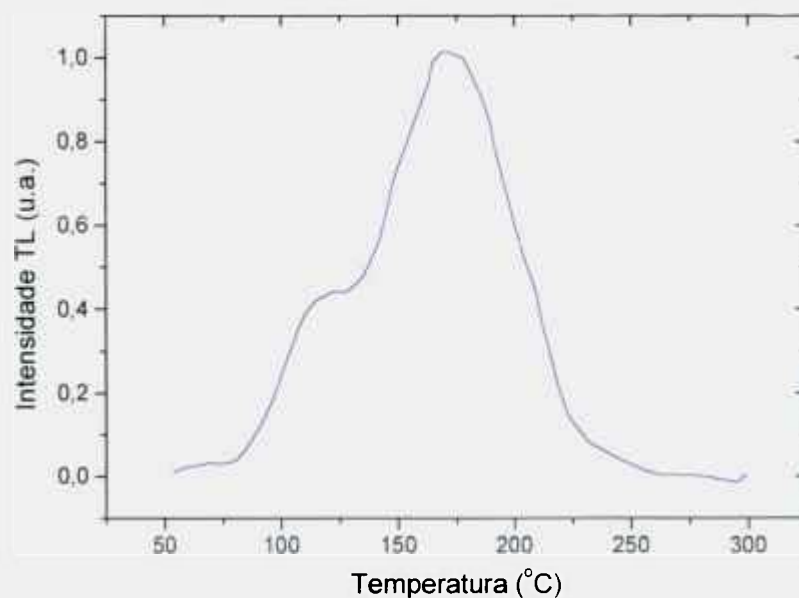


Figura 5.4 – Curva de emissão TL típica de um composto de topázio-Teflon após 35 min de irradiação com partículas alfa (^{241}Am).

De acordo com o RIRD, os testes de linearidade devem ser realizados para assegurar a uniformidade de resposta dos dosímetros em relação à magnitude de exposição.

Para estas análises as respostas foram calculadas por meio da área integrada no intervalo de 150 a 300°C da curva de emissão. Para cada ponto foram feitas 5 medidas.

Na **Figura 5.5** é mostrada a resposta TL dos compósitos de topázio-Teflon em função da dose, quando expostos à radiação gama de ^{60}Co no intervalo de 10^{-4} a 10^5 Gy. A dependência é sublinear para doses baixas (10^{-4} - 10^{-2} Gy), linear a partir 10^{-2} e até 20 Gy, supralinear e novamente sublinear próximo à dose de saturação, entre 2 e 3 kGy. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 8%.

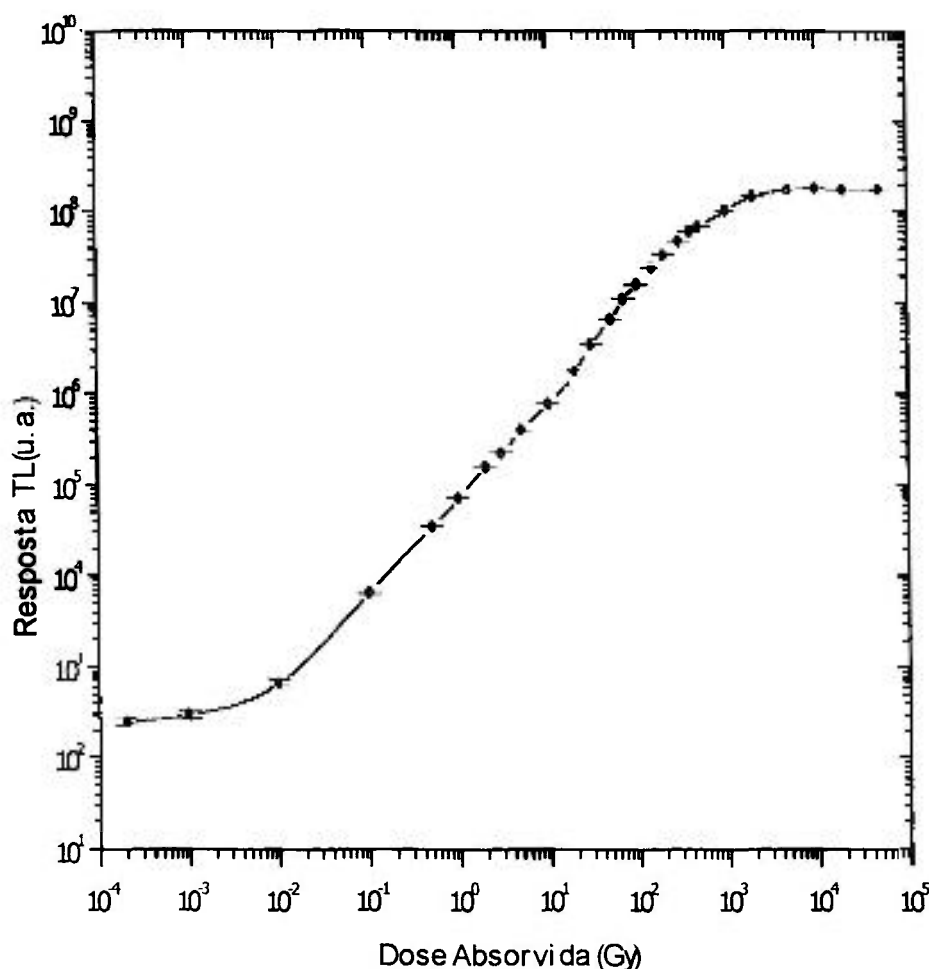


Figura 5.5 – Resposta TL dos compósitos de topázio-Teflon em função da dose absorvida para radiação gama (^{60}Co).

Para os compósitos irradiados com radiação beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, no intervalo de 0,1 a 8 kGy, a resposta TL cresce com a dose em todo o intervalo, sendo sublinear até 2 Gy, supralinear entre 2 Gy e 500 Gy e, novamente,

sublinear, tendendo à saturação a partir de 500 Gy, como pode ser observado na **Figura 5.6**. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 14%.

Embora a radiação alfa seja capaz de ionizar apenas a superfície dos materiais, a resposta TL dos compósitos irradiados com ^{241}Am cresceu com o tempo de exposição, no intervalo analisado, de 300 a 2100 s, como pode ser observado na **Figura 5.7**. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 13%.

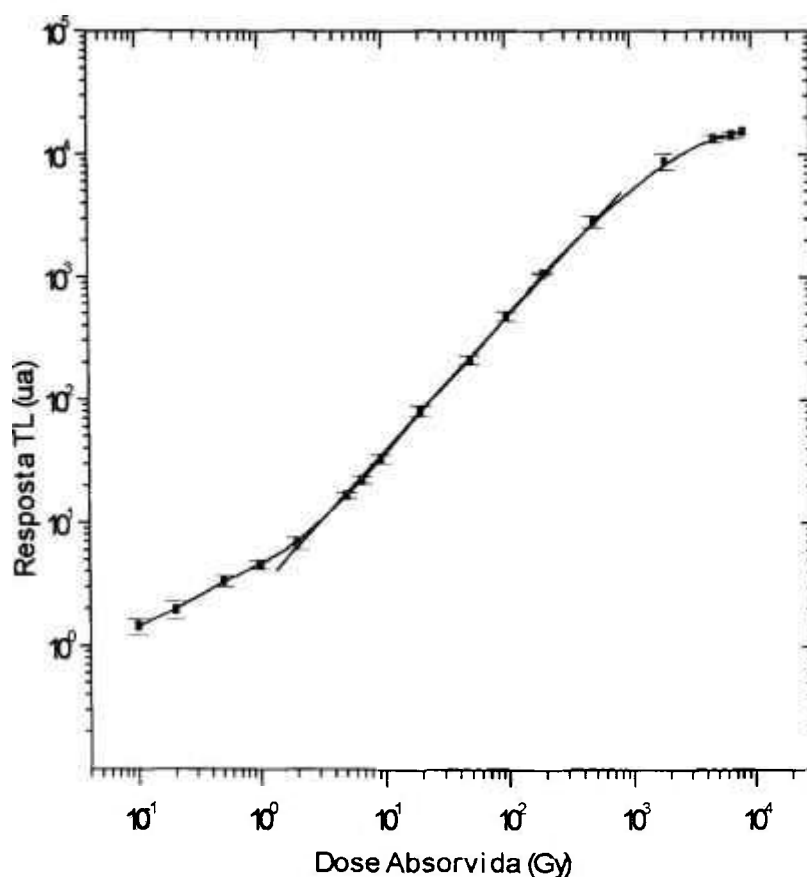


Figura 5.6 – Resposta TL dos compósitos de topázio-Teflon em função da dose absorvida para radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

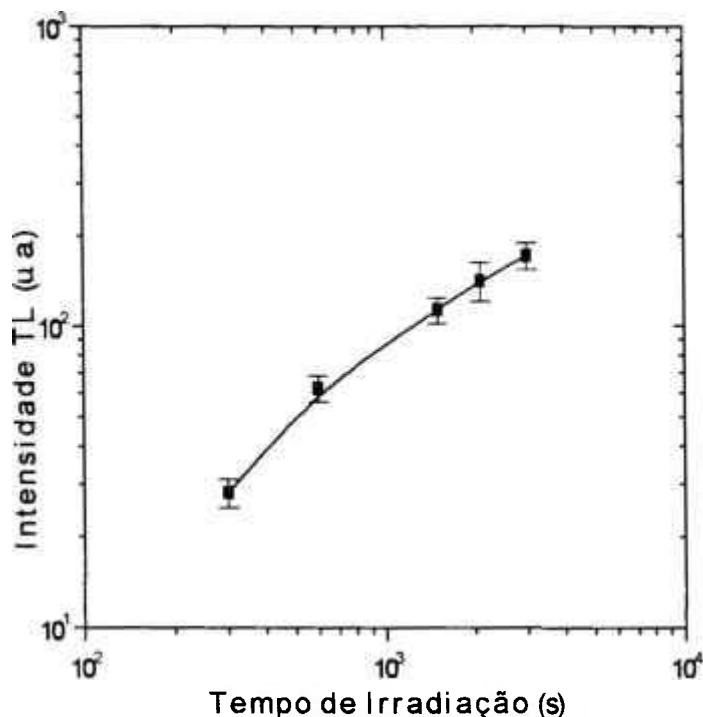


Figura 5.7 – Resposta TL dos compostos de topázio-Teflon em função do tempo de irradiação com radiação alfa (^{241}Am).

Quando expostos à radiação gama, os compostos de topázio-Teflon não apresentaram um comportamento linear no intervalo estabelecido no RIRD, limitado entre 0,2 mGy e 1Gy, mas a variação da resposta em todo o intervalo analisado esteve sempre abaixo da variação máxima estabelecida, que é de no máximo 10%.

A resposta à radiação beta não apresentou um intervalo de linearidade no intervalo analisado (de 0,1 a 10 kGy); entretanto, a reprodutibilidade da resposta apresentou uma variação menor do que 10% no intervalo de dose de 2 a 500 Gy. No RIRD não são feitas referências sobre análises de dosimetria de radiação beta.

As incertezas associadas à exposição à radiação alfa estiveram um pouco acima de 10 %; embora a resposta TL tenha crescido com o tempo de exposição, não se verificou linearidade da resposta. Também não são encontradas referências no RIRD sobre este tipo de dosimetria.

5.1.3 Dependência Energética

O estudo da dependência energética foi realizado com o objetivo de observar a resposta TL dos compósitos topázio-Teflon quando expostos a energias diferentes de fontes de radiação X e gama. As energias foram escolhidas de acordo com o RIRD, que estabelece que os sistemas de monitoração individual devem ser avaliados, com relação à dependência energética, com uma energia em cada um dos seguintes intervalos: 20 a 25 keV, 30 a 40 keV e 80 a 100 keV, para radiação X. Segundo o mesmo documento, a resposta destes sistemas também deve ser avaliada para a energia de uma fonte de ^{137}Cs ou de ^{60}Co . Não foram possíveis irradiações com uma energia entre 80 e 100 keV. Entretanto, foram utilizadas as energias de 76 e 115 keV que estão próximas dos limites inferior e superior do intervalo estabelecido.

As respostas TL das amostras irradiadas com radiação X, com energias de 14,3, 21,2, 35,0, 55,0, 76,0 e 115,0 keV, e radiação gama com energias de 661,6 keV e 1,25 MeV, apresentaram uma forte dependência energética relacionada com a carga total emitida quando diferentes filtros são utilizados nas embalagens das amostras. Na **Figura 5.8** tem-se o resultado da análise da dependência energética para uma dose absorvida de 0,1 Gy. O maior valor referente às incertezas associadas foi observado na resposta TL das amostras embaladas com papel, que neste caso foi de no máximo 10%.

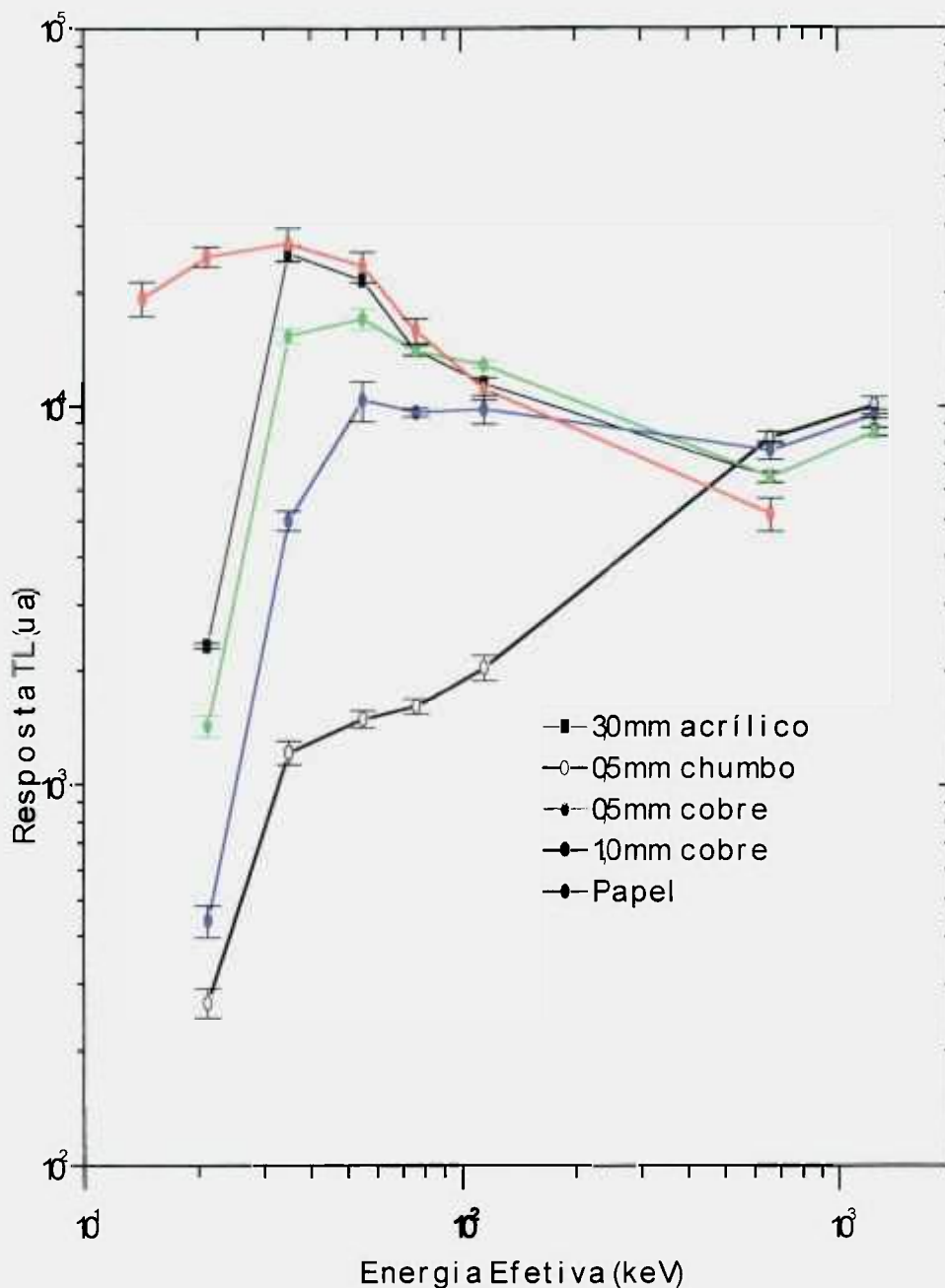


Figura 5.8 – Dependência energética dos compostos de topázio-Teflon sob diferentes absorvedores para dose absorvida de 0,1 Gy.

Na **Figura 5.9** é apresentado o resultado da dependência energética dos compostos de topázio-Teflon no intervalo de 21,2 a 115 keV para radiação X e energias de 662 e 1250 keV para radiação gama, com dose absorvida de 1 Gy. O maior valor referente às incertezas associadas foi observado na resposta TL das amostras irradiadas sob filtros de chumbo que, neste caso, foi de no máximo 12%.

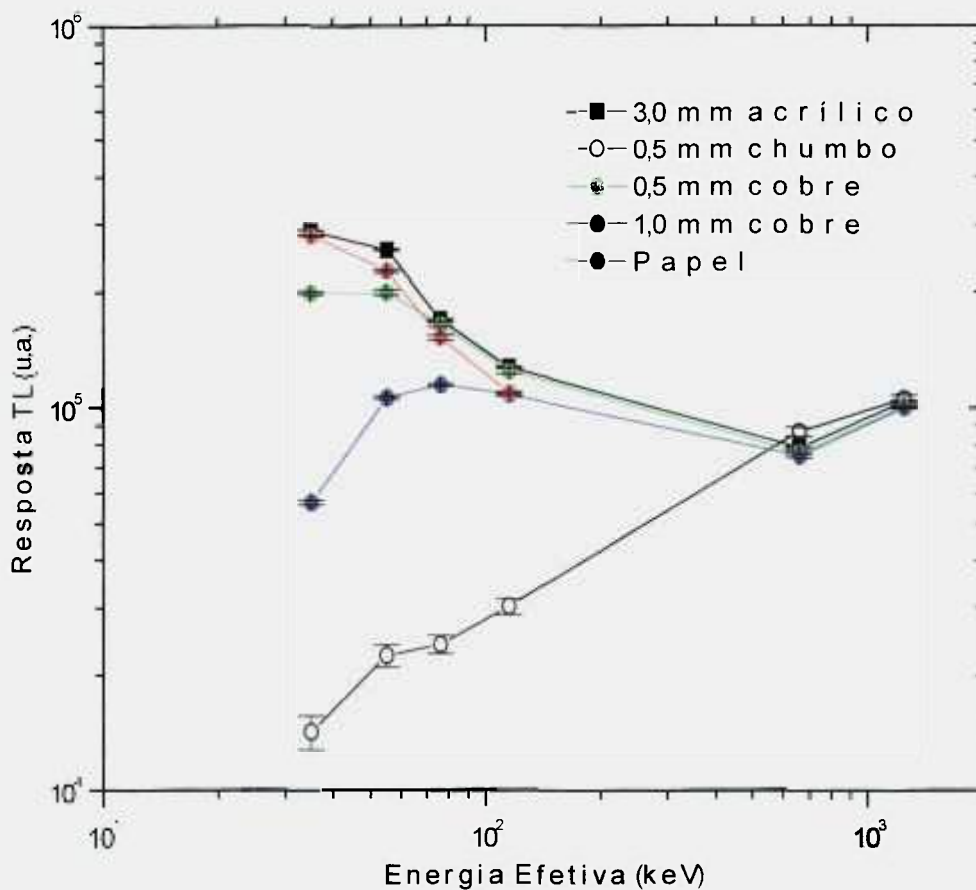


Figura 5.9 – Dependência energética dos compostos de topázio-Teflon sob diferentes absorvedores para dose absorvida de 1 Gy.

Na **Figura 5.10** é mostrado o resultado do estudo da dependência energética dos compostos de topázio-Teflon no intervalo de 21,2 a 115 keV para radiação X e energias de 662 e 1250 keV para radiação gama, com dose absorvida de 0,01 Gy. O maior valor referente às incertezas associadas foi observado na resposta TL das amostras embaladas com papel que, neste caso, foi de no máximo 10 %.

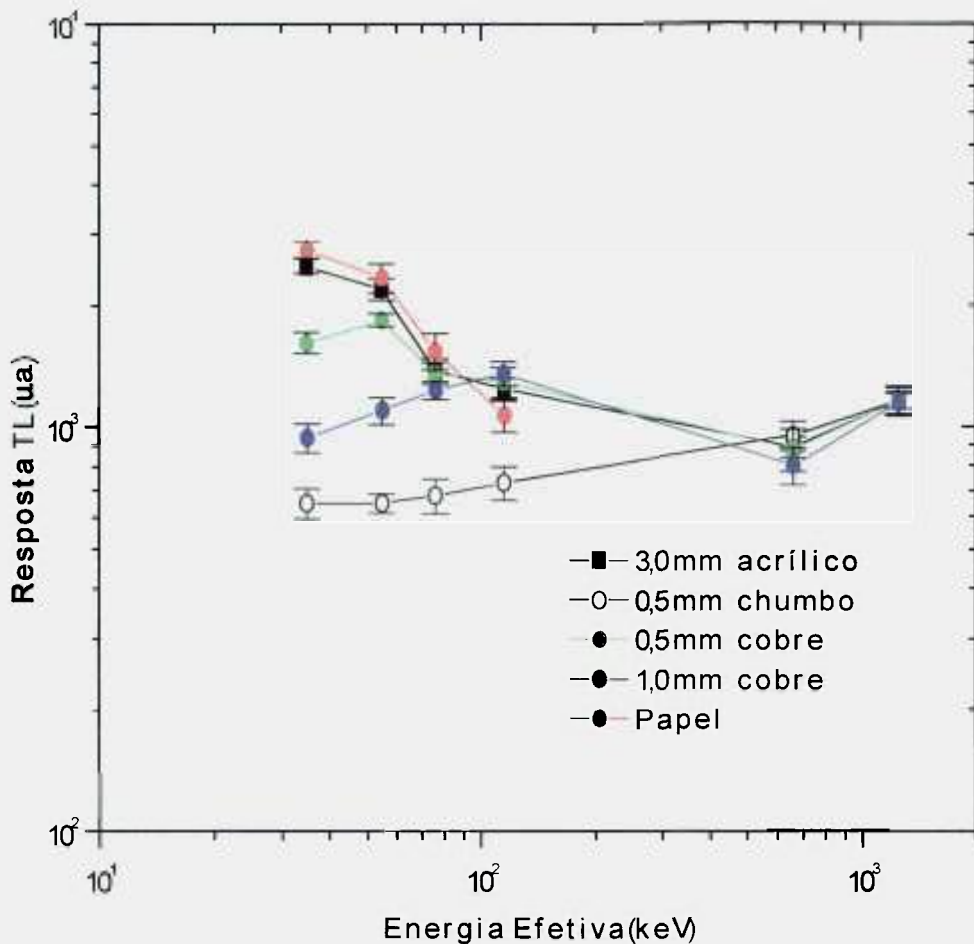


Figura 5.10 – Dependência energética dos compostos de topázio-Teflon sob diferentes absorvedores para uma dose absorvida de 0,01 Gy.

Com relação às respostas dos compostos de topázio-Teflon sob os filtros, os resultados das **Figuras 5.8, 5.9 e 5.10** apresentam-se dentro do esperado para as exposições com energias de até 115 keV. Neste intervalo, a resposta foi mais intensa para os filtros de densidade menor, papel e acrílico. Para as exposições com ^{137}Cs , a resposta mais intensa apareceu para os compostos com filtração de 0,5 mm de chumbo. As exposições com ^{60}Co mostraram intensidades em torno de um mesmo valor para cada uma das doses absorvidas. Por meio destas figuras pode-se observar também que, para qualquer energia, os compostos que tiveram uma resposta percentual média mais próxima do valor verificado pelos compostos expostos à radiação ^{60}Co foram aqueles irradiados sob filtros de cobre de 1,0 mm. Na **Tabela 5.1** estão relacionados os percentuais de resposta TL, em função da dose, dos compostos de topázio-

Teflon sob a filtração de 1,0 mm de cobre, em relação à resposta TL para a energia da radiação gama de ^{60}Co . Para a energia de 21,2 keV, os compósitos foram irradiados apenas com uma dose de 0,1 Gy. As incertezas associadas a estas medidas foram de no máximo 8%.

Tabela 5.1 – Percentuais de resposta TL, em função da dose, dos compósitos de topázio-Teflon sob a filtração de 1,0 mm de cobre, em relação a resposta TL para a energia da radiação gama (^{60}Co).

Energia do Fóton (keV)	Resposta Média (%)		
	Dose Absorvida 0,01 Gy	Dose Absorvida 0,1 Gy	Dose Absorvida 1 Gy
1250 (^{60}Co)	100	100	100
661,6 (^{137}Cs)	70	78	74
115	115	102	108
76	107	100	114
55	95	108	106
35	81	52	56
21,2	-	5	-

De acordo com o RIRD, a resposta avaliada para fótons de energias diversas não deve diferir do valor avaliado para as exposições com fontes de ^{137}Cs ou ^{60}Co em mais de 30%. Pelo observado na **Tabela 5.1**, verifica-se que, para os compósitos sob filtração de 1,0 mm de cobre, apenas aqueles irradiados com fótons de energias de até 35 keV apresentaram uma resposta com uma variação maior que 30% em relação aos compósitos irradiados com radiação gama de ^{60}Co .

Pode-se esperar, de acordo com as respostas dos compósitos irradiados sob filtração de papel, de acrílico e de cobre, que um porta-dosímetro com dois filtros de densidades diferentes seja suficiente para atender ao solicitado

no RIRD, auxiliando também na identificação da energia da radiação. Os compósitos sob o filtro de 1,0 mm de cobre darão respostas sobre exposições com feixes de energias acima de 35 keV e os filtros com papel de densidade maior que o utilizado neste trabalho, ou lâmina de acrílico de espessura menor, fornecerão respostas sobre as doses absorvidas de feixes de energia de até 35 keV.

5.1.4 Decaimento Isotérmico

Para o estudo do decaimento isotérmico foi observada a resposta TL de um lote de amostras de topázio-Teflon irradiadas com uma dose de 0,1 Gy de radiação gama de ^{60}Co , após intervalos de tempo diversos entre irradiação e medida.

Para as análises, após a escolha das amostras, o lote foi tratado termicamente e armazenado por 24 h. Em seguida, as amostras foram separadas da seguinte forma:

- i. Metade das amostras foi irradiada com dose de 0,1 Gy (grupo 1) e armazenada em seguida em temperatura ambiente (25 a 30°C), protegida da luz;
- ii. A outra metade das amostras (grupo 2) foi armazenada sem irradiação nas mesmas condições do grupo 1.

As amostras do grupo 2, após intervalos de 6, 14, 30, 60 e 90 dias da irradiação do grupo 1, foram irradiadas também com a dose absorvida de 0,1 Gy da mesma fonte. Após 24 h de cada uma das irradiações das amostras do grupo 2, foram feitas as medidas de termoluminescência das amostras irradiadas dos dois grupos.

De acordo com o RIRD, as comparações entre os grupos devem ser feitas após 30 e 90 dias da irradiação do grupo 1 e é admitida uma variação na repostada TL dos dois grupos de até $\pm 10\%$ após 30 dias de armazenamento e de até $\pm 15\%$ decorridos 90 dias.

O comportamento referente ao decaimento isotérmico das curvas de emissão TL dos compósitos de topázio-Teflon, previamente expostos à radiação

gama pode ser observado na **Figura 5.11**. Enquanto a área total da curva de emissão é reduzida em 14% após 30 dias e 18% em 90 dias, a área da curva entre 150 e 300°C (P_2), apresenta um decaimento de apenas 7% após os primeiros 30 dias e de 11% após 90 dias da irradiação. O valor maior na curva total deve-se, principalmente, ao decaimento do pico em temperatura mais baixa, que normalmente não é utilizado em aplicações dosimétricas. Assim, a emissão TL dos compósitos de topázio-Teflon, no intervalo de 150 e 300°C apresenta um decaimento isotérmico dentro dos valores considerados como aceitáveis no RIRD.

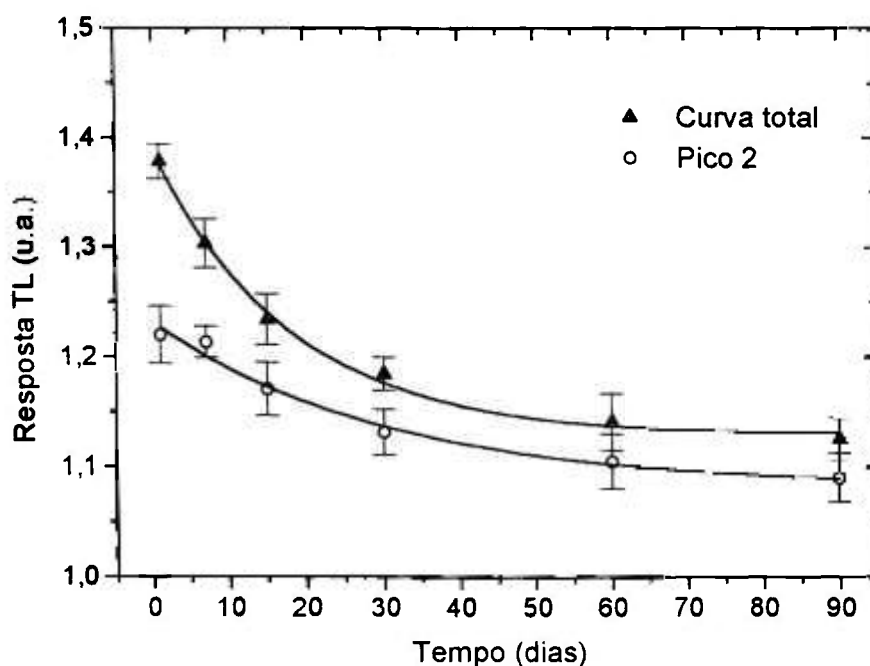


Figura 5.11 – Decaimento isotérmico (temperatura ambiente) da área total da curva de emissão TL e da área do pico 2 de amostras irradiadas com uma dose absorvida de 0,1 Gy de ^{60}Co . As curvas representam os ajustes feitos por decaimento exponencial.

Os ajustes por decaimento exponencial dos valores observados na **Figura 5.11** resultaram nas equações 5.1 e 5.2. Estas equações podem ser utilizadas para se calcular o decaimento da emissão TL dos compósitos de topázio-Teflon num intervalo de tempo decorrido entre a irradiação do compósito e a medida de sua emissão TL.

$$A_T = (1,137 \pm 0,008) + (0,255 \pm 0,009) \cdot \exp\left(-\frac{t}{(16 \pm 2)}\right) \quad \text{Eq. (5.1)}$$

$$A_{P2} = (1,082 \pm 0,003) + (0,15 \pm 0,03) \cdot \exp\left(-\frac{t}{(30 \pm 8)}\right) \quad \text{Eq. (5.2)}$$

onde: A_T é a área total da curva de emissão, no intervalo de temperatura de 50 a 300°C;

A_{P2} é a área da curva no intervalo de 150 a 300°C (pico 2)

t é o tempo decorrido, em dias, entre a irradiação e a leitura do dosímetro.

5.1.5 Efeito da Exposição à Luz

Com o objetivo de determinar a influência da luz visível na resposta TL e na leitura zero dos compósitos de topázio-Teflon, estes foram expostos à luz visível de forma controlada. Para as exposições dos dosímetros à luz visível, foi preparado um arranjo com quatro lâmpadas fluorescentes de 40 W, tipo “luz do dia”, montadas paralelamente em uma única luminária. Durante as exposições os compósitos (20 em cada lote) permaneceram sob a luminária, a uma distância de 1 m das lâmpadas. A temperatura máxima atingida pelas amostras foi de 33°C. É recomendado que a temperatura dos dosímetros permaneça abaixo de 40°C^[55].

5.1.5.1 Variação no Limite Inferior de Detecção

Para esta análise 5 lotes de compósitos de topázio-Teflon foram tratados termicamente; nenhum dos lotes foi irradiado após o tratamento térmico. Um dos lotes foi mantido no escuro por um período de 24 h, os demais foram expostos à luz visível por intervalos de tempo variados (entre 3 e 24 h), como pode ser observado na **Figura 5.12**.

A resposta TL dos compósitos iluminados exibe um discreto acréscimo relacionado ao tempo de iluminação. Este acréscimo foi observado na curva de emissão TL, principalmente no trecho de temperaturas mais altas, acima de 200°C. De acordo com o RIRD, após um intervalo de 24 h, os valores avaliados em cada um dos lotes não devem sofrer uma variação maior do que o limite

inferior de detecção recomendado. No caso dos compósitos de topázio-Teflon, a resposta avaliada após 24 h de exposição à luz foi, aproximadamente, 11% maior que a resposta dos compósitos mantidos no escuro. Na produção dos compósitos, o topázio é submetido à temperatura de 600°C; assim, não era esperado que, quando não irradiados previamente, eles apresentassem sensibilidade à luz visível. Esta sensibilização pode ser devida à presença do Teflon, cuja sensibilidade à luz visível não foi testada neste trabalho, ou devido à fototransferência dos portadores de carga que permaneceram em armadilhas muito profundas; tais armadilhas podem ter permanecido preenchidas após a produção dos compósitos. As incertezas associadas às respostas TL em cada intervalo de tempo foram de no máximo 10%.

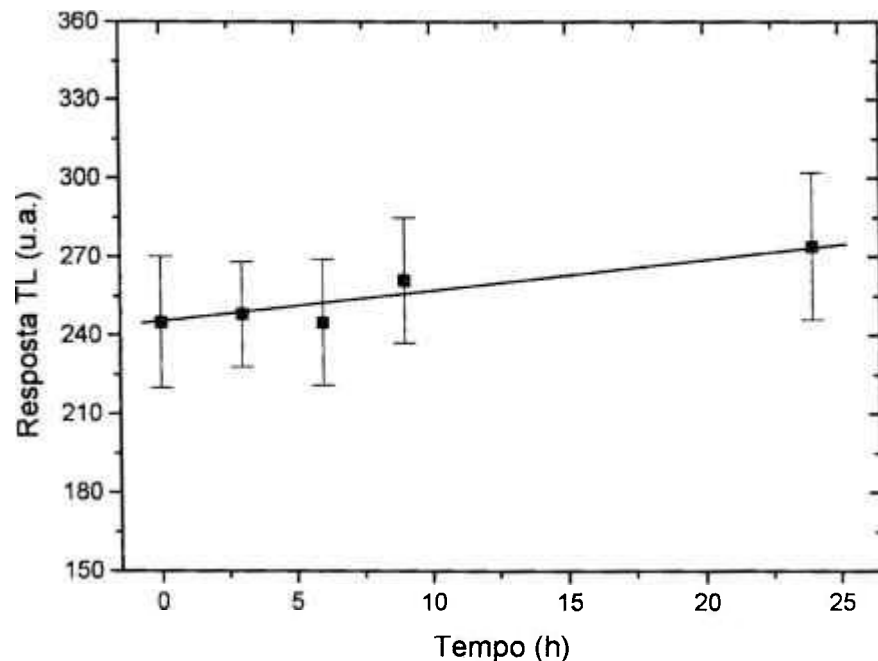


Figura 5.12 – Dependência da resposta TL dos compósitos de topázio-Teflon não irradiados, em função do tempo de iluminação.

5.1.5.2 Variação na Resposta das Amostras Irradiadas

Para a análise da resposta das amostras irradiadas, dois grupos de compósitos de topázio-Teflon foram tratados termicamente e irradiados com 0,1 Gy de ^{60}Co . Um dos grupos foi exposto à luz visível por um período de 24 horas. O outro grupo foi armazenado em ambiente escuro pelo mesmo período de

tempo. A temperatura dos grupos durante a iluminação e a armazenagem permaneceu em torno de 30°C. Após 24 horas, os compósitos foram avaliados.

Na **Figura 5.13** pode-se observar que após a iluminação com luz visível as intensidades dos picos TL mudam em relação aos picos dos compósitos não iluminados. O primeiro pico é reduzido e o segundo pico tem sua intensidade aumentada, indicando que a iluminação produz fototransferência dos portadores de carga responsáveis por esses dois picos. A emissão TL, no intervalo de 150 a 300°C, dos dosímetros expostos à luz foi em média 25% maior que a dos compósitos que foram armazenados em ambiente escuro. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 7%.

De acordo com o RIRD, nos resultados desta análise os valores avaliados não devem diferir em mais de 10%. Logo, para a utilização dos compósitos de topázio-Teflon como dosímetros é necessário o cuidado de protegê-los da luz, principalmente após a irradiação.

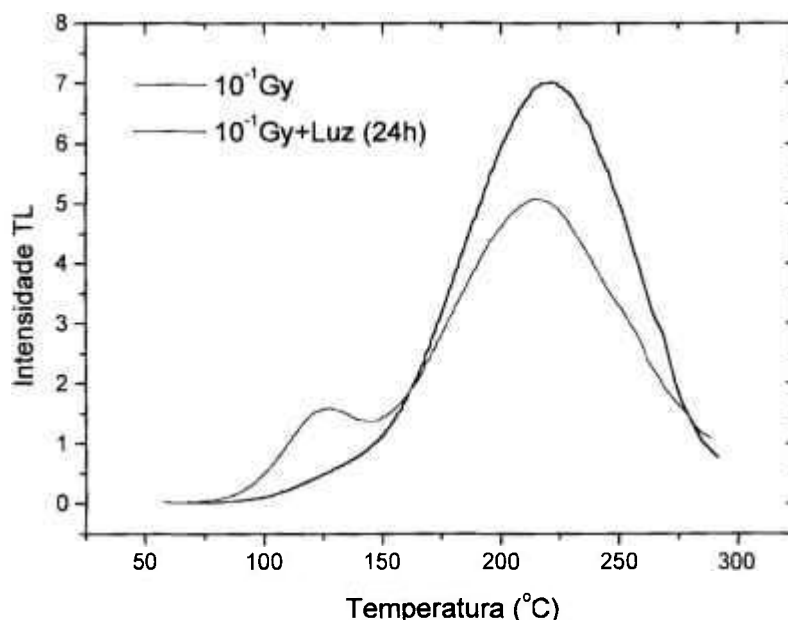


Figura 5.13 – Comparação entre as curvas de emissão TL de amostras iluminadas e não iluminadas, após irradiação com 0,1 Gy (^{60}Co).

5.1.6 Resposta em Profundidade

Com o objetivo de analisar a resposta dos compósitos relacionada à profundidade em que eles foram posicionados, quando irradiados sob placas de

acrílico, sete grupos de amostras de topázio-Teflon foram expostos a 1 Gy de radiação gama de ^{60}Co , para uma distância fonte-superfície (DFS) igual a 80 cm.

Para modificar a profundidade das amostras em relação à superfície da área de irradiação, foram utilizadas placas de acrílico quadradas, com 15 cm de lado e 5 mm de espessura. Um primeiro grupo foi irradiado sob uma única placa de acrílico, os demais foram expostos sob duas ou mais placas sobrepostas, com espessuras totais de 10 a 40 mm.

A resposta obtida com as amostras de topázio-Teflon sob acrílico foram comparadas com a resposta para material tecido-equivalente encontrada na bibliografia para irradiações com ^{60}Co à distância fonte-superfície de 80 cm^[56]. Na **Figura 5.14**, pode-se observar que os compósitos reproduzem um resultado semelhante ao esperado para material tecido-equivalente. As incertezas associadas a estas medidas foram de no máximo 3%.

Esta análise foi realizada objetivando-se a utilização dos compósitos de topázio-Teflon na dosimetria de feixes terapêuticos. Não há referências no RIRD a respeito de faixas terapêuticas.

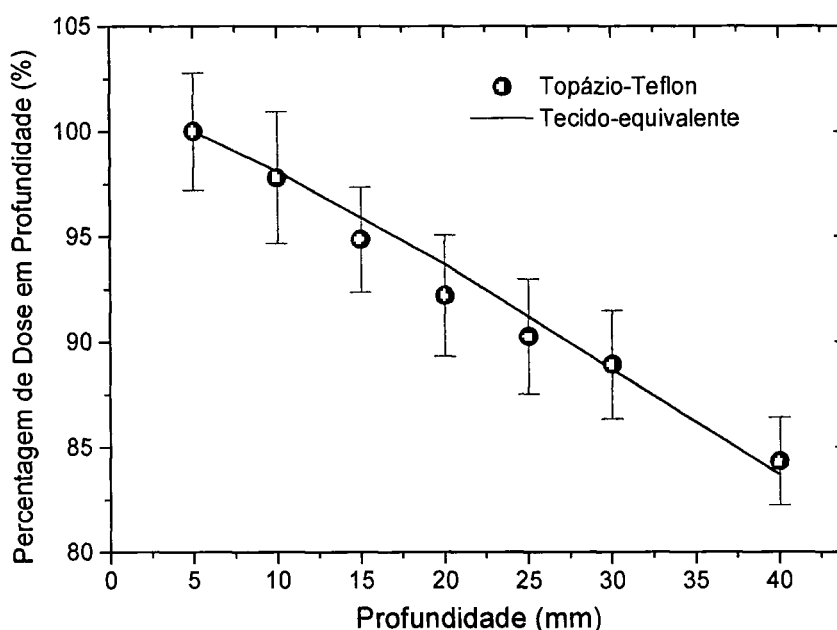


Figura 5.14 – Resposta obtida com as amostras de topázio-Teflon sob acrílico comparada com a resposta para material tecido-equivalente da bibliografia^[56] para ^{60}Co , à distância fonte superfície de 80 cm.

Pelo observado, pode-se concluir que a radioterapia seja uma área onde os compósitos de topázio-Teflon possam ser aplicados. A linearidade no intervalo de 10^{-2} a 20 Gy para doses absorvidas de radiação gama e a boa resposta como material tecido-equivalente são os fatores principais analisados para isto. De acordo com Bos^[57], para a radioterapia é desejável que o compósito apresente uma resposta linear no intervalo de 10^{-1} a 10^2 Gy, com uma incerteza média de no máximo $\pm 3,5\%$ e seja tecido-equivalente. As incertezas médias observadas nas análises com os compósitos de topázio-Teflon, quase sempre, foram maiores que 3,5%. As análises foram feitas tomando-se como base a possibilidade de se trabalhar com uma incerteza abaixo de 15%, devido ao RIRD; assim, é possível que esta incerteza possa ser reduzida no intervalo de dose de radioterapia, escolhendo-se dosímetros com menor intervalo de variação na sensibilidade da resposta.

5.2 Compósitos de Topázio-Teflon – Análises por TSEE

O estudo da resposta à radiação dos compósitos de topázio-Teflon por meio da técnica de TSEE teve dois objetivos. O primeiro foi analisar a possibilidade de se utilizar estes compósitos como dosímetros por meio desta técnica; e o segundo foi buscar auxílio para a caracterização dos mecanismos responsáveis pela emissão termoluminescente deste material.

Para as exposições com raios X, as amostras foram embaladas com papel; foram utilizados feixes padronizados com energias de 14,3 e 21,2 keV. Para as exposições com radiação gama, as amostras foram colocadas sob lâminas de 3,0 mm de acrílico; foram utilizadas fontes de ^{137}Cs e ^{60}Co . Nas exposições à radiação alfa e à radiação beta não foram utilizadas embalagens.

No RIRD^[55] não há referências a respeito da dosimetria por meio da técnica TSEE.

5.2.1 Resposta à Radiação

Os compósitos de topázio-Teflon apresentaram uma resposta TSEE efetiva às radiações alfa, beta, gama e X.

A curva de exoemissão dos compósitos expostos à radiação alfa de ^{241}Am exibe 3 picos, o primeiro em 125°C , o segundo e o terceiro sobrepostos no intervalo de 150 a 180°C , após 24h da irradiação (Figura 5.15).

Os compósitos de topázio-Teflon expostos à radiação gama de ^{60}Co exibem um pico de emissão em 150°C e picos menos intensos, sobrepostos, em temperaturas acima de 170°C (Figura 5.16). A curva de exoemissão destas amostras exibe um formato semelhante ao da curva de emissão termoluminescente; apenas o pico em 120°C , observado na emissão TL, não existe na curva de exoemissão dos compósitos expostos à radiação gama. Devido à semelhança entre a curva de emissão TL e a de TSEE, pode-se esperar que, no topázio, os picos TL acima de 150°C sejam devido a elétrons e que o pico TL abaixo de 150°C (pico 1) seja devido a buracos, pois este não aparece nesta curva de exoemissão. Uma outra hipótese para a emissão TL deste material é a de que todos os picos TL possam ser devido a elétrons, mas apenas aqueles acima de 150°C sejam devido a elétrons que passam pela banda de condução e, por isso, apenas estes possam ser observados também por TSEE.

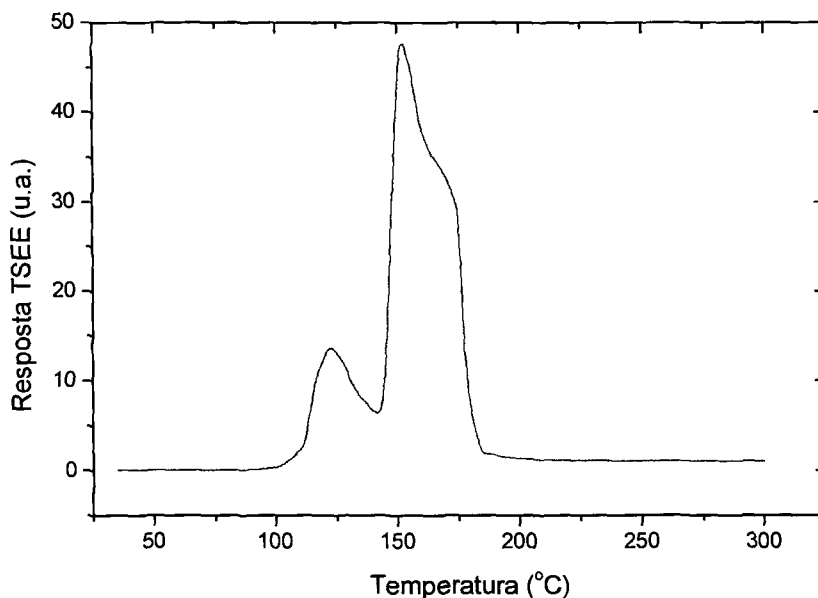


Figura 5.15 - Curva de emissão TSEE típica de um compósito de topázio-Teflon após 35 min de irradiação com fonte de ^{241}Am , para uma distância fonte-detector de 1,0 mm.

Na Figura 5.17 pode-se observar a resposta da emissão TSEE dos compósitos em função da dose absorvida de radiação X no intervalo de 0,5 a

5,0 Gy. Os compósitos irradiados com raios X de 14,3 keV apresentam maior intensidade na resposta TSEE que os irradiados com 21,2 keV. Este fato pode ser explicado considerando-se que a radiação X menos energética é mais eficiente na ionização da superfície que feixes mais energéticos^[20]. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 18% para os compósitos irradiados com energia de 14,3 keV e de no máximo 9 % quando irradiados com 21,2 keV.

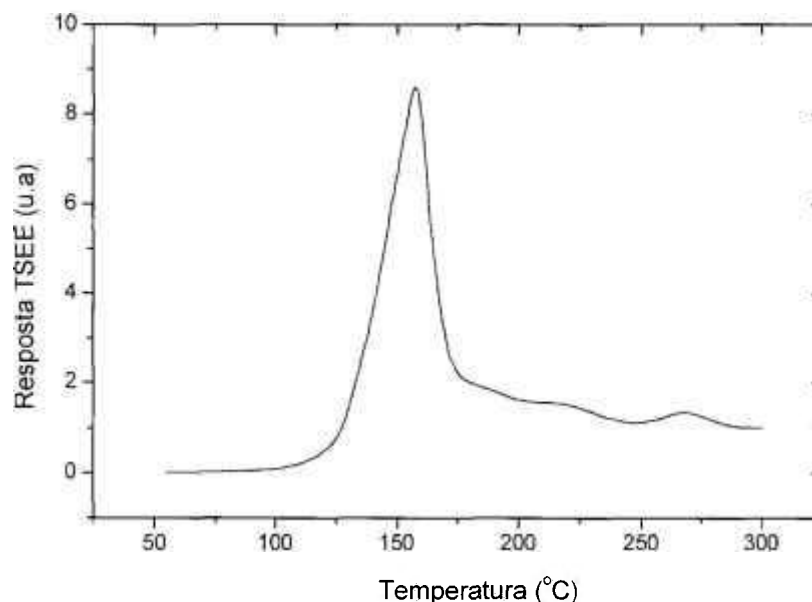


Figura 5.16 - Curva de emissão TSEE típica de um compósito de topázio-Teflon irradiado com dose absorvida de 1 Gy de radiação gama (⁶⁰Co).

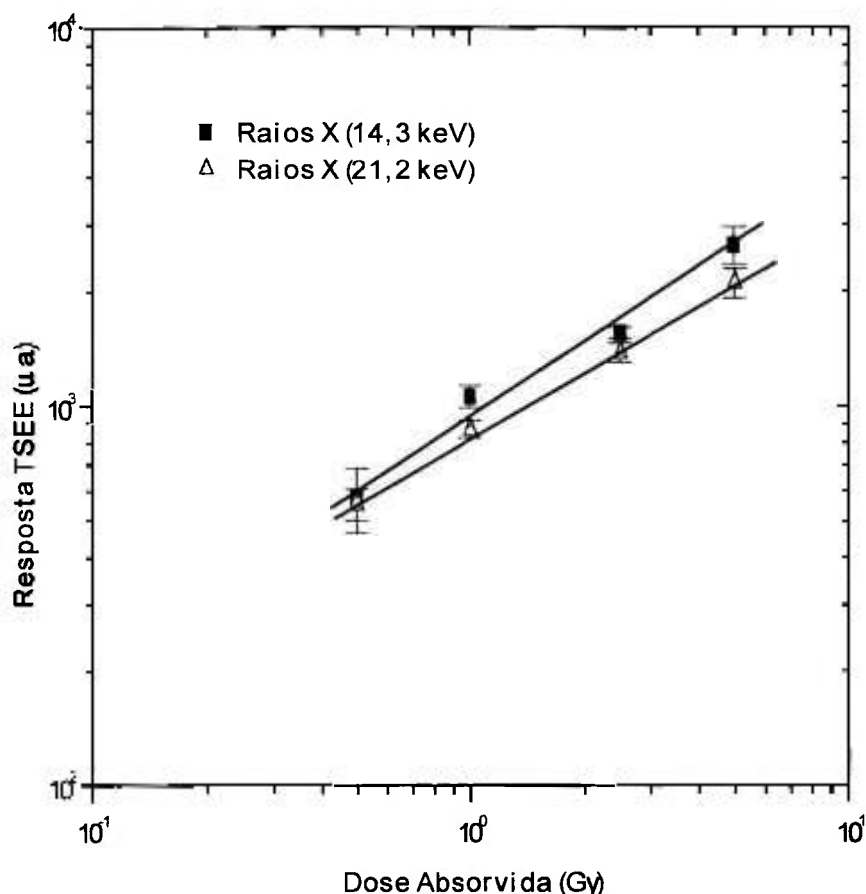


Figura 5.17 - Resposta TSEE dos compósitos de topázio-Teflon em função da dose absorvida para radiação X.

Na **Figura 5.18**, observa-se que a resposta TSEE devida à exposição à radiação gama de ^{60}Co e ^{137}Cs apresentou também um incremento em função da dose absorvida, embora diferente do que foi observado para as amostras expostas à radiação X. A resposta TSEE à radiação gama de 1250 keV (^{60}Co) apresentou-se mais intensa que a resposta à radiação gama de 661,6 keV (^{137}Cs). A técnica da exoemissão não é apropriada para dosimetria de radiação de energias altas; entretanto este resultado é compatível com o observado nas análises por termoluminescência. No caso da TL, também foi observado que as amostras irradiadas com ^{137}Cs apresentaram uma resposta TL menos intensa que as amostras expostas à radiação gama de ^{60}Co . As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 14% para os dosímetros irradiados com energias de 661,6 keV e 1250 keV.

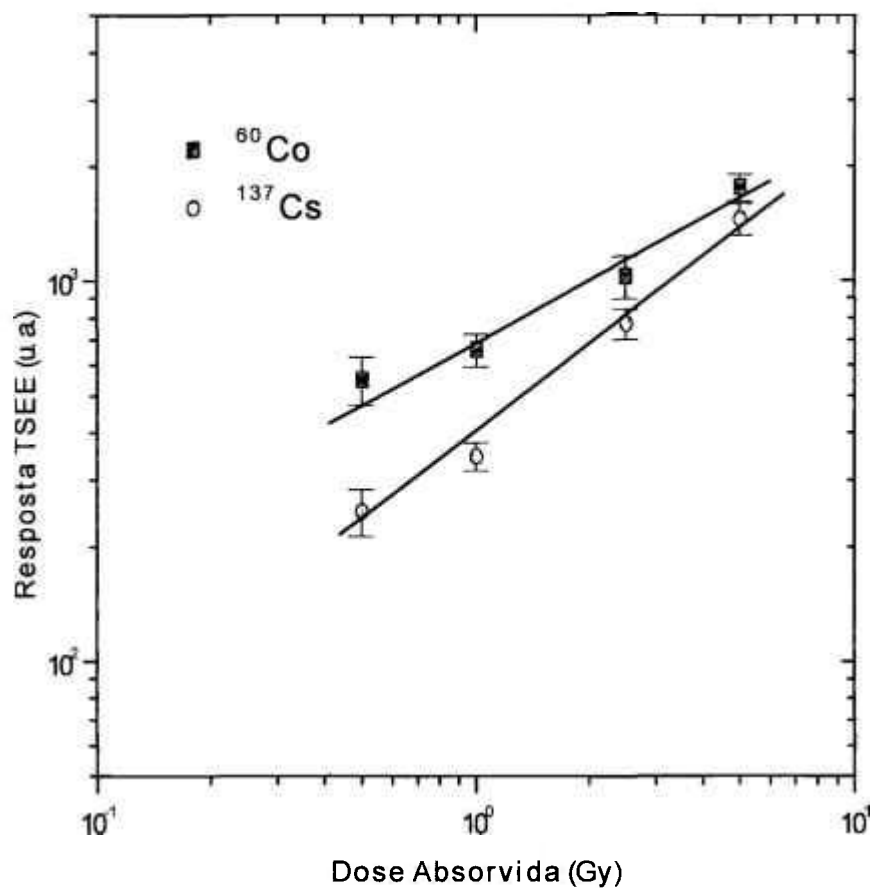


Figura 5.18 - Resposta TSEE dos compósitos de topázio-Teflon em função da dose absorvida para radiação gama (¹³⁷Cs e ⁶⁰Co).

A resposta TSEE dos compósitos expostos à radiação beta é apresentada na **Figura 5.19**. Nesta figura pode-se observar um incremento da resposta da emissão TSEE em função da dose absorvida, no intervalo de 0,5 a 5 Gy. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 15%.

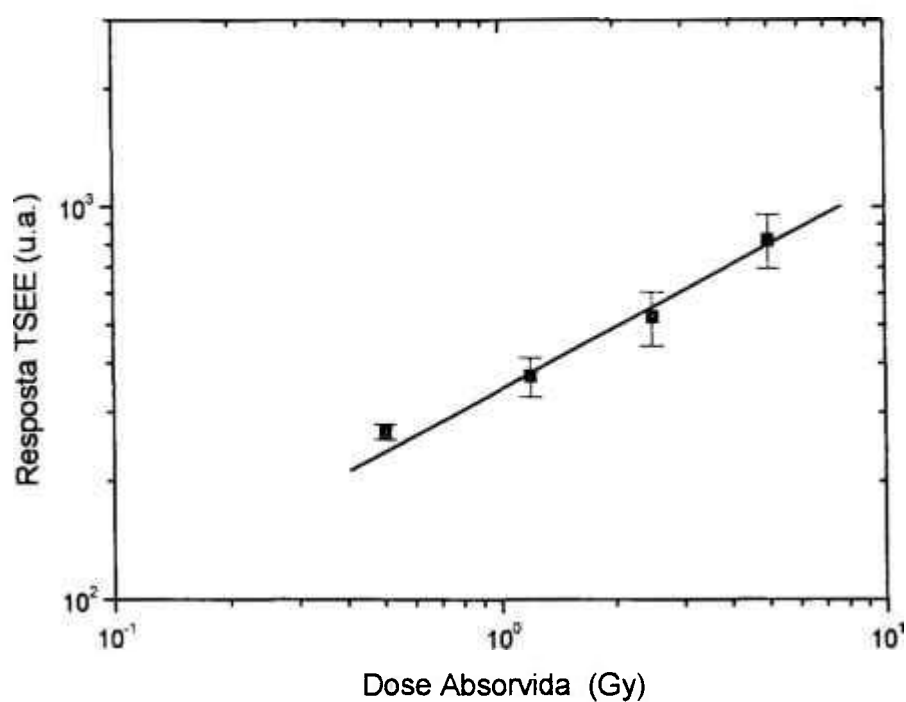


Figura 5.19 - Resposta TSEE dos compósitos de topázio-Teflon em função da dose absorvida para radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

Os compósitos topázio-Teflon expostos à radiação alfa de uma fonte de ^{241}Am apresentam um incremento da resposta TSEE em função do tempo de irradiação no intervalo de tempo observado, entre 5 e 100 s (**Figura 5.20**). As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 11%.

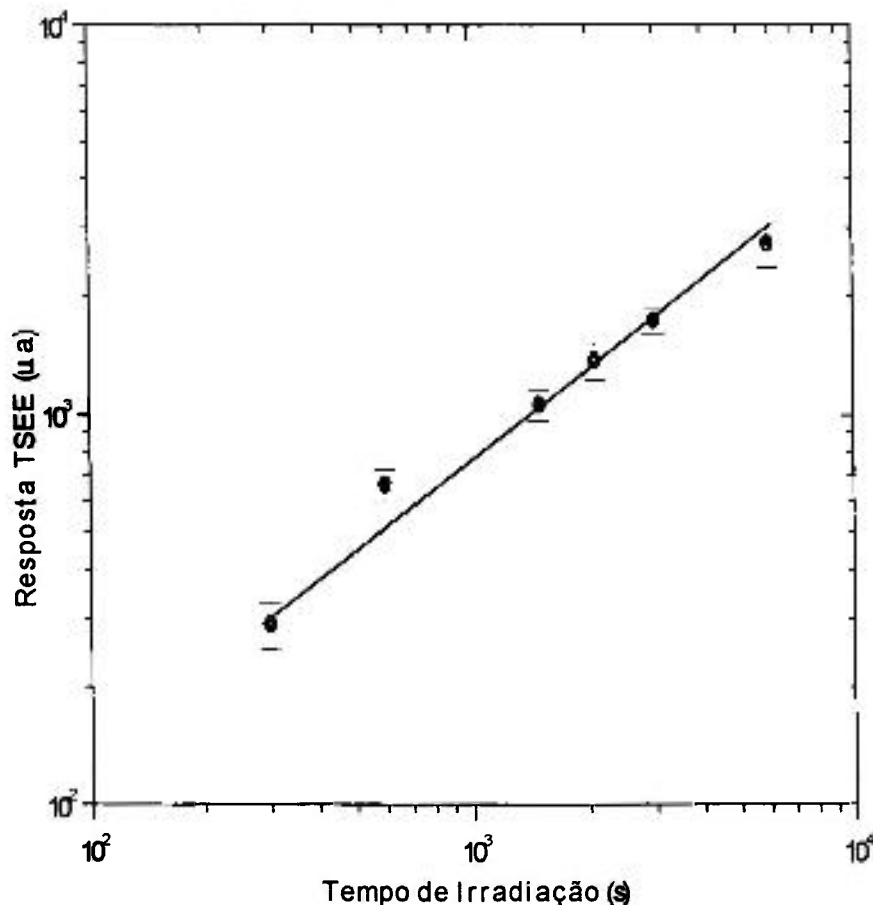


Figura 5.20 - Resposta TSEE dos compósitos de topázio-Teflon em função do tempo de exposição para radiação alfa (^{241}Am), com distância fonte-detector de 1,0 mm.

5.2.2 Dependência Energética

Para o estudo da dependência energética por meio da exoemissão, foram utilizados compósitos de topázio-Teflon irradiados com 1,0 Gy de radiação X e gama.

Na **Tabela 5.2** é apresentada a dependência energética da resposta TSEE dos compósitos de topázio-Teflon para a dose absorvida de 1,0 Gy em relação à resposta TSEE dos compósitos expostos à radiação gama de ^{60}Co . Pode-se observar por meio desta tabela uma forte dependência da resposta TSEE com a energia da radiação, assim como nas análises por TL. A maior variação na resposta foi observada para os compósitos expostos à radiação X de 14,3 keV; estes dosímetros apresentaram uma resposta 60% maior que a

resposta dos compósitos irradiados com a fonte de ^{60}Co . As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 15%.

De acordo com os resultados obtidos por TSEE, pode-se concluir que é possível utilizar os compósitos de topázio-Teflon, principalmente, para a dosimetria de radiação X de energias baixas e radiação beta, para doses absorvidas maiores que 1,0 Gy, e para radiação alfa.

Tabela 5.2 – Dependência energética da resposta TSEE dos compósitos de topázio-Teflon para a dose absorvida de 1,0 Gy, com normalização para ^{60}Co .

Energia dos Fótons (keV)	Resposta Média (%)
1250 (^{60}Co)	100
661,6 (^{137}Cs)	52
21,2	130
14,3	160

5.3 Compósitos de Topázio-Vidro – Análises por TL

Neste trabalho, o objetivo principal em produzir compósitos de topázio-vidro foi o de se obter um dosímetro contendo topázio que pudesse ser submetido a temperaturas superiores a 300°C, que é a temperatura máxima a que os compósitos de topázio-Teflon podem ser expostos. Os tratamentos térmicos em temperaturas mais altas que 300°C assegurariam que todas as armadilhas responsáveis pelos picos TL seriam desocupadas.

Os compósitos de topázio-vidro, preparados com uma mistura de topázio do lote 2 e vidro de lâmpada incandescente, mostraram-se menos resistentes que os de topázio-Teflon, quebrando-se, quando submetidos a esforços maiores, principalmente nas bordas.

Para o estudo dos compósitos de topázio-vidro foram realizadas algumas análises da resposta TL à radiação gama em função da dose absorvida e da profundidade em tecido-equivalente. A seguir serão mostrados os resultados destas análises.

5.3.1 Homogeneidade de Resposta

Os compósitos de topázio-vidro foram avaliados, inicialmente, em relação à uniformidade de sua sensibilidade. Este teste foi feito de acordo com o critério estabelecido no RIRD^[55], já descrito no item 5.1.1. Dos compósitos confeccionados, foram escolhidos 40, levando-se em conta a homogeneidade e a boa qualidade superficial analisadas visualmente. Os compósitos foram divididos em dois lotes de vinte.

Na **Figura 5.21** são mostrados os resultados da resposta termoluminescente de um dos lotes de amostras de topázio-vidro avaliados. A média das áreas da curva de emissão, no intervalo de 170 e 400°C, obtida pelo ajuste dos histogramas por meio da função do tipo gaussiana foi de (68 ± 6) , em unidades arbitrárias (u.a.). Para as demais análises foram escolhidas as amostras cujas áreas do pico TL 2 estavam dentro do intervalo de $\pm 15\%$ do valor médio ajustado pela gaussiana.

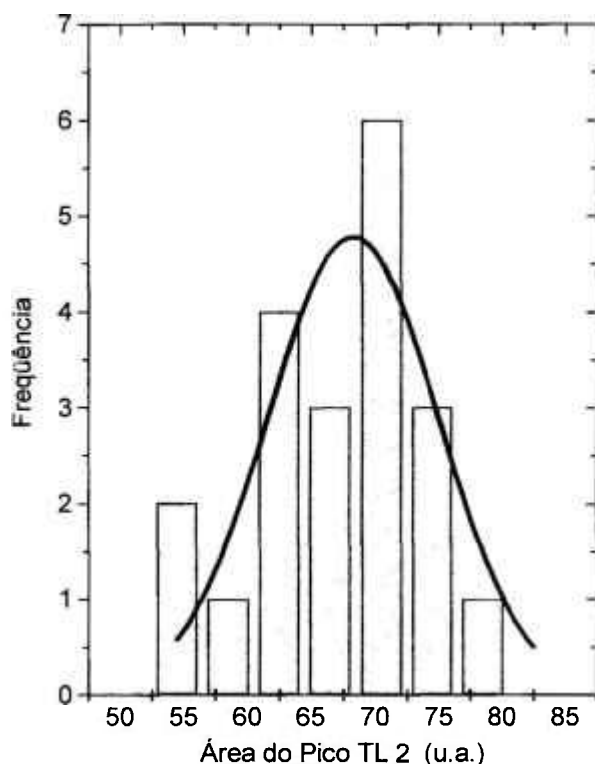


Figura 5.21 - Histograma da distribuição das áreas do pico TL 2 da curva de emissão dos compostos de topázio-vidro, no intervalo de 170 a 400°C.

5.3.2 Resposta à Radiação

Os compostos de topázio-vidro mostraram-se viáveis como opção de dosímetro. Na **Figura 5.22** tem-se a curva de emissão TL típica de um composto de topázio-vidro irradiado com 0,1 Gy de radiação gama de ^{137}Cs ; nesta curva são observados picos TL principais em 125°C e 250°C. A emissão TL destes compostos é semelhante à emissão TL dos compostos de topázio-Teflon.

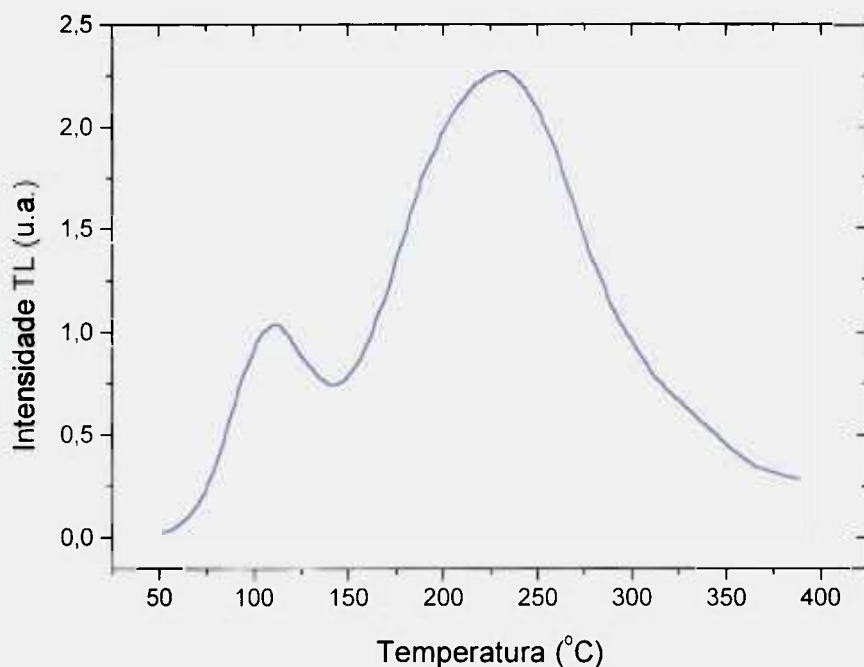


Figura 5.22 – Curva de emissão TL típica de um composto de topázio-vidro irradiado com uma dose absorvida de 0,1 Gy de raios gama (^{137}Cs).

Para a análise da emissão termoluminescente do vidro foram produzidas algumas amostras contendo apenas vidro. A comparação entre a resposta TL da emissão dos compostos de topázio-vidro e do vidro para uma dose de 0,1 Gy de ^{137}Cs mostrou que a intensidade do vidro é, aproximadamente, 200 vezes menor que a do composto de topázio-vidro. A **Figura 5.23** mostra a curva de emissão do composto de topázio-vidro e a do vidro, tratados termicamente e irradiados com dose absorvida de 0,1 Gy de radiação gama de ^{60}Co nas mesmas condições. Para doses maiores, da ordem de 100 Gy, a intensidade TL do vidro também mostrou-se muito menor que a do composto de topázio-Teflon, não necessitando ser considerada na resposta TL deste composto.

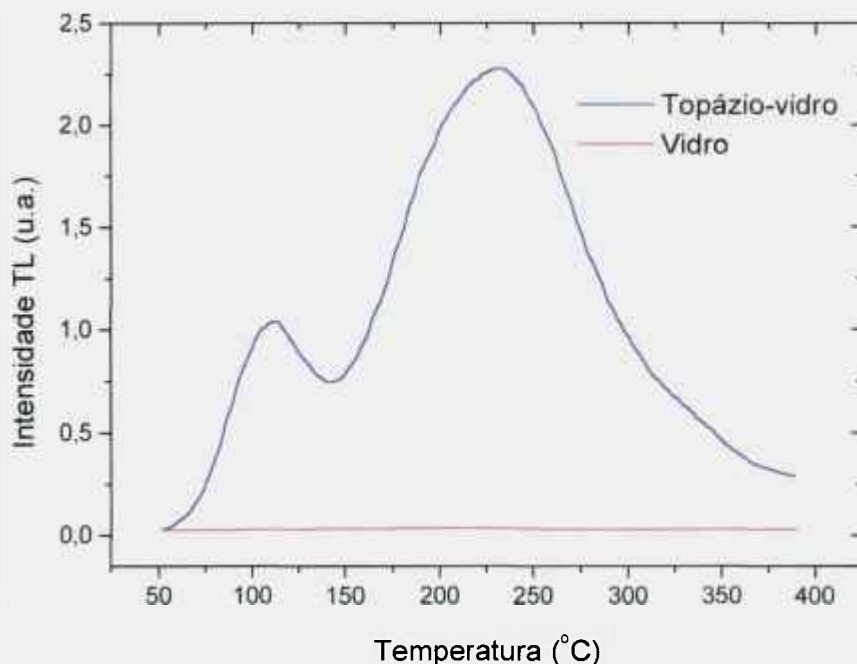


Figura 5.23 – Curvas de emissão TL de um composto de topázio-vidro e de um composto de vidro expostos a 0,1 Gy de radiação gama (^{60}Co).

Na **Figura 5.24** tem-se a resposta TL dos compostos de topázio-vidro em função da dose, quando expostos à radiação gama de ^{60}Co no intervalo e 10^{-1} a 10^2 Gy. A dependência é linear no intervalo observado. As respostas TL foram tomadas pela área integrada da curva de emissão TL no intervalo de 180 a 350°C . As incertezas associadas a estas medidas foram de no máximo 15%.

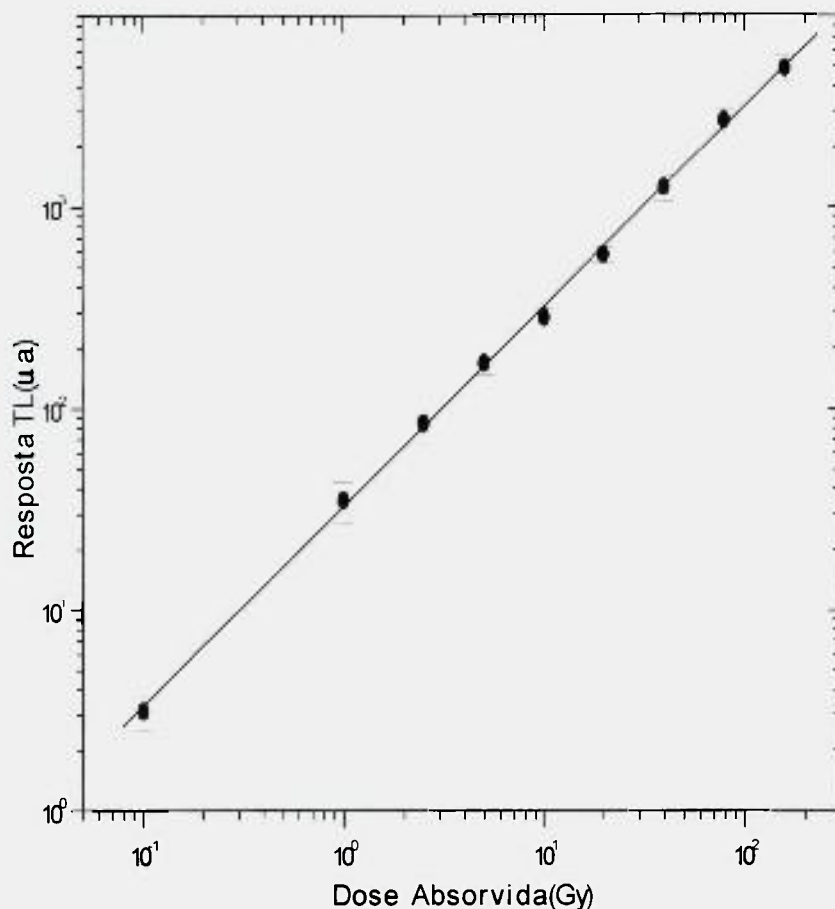


Figura 5.24 – Resposta TL dos compostos de topázio-vidro em função da dose absorvida para radiação gama (^{60}Co).

5.3.3 Resposta em Profundidade

Cinco grupos de compostos de topázio-vidro foram expostos a 1 Gy de radiação gama de ^{60}Co , para uma distância fonte-superfície de 80 cm. Como no caso de topázio-Teflon, buscou-se modificar a profundidade das amostras em relação à superfície; para isso, foram utilizadas placas de acrílico quadradas, com 15 cm de lado e 5 mm de espessura. Um primeiro grupo foi irradiado sob uma única placa de acrílico, os demais foram expostos sob duas ou mais placas sobrepostas, com espessuras totais de 5 a 40 mm.

A resposta obtida com as amostras de topázio-vidro sob acrílico foram comparadas com a resposta para material tecido-equivalente para irradiações utilizando-se ^{60}Co com DFS igual a 80 cm encontrada na bibliografia^[56]. Por meio da **Figura 5.25**, observa-se que os compostos reproduzem um resultado apenas

próximo do esperado para o material tecido-equivalente. As incertezas associadas a estas medidas foram de no máximo 8%.

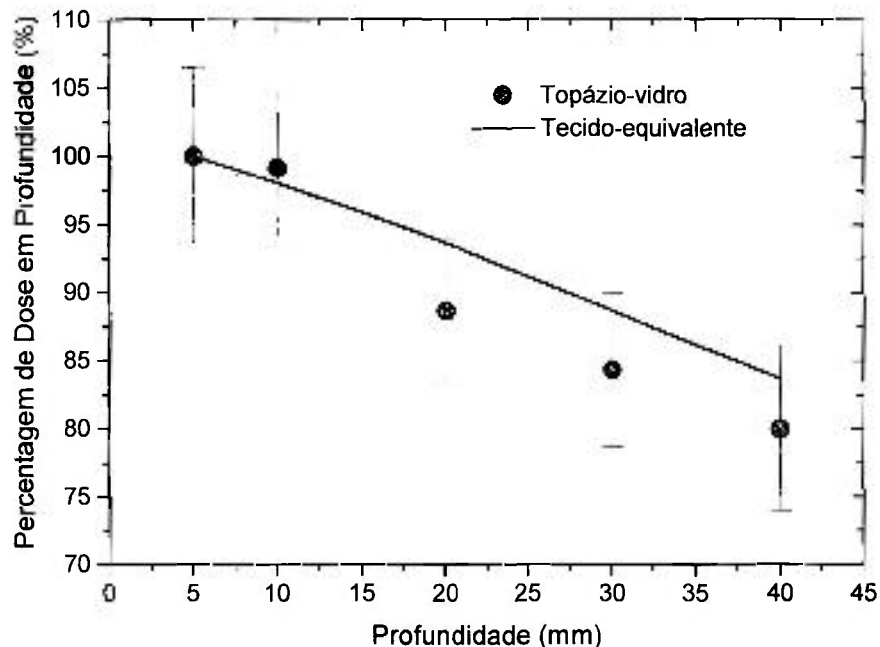


Figura 5.25 – Resposta obtida com as amostras de topázio-vidro sob acrílico comparada com a resposta para material tecido-equivalente da bibliografia^[56] para ^{60}Co com distância fonte-superfície de 80 cm.

De acordo com o observado, os compósitos de topázio-vidro apresentam uma qualidade importante para dosimetria de procedimentos radioterápicos: a linearidade no intervalo de dose absorvida de 10^{-1} a 10^2 Gy; entretanto, as incertezas associadas às medidas estão acima dos $\pm 3,5\%$ requeridos para esta área^[57]. Assim, para um estudo mais sistemático destes dosímetros, objetivando a sua utilização nestes procedimentos, será necessário assegurar uma melhor uniformidade da sensibilidade dos compósitos. Possivelmente, a melhoria da uniformidade da sensibilidade possibilitará uma resposta melhor para material tecido-equivalente.

5.4 Viabilidade de Utilização dos Compósitos para Dosimetria das Radiações na Faixa Terapêutica

Os resultados referentes ao estudo das propriedades dosimétricas dos compósitos de topázio-Teflon e topázio-vidro mostraram que estes materiais apresentam um potencial de uso em dosimetria de feixes terapêuticos, principalmente.

Os compósitos de topázio-Teflon apresentaram uma faixa de linearidade no intervalo de 0,01 a 20 Gy; embora a resposta TL no intervalo de dose entre 10^{-2} e 10^{-3} Gy não tenha apresentado linearidade, para determinação de doses neste intervalo podem ser feitos ajustes por meio de equações (por polinômio de 3º grau, por exemplo), obtendo-se uma boa aproximação para os valores de doses baixas neste intervalo. Para os compósitos de topázio-vidro o estudo restringiu-se ao intervalo de dose entre 0,1 e 200 Gy de radiação gama (^{137}Cs), sendo a resposta linear em todo o intervalo.

Uma das vantagens dos dosímetros termoluminescentes sobre outros materiais dosimétricos é a possibilidade de reutilizá-los muitas vezes. Para esvaziar as armadilhas que ainda permaneceram preenchidas após a medida termoluminescente e restabelecer o equilíbrio termodinâmico dos defeitos após o uso, é necessário, normalmente, submeter os dosímetros a apenas um procedimento envolvendo tratamento térmico e resfriamento. A simplicidade do procedimento utilizado para o tratamento térmico é uma vantagem da utilização destes dosímetros. Para os compósitos estudados neste trabalho, observou-se que um tratamento térmico durante 1 h, seguido de resfriamento rápido, é suficiente para restituir as suas propriedades termoluminescentes. Para os compósitos de topázio-Teflon a temperatura deste tratamento térmico é de 300°C e para os compósitos de topázio-vidro, 400°C.

O baixo custo de produção dos compósitos pode ser também uma vantagem em relação ao dosímetro termoluminescente normalmente utilizado em dosimetria de feixes terapêuticos, LiF:Mg,Cu,P (TLD 700H) [57], pois, no Brasil, o seu custo unitário é da ordem US\$ 12,00 (valor em janeiro de 2002, segundo a importadora representante do fabricante do dosímetro).

A sensibilidade relativa de um dosímetro termoluminescente é definida como a intensidade TL (altura do pico TL ou área integrada da curva de emissão TL em um certo intervalo de temperatura) por unidade de dose e por unidade de massa. A sensibilidade depende sobretudo dos parâmetros utilizados na medida, tais como taxa de aquecimento e eficiência do detector. Normalmente, determina-se a sensibilidade de um novo dosímetro em relação a um material já utilizado na dosimetria, tal como LiF (TLD-100)^[57].

Os compósitos de topázio-Teflon e topázio-vidro apresentaram uma boa sensibilidade à radiação. Na **Figura 5.26** tem-se uma comparação entre a resposta TL dos compósitos de topázio-Teflon e topázio-vidro e a do TLD-100 (Harshaw, LiF:Mg,Ti), para as mesmas condições experimentais, não levando em conta as suas massas. Nesta figura observa-se que, para a exposição a uma dose de 0,1 Gy de radiação gama de ⁶⁰Co, estes três dosímetros apresentam respostas TL com a mesma ordem de grandeza; além disso, o pico TL 2 dos compósitos de topázio-Teflon e topázio-vidro aparece em temperatura mais alta que os picos dosimétricos do TLD-100. Como picos TL em temperaturas mais altas são normalmente mais estáveis, isto pode ser mais uma vantagem dos compósitos em relação ao TLD-100 (além da vantagem do custo). O custo unitário do TLD-100 é da ordem US\$ 7,00 (valor em janeiro de 2002, segundo a importadora representante do fabricante do dosímetro).

A sensibilidade relativa dos compósitos de topázio-Teflon e topázio-vidro mostrou-se menor que a do TLD-100; a do compósito de topázio-Teflon é 2,2 vezes menor que a do TLD-100 e a do compósito de topázio-vidro, 2 vezes menor que a deste TLD.

A dependência energética alta apresentada pela resposta TL dos compósitos de topázio-Teflon pode ser minimizada por meio da utilização de filtros apropriados; estes filtros também levam à determinação da energia da radiação incidente. Para a aplicação destes compósitos em procedimentos dosimétricos para feixes de energia única, é suficiente que sejam fornecidas as condições experimentais necessárias para obtenção de equilíbrio eletrônico, por meio de filtros, quando necessário. Estes compósitos apresentaram um decaimento isotérmico dentro do limite esperado para um dosímetro pessoal. A

sensibilidade à luz visível pode ser contornada com o uso de uma embalagem adequada.

A resposta TL em profundidade dos compósitos de topázio-Teflon apresentou-se semelhante à esperada para material tecido-equivalente, e isto reafirma a possibilidade de seu uso em dosimetria de feixes terapêuticos, pois eles podem simular, com uma boa precisão, o tecido humano, podendo ser utilizados em simulações e em dosimetria in-vivo. Quanto aos compósitos de topázio-vidro, estes também apresentaram potencial de emprego em dosimetria, com faixa de linearidade extensa; entretanto, a resposta TL destes precisa ser melhorada em relação à reprodutibilidade.

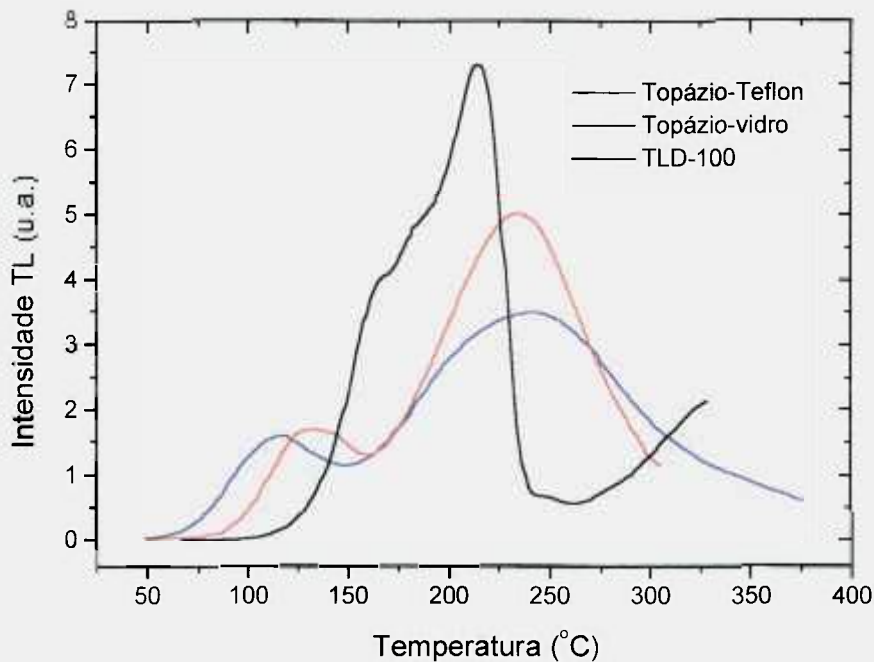


Figura 5.26 - Curvas de emissão TL dos compósitos de topázio-Teflon, topázio-vidro e do TLD-100 (Harshaw, LiF:Mg,Ti), expostos a uma dose absorvida de 0,1 Gy de radiação gama (^{60}Co).

5.5 Amostras na Forma de Pó – Análises por TL

Em trabalhos anteriores^[2-4] foram apresentados alguns resultados referentes às propriedades termoluminescentes das amostras dos seis lotes de topázio que serão analisadas neste item. As medidas foram realizadas com as amostras naturais na forma de pó, com uma mesma massa padrão. São chamadas amostras naturais aquelas que foram analisadas sem antes terem sido submetidas a tratamentos térmicos ou à radiação em laboratório.

5.5.1 Resposta à Radiação

De acordo com os trabalhos anteriores^[2-4], as amostras de topázio naturais, que exibiram as curvas de emissão mais intensas, foram as incolores (amostras de topázio dos lotes 1 e 2). As amostras de topázio colorido mostraram picos de emissão TL menos intensos (amostras de topázio dos lotes 3 a 6). Na **Figura 5.27** são mostradas as curvas de emissão TL das amostras dos lotes 1, 2 e 3 e na **Figura 5.28**, das amostras dos lotes 4, 5 e 6. As amostras de topázio dos lotes 1 a 4 apresentam um pico TL mais intenso em torno de 175°C seguido de picos menos intensos, sobrepostos, até a temperatura de 350°C. As amostras do lote 6 apresentaram emissão TL a partir de 100°C; nestas amostras a emissão TL mais intensa ocorre em torno de 300°C. As amostras de topázio do lote 5, diferente das amostras dos outros lotes, não apresentaram picos TL até a temperatura de 300°C.

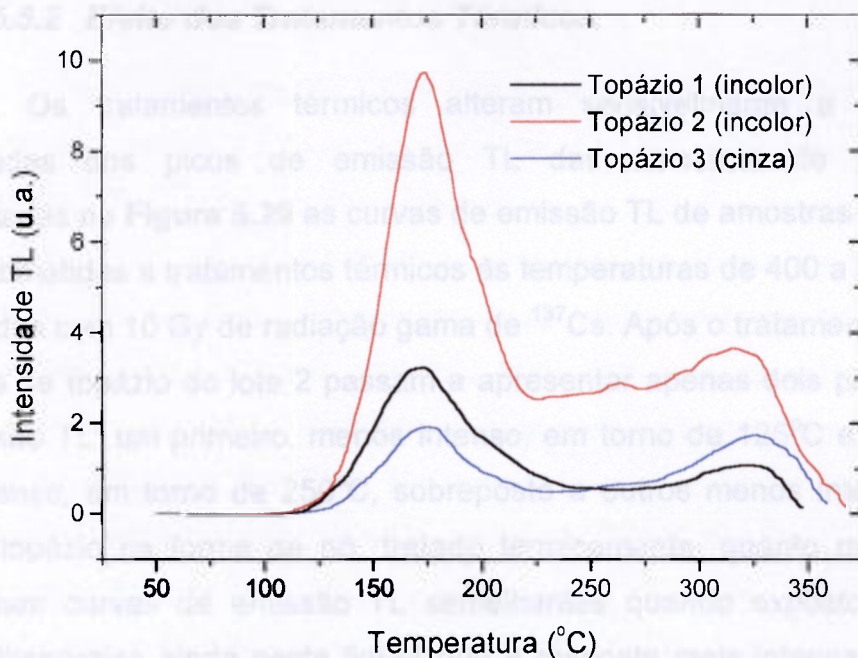


Figura 5.27 - Curvas de emissão TL de amostras de topázio natural dos lotes 1, 2 e 3, não submetidas a tratamentos térmicos ou à radiação em laboratório.

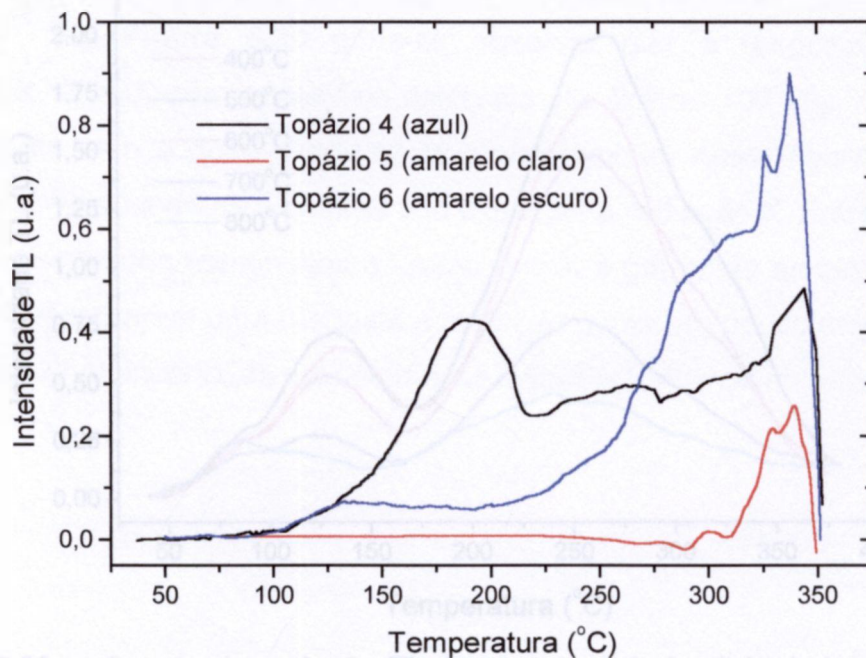


Figura 5.28 - Curvas de emissão TL de amostras de topázio natural dos lotes 4, 5 e 6, não submetidas a tratamentos térmicos ou à radiação em laboratório.

5.5.2 Efeito dos Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos alteram sensivelmente a forma e as intensidades dos picos de emissão TL das amostras de topázio. São apresentadas na **Figura 5.29** as curvas de emissão TL de amostras de topázio do lote 2 submetidas a tratamentos térmicos às temperaturas de 400 a 800°C por 1 h e irradiadas com 10 Gy de radiação gama de ^{137}Cs . Após o tratamento térmico, as amostras de topázio do lote 2 passam a apresentar apenas dois picos principais de emissão TL: um primeiro, menos intenso, em torno de 125°C e um segundo, mais intenso, em torno de 250°C, sobreposto a outros menos intensos. Assim, tanto o topázio na forma de pó, tratado termicamente, quanto os compósitos, apresentam curvas de emissão TL semelhantes quando expostos à radiação gama. Observa-se ainda nesta figura que a resposta mais intensa à radiação é apresentada pela amostra tratada a 500°C. Para temperaturas mais altas o sinal vai sendo reduzido com o aumento da temperatura de tratamento.

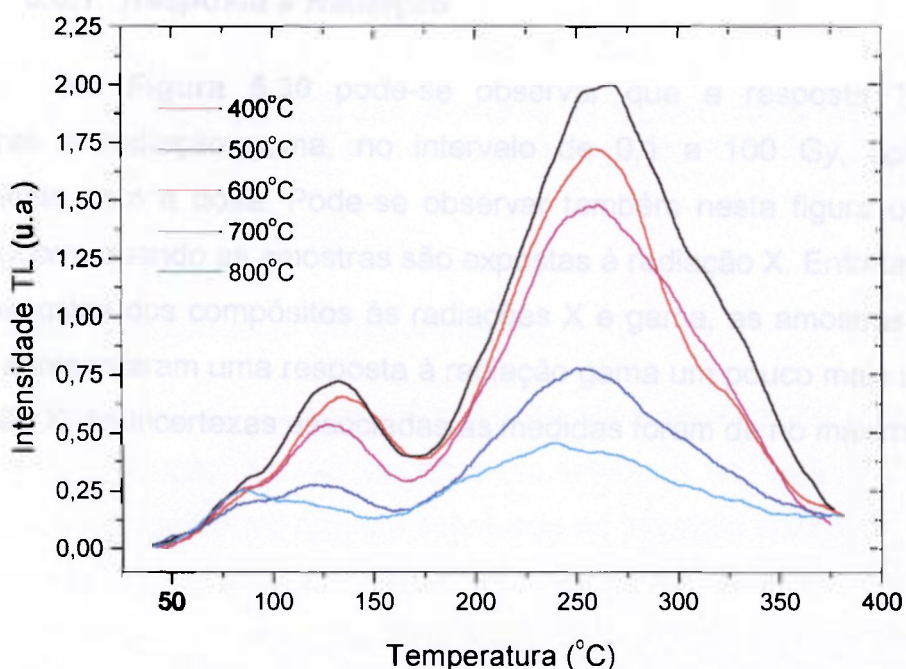


Figura 5.29 - Curvas de emissão TL de amostras de topázio do lote 2 tratadas às temperaturas de 400 a 800°C por 1 h e expostas a 10 Gy de radiação gama (^{137}Cs)

5.6 Amostras na Forma de Pedras – Análises por TSEE

Para as análises de TSEE não foi possível a utilização de amostras na forma de pó, devido ao fluxo contínuo de gás no porta-amostras. Assim, as análises de TSEE com amostras de topázio do lote 2, sem estar na forma de compósitos, foram feitas utilizando-se amostras na forma de cristais (pedras) como recebidos. Os cristais escolhidos apresentavam a forma aproximada de um paralelepípedo, para garantir uma face mais lisa para assentar sobre o porta-amostra; a face oposta permaneceu voltada para as fontes de radiação e para o detector nas medidas de TSEE. Nestas análises, a resposta TSEE de uma das amostras foi escolhida como padrão; a resposta TSEE de cada uma das amostras foi normalizada em relação à massa e à resposta do padrão. Para estas medidas, as pedras foram tratadas termicamente a 300°C/1h e expostas à radiação X e gama.

5.6.1 Resposta à Radiação

Na **Figura 5.30** pode-se observar que a resposta TSEE destas amostras à radiação gama, no intervalo de 0,1 a 100 Gy, apresentou um incremento com a dose. Pode-se observar também nesta figura que o mesmo efeito ocorre quando as amostras são expostas à radiação X. Entretanto, diferente das respostas dos compósitos às radiações X e gama, as amostras na forma de pedra apresentaram uma resposta à radiação gama um pouco mais intensa que à radiação X. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 11%.

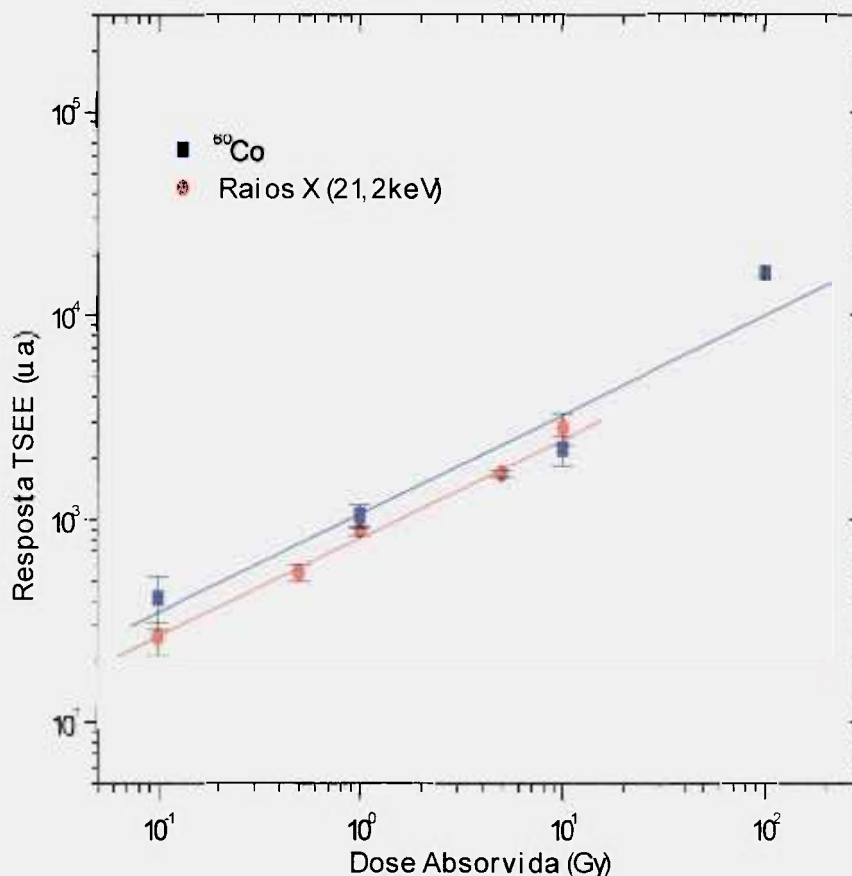


Figura 5.30 – Resposta TSEE das amostras de topázio na forma de pedras em função da dose absorvida para radiação X de 21,2 keV e gama de ^{60}Co .

5.6.2 Dependência Energética

Para o estudo da dependência energética, as amostras foram expostas a 10 Gy de radiação X com energias no intervalo de 14,3 a 21,2 keV. A dependência energética mostrou-se acentuada no intervalo analisado, como pode ser observado na **Figura 5.31**. Neste intervalo de energias, as respostas mais intensas referem-se às energias mais altas. Com relação às energias de 14,3 e 21,2 keV, observa-se que a resposta das amostras na forma de pedras mostrou-se diferente da resposta das amostras na forma de compósitos. Para as amostras na forma de compósitos, observou-se no item 5.2 que a resposta mais intensa foi apresentada pelos compósitos expostos à radiação X de 14,3 keV. Para as amostras na forma de pedras, a resposta TSEE cresceu com o aumento da energia, no intervalo analisado. Possivelmente, as imperfeições superficiais das

amostras na forma de pedras podem ter influenciado na resposta TSEE destas amostras. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 15%.

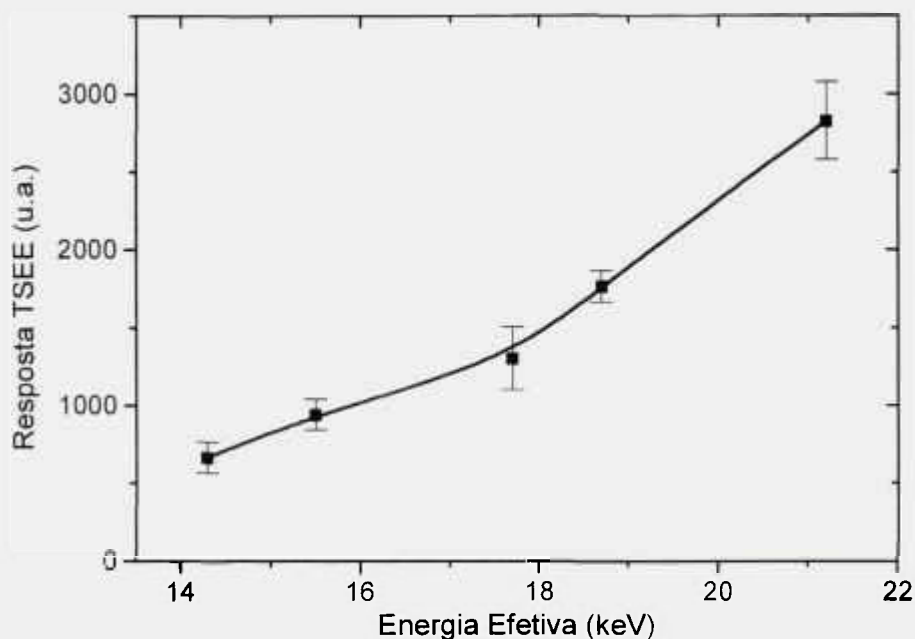


Figura 5.31- Dependência energética da resposta TSEE das amostras de topázio na forma de pedras, para radiação X de energias baixas.

5.7 Espectros de Emissão TL

Serão apresentados a seguir os espectros de emissão das amostras de topázio do lote 2 na forma de pó e na forma de compósitos.

5.7.1 Espectros de Emissão TL das Amostras na Forma de Pó

A curva de emissão TL de uma amostra de topázio natural do lote 2, na forma de pó, exposta à radiação gama é composta por 4 picos principais, em 100, 180, 210 e 300°C, enquanto o espectro é composto por uma emissão extensa centrada em 420 nm, que se estende de 330 a 550 nm (**Figura 5.32**)

Os espectros das amostras tratadas termicamente até a temperatura de 700°C assemelham-se ao da amostra natural irradiada; o espectro de emissão permanece centrado em aproximadamente 420nm. Entretanto, há uma redução

na quantidade de picos das amostras submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas acima de 250°C e um deslocamento dos picos restantes para temperaturas mais altas, como pode ser observado no espectro e nas curvas de contorno de uma amostra tratada a 500°C, apresentados na **Figura 5.33**. Para as análises dos espectros de emissão, as amostras foram expostas a 50 Gy de radiação gama (^{60}Co), após os tratamentos térmicos.

No que se refere à faixa de comprimentos de onda da luz emitida nas análises termoluminescentes, o espectro de emissão do topázio é semelhante ao observado no quartzo tratado termicamente, sendo a emissão TL atribuída aos centros $[\text{AlO}_4]^0$ e $[\text{H}_3\text{O}_4]^0$. O centro $[\text{AlO}_4]^0$ refere-se a uma emissão centrada em 460 nm, enquanto o centro $[\text{H}_3\text{O}_4]^0$ está relacionado à emissão centrada em 380 nm^[58]. Estes defeitos são formados quando um íon de Al^{3+} ou 3H^+ substitui o sítio Si^{4+} e o balanceamento da ligação resultante é neutralizado por um buraco armadilhado, formando um defeito neutro. Devido a estas similaridades no espectro, espera-se neste trabalho que eles sejam também os principais centros de emissão no topázio.

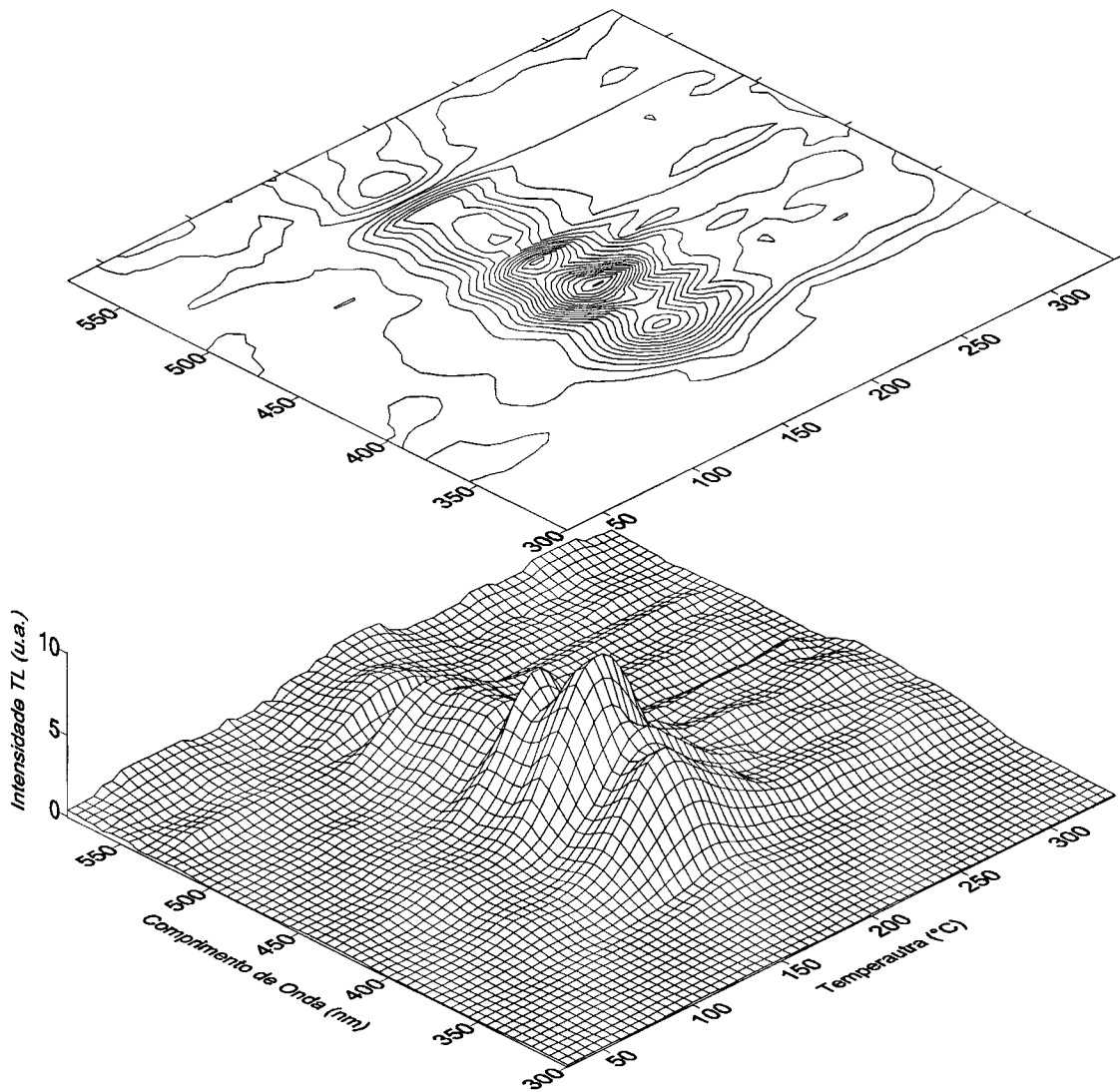


Figura 5.32 - Espectro de emissão TL e curvas de contorno do topázio natural na forma de pó, exposto a 50Gy de radiação gama (^{60}Co).

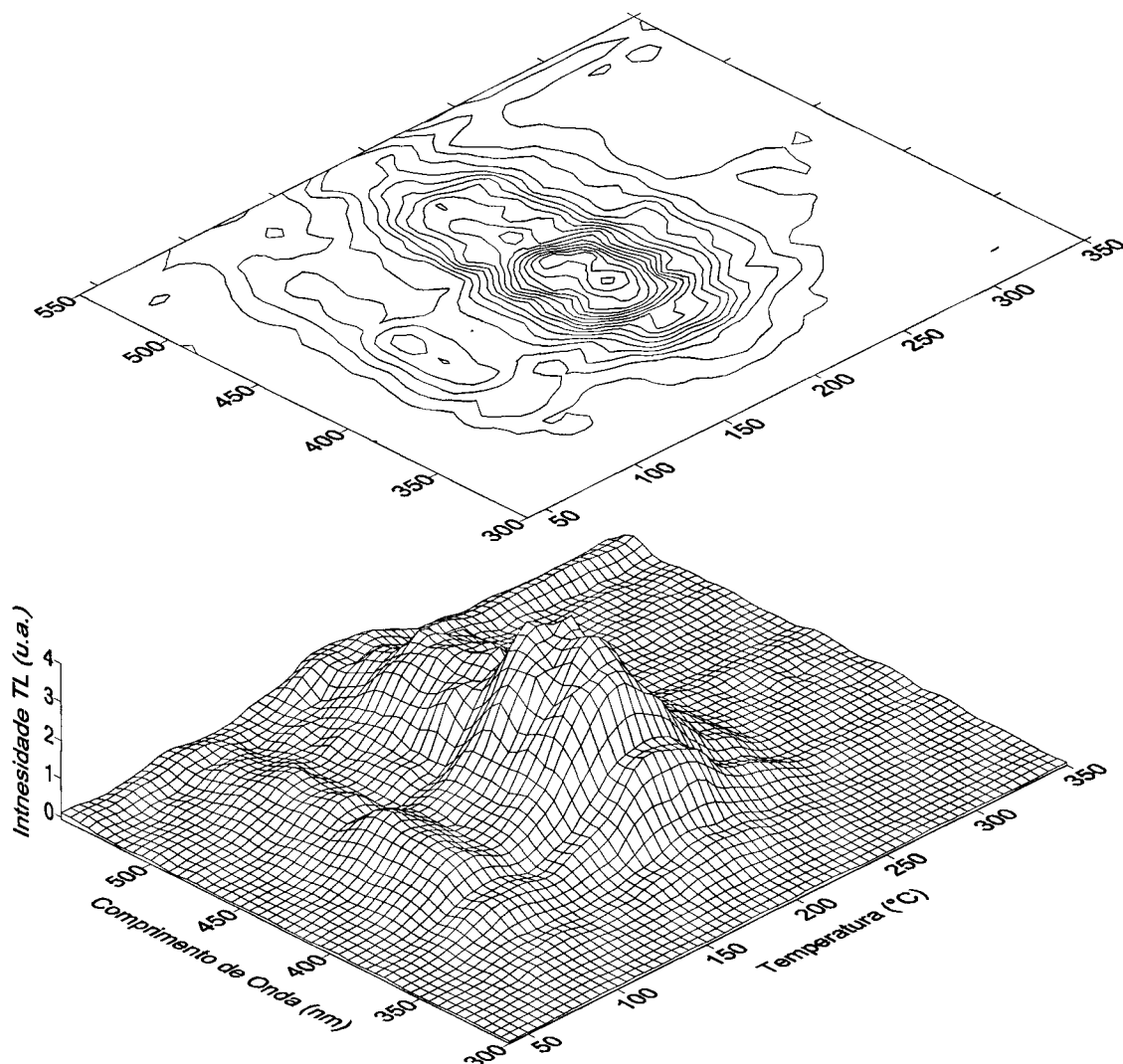


Figura 5.33 - Espectro de emissão TL do topázio na forma de pó, tratado a 500°C/1h e exposto a 50Gy de radiação gama (^{60}Co).

Nas **Figuras 5.34 e 5.35** as intensidades dos espectros de emissão das amostras tratadas em 300, 400, 500 e 700°C são mostradas em função das temperaturas de tratamento térmico. Nestas figuras, os picos 1, 2, 3 e 4 referem-se às emissões em torno de 120, 210, 240 e 280°C, respectivamente.

O efeito principal do tratamento térmico antes da irradiação é a redução da emissão TL total. O tratamento térmico induz também modificações diferenciadas nas intensidades de cada pico TL. Os picos 2 e 3 (em 210 e 240°C, respectivamente) têm comportamentos semelhantes, ambos aumentam de intensidade em função do aumento da temperatura de tratamento térmico, até

este atingir o máximo de 500°C. Para temperaturas de tratamento térmico mais altas, as intensidades dos picos decrescem.

Como as modificações causadas pelos tratamentos térmicos na emissão TL do topázio estão, principalmente, relacionadas com as intensidades dos picos TL, e como não foram observadas modificações significativas na forma do espectro de emissão TL, provavelmente, os tratamentos térmicos são responsáveis apenas pela variação da quantidade das armadilhas responsáveis por cada um dos picos TL. Assim, ao invés destes tratamentos modificarem a distribuição dos centros de recombinação e/ou centros de luminescência, eles reduziram a quantidade de armadilhas. A modificação da distribuição dos centros alteraria, consideravelmente, o espectro de emissão TL. A incerteza máxima das medidas apresentadas nas Figuras 5.34 e 5.35 foi no máximo de 4%.

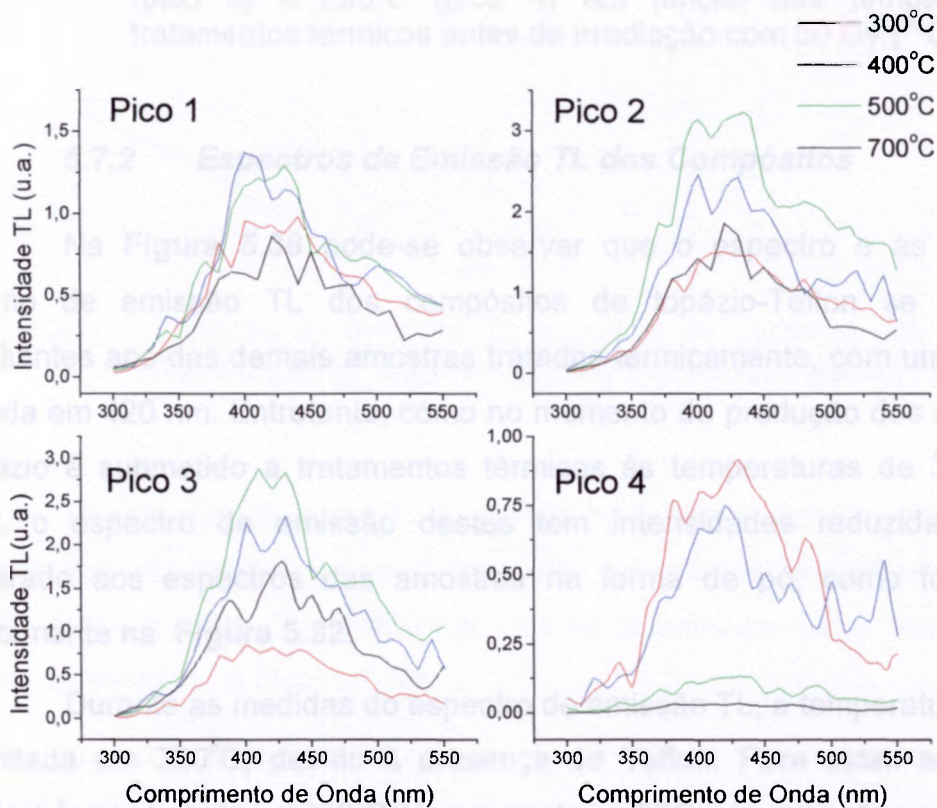


Figura 5.34 - Espectros de emissão TL, nas temperaturas dos picos, em função das temperaturas de tratamentos térmicos antes da irradiação das amostras na forma de pó com 50 Gy (^{60}Co).

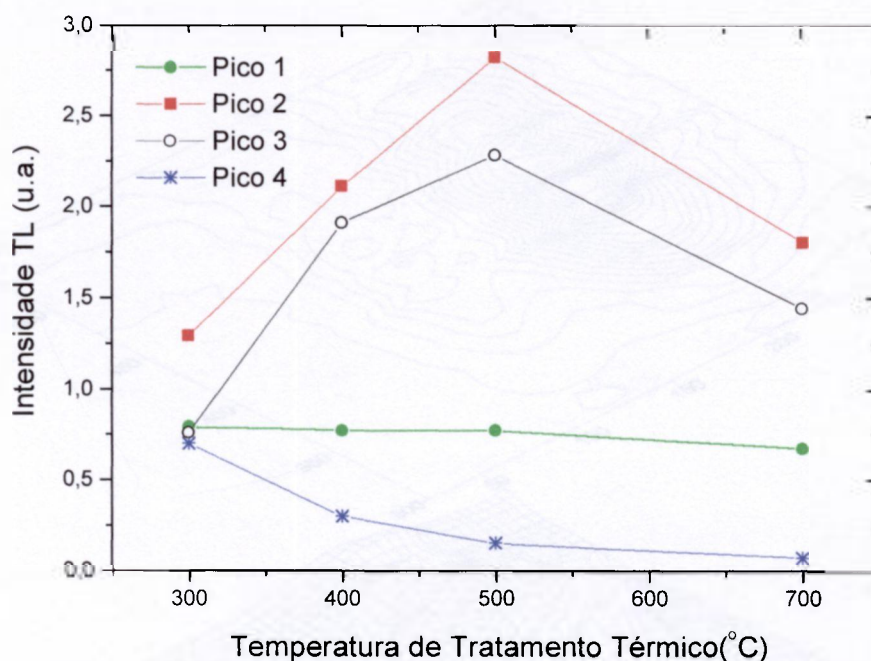


Figura 5.35 - Intensidades dos picos TL em 120 (pico 1), 210 (pico 2), 240 (pico 3) e 280°C (pico 4) em função das temperaturas de tratamentos térmicos antes da irradiação com 50 Gy (^{60}Co).

5.7.2 Espectros de Emissão TL dos Compósitos

Na **Figura 5.36** pode-se observar que o espectro e as curvas de contorno de emissão TL dos compósitos de topázio-Teflon se mostraram semelhantes aos das demais amostras tratadas termicamente, com uma emissão centrada em 420 nm. Entretanto, como no momento da produção dos compósitos o topázio é submetido a tratamentos térmicos às temperaturas de 300, 400 e 600°C, o espectro de emissão destes tem intensidades reduzidas, quando comparado aos espectros das amostras na forma de pó, como foi ilustrado anteriormente na **Figura 5.32**.

Durante as medidas do espectro de emissão TL, a temperatura máxima foi limitada em 320°C, devido à presença do Teflon. Para estas análises, as amostras foram tratadas a 300°C/1h e expostas a 50Gy de radiação gama (^{60}Co).

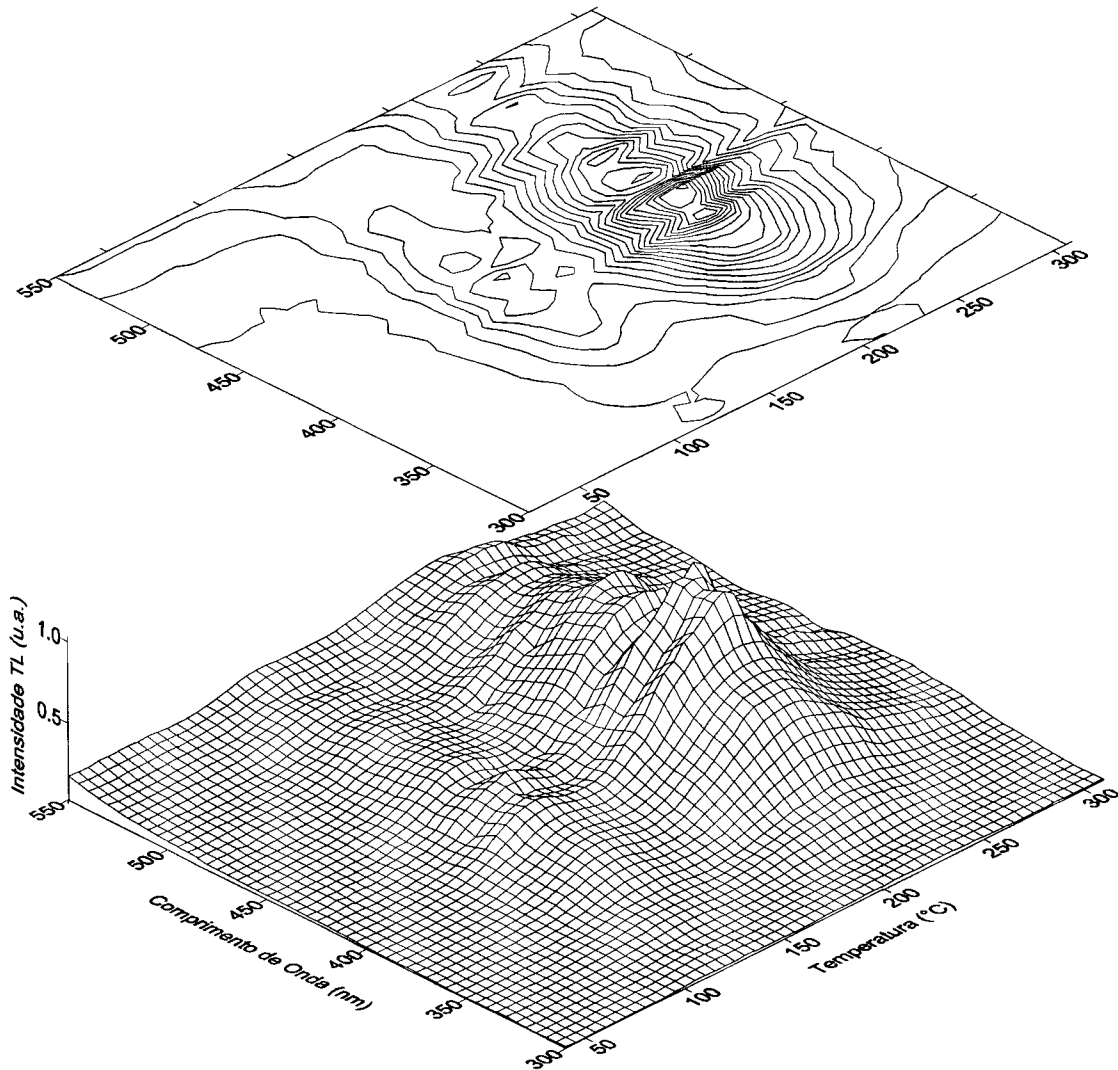


Figura 5.36 - Espectro de emissão TL e curvas de contorno dos compósitos topázio-Teflon, expostos a 50Gy de radiação gama (^{60}Co).

O espectro de emissão TL dos compósitos de topázio-vidro também apresentaram um espectro semelhante aos das demais amostras, com uma emissão extensa centrada em 420 nm, que se estende de 330 a 550 nm, como pode ser observado na **Figura 5.37**.

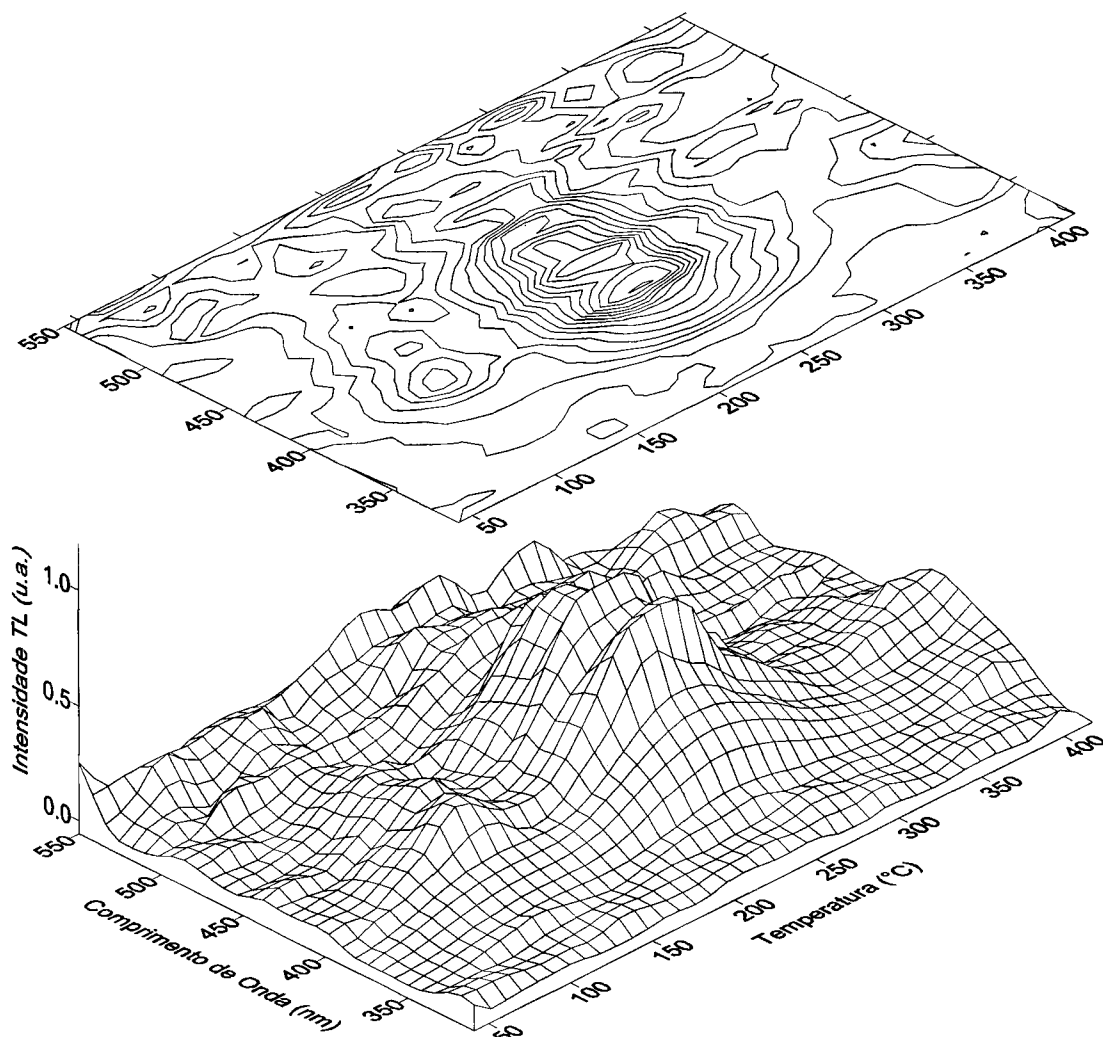


Figura 5.37 - Espectro de emissão TL e curvas de contorno dos compósitos de topázio-vidro, expostos a 50Gy de radiação gama (^{60}Co).

5.8 Espectroscopia Raman e Espectroscopia Infravermelho

Foi observado anteriormente que os tratamentos térmicos aos quais as amostras de topázio são submetidas produzem modificações nas emissões TL destas amostras^[2-3]. Estas modificações estão, possivelmente, relacionadas aos centros de armadilhamento dos portadores de carga no topázio. Neste trabalho, as técnicas de espectroscopia infravermelho e espectroscopia Raman, combinadas com a técnica da termoluminescência, foram utilizadas com o objetivo de auxiliar na identificação destes centros e, a partir desta identificação,

buscar-se um modelo explicativo para os processos de emissão de luz no topázio incolor.

Para a análise dos espectros Raman e infravermelho foram utilizadas amostras de topázio natural e amostras tratadas termicamente por uma hora em temperaturas entre 400 e 1000°C. Para as medidas de espectrometria Raman foram utilizados os cristais de topázio, na forma como recebidos. Nas medidas de infravermelho foram utilizadas lâminas de cristais de topázio de aproximadamente 0,8 mm de espessura.

O espectro Raman e o espectro infravermelho das amostras de topázio natural e incolor analisadas neste trabalho são comparáveis aos resultados da literatura relativos a investigações dos grupos OH, SiO₄ e Al no topázio^[22, 24, 43-45, 59, 60]. De acordo com estes trabalhos, os modos associados com os grupos SiO₄ estão localizados em torno de 935 cm⁻¹, e as linhas da região entre 3625 e 3675 cm⁻¹ são principalmente devidas aos modos de vibração OH⁻.

Nas medidas de espectro Raman foram realizadas varreduras no intervalo de 650 a 6000 cm⁻¹. As amostras naturais e as que sofreram tratamentos térmicos entre 400 e 1000°C apresentam espectros similares, de acordo com as **Figuras 5.38 e 5.39**.

Na **Figura 5.38**, foram observadas bandas em 847, 934, 983 e 1163 cm⁻¹; estas bandas estão relacionadas aos vários modos de vibração Si-O do grupo SiO₄^[22, 43, 59].

Em cristais que contêm grupos OH⁻, é esperado se observar estiramentos vibracionais na região entre 3000 e 4000 cm⁻¹^[22,43]. Nas amostras de topázio do lote 2 analisadas neste trabalho, foi encontrada uma banda relacionada ao estiramento OH⁻, em torno de 3640 e 3650 cm⁻¹, como pode ser observado na **Figura 5.39**. Nesta figura, observa-se que a pequena inflexão em frequências mais baixas, entre 3625 e 3640 cm⁻¹, tende a crescer quando a temperatura do tratamento térmico aumenta. Esta inflexão ou assimetria está relacionada à existência de duas bandas de absorção distintas relacionadas ao OH⁻, centradas em 3639 e 3647 cm⁻¹, respectivamente^[22, 43]. A intensidade menor da primeira banda está de acordo com o que foi observado por Pinheiro e

colaboradores^[61] em um estudo sobre as diferentes intensidades das bandas em 3639 cm^{-1} e 3647 cm^{-1} ; estes autores observaram que, nas amostras de topázio incolor, a primeira banda é normalmente menos intensa que a segunda banda.

As bandas entre 4500 e 5000 cm^{-1} , relacionadas ao Cr^{3+} , mostraram um sensível decréscimo na intensidade relacionado com o aumento da temperatura de tratamento térmico no intervalo de 600 a 1000°C (Figura 5.40).

As demais bandas, fora dos intervalos descritos, não apresentaram mudanças significativas relacionadas aos tratamentos térmicos.

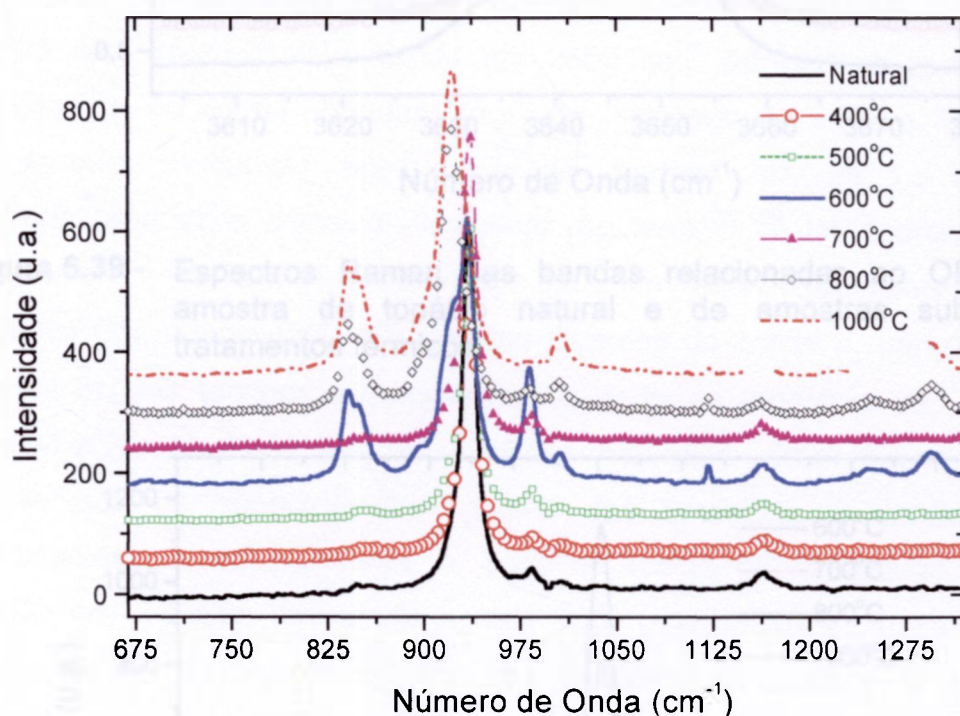


Figura 5.38 - Espectros Raman das bandas relacionadas ao SiO_4 de uma amostra de topázio natural e de amostras submetidas a tratamentos térmicos.

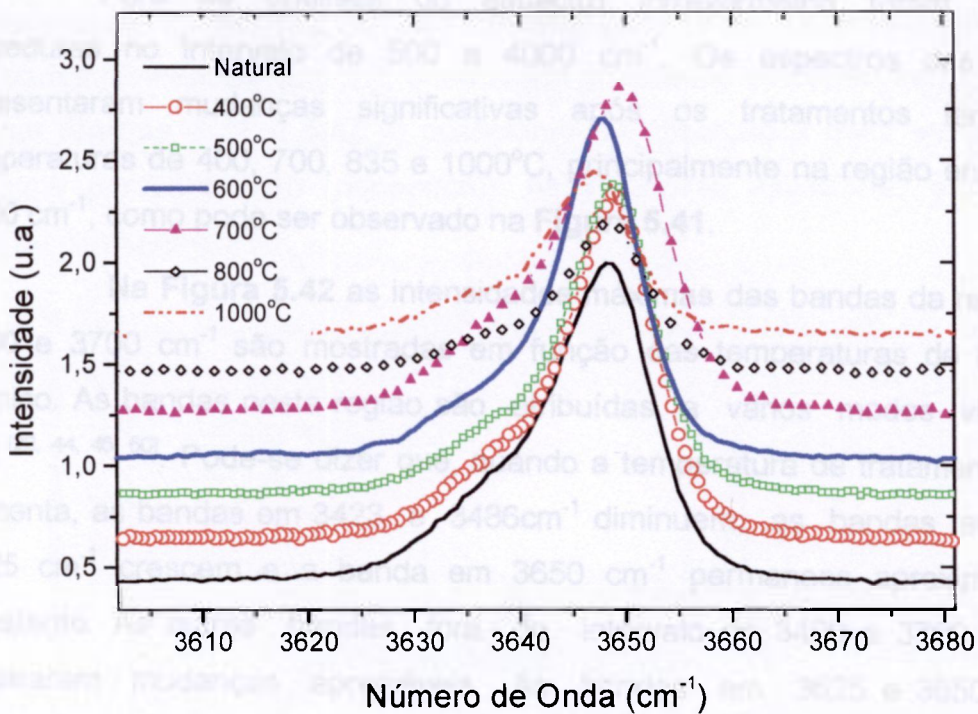


Figura 5.39 - Espectros Raman das bandas relacionadas ao OH⁻ de uma amostra de topázio natural e de amostras submetidas a tratamentos térmicos.

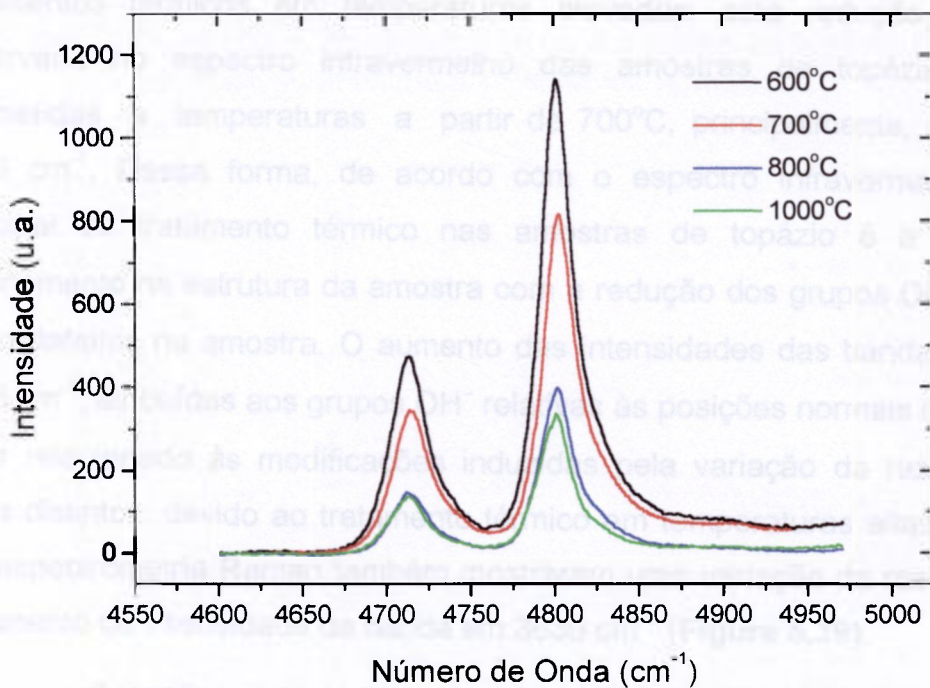


Figura 5.40 - Espectros Raman das bandas relacionadas ao Cr³⁺ de uma amostra de topázio natural e de amostras submetidas a tratamentos térmicos.

Para as análises do espectro infravermelho foram realizadas varreduras no intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} . Os espectros das amostras apresentaram mudanças significativas após os tratamentos térmicos às temperaturas de 400, 700, 835 e 1000°C, principalmente na região entre 3400 e 3700 cm^{-1} , como pode ser observado na **Figura 5.41**.

Na **Figura 5.42** as intensidades máximas das bandas da região entre 3400 e 3700 cm^{-1} são mostradas em função das temperaturas de tratamento térmico. As bandas nesta região são atribuídas a vários modos vibracionais OH [22, 44, 45, 60]. Pode-se dizer que, quando a temperatura de tratamento térmico aumenta, as bandas em 3423 e 3486 cm^{-1} diminuem, as bandas em 3585 e 3625 cm^{-1} crescem e a banda em 3650 cm^{-1} permanece aproximadamente constante. As outras bandas fora do intervalo de 3400 a 3700 cm^{-1} não mostraram mudanças apreciáveis. As bandas em 3625 e 3650 cm^{-1} são devidas aos sítios cristalograficamente regulares [22, 60]. De acordo com Aines e Rossman [60] as bandas entre 3400 e 3500 cm^{-1} são normalmente atribuídas aos grupos OH^- associados com defeitos diversos do cristal e, para estes autores, estas bandas tendem a desaparecer quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas elevadas; esta redução foi também observada no espectro infravermelho das amostras de topázio do lote 2 submetidas a temperaturas a partir de 700°C, principalmente, entre 3450 e 3500 cm^{-1} . Dessa forma, de acordo com o espectro infravermelho, o efeito principal do tratamento térmico nas amostras de topázio é a melhoria do ordenamento na estrutura da amostra com a redução dos grupos OH^- que atuam como defeitos na amostra. O aumento das intensidades das bandas em 3585 e 3625 cm^{-1} , atribuídas aos grupos OH^- relativas às posições normais da rede, pode estar relacionado às modificações induzidas pela variação da razão OH/F em sítios distintos, devido ao tratamento térmico em temperaturas altas; as análises por espectrometria Raman também mostraram uma variação da razão OH/F com o aumento da intensidade da banda em 3639 cm^{-1} (**Figura 5.39**).

A análise do espectro vibracional das amostras de topázio do lote 2 sugere que os centros de armadilhamento de cargas estão relacionados aos vários centros de defeitos relacionados ao OH^- e que os tratamentos modificam

principalmente a distribuição das armadilhas. Estas características foram observadas também no item 5.4, onde foram analisados os espectros de emissão TL. Nas Figuras 5.41 e 5.42, o coeficiente de absorção é dado em logaritmo neperiano por centímetro (nepper/cm). As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 2%.

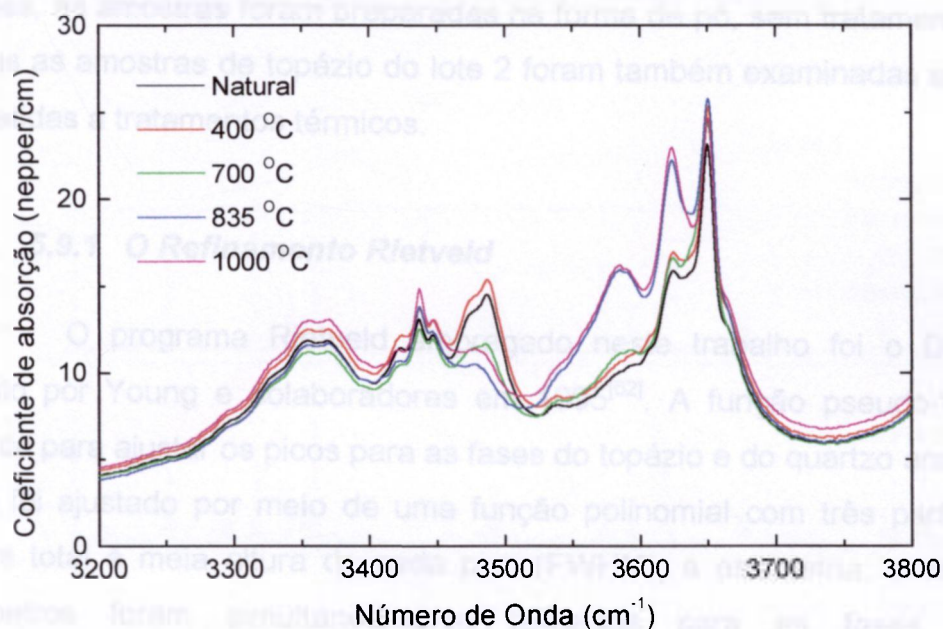


Figura 5.41 - Espectros infravermelho de uma amostra de topázio natural e de amostras submetidas a tratamentos térmicos.

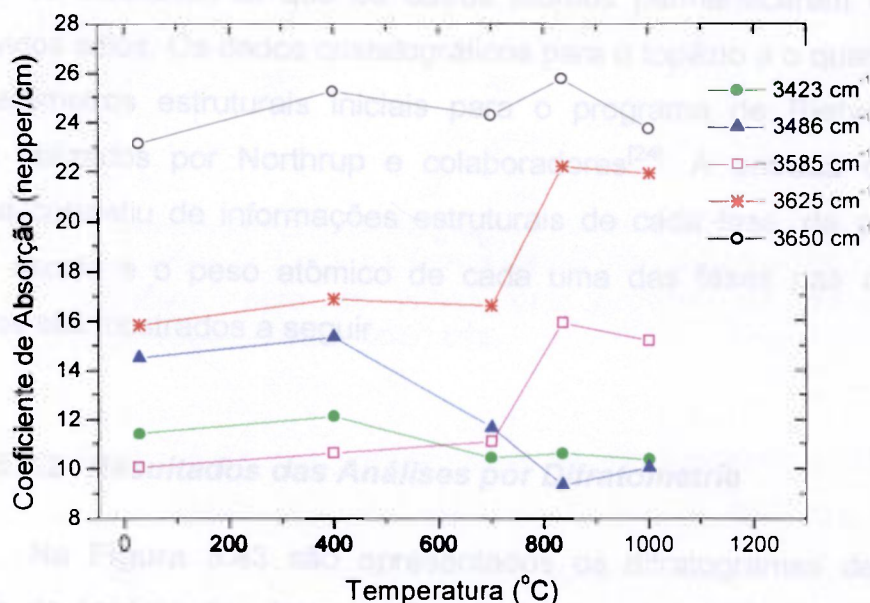


Figura 5.42 - Intensidades das bandas de infravermelho em função das temperaturas de tratamento térmico.

5.9 Difratomia de Raios X

As amostras de todos os lotes de topázio estudados neste trabalho foram examinadas por difratometria de raios X com os objetivos de se analisar a influência da substituição do flúor por OH em suas estruturas e de determinar os parâmetros de rede e a quantidade de quartzo presente nestas amostras. Para as análises, as amostras foram preparadas na forma de pó, sem tratamento térmico; apenas as amostras de topázio do lote 2 foram também examinadas após serem submetidas a tratamentos térmicos.

5.9.1 O Refinamento Rietveld

O programa Rietveld empregado neste trabalho foi o DBWS9807, descrito por Young e colaboradores em 1995^[62]. A função pseudo-Voigt^[63] foi utilizada para ajustar os picos para as fases do topázio e do quartzo analisados. O fundo foi ajustado por meio de uma função polinomial com três parâmetros. A largura total à meia altura de cada pico (FWHM), a assimetria, a escala e os parâmetros foram simultaneamente refinados para as fases cristalinas encontradas. Após os estágios de refinamento, sítios de OH foram introduzidos na estrutura simulada com a função de substituir átomos de flúor nas células unitárias, considerando-se que os outros átomos permaneceram ocupando os seus devidos sítios. Os dados cristalográficos para o topázio e o quartzo utilizados como parâmetros estruturais iniciais para o programa de Rietveld foram os mesmos utilizados por Northrup e colaboradores^[24]. A entrada de dados do programa consistiu de informações estruturais de cada fase, de acordo com o fator de escala e o peso atômico de cada uma das fases nas amostras. Os resultados são mostrados a seguir.

5.9.2 Resultados das Análises por Difratomia

Na **Figura 5.43** são apresentados os difratogramas de raios X de amostras de topázio dos lotes 1, 2 e 3, na forma de pó, não submetidas a tratamentos térmicos. Nesta figura, as linhas dos difratogramas experimentais e

dos difratogramas calculados destas amostras são comparadas com as linhas do topázio $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ e do quartzo alfa, utilizados como padrões de comparação. Observa-se nesta figura que as linhas experimentais e calculadas coincidem, principalmente, com as linhas do topázio $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$. Algumas linhas de intensidades reduzidas coincidem também com as do quartzo alfa; isto deve-se à presença de quartzo em quantidades reduzidas nestas amostras.

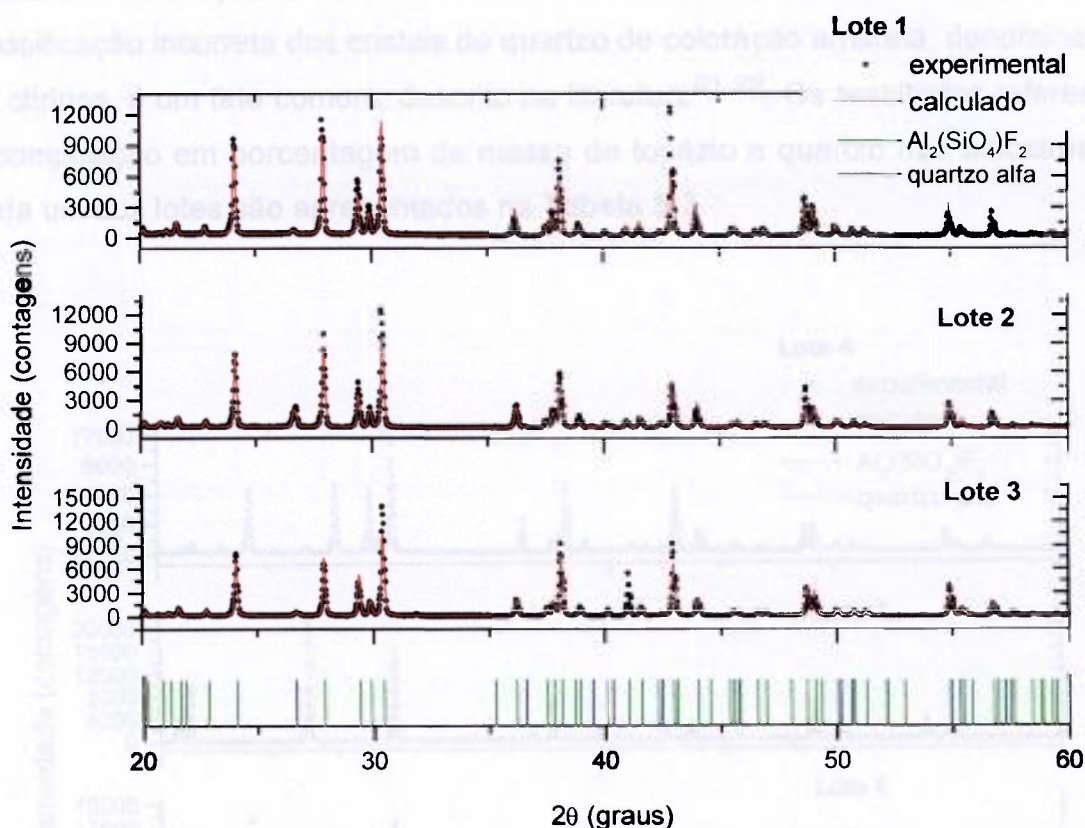


Figura 5.43 - Comparação dos difratogramas de raios X de amostras de topázio dos lotes 1, 2 e 3, na forma de pó, não submetidas a tratamentos térmicos, com as linhas dos padrões de comparação do $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ e do quartzo alfa.

Na **Figura 5.44** são apresentados os difratogramas experimentais e calculados de amostras de topázio dos lotes 4, 5 e 6, na forma de pó, não submetidas a tratamentos térmicos. A comparação destes difratogramas com as linhas do topázio $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$, mostra que os difratogramas das amostras de topázio dos lotes 4 e 6 coincidem, principalmente, com a do topázio padrão;

entretanto, isto não se verificou para as amostras de topázio do lote 5. Os difratogramas experimental e calculado das amostras do lote 5 coincidem, em sua maioria, com as linhas do quartzo alfa. Dessa forma, o estudo por difratometria de raio X confirmou que as amostras do lote 5 são, na verdade, amostras de quartzo. As análises por termoluminescência também mostraram que estas amostras não apresentavam os picos TL esperados de amostras de topázio, o que pode ser observado no item 5.5 e em trabalhos anteriores^[3, 4]. As amostras do lote 5 possuíam coloração amarela e foram adquiridas por meio de compra. A classificação incorreta dos cristais de quartzo de coloração amarela, denominados de citrinos, é um fato comum, descrito na literatura^[21, 25]. Os resultados referentes à composição em porcentagem de massa de topázio e quartzo nas amostras de cada um dos lotes são apresentados na Tabela 5.3.

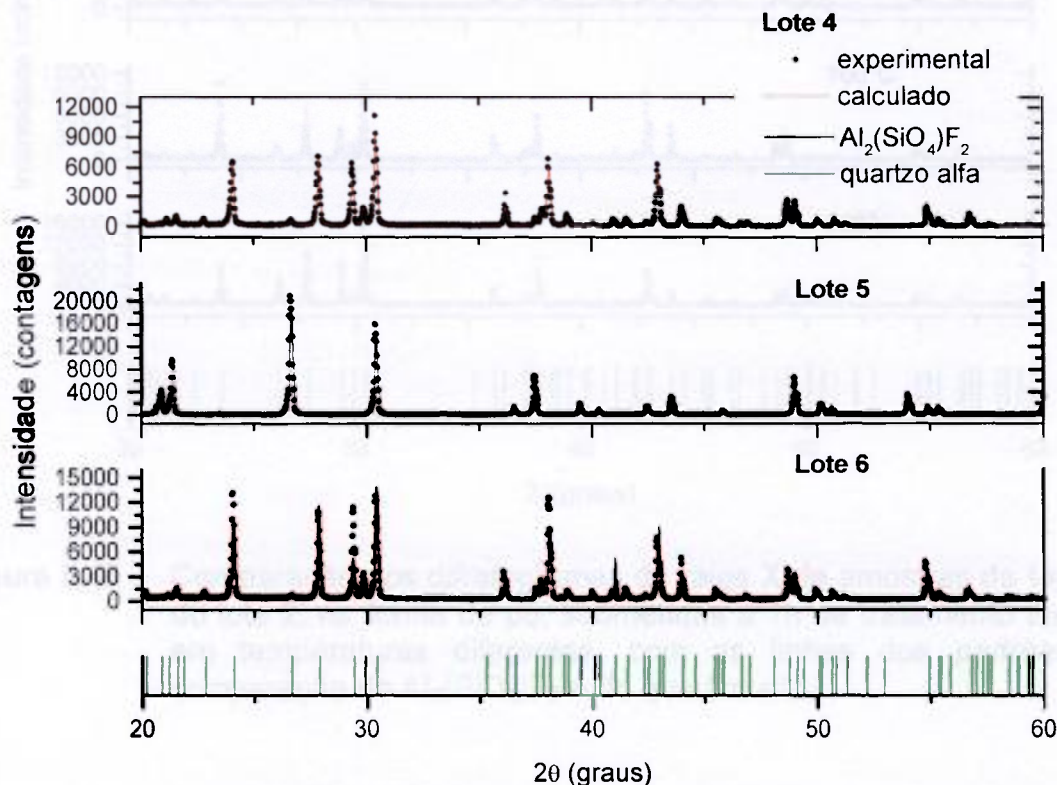


Figura 5.44 - Comparação dos difratogramas de raios X de amostras dos lotes 4, 5 e 6, na forma de pó, não submetidas a tratamentos térmicos, com as linhas dos padrões de comparação do $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ e do quartzo alfa.

Na **Figura 5.45** são apresentados os difratogramas das amostras de topázio do lote 2, tratadas termicamente às temperaturas de 400, 500, 700 e 800°C por 1 h; como esperado, os difratogramas coincidem, principalmente, com as linhas do topázio utilizado como padrão de comparação. Nesta figura são observadas pequenas variações nas intensidades que, provavelmente, são resultantes das modificações produzidas pelos tratamentos térmicos na estrutura cristalina das amostras.

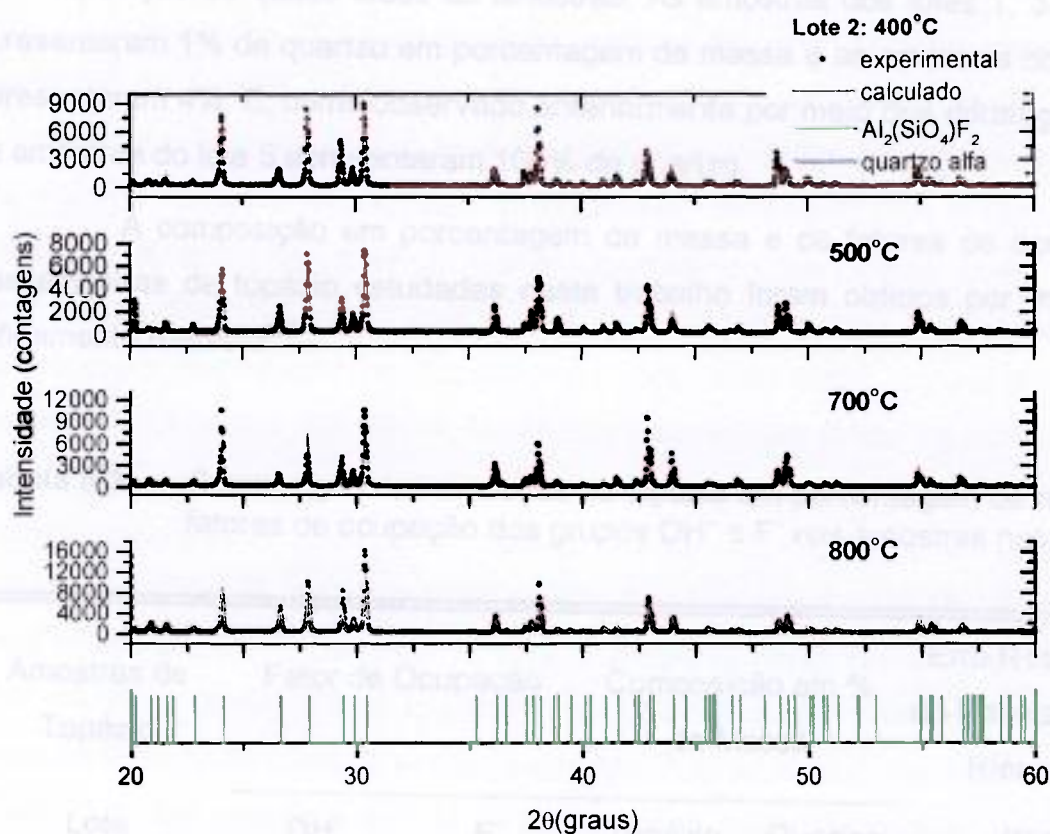


Figura 5.45 - Comparação dos difratogramas de raios X de amostras de topázio do lote 2, na forma de pó, submetidas a 1h de tratamento térmico em temperaturas diferentes, com as linhas dos padrões de comparação do $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ e do quartzo alfa.

Os grupos OH^- podem substituir os íons de flúor na estrutura cristalina do topázio^[22, 23, 45]. A fração total de ocupação dos sítios normais dos íons de F^- , pelos próprios íons de flúor ou por grupos OH^- , chamada de fator de ocupação, depende do lote ao qual a amostra pertence e do tratamento térmico prévio ao qual ela foi submetida, como pode ser observado na **Tabela 5.3**. Nas amostras

não submetidas a tratamentos térmicos prévios, o fator de ocupação dos grupos OH^- mostrou-se maior para as amostras de topázio dos lotes 1, 2 e 3, e menor para as amostras dos lotes 4 e 6. Para o fator de ocupação dos grupos de F^- ocorre o inverso; os maiores valores aparecem para as amostras dos lotes 4 e 6 e os valores menores são referentes aos lotes 1, 2 e 3.

Os resultados referentes à composição em porcentagem de massa das amostras estudadas mostraram a presença de pequenas quantidades de quartzo na composição de quase todas as amostras. As amostras dos lotes 1, 3, 4 e 6 apresentaram 1% de quartzo em porcentagem de massa e as amostras do lote 2 apresentaram 4%. E, como observado anteriormente por meio dos difratogramas, as amostras do lote 5 apresentaram 100% de quartzo.

A composição em porcentagem de massa e os fatores de ocupação das amostras de topázio estudadas neste trabalho foram obtidos por meio do refinamento Rietveld^[62].

Tabela 5.3 - Composição das amostras de topázio em porcentagem de massa e fatores de ocupação dos grupos OH^- e F^- nas amostras naturais.

Amostras de Topázio	Fator de Ocupação		Composição em % de Massa		Erro Residual do Refinamento Rietveld (%)
	OH^-	F^-	Topázio	Quartzo	
Lote 1	0,46±0,05	0,54±0,05	99	1	21
2	0,62±0,04	0,38±0,04	96	4	22
3	0,57±0,05	0,43±0,05	99	1	22
4	0,33±0,04	0,67±0,04	99	1	16
5	-	-	-	100	24
6	0,27±0,06	0,73±0,06	99	1	21

As análises de difratometria de raios X auxiliaram na explicação das diferenças entre as intensidade TL das amostras estudadas, pois como observado anteriormente no item 5.4, as amostras de lotes diferentes apresentaram intensidades de picos TL também diferentes. Para um mesmo lote, as amostras tratadas termicamente apresentaram intensidades TL menores que as amostras naturais. Entre as amostras de topázio do lote 2 tratadas termicamente e as irradiadas, observou-se que as amostras tratadas à temperatura de 500°C apresentaram maior intensidade TL.

Relacionando a intensidade máxima do pico TL mais intenso das amostras de topázio natural com as razões OH/F, pôde-se observar que as amostras que apresentaram o sinal TL mais intenso foram as que apresentaram as maiores razões OH/F em suas composições, de acordo com a **Figura 5.46**. Para as amostras dos lotes 2, 4 e 6, observa-se uma relação direta entre a intensidade do pico TL mais intenso e o valor da razão OH/F; nestas amostras, quanto mais intenso este pico TL, maior é o valor desta razão. Entretanto, para as amostras dos lotes 1 e 3 não foi observada esta relação direta; de acordo com a **Figura 5.27**, onde foram apresentadas as curvas de emissão TL das amostras de topázio natural dos lotes 1, 2 e 3, tem-se que as amostras do lote 3 apresentam uma intensidade TL menor que as do lote 1 até à temperatura de 250°C; após esta temperatura a intensidade TL destas amostras torna-se mais intensa que a das amostras de topázio do lote 1. Provavelmente, a quantidade de armadilhas responsáveis pelos picos TL em temperaturas mais altas das amostras do lote 3 é maior que nas amostras do lote 1; assim, estas amostras podem possuir uma quantidade de armadilhas total maior que as do lote 1, apresentando uma razão OH/F também maior. Nas análises de termoluminescência foram utilizadas amostras na forma de pó, com massas iguais. As incertezas máximas associadas às medidas de termoluminescência e ao cálculo da razão OH/F foram de no máximo 3% e 18%, respectivamente.

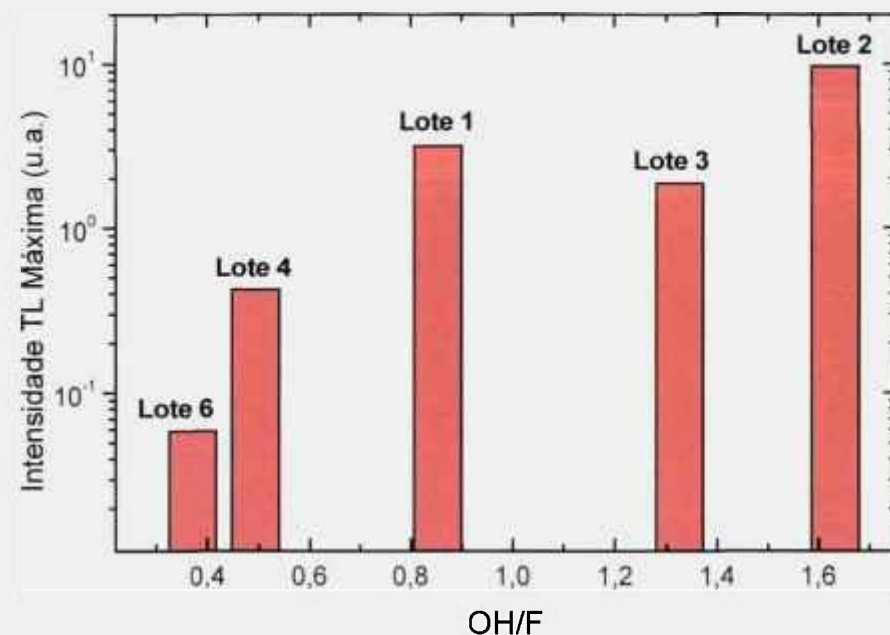


Figura 5.46 Intensidades TL máximas das amostras de topázio natural em função das respectivas razões dos fatores de ocupação de OH^- e F^- .

Na Tabela 5.4 são apresentados os fatores de ocupação da amostra de topázio natural do lote 2 e das amostras deste lote tratadas termicamente. Os tratamentos térmicos alteram consideravelmente os fatores de ocupação das amostras, de acordo com o observado nas análises de difratometria de raios X realizadas com as amostras de topázio do lote 2. As amostras naturais deste lote apresentam o maior valor de fator de ocupação para o sítio OH^- , $0,62 \pm 0,04$, enquanto as amostras tratadas termicamente a 800°C por 1h apresentam o menor, $0,34 \pm 0,05$. Para os valores dos fatores de ocupação do flúor ocorre o inverso, o menor valor é encontrado nas amostras sem tratamento térmico, $0,38 \pm 0,04$, e o maior valor nas amostras tratadas a 800°C por 1h, $0,66 \pm 0,05$.

Tabela 5.4 - Fatores de ocupação dos grupos OH^- e F^- em amostras de topázio do lote 2 natural e tratadas termicamente por 1h.

Tratamento Térmico	Fator de Ocupação	
	OH^-	F^-
Sem tratamento	0,62±0,04	0,38±0,04
400° C	0,57±0,05	0,43±0,05
500° C	0,48±0,06	0,52±0,06
700° C	0,44±0,06	0,56±0,06
800° C	0,34±0,05	0,66±0,05

Na **Figura 5.47** são apresentadas as intensidades TL máximas das amostras de topázio do lote 2, tratadas termicamente e expostas a 10 Gy de radiação gama (^{137}Cs) em relação à razão OH/F destas amostras tratadas termicamente e não irradiadas. Pode-se observar nesta figura que o aumento da temperatura de tratamento térmico reduziu o valor da razão OH/F. A redução da intensidade do pico TL mais intenso devido a tratamentos térmicos foi observada no item 5.5 e em trabalhos anteriores^[3,4]. Nestes trabalhos, observou-se também que tratamentos térmicos até a temperatura de 400°C/1h não são suficientes para o esvaziamento completo das armadilhas responsáveis pelos picos em temperaturas mais altas; para temperaturas acima de 500°C, estas armadilhas são esvaziadas e extintas. Assim, o motivo para a amostra tratada a 500°C/1h apresentar uma razão OH/F menor e uma intensidade TL maior em relação à amostra tratada a 400°C pode ser explicada da seguinte forma: Como os tratamentos térmicos a 400°C/1h não são suficientes para esvaziar as armadilhas responsáveis pelos picos de temperaturas mais altas, provavelmente os picos das amostras tratadas a esta temperatura terão intensidade TL menor que as tratadas a 500°C, pois haverá uma quantidade maior de armadilhas a serem preenchidas no momento da irradiação da amostra. Para as amostras tratadas às temperaturas de 500, 700 e 800°C, o sinal TL apresentado foi reduzido, assim

como os valores da razão OH/F destas amostras. As incertezas máximas associadas às medidas de termoluminescência e ao cálculo da razão OH/F foram de no máximo 3% e 18%, respectivamente.

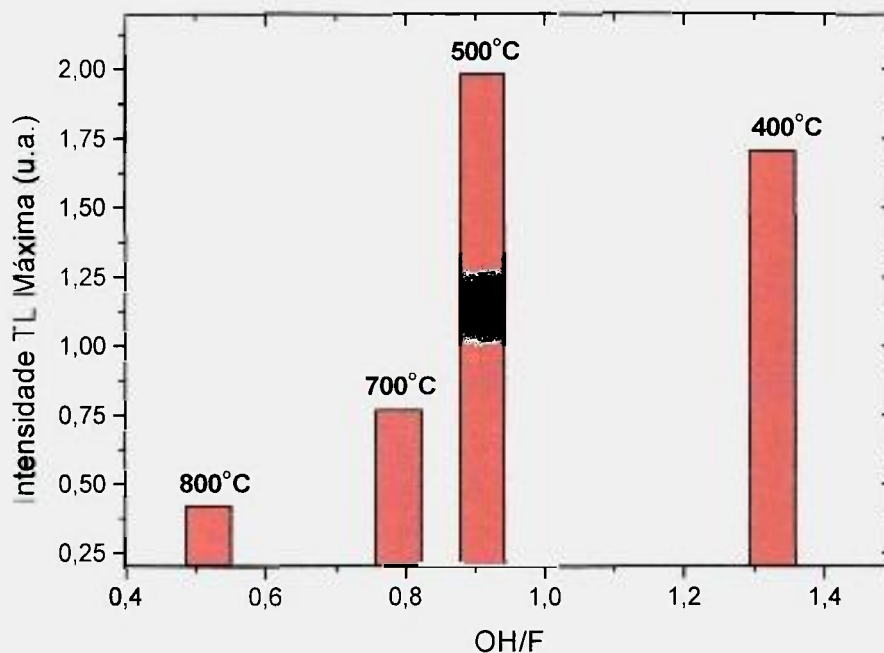


Figura 5.47 - Intensidades TL máximas das amostras de topázio do lote 2, tratadas termicamente, em função das respectivas razões dos fatores de ocupação de OH^- e F^- .

Os parâmetros de célula unitária das amostras estudadas neste trabalho estão de acordo com os das amostras analisadas por Gandine e colaboradores^[26]. Na **Tabela 5.5** estão listados os parâmetros de célula unitária das amostras dos lotes 1, 2, 3, 4 e 6, (a_0 , b_0 , c_0 e v), sendo v o volume da célula unitária. As amostras do lote 6 apresentaram os maiores valores de parâmetros de célula unitária e as amostras do lote 4 os menores valores; o volume de célula unitária das amostras do lote 6 é, aproximadamente, 0,5% maior que o das amostras do lote 4. Os parâmetros de célula unitária das amostras dos lotes 1, 2 e 3 apresentaram valores muito semelhantes entre si.

Na **Tabela 5.6** são apresentados os parâmetros de célula unitária relativos às amostras de topázio do lote 2, tratadas termicamente às temperaturas de 400, 500, 700 e 800°C por 1h. A redução do teor de OH^- e aumento do teor de

F⁻ nas amostras tratadas termicamente produziu apenas pequenas alterações nas dimensões estruturais destas amostras, principalmente nos parâmetros a_0 , b_0 e v , com uma variação máxima no volume da célula unitária da ordem de 0,2%, aproximadamente.

Tabela 5.5 - Parâmetros de célula unitária (a_0 , b_0 , c_0 e v) das amostras de topázio natural.

Amostra de Topázio Lote	Parâmetros de célula unitária			
	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	v (Å ³)
1	4,6492 ±0,0001	8,7974 ±0,0003	8,3820 ±0,0002	342,83±0,04
2	4,6493 ±0,0001	8,7963 ±0,0003	8,3853 ±0,0002	342,93±0,03
3	4,6503 ±0,0005	8,8027 ±0,0004	8,3859 ±0,0004	343,28±0,04
4	4,6476 ±0,0001	8,7934 ±0,0002	8,3855 ±0,0002	342,70±0,03
6	4,6567 ±0,0005	8,819 ±0,001	8,3864 ±0,0004	344,40±0,05

Tabela 5.6 - Parâmetros de célula unitária (a_0 , b_0 , c_0 e v) das amostras de topázio do lote 2 tratadas termicamente por 1h.

Tratamento Térmico	Parâmetros de célula unitária			
	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	v (Å ³)
400°C	4,6514±0,0002	8,8017±0,0004	8,3884±0,0004	343,42±0,042
500°C	4,6483±0,0003	8,7965±0,0006	8,3824±0,0007	342,74± 0,05
700°C	4,6477±0,0002	8,7975±0,0007	8,3831±0,0008	342,77±0,05
800°C	4,6504±0,0002	8,8008±0,0004	8,3862±0,0005	343,22±0,04

5.10 Implantes Iônicos

O cromo e o ferro são elementos encontrados com frequência em amostras de topázio, sendo seus possíveis indutores de cor ^[21,26,28]. Os resultados da análise feita pelo método de ativação com nêutrons mostraram que estes elementos estão também presentes nas amostras de topázio do lote 2 utilizadas neste trabalho, de acordo com os dados apresentados na **Tabela 4.2**.

As análises de espectroscopia Raman, descritas no item 5.8, mostraram que os tratamentos térmicos provocam uma diminuição da quantidade de Cr^{3+} nas amostras de topázio do lote 2, relacionada com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Pinheiro e colaboradores^[61] observaram que entre amostras de topázio com diferentes conteúdos de OH na estrutura, aquelas com uma fração maior de OH continham também uma quantidade maior de Cr^{3+} . No topázio, o Cr^{3+} entra na rede cristalográfica substituindo o Al^{3+} .

Por meio das análises de difratometria de raios X, descritas no item 5.9, observou-se que nas amostras de topázio naturais, sem tratamento térmico, as que apresentaram os maiores valores de fator de ocupação OH^- também apresentaram os sinais TL mais intensos. Isto também foi observado nas amostras de topázio do lote 2 tratadas termicamente.

Buscou-se, por meio das implantações iônicas com Cr^+ , Fe^+ e Al^+ , analisar as possíveis modificações no sinal TL produzidas pela inserção adicional destes elementos no topázio. Espera-se que as valências 1+ destes elementos tornem-se 3+ na estrutura da amostra, de forma que o Cr^{3+} e o Fe^{3+} possam ocupar os sítios do Al^{3+} . O elemento alumínio foi escolhido por ser um constituinte da estrutura química básica do topázio. As respectivas concentrações do cromo e do ferro nas amostras sem implantes, aqui analisadas, são: 340 ng/g e 47 $\mu\text{g/g}$.

Os íons de Cr^+ , Fe^+ e Al^+ foram implantados nas amostras de topázios, ainda na forma de pedras, utilizando-se fluências no intervalo de 10^{14} a 10^{17} íons/ cm^2 e energias de 140 keV.

A seguir, por meio da técnica de espectrometria de retroespalhamento e da termoluminescência, serão analisadas as modificações causadas pelas implantações iônicas nas amostras de topázio do lote 2.

5.10.1 Análises por Espectrometria de Retroespalhamento

As implantações iônicas mostraram-se eficientes em produzir modificações e danos nos cristais de topázio. Após as implantações, as amostras tornaram-se mais escuras e também menos resistentes ao tratamento térmico, partindo-se durante os tratamentos. As amostras implantadas com fluências mais altas foram as que se mostraram mais escuras e menos resistentes aos tratamentos térmicos.

As análises por termoluminescência e espectrometria de retroespalhamento (RBS) também revelaram modificações importantes na estrutura das amostras implantadas, quando comparadas com as amostras naturais sem implante.

A **Figura 5.48** mostra os espectros RBS da amostra, obtidos antes e após a implantação de íons de Cr^+ com fluência de 10^{15} íons/cm², quando um dos eixos cristalográficos está alinhado com a direção do feixe incidente (espectro alinhado) e quando os eixos estão posicionados aleatoriamente com a direção do feixe (espectro randômico). A taxa alta de contagem para as amostras naturais sem implante revela a baixa qualidade da clivagem superficial. A superfície implantada torna-se amorfa após a implantação, com o espectro alinhado e o espectro randômico se sobrepondo nesta região. A espessura da região amorfa é de aproximadamente 120 nm. Este resultado mostra que o topázio é muito sensível a danos por radiação produzidos por partículas pesadas. Os danos resultantes das implantações iônicas não se recristalizam mesmo após tratamento térmico a 900°C por várias horas. De acordo com Marques e colaboradores^[52], a formação de uma nova superfície estrutural associada com a perda de flúor, observada durante tratamentos térmicos em temperaturas acima de 500°C, pode ser a razão para esta estabilidade. Em torno de 600°C os íons de Cr^+ começam a se difundir no volume do cristal.

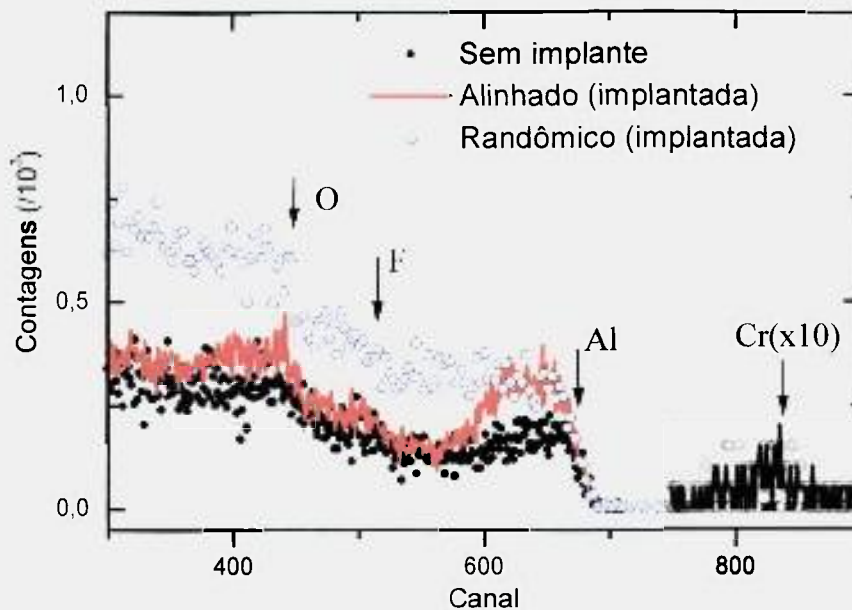


Figura 5.48 - Espectros RBS alinhado e randômico obtidos antes e após as implantações de Cr^+ (10^{15} íons/cm²).

5.10.2 Análises por Termoluminescência

As curvas de emissão TL das amostras de topázio implantadas com Cr^+ , Fe^+ e Al^+ e expostas à radiação gama de ^{137}Cs , após passarem por tratamento térmico de 500°C/3h e trituração, são mostrados nas **Figuras 5.49, 5.50 e 5.51**. As emissões TL destas amostras apresentam picos semelhantes às das amostras sem implante; entretanto, as análises termoluminescentes mostraram alterações nas intensidades dos picos TL, principalmente, entre os picos emitidos acima de 150°C.

De acordo com a **Figura 5.49**, nas amostras implantadas com Cr^+ , os picos TL em 120°C e 280°C seguem essencialmente o mesmo comportamento do pico em 240°C, sendo mais intensos que os da amostra sem implante. A única exceção ocorre na amostra implantada com fluências em 10^{17} íons/cm²; nesta amostra o pico em 280°C mostra-se menos intenso que na amostra sem implante.

As intensidades dos três picos TL principais das amostras implantadas com Fe^+ são todas menores que as das amostras sem implante, como pode ser observado na **Figura 5.50**.

A intensidade do pico TL em 120°C não apresentou mudanças apreciáveis nas amostras implantadas com Al⁺ e expostas à radiação gama, como pode ser observado na **Figura 5.51**. A intensidade do pico TL em 280°C apresenta um comportamento similar ao pico em 120°C, mas para a fluência 10¹⁴ íons/cm² a intensidade deste pico apresenta-se menor que na amostra sem implante. Por outro lado, as intensidades do pico TL em 240°C apresentam uma resposta mais intensa que o da amostra sem implante.

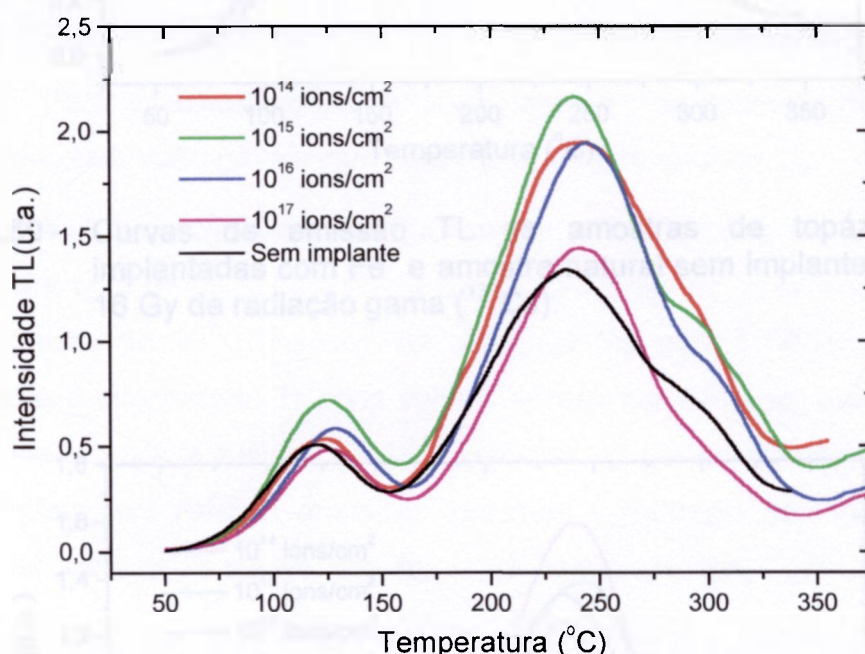


Figura 5.49 - Curvas de emissão TL de amostras de topázio em pó, implantadas com Cr⁺ e amostra natural sem implante, expostas a 16 Gy de radiação gama (¹³⁷Cs).

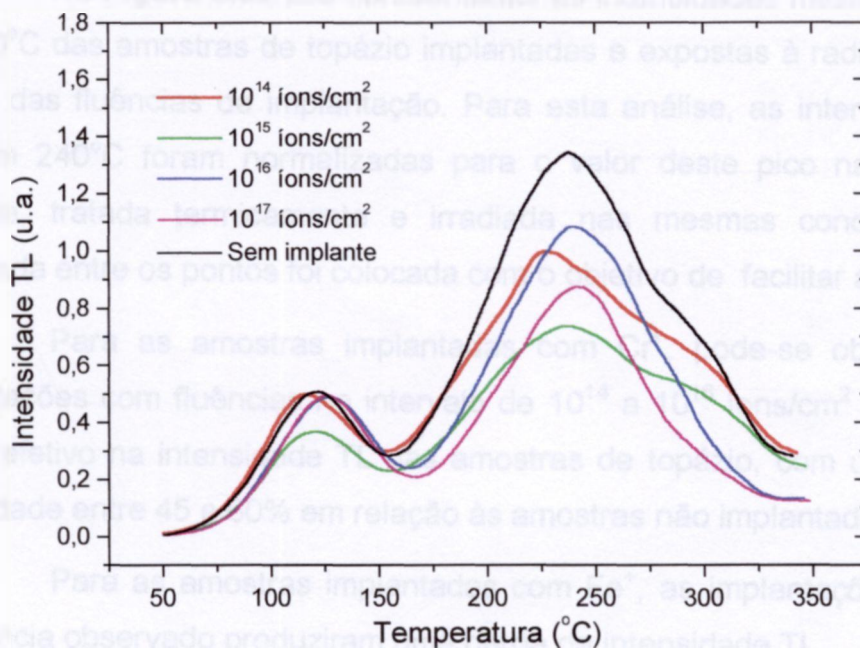


Figura 5.50 - Curvas de emissão TL de amostras de topázio em pó, implantadas com Fe⁺ e amostra natural sem implante, expostas a 16 Gy de radiação gama (¹³⁷Cs).

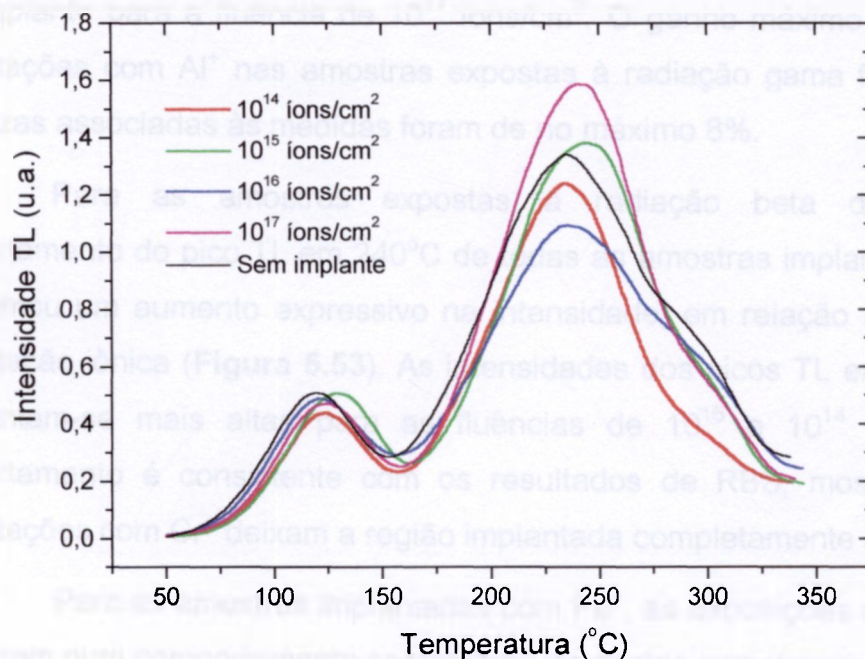


Figura 5.51 - Curvas de emissão TL de amostras de topázio em pó, implantadas com Al⁺ e amostra natural sem implante, expostas a 16 Gy de radiação gama (¹³⁷Cs).

Na **Figura 5.52** são apresentadas as intensidades máximas TL do pico em 240°C das amostras de topázio implantadas e expostas à radiação gama em função das fluências de implantação. Para esta análise, as intensidades TL do pico em 240°C foram normalizadas para o valor deste pico na amostra sem implante, tratada termicamente e irradiada nas mesmas condições; a linha pontilhada entre os pontos foi colocada com o objetivo de facilitar a visualização.

Para as amostras implantadas com Cr^+ , pode-se observar que as implantações com fluências no intervalo de 10^{14} a 10^{16} íons/cm² produziram um ganho efetivo na intensidade TL das amostras de topázio, com um aumento de intensidade entre 45 e 60% em relação às amostras não implantadas.

Para as amostras implantadas com Fe^+ , as implantações no intervalo de fluência observado produziram uma perda de intensidade TL.

Nas amostras implantadas com Al^+ , a intensidade máxima do pico em 240°C sofre uma redução para fluências de 10^{14} íons/cm², crescendo ligeiramente para fluências de 10^{15} íons/cm². As implantações com 10^{16} íons/cm² reduzem novamente a intensidade TL, que volta a apresentar-se maior que nas amostras sem implante para a fluência de 10^{17} íons/cm². O ganho máximo obtido com as implantações com Al^+ nas amostras expostas à radiação gama foi de 18%. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 8%.

Para as amostras expostas à radiação beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, o comportamento do pico TL em 240°C de todas as amostras implantadas com Cr^+ apresentou um aumento expressivo na intensidade, em relação à amostra sem implantação iônica (**Figura 5.53**). As intensidades dos picos TL em 120 e 280°C apresentam-se mais altas para as fluências de 10^{15} e 10^{14} íons/cm². Este comportamento é consistente com os resultados de RBS, mostrando que as implantações com Cr^+ deixam a região implantada completamente amorfa.

Para as amostras implantadas com Fe^+ , as exposições à radiação beta resultaram num comportamento semelhante ao destas amostras quando expostas à radiação com gama. A emissão TL apresentou-se reduzida para todas as fluências utilizadas em relação à amostra sem implante, principalmente, no que se refere aos picos TL acima de 150°C (**Figura 5.54**).

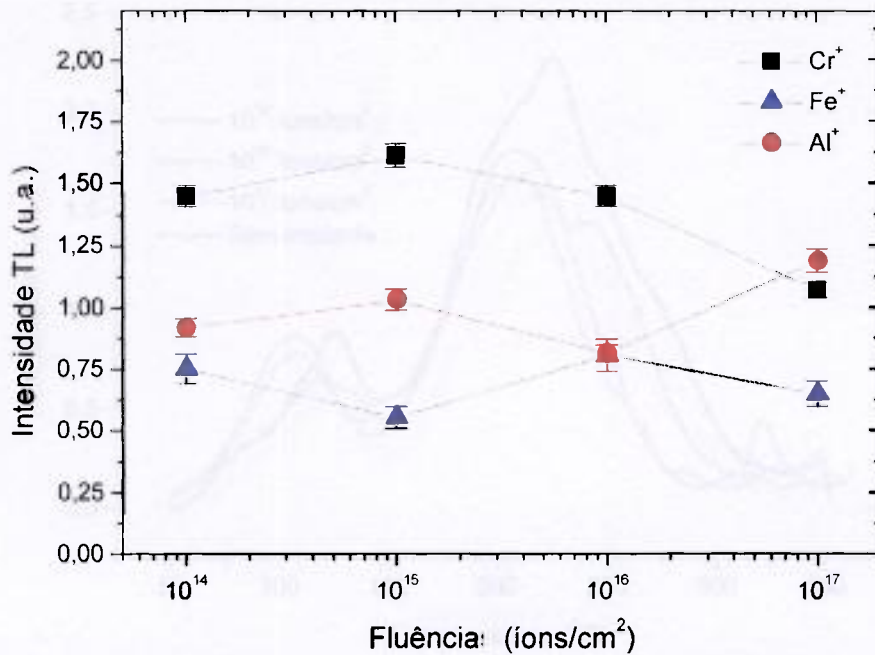


Figura 5.52 - Intensidades máximas TL das amostras de topázio implantadas, expostas a 16 Gy de radiação gama (¹³⁷Cs), normalizadas para a amostra sem implante, em função da fluência da implantação iônica.

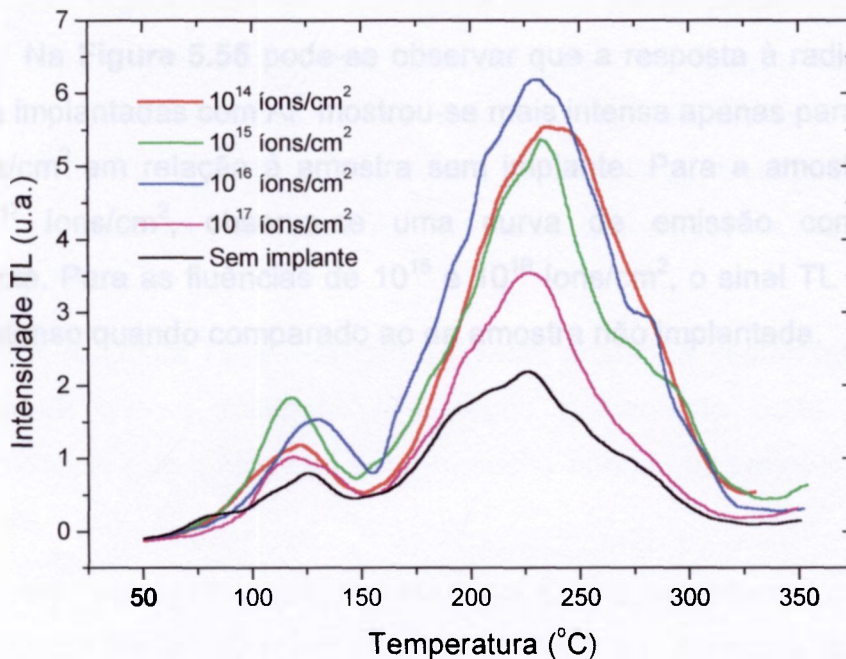


Figura 5.53 - Curvas de emissão TL de amostras de topázio em pó, implantadas com Cr⁺ e amostra natural sem implante, expostas a 10 Gy de radiação beta (⁹⁰Sr/⁹⁰Y).

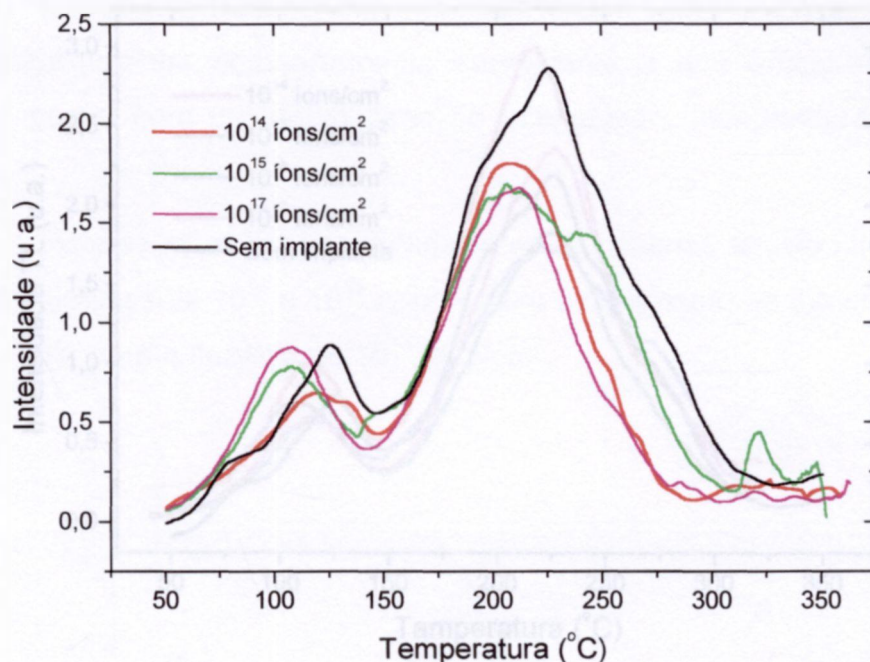


Figura 5.54 - Curvas de emissão TL de amostras de topázio em pó, implantadas com Fe^+ e amostra natural sem implante, expostas a 10 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

Na Figura 5.55 pode-se observar que a resposta à radiação beta das amostras implantadas com Al^+ mostrou-se mais intensa apenas para a fluência de 10^{14} íons/ cm^2 em relação à amostra sem implante. Para a amostra implantada com 10^{17} íons/ cm^2 , observa-se uma curva de emissão com intensidade semelhante. Para as fluências de 10^{15} e 10^{16} íons/ cm^2 , o sinal TL apresentou-se menos intenso quando comparado ao da amostra não implantada.

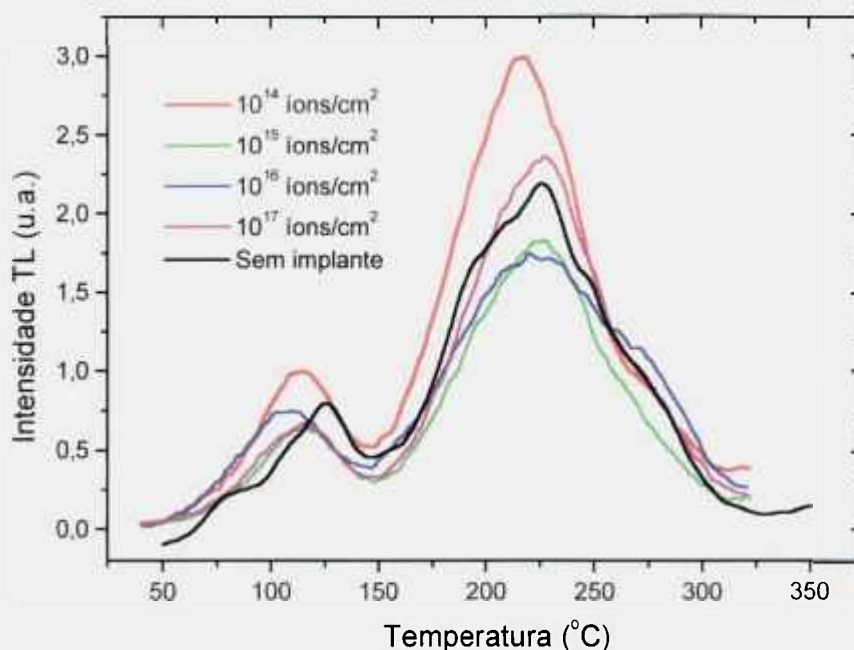


Figura 5.55 - Curvas de emissão TL de amostras de topázio em pó, implantadas com Al^+ e amostra natural sem implante, expostas a 10 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

Na **Figura 5.56** são apresentadas as intensidades máximas TL das amostras implantadas e expostas à radiação beta em função das fluências de implantação. As intensidades TL das amostras implantadas foram normalizadas para o valor da TL deste pico na amostra sem implante, tratada termicamente e irradiada nas mesmas condições. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 3%.

A resposta TL à radiação beta das amostras implantadas mostrou-se mais intensa que a resposta à radiação gama. Isto pode ser explicado considerando-se que a radiação beta preenche apenas as armadilhas superficiais da amostra.

As amostras implantadas com Cr^+ apresentaram um acréscimo significativo na intensidade, principalmente para as fluências no intervalo de 10^{14} a 10^{16} ions/cm². Para a fluência de 10^{16} ions/cm², a intensidade máxima da curva de emissão TL tornou-se, aproximadamente, três vezes mais intensa que nas amostras sem implante.

A resposta TL das amostras implantadas com Fe^+ expostas à radiação beta apresentou um comportamento semelhante a das amostras expostas à radiação gama, com um decréscimo de intensidade, independente da fluência utilizada.

Para as amostras implantadas com Al^+ , apenas aquelas que receberam íons com fluências de 10^{14} e 10^{17} apresentam um aumento na intensidade TL, em torno de 30% para a fluência de 10^{14} íons/cm².

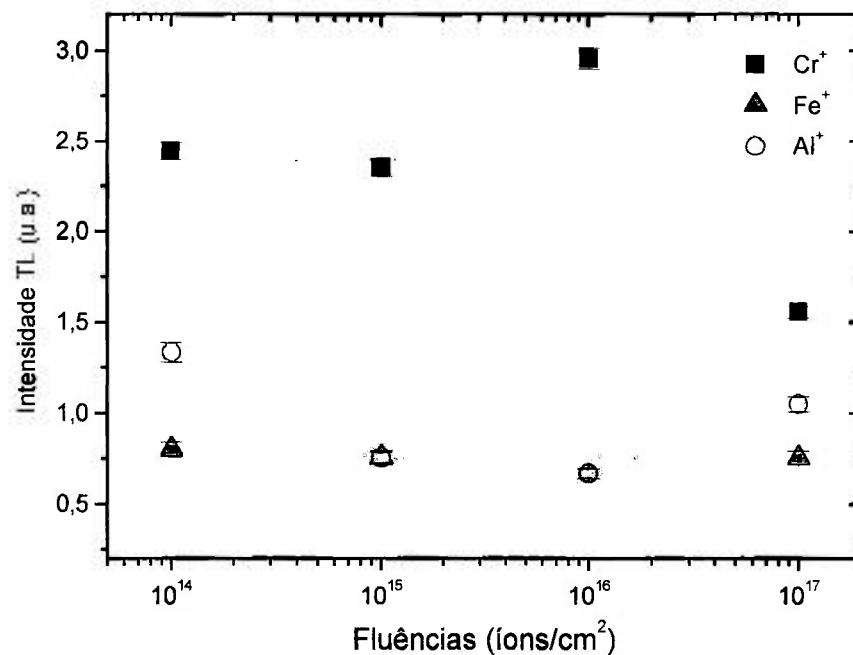


Figura 5.56 - Intensidades máximas TL das amostras de topázio implantadas, quando expostas a 10 Gy de radiação beta (⁹⁰Sr/⁹⁰Y), normalizadas para a resposta TL da amostra sem implante, em função da fluência da implantação.

Na **Figura 5.57** pode-se observar a intensidade dos picos TL em 120 e 240°C, em função da dose de amostras implantadas com Cr^+ com fluência de 10^{15} íons/cm². No intervalo analisado, a resposta TL é linear com a dose absorvida, assim como para a amostra sem implante, mas com a vantagem do acréscimo da intensidade TL nas amostras implantadas, em relação às amostras naturais. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo 4%.

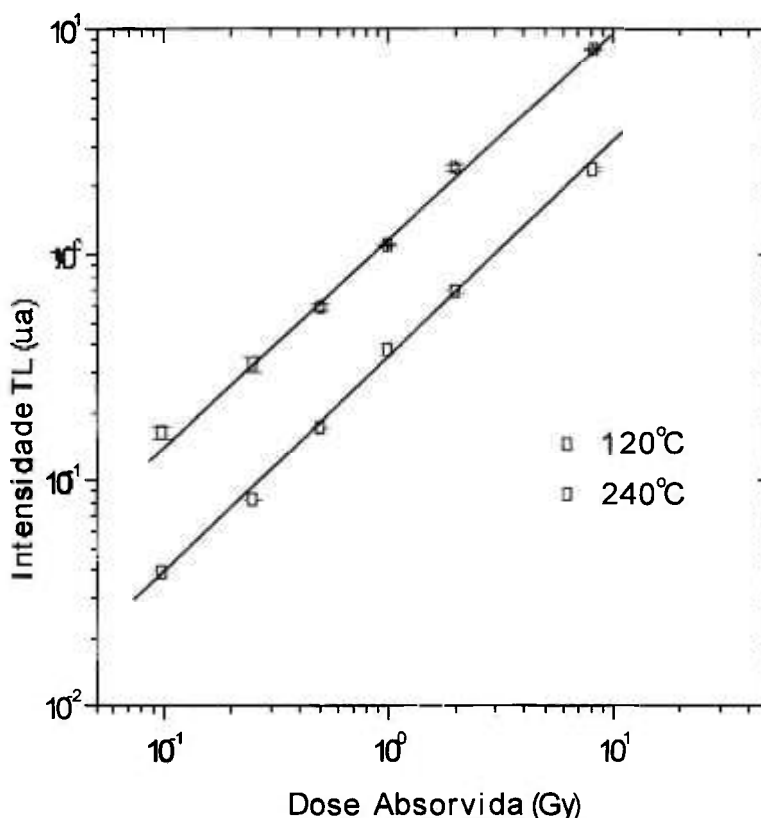


Figura 5.57- Resposta TL de uma amostra de topázio em pó, implantada com íons de Cr^+ (10^{16} íons/cm²), em função da dose absorvida para radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

Pelo observado anteriormente, as implantações com Cr^+ são as mais eficientes na melhoria da intensidade do sinal TL; o Fe^+ atua como um supressor deste sinal e a inserção de Al^+ representa apenas um pequeno ganho na intensidade TL para algumas fluências. Logo, as implantações com Cr^+ podem ser utilizadas para a melhoria da sensibilidade do topázio à radiação, principalmente quando o objetivo for a utilização deste material na dosimetria de radiação beta.

5.10.2.1 Espectros de Emissão TL das Amostras Implantadas

Os espectros de emissão TL das amostras implantadas mostraram-se semelhantes aos das amostras sem implantes, mas com uma emissão TL extensa centrada em 430 nm, aproximadamente, que se estende de 330 a 550 nm. De acordo com o resultado apresentado no item 5.7 sobre espectros de emissão das amostras sem implantes, as amostras de topázio sem implante,

tratadas termicamente em 400 e 500°C apresentam apenas uma emissão TL mais intensa centrada em torno de 420 nm.

Para as medidas dos espectros de emissão TL foram escolhidas as amostras implantadas com fluências que resultaram em um sinal TL mais intenso, quando expostas à radiação gama.

Apenas os espectros das amostras implantadas com Cr^+ exibiram algumas modificações significativas. Nestas amostras, ao invés da emissão mais intensa ocorrer em 420 nm, como foi observado nas amostras sem implante, são visualizadas três emissões principais, a primeira em 420, a segunda em 450 e a terceira em 470 nm, aproximadamente (**Figura 5.58**).

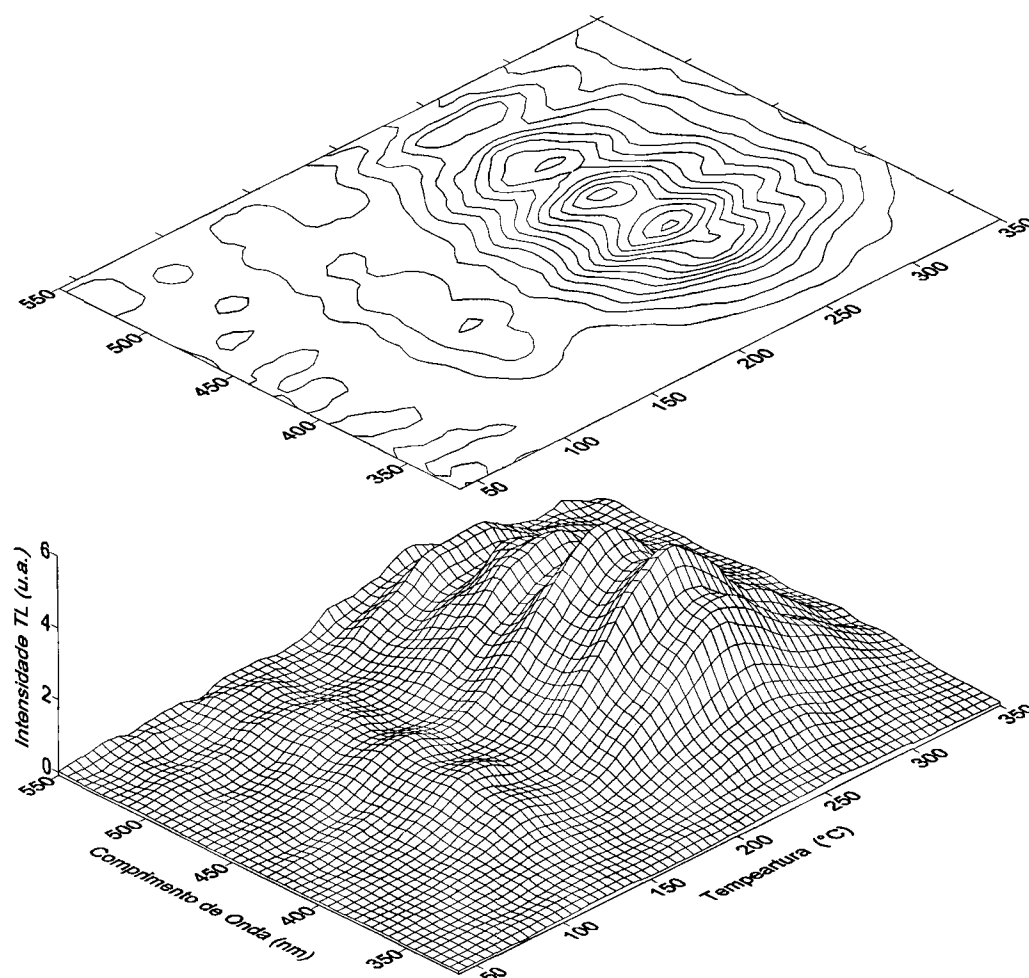


Figura 5.58 - Espectro de emissão TL e curvas de contorno do topázio na forma de pó, implantado com íons de Cr^+ (10^{15} íons/ cm^2), exposto a 10 Gy de radiação gama (^{137}Cs).

Na **Figura 5.59** pode-se observar o espectro de emissão TL das amostras implantadas com Fe^+ . Os danos resultantes das implantações iônicas não modificaram significativamente o espectro TL da amostra. Provavelmente, a inserção de íons de Fe^+ produziram apenas a redução da intensidade TL.

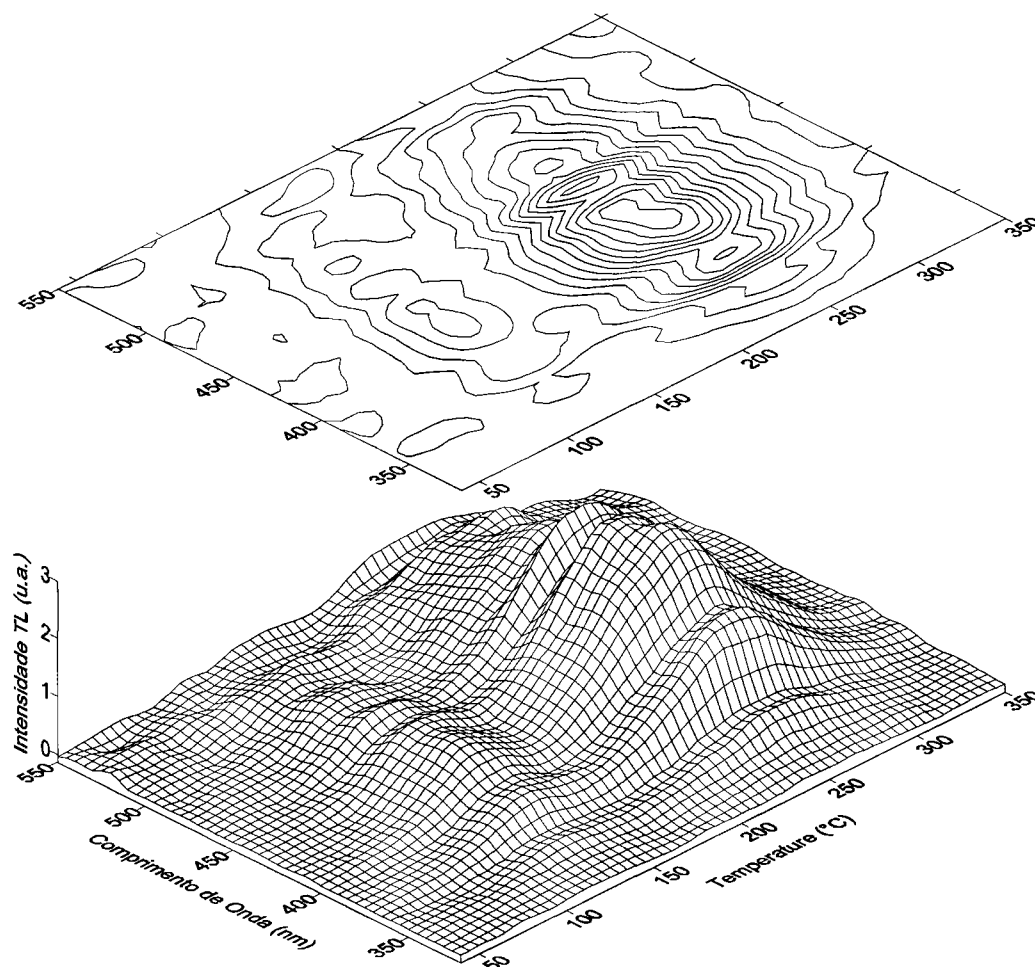


Figura 5.59 - Espectro de emissão TL e curvas de contorno do topázio na forma de pó, implantado com íons de Fe^+ (10^{16} íons/ cm^2), exposto a 10 Gy de radiação gama (^{137}Cs).

O espectro da amostra implantada com Al^+ mostrou-se semelhante ao das amostras sem implantes. Na **Figura 5.60** observa-se uma emissão mais intensa centrada em torno de 430 nm compatível com a amostra sem implante tratada termicamente.

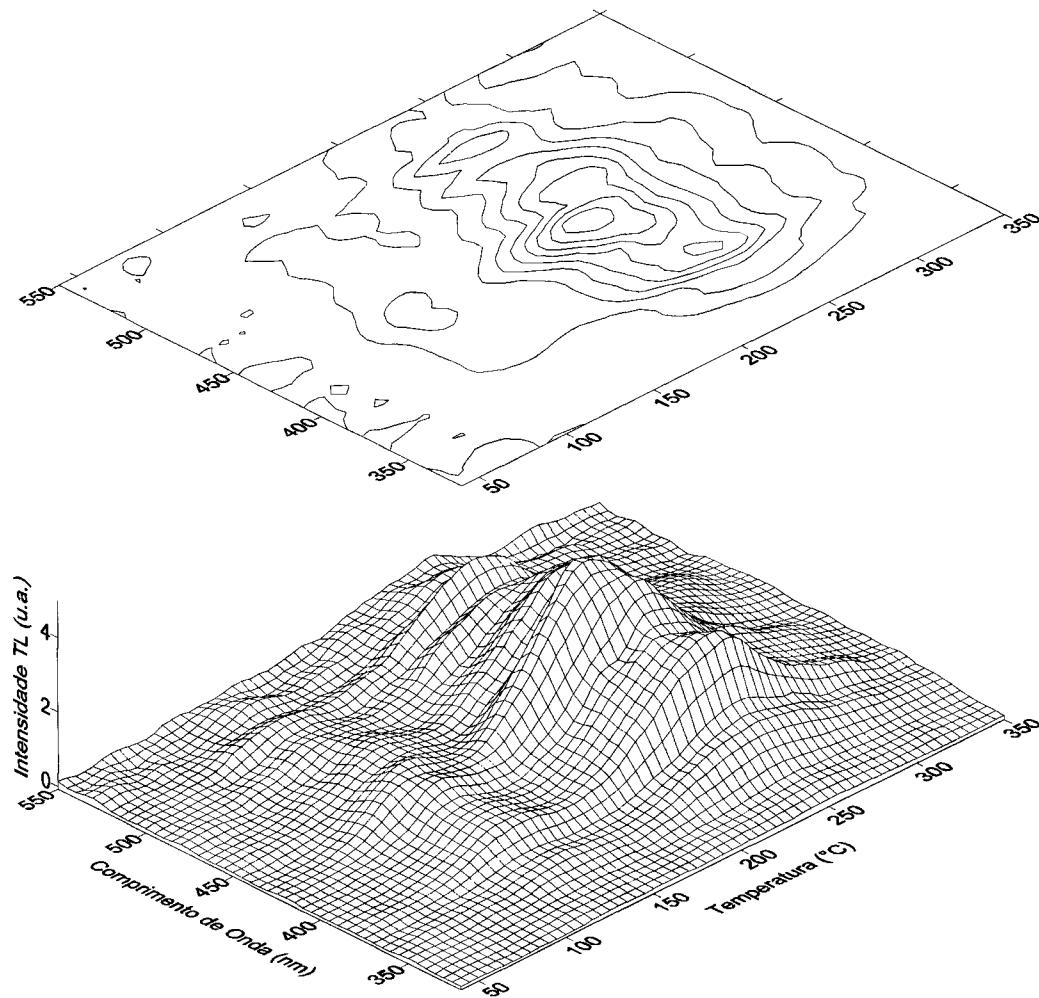


Figura 5.60 - Espectro de emissão TL e curvas de contorno do topázio em pó, implantado com íons de Al^+ (10^{15} íons/ cm^2), exposto a 10 Gy de radiação gama (^{137}Cs).

Os resultados aqui apresentados podem ser entendidos considerando que o Cr^+ atua como um dopante que induz cor no topázio, produzindo defeitos adicionais neste cristal, que podem gerar cargas armadilhadas durante a irradiação. Marques e colaboradores^[52] observaram uma significativa mudança no espectro RBS para amostras de topázio implantadas com Cr^+ e concluíram que estas mudanças são induzidas pela implantação.

Os efeitos da implantação com Al^+ na emissão TL podem ser explicados levando em conta dois fatores. O primeiro, é que o Al é um elemento constituinte da estrutura cristalina do topázio; o segundo refere-se ao espectro de emissão TL, que é similar ao do quartzo, devido ao defeito $[\text{AlO}_4]^\ominus$. Este defeito parece ser também o responsável pela emissão TL no topázio, como observado

no item sobre os espectros de emissão TL. O defeito $[AlO_4]^\circ$ atua principalmente como um centro de armadilhamento de buracos, sendo o principal centro de recombinação nas amostras de topázio incolor. Quando as amostras são implantadas com Al^+ , parte dos íons inseridos podem estar apenas deslocando os sítios de alumínio localizados em torno dos sítios de Si^+ , gerando algumas cargas armadilhadas. Além disso, considerando as fluências utilizadas neste trabalho, a quantidade de íons Al^+ implantados nas amostras representa apenas uma fração molar de 10^{-9} a 10^{-6} dos íons/cm² em relação aos já presentes na amostra antes da implantação. Isto indica que, se todos os íons implantados geraram centros extras, poucos defeitos foram criados durante a implantação. O aumento da intensidade TL observado em algumas das amostras deve-se, provavelmente, a outros defeitos gerados ao longo da trajetória dos íons, mais do que pelas implantações do Al^+ . Para estas implantações, algumas fluências forneceram uma eficiência melhor nas amostras expostas à radiação gama e outras fluências, à radiação beta. A radiação beta induz apenas geração e armadilhamento de cargas na superfície; como consequência, a luz é emitida da superfície do material, enquanto a radiação gama pode penetrar profundamente na amostra, sendo a emissão TL um efeito do volume. Por isso, nas implantações com Al^+ , as fluências mais altas são mais eficientes para gerar defeitos armadilhadores de carga dentro do volume do cristal, enquanto fluências menores parecem induzir principalmente modificações na superfície da amostra.

A emissão TL do topázio nas amostras implantadas com Cr^+ , quando expostas à radiação gama ou beta, pode ser explicada considerando-se que os íons de Cr^+ são mais pesados que os de Al^+ , sendo os íons de Cr^+ depositados no volume superficial do material, principalmente. Após a amostra ser exposta à radiação beta, a emissão TL dá-se principalmente devido a defeitos induzidos na superfície. Quando a amostra é exposta à radiação gama, a emissão TL é produzida, principalmente, devido a defeitos induzidos abaixo da superfície. Isto é consistente com os resultados de RBS, e também com o fato de que depois do aquecimento os íons F^- deixam a região implantada, aumentando o teor de $OH^{[52]}$. Considerando que a radiação beta preenche apenas as armadilhas superficiais e que as armadilhas TL são devido, principalmente, aos grupos OH^- , é esperado

que a resposta TL das amostras implantadas com Cr^+ , quando expostas à radiação beta, seja mais intensa.

5.11 Correlações entre as Técnicas

O estudo do topázio por meio das técnicas de termoluminescência, espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelho e difratometria de raios X contribuiu para a identificação dos portadores de carga e dos centros de recombinação deste material. No topázio, os centros de armadilhamento são certamente devido a grupos OH^- ocupando posições normais na rede cristalina. Na **Tabela 5.7** são apresentadas as principais modificações observadas em cada uma destas técnicas nas amostras de topázio do lote 2, após elas serem submetidas a tratamentos térmicos.

A resposta TL das amostras de topázio de lotes diferentes apresentaram intensidades distintas. As amostras de topázio do lote 2, submetidas a tratamentos térmicos antes das irradiações, apresentaram uma resposta TL menos intensa que as amostras não tratadas termicamente. Comparando-se os resultados obtidos por termoluminescência e difratometria de raio X, pôde-se observar que há uma relação entre a intensidade TL das amostras de topázio estudadas neste trabalho e as respectivas razões entre os fatores de ocupação dos grupos OH^- e dos íons de F^- . Na **Figura 5.61** pode-se verificar que mesmo relacionando as intensidades TL máximas das amostras naturais e das amostras do lote 2 tratadas termicamente com a razão OH/F de cada uma delas, observa-se que, para a maioria das amostras, a intensidade do sinal TL está relacionada com a razão OH/F. A incerteza máxima associada às medidas de termoluminescência foi de 3%.

As análises por espectroscopia infravermelho mostraram que os tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 700°C modificam as intensidades das bandas relacionadas ao grupo OH^- nas posições normais da rede e reduzem as intensidades das bandas relacionadas aos defeitos gerados pela presença de OH^- em posições intersticiais.

Tabela 5.7 - Principais modificações observadas por meio das técnicas da termoluminescência, difratometria de raios X, espectroscopia infravermelho e espectroscopia Raman nas amostras de topázio do lote 2, após serem submetidas a tratamentos térmicos.

Amostra	Termoluminescência	Difratometria de raios X OH/F	Espectroscopia Infravermelho	Espectroscopia Raman
natural	TL mais intensa que nas amostras tratadas	$1,63 \pm 0,06$	Espectro normal	Espectro normal
400°C	TL menos intensa que TL _{500°C}	$1,32 \pm 0,07$	Espectro sem modificações aparentes	Espectro sem modificações aparentes
500°C	TL mais intensa entre as amostras tratadas	$0,92 \pm 0,08$	—	Pequeno crescimento da banda em 3639 cm^{-1}
700°C	TL menos intensa que TL _{400°C}	$0,79 \pm 0,08$	Alterações das bandas OH relacionadas às posições normais e redução das bandas de OH relacionadas a defeitos	Pequeno crescimento da banda em 3639 cm^{-1} e redução das bandas relacionadas ao Cr^{3+}
800°C	TL menos intensa entre as amostras tratadas	$0,51 \pm 0,07$		

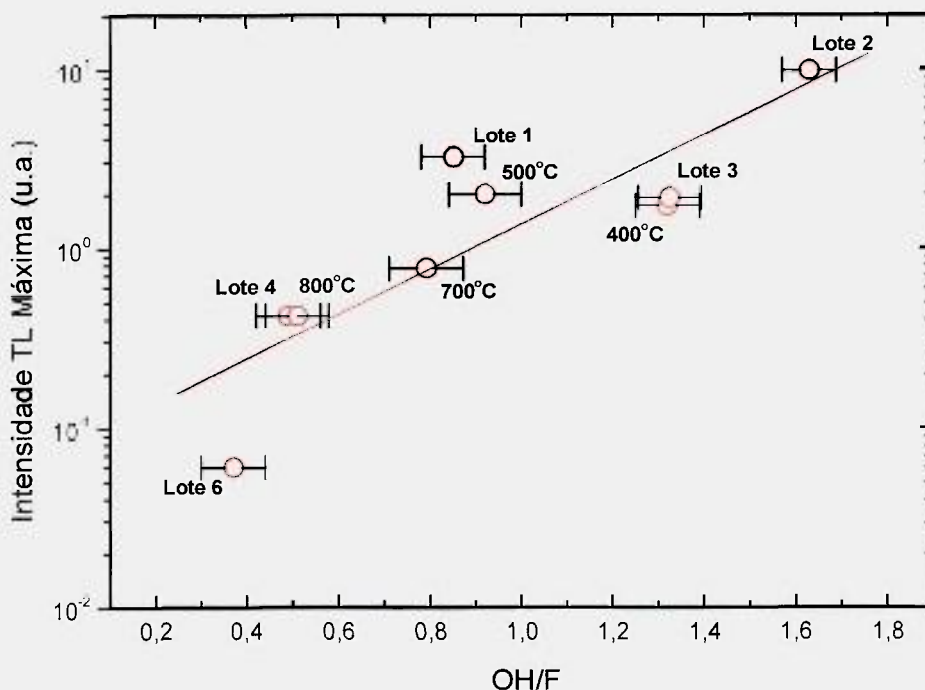


Figura 5.61 - Intensidades TL máximas das amostras de topázio natural (pontos denominados por Lote) e das amostras do lote 2, tratadas termicamente (pontos denominados pelas temperaturas), em função das respectivas razões dos fatores de ocupação de OH^- e F^- .

As análises por espectroscopia Raman mostraram um pequeno aumento de intensidade da banda em torno de 3639 cm^{-1} , relacionada ao grupo OH^- , nas amostras tratadas em temperaturas acima de 400°C . De acordo com Pinheiro e colaboradores^[61], esta banda é mais intensa em amostras coloridas. Como observado neste trabalho, as amostras coloridas apresentaram um sinal TL menos intenso e uma razão OH/F menor. Possivelmente, a redução da razão OH/F total, devido à exposição da amostra a temperaturas altas, favorece o crescimento desta banda.

Assim, por meio dos resultados apresentados na **Tabela 5.7**, pode-se concluir que os grupos OH^- , em posições normais na estrutura cristalina do topázio, são os responsáveis pelos centros de armadilhamento neste material.

Como os procedimentos de preparação (tratamentos térmicos, irradiações e confecção dos compósitos) das amostras de topázio não produziram alterações significativas nos espectros de emissão das amostras do lote 2, pode-

se dizer que os centros de recombinação permanecem sendo os mesmos das amostras não submetidas a tratamentos térmicos ou irradiações adicionais. Os comprimentos de onda da luz emitida pelo topázio são semelhantes aos dos silicatos; assim, os centros de luminescência das amostras de topázio devem ser iguais aos dos silicatos, centros $[AlO_4]^0$ e $[H_3O_4]^0$. Estes centros são formados pela substituição dos íons de Si^{4+} por íons de Al^{3+} ou $3H^+$ [58].

A técnica da exoemissão termicamente estimulada auxiliou na determinação dos processos de recombinação envolvidos na termoluminescência do topázio. O primeiro pico TL das amostras de topázio, em torno de $120^\circ C$, não foi identificado nas análises de TSEE após estas amostras serem expostas à radiação gama; provavelmente, este pico é devido a um mecanismo de recombinação localizado; ou seja, as cargas responsáveis por ele não passam pela banda de condução durante o aquecimento da amostra. Como os picos de temperaturas mais altas foram observados pelas duas técnicas, é esperado que nos processos de recombinação responsáveis por estes picos, os elétrons passem pela banda de condução, sendo detectados na medida de exoemissão.

O estudo da termoluminescência das amostras implantadas mostrou, principalmente, que a inserção de íons nas amostras de topázio pode auxiliar na melhoria do sinal TL destas. As amostras implantadas com Cr^+ tiveram um ganho expressivo na resposta TL. A melhoria desta resposta pode ser de grande utilidade na determinação de doses baixas.

6 CONCLUSÕES

Foram produzidos compósitos de topázio-Teflon e topázio-vidro com o objetivo de se estudar a viabilidade de utilização destes materiais na dosimetria das radiações. Este estudo mostrou que estes compósitos apresentam um potencial de uso em dosimetria das radiações na faixa terapêutica.

Na produção dos compósitos foram utilizadas amostras incolores de topázio natural brasileiro, sem valor comercial, misturado a Teflon ou vidro comercial incolor do tipo empregado em lâmpadas incandescentes.

Os compósitos de topázio-Teflon apresentaram: boas respostas TL e TSEE à radiação gama, beta, alfa e X; faixa de linearidade da resposta TL no intervalo de 0,01 a 20 Gy para radiação gama; boa homogeneidade da sensibilidade após reutilizações sucessivas; boa sensibilidade à radiação, comparada a do TLD-100; decaimento isotérmico baixo; dependência energética alta, que pode ser minimizada por meio da utilização de filtros apropriados; simplicidade do tratamento térmico pré-irradiação, 1 h a 300°C; e resposta TL em profundidade semelhante à esperada para material tecido-equivalente. Devido à sensibilidade à luz visível apresentada por estes compósitos, após os procedimentos dosimétricos, é necessário mantê-los embalados até o momento das medidas para assegurar a estabilidade da resposta à radiação.

A resposta TL dos compósitos de topázio-vidro mostrou-se promissora quanto ao uso destes compósitos na dosimetria das radiações. Estes compósitos apresentaram: resposta TL linear no intervalo 0,1 a 200 Gy para exposições à radiação gama; boa sensibilidade à radiação, comparada à do TLD-100; e simplicidade do tratamento térmico pré-irradiação, 1 h a 400°C.

Com relação aos portadores de carga e aos centros de armadilhamento de carga responsáveis pelos processos de emissão de luz do topázio, o estudo deste material por meio das técnicas de termoluminescência, espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelho e difratometria de raios X mostrou que, neste mineral, os centros de armadilhamento são provavelmente devido a grupos OH^- ocupando posições normais da rede cristalina.

Comparando a intensidade TL das amostras de topázio estudadas neste trabalho e as respectivas razões OH/F nestas amostras, obtidas por difratometria de raios X, observou-se que há tendência a uma relação direta entre a intensidade TL e o respectivo valor da razão OH/F; as amostras com valores maiores de OH/F apresentaram sinal TL mais intenso.

Os resultados de difratometria de raios X auxiliaram na confirmação de que um dos lotes de amostras não eram cristais de topázio; nas análises de termoluminescência já havia sido observado que as amostras deste lote não apresentavam os picos TL típicos do topázio.

As análises por espectroscopia infravermelho mostraram que os tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 700°C modificam as intensidades das bandas relacionadas ao OH⁻ nas posições normais da rede cristalina do topázio e reduzem as intensidades das bandas relacionadas aos defeitos gerados pela presença de grupos OH⁻ em posições intersticiais. As análises por espectroscopia Raman também mostraram modificações relacionadas à variação do OH⁻ devido ao aumento da temperatura de tratamento térmico

Os comprimentos de onda da luz emitida pelo topázio não sofreram alterações significativas após as amostras serem expostas a tratamentos térmicos ou implantações iônicas com íons de Cr⁺, Fe⁺ ou Al⁺. Os comprimentos de onda da luz emitida por este material são semelhantes aos dos silicatos; assim, os centros de luminescência das amostras de topázio devem ser os mesmos dos silicatos, [AlO₄]⁰ e [H₃O₄]⁰. Estes centros são formados pela substituição dos íons de Si⁴⁺ por íons de Al³⁺ ou de 3H⁺.

Os resultados obtidos com a técnica de TSEE contribuíram para a determinação dos processos de recombinação envolvidos na termoluminescência do topázio. Como o primeiro pico TL das amostras de topázio, em torno de 120°C, não foi identificado nas análises de TSEE após estas amostras serem expostas à radiação gama, concluiu-se que provavelmente este pico é devido a um mecanismo de recombinação localizado, ou seja, as cargas responsáveis por estes picos não passam pela banda de condução durante o aquecimento da amostra. Os picos de temperaturas mais altas foram observados pelas duas

técnicas, sendo esperado que nos processos de recombinação responsáveis por estes picos, os elétrons passem pela banda de condução, podendo ser detectados na medida de exoemissão.

As implantações iônicas com Cr^+ , Al^+ e Fe^+ mostraram-se eficientes em produzir modificações na intensidade TL das amostras de topázio. As implantações com íons de Cr^+ foram as mais eficientes na melhoria da resposta TL destas amostras à radiação ionizante, enquanto as implantações com Fe^+ reduziram esta resposta. A melhoria desta resposta pode ser útil na utilização do topázio para a determinação de doses baixas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MOSS, A.L.; MCKLVEEN, J.W. Thermoluminescent properties of topaz. *Health Phys.*, v. 34, p.137-140, 1978.
- 2 SOUZA, D.N.; LIMA, J.F.; VALERIO, M.E.G. Thermoluminescence of Brazilian topaz. *Rad. Eff. Def. Sol.*, v. 135, p. 109-113, 1995.
- 3 SOUZA, D.N. *Propriedades termoluminescentes do topázio*. Aracaju: 1997. Dissertação (Mestrado) - Univ. Federal de Sergipe.
- 4 SOUZA, D.N.; LIMA, J.F.; VALERIO, M.E.G. Thermoluminescence of natural topaz crystals of differing genesis. *Mat. Sci. Forum*, v. 239-241, p. 765-768, 1997.
- 5 TRZESNIAK, P. *Dosímetros termoluminescentes sólidos a base de fluorita brasileira*. São Paulo: 1984. Dissertação (Mestrado), Univ. de São Paulo.
- 6 TRZESNIAK, P.; YOSHIMURA, E. M; CRUZ, M. T.; OKUNO, E. Brazilian fluorite-based dosimetric pellets: History and post-use review. *Radiat. Protec. Dosim.* v. 34, n.1/4, p.167-170, 1990.
- 7 CHEN, R.; KIRSH, Y. *Analysis of thermally stimulated process*. New York, N.Y.: Pergamon Press, 1981.
- 8 KEIFER, J.R.; MAYSHART, P.; MEJDHAL,V. *Radiation Protection Dosimetry, in: Radiation Dosimetry*, v. III, Attix, Roesch and Tochilin (editors) , Academic, New York, 1969.
- 9 ZEHETMAYER, M.; SCHOGGL, A.; KINDL, P.; HARTL, R. Dosimetry studies with TLD for stereotactic radiation techniques for intracocular tumors. *Phys. Med. Biol.*, v. 42, n.11, p. 2137-2145, 1997.
- 10 DUGGAN, D.M.; JOHNSON, B.L. Dosimetry of the I-Plant Model 3500 iodine-125 brachytherapy source. *Med. Phys.*, v. 28, n. 4, p. 661-670, 2000.

- 11 KRON, T.; OSTWALD, P.M.; HAMILTON, C.S.; DENHAM, J.W. TLD extrapolation measurements for entrance and exit dose in radiotherapy. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. 66, n. 4, p. 323-326, 1996.
- 12 BENTZEN, S.M.; BERNIER, J.; DAVIS, J.B.; HORIOT, J.C.; GARAVAGLIA, G.; CHAVAUDRA, J.; JOHANSSON, K.A.; BOLLA, M. Clinical impact of dosimetry quality assurance programmes assessed by radiobiological modelling of data from the thermoluminescent dosimetry study of European Organization for Research and Treatment of Cancer. *Eur J. Can.*, v. 36, p.615-620, 2000.
- 13 ROCHA, F.G. - *Desenvolvimento de um sistema de emissão exoeletrônica termicamente estimulada para aplicação em dosimetria*. São Paulo: 1997 - Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo.
- 14 GLAEFEKE, H. Exoemission. In: BRÄUNLICH, P. (Ed.). *Topics in applied physics*. Springer-Verlag, Berlim, 1979. V. 37: Thermally stimulated relaxation in solids. p. 225-272.
- 15 UCHRIN, G. TSEE, TL and Optical Properties of LiF Single Crystals. *Radiat. Prot. Dosim.* v. 47, n.1, p. 595-598, 1993.
- 16 MCKEEVER, S.W.S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P.D. *Thermoluminescence dosimetry materials: Properties and uses*, Ashford, Kent: Nuclear Technology Publishing, 1995.
- 17 DA ROSA L.A.R., SEIDENBUSCH, M., REGULLA, D.F., Dose profile assessment at gold-tissue interfaces by using TSEE. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. 85, n.1, p. 433-436, 1999.
- 18 BURKHARDT, W.; KRIEGSEIS, W.; PETEL, M.; REGULLA, D.; SCHÄM, M. SCHARMANN, A. TSEE response of BeO thin film detectors irradiated on iso rod phantoms to photons and beta radiation. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. 66. n. 1, p. 13-16, 1996.

- 19 SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; CALDAS, L.V.E. Dosimetric properties of natural Brazilian topaz: a thermally stimulated exoelectronic emission and thermoluminescence study. *Nucl. Instr. Meth. B*, v. 166-167, p. 209-214, 2000.
- 20 SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; CALDAS, L.V.E. The use of pellets of Brazilian natural topaz as radiation dosimeters. *Rad. Eff. Def. Sol.*, v. 156, p. 325-330, 2001.
- 21 WISE, A.M. Topaz: A mineralogical review. *Rocks Mineral.*, v.70, p. 16-25, 1995.
- 22 KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L. Raman microscopic study at 300 and 77 K of some pegmatite minerals from the Iveland-Evje area, Aust-Agder. *Southern Norway. Spectroch. Acta A*, v. 56, p. 501-513, 2000.
- 23 RIBBE, P.H.; GIBBS, G.V. The crystal structure of topaz and its relation to physical properties. *Am. Mineral.*, v.56, p. 24-30, 1971.
- 24 NORTHRUP, P.A.; LEINENWEBER, K.; PARISE, J. B. The location of H in the high-pressure synthetic $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$. *Am. Mineral.*, v. 79, p. 401-404, 1994.
- 25 BUNN, C. *Cristais: seu papel na natureza e na ciência*. Ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972.
- 26 GANDINI, A.L.; BELLO, R.M.S.; FUZIKAWA, K.; GASPAR, J.C.; BOTELHO, N.F.; COELHO, S.V.; MARCIANO, V.R.; PIMENTA, A.M.; SVISERO, D.P. Aspectos mineralógicos, geoquímicos e genéticos do topázio imperial da região de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. In: IX SEMANA DE GEOQUÍMICA - II CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 1993, Porto. *Memórias*, v. 3, p. 233-237, 1993.
- 27 ABBOTT, R.N. Topaz: Energy calculations bearing on the location of hydrogen. *Can. Mineral.*, v. 28, p. 827-833, 1990.

- 28 DICKINSON, A.C.; MOORE, W.J. Paramagnetic resonance of metal ions and defect centers in topaz. **J. Phys. Chem.**, v.71, n. 2, p. 231-240, 1967.
- 29 AZORIN, J.; SALVI, R.P.C.; GUTIÉRRES, A. Some minerals as TL dosimeters. **Health Phys.**, v.42, n. 4, p. 590-595, 1982.
- 30 LIMA, C.A.F.; ROSA, L.A.R.; CUNHA, P.G. - The thermoluminescent properties of Brazilian topaz. **Appl. Radiat. Isotop.**, v. 37, p. 135-137, 1986.
- 31 YUKIHARA, E.G. **Desvendando a cor e a termoluminescência do topázio**. São Paulo: 2001 - Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
- 32 CHEN, R.; KIRSH, Y. **Analysis of thermally stimulated process**. New York, N. Y.: Pergamon Press, 1981.
- 33 HOROWITZ, Y.S. **Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry**. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1984.
- 34 AZORIN, J. Determination of thermoluminescence parameters from glow curves - I. A Review. **Nucl. Tracks**, v. II, n. 3, p. 159-166, 1986.
- 35 ROCHA, F.D.G.; CALDAS, L.V.E. Characterization of the Al₂O₃ sintered pellets for dosimetric applications in radiotherapy. **J. Radiol. Phys.** v. 19, n.1, p. 51-55, 1999.
- 36 BURKHARDT, W.; KRIEGSEIS, W.; PETEL, M.; REGULLA, D.; SCHÄM, M. SCHARMANN, A. TSEE response of BeO thin film detectors irradiated on iso rod phantoms to photons and beta radiation. **Radiat. Prot. Dosim.** v. 66. n. 1, p. 13-16, 1996.
- 37 CRASE, K.W. - **Parameters affecting the radiation induced thermally stimulated exoelectron emission from ceramic beryllium oxide**. Tennessee: 1971 - Tese (Doutoramento) - Univ. Tennessee.
- 38 BECKER, K. **Solid state dosimetry**. Cleveland, Ohio: CRC, 1973.

- 39 SPURNY, Z. **Exoelectron dosimetry**. In: Mahesh, k.; Vij, D. R. **Techniques of radiation dosimetry**. New dehli: wiley, 1985.
- 40 HERBAUT, Y.; RODRIGUES NETO, A.; PETEL, M.; PORTAL, G. Thermally stimulated exoelectron emission from lithium fluoride for beta and gamma dosimetry. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 4, n. 3, p. 140-143, 1983.
- 41 ALESSANDRI-FRACARRO, M.F. **Proprietes exoemissives et thermoluminescentes de l'alumine alpha: application a la dosimetrie des rayonnements ionisants en cas d'accident**. Toulouse: 1989. Tese (Doutoramento) – Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux Roses.
- 42 SIBILIA, J.P. **A guide to materials characterization and chemical analyses**. New York, N. Y.: VCH Publishers, 1988.
- 43 KRISHNAN, R.S. The Raman effect in topaz and its relation to the luminescence spectrum. **Proceed. of The Indian Academy of Sciences, Section A**, v. XXVI, p. 460-469, 1948.
- 44 LONDOS, C.A.; VASSILICOKOU-DOVA, A.; GEORGIU, G.; FYTROS, L. Infrared studies of natural topaz. **Phys. Stat. Sol.(a)**, v. 39, p. 473-479, 1992.
- 45 WUNDER, B.; RUBIE, D.C.; ROSS C.R.; MENDENBACH, O., SEIFERT, W.; SCHREYER, W. Synthesis, stability, and properties of $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$: A fully hydrated analogue of topaz. **Am. Mineral.**, v. 78, p. 285-297, 1993.
- 46 BORGES, F.S. **Elementos de Cristalografia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.
- 47 YOUNG, R.A. **The Rietveld method**. Oxford: University Press, 1993.
- 48 RIETVELD, H.M. Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Cryst.**, v. 22, p. 151-152, 1967.
- 49 LOPEZ-AGULLO, F.; CATLOW, C.R.A.; TOWNSEND, P.D – **Point Defects in Materials**, London, Academic Press, 1988.

-
- 50 KIM, T.K.; CHOE, H.S.; WHANG, C.N. – Thermoluminescence of Na⁺ ion implanted Al₂O₃ induced by ¹³⁷Cs gamma rays – *Radiat. Prot. Dosim.*, v.65 n. 4, p. 251-254, 1996.
- 51 KHARITA, M.H.; STOKES, R.; DURRANI, S.A. TL and PTTL natural fluorite previously irradiated with gamma rays and heavy ions. *Radiat. Meas.*, v. 24, n. 4, p. 469-472, 1995.
- 52 MARQUES, C.; FALCÃO, A.; SILVA, R.C.; ALVES, E. Annealing behaviour of natural topaz implanted with W and Cr ions. *Nucl. Instr. Meth. B*, v. 166-167, p. 204-208, 2000.
- 53 CAMPOS, L.L., LIMA, M. F. Dosimetric properties of CaSO₄-Dy+Teflon pellets produced at IPEN. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. 14, p. 333-335, 1986.
- 54 ROCHA, F.D.G.; CALDAS, L.V.E. Alpha particle radiation with LiF:Mg,Cu,P TL detectors using the TSEE technique. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 50, p. 769-772, 1999.
- 55 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA. **Regulamentos técnicos referentes ao processo de certificação de sistemas de monitoração individual: IRD RT N^o. 002.01/95.** Comitê de Avaliação de Serviços de Monitoração Individual Externa, 1995.
- 56 SCAFF, L.A.M. *Física da radioterapia*. Ed. Savier, São Paulo, 1997.
- 57 BOS, A.J.J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nucl. Instr. Meth. B*, v. 184, n. 1, p. 3-28, 2001.
- 58 YANG, X.H.; MCKEEVER, S.W.S. The predose effect in crystalline quartz. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 23, p. 237-244, 1990.
- 59 XIONG, G.; YU, Y.; FENG, Z.; XIN, Q.; XIAO, F.; LI, C. UV Raman study on the synthesis mechanism of zeolite X. *Microp. Mesop. Materials*, v. 42, p. 317-323, 2001.

-
- 60 AINES, R.D.; ROSSMAN, G.R. The high temperature behaviour of trace hydrous components in silicate minerals. *Am. Mineral.*, v. 70, p. 1169-1179, 1985.
- 61 PINHEIRO, M.V.B.; FANTINI, C.; KRAMBROCK, K.; PERSIANO, A.I.C.; DANTAS, M.S.S.; PIMENTA, M.A. OH/F substitution in topaz studied by Raman spectroscopy. *Phys. Rew. B*, v. 65, in press.
- 62 YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O. DBWS-9411, an upgrade of DBWS *. * programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 28, p. 366-367, 1995.
- 63 YOUNG R.A.; WILES, D.B. Profile shape function in the Rietveld refinements. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 15, p. 430-438, 1982.

APÊNDICE

Artigos Aceitos e Publicados Relacionados com esta Tese

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

- SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; CALDAS, L.V.E. Performance of pellets and composites of natural colourless topaz as radiation dosimeters. *Radiat. Prot. Dosim.*, aceito para publicação.
- SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; ALVES, E.; CALDAS, L.V.E. Effects of ion implantation on the thermoluminescent properties of natural colourless topaz. *Nucl. Instr. Meth. B*, aceito para publicação.
- SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; FANTINI, C.; PIMENTA, M.A.; MOREIRA, R.L.; CALDAS, L.V.E. Influence of thermal treatment on the Raman, infrared and TL responses of natural topaz. *Nucl. Instr. Meth. B*, aceito para publicação.
- SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; CALDAS, L.V.E. The use of pellets of Brazilian natural topaz as radiation dosimeters. *Rad. Eff. Def. Sol.*, v. 156, p. 325-330, 2001.
- SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; CALDAS, L.V.E. Dosimetric properties of natural Brazilian topaz: a thermally stimulated exoelectronic emission and thermoluminescence study. *Nucl. Instr. Meth. B*, v. 166-167, p. 209-214, 2000.