

Universidade Federal da Grande Dourados

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

**Propriedades físico-químicas de vidros
boratos de cálcio e sódio dopados com
lantânio para dosimetria de radiação**

Kátia Cristina Zanatta

Dourados – MS

2024

Kátia Cristina Zanatta

**Propriedades físico-químicas de vidros
boratos de cálcio e sódio dopados com
lantânio para dosimetria de radiação**

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia
Ambiental da Universidade Federal da Grande
Dourados para a obtenção do título de Doutora
em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Ciência Ambiental

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Seila Rojas de Souza
Coorientador: Prof. Dr. José Ezequiel de Souza

Dourados – MS

2024



TERMO DE APROVAÇÃO

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer **Aprovada**, para a tese intitulada: "Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e sódio dopados com lantânio para dosimetria de radiação", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Documento assinado digitalmente
gov.br SEILA ROJAS DE SOUZA
Data: 08/03/2024 15:25:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Seila Rojas de Souza
Presidente da Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente
gov.br ERITON RODRIGO BOTERO
Data: 12/03/2024 14:19:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero
Membro Examinador (UFGD)

Documento assinado digitalmente
gov.br KEIZO YUKIMITU
Data: 08/03/2024 16:27:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Keizo Yukimitu
Membro Examinador (UNESP – Ilha Solteira)

Documento assinado digitalmente
gov.br LAURO JUNE QUEIROZ MAIA
Data: 11/03/2024 10:37:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia
Membro Examinador (UFG)



Prof. Dr. Mauricio Rodríguez Chialanza
Membro Examinador (Udelar - Uruguay)

Dourados/MS, 08 de março de 2023.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

Z27p Zanatta, Katia Cristina
Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e sódio dopados com lantânio para dosimetria de radiação. [recurso eletrônico] / Katia Cristina Zanatta. -- 2024.
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Seila Rojas de Souza.
Coorientador: José Ezequiel de Souza.
Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2024.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. vidros boratos. 2. termoluminescência. 3. lantânio. 4. dosimetria. 5. TLD. I. Souza, Seila Rojas De. II. Souza, José Ezequiel De. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

Ao meu esposo, Juliano e nossos filhos, Felipe, Alexandre e Arthur

Agradecimentos

Agradeço a Deus, que é fonte de toda sabedoria e inspiração. Que esta pesquisa possa contribuir para o avanço do saber e para compreensão dos Seus desígnios. Obrigada por estar sempre presente e permitir que possa utilizar meus talentos para construir um mundo melhor para todos.

Aos meus pais, que este trabalho seja uma homenagem ao amor e à dedicação que vocês sempre me proporcionaram. Pai, seus exemplos estarão sempre em meu coração. Mãe, sua força, sabedoria e amor incondicional sempre me inspiraram a seguir em frente, mesmo nos momentos mais desafiadores.

Ao meu esposo Juliano, que sempre esteve ao meu lado em cada desafio, agradecer por ser meu companheiro de todas as horas, sempre me apoiando e atendendo aos nossos filhos para que pudesse concluir todas as etapas deste estudo.

Aos meus filhos, Felipe, Alexandre e Arthur, pelos sorrisos que sempre me animaram. Que este trabalho seja um exemplo de perseverança e dedicação para vocês.

Aos professores, Dr^a Seila e Dr. Ezequiel, suas orientações, conhecimentos e paciência foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por estarem sempre disponíveis para uma conversa e por todo conhecimento compartilhado sem medidas.

A minha colega de laboratório Daiane, suas contribuições permitiram nosso crescimento mútuo. Que este trabalho seja um tributo à nossa amizade e espírito de cooperação que nos uniu ao longo desses anos. Com certeza, sua amizade e apoio foram significativos para este trabalho.

Aos colegas técnicos administrativos da UFGD, em especial, minhas colegas da Divisão de Gestão Ambiental, Engenheira civil Raquel Gabriel Matheus e Engenheira Ambiental e Sanitarista Beatriz Marin Cristaldo, por terem se disponibilizado a atender minhas atribuições para que pudesse ficar afastada do trabalho e concluir esta pesquisa.

A Universidade Federal da Grande Dourados e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental pela oportunidade de vivenciar e complementar os estudos.

A todos os colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados.

Com grande alegria e gratidão, dedico essa tese a todos aqueles que me acompanharam nesta jornada de descoberta e aprendizado.

Muitas são, Senhor, Deus meu, as maravilhas que tens operado e os teus pensamentos para conosco; ninguém há que se possa comparar a ti; eu quisera anunciá-los, e manifestá-los, mas são mais do que se podem contar.

Livro de Salmos, capítulo 40, versículo 5

Resumo

Vidros boratos são materiais que exibem características dosimétricas promissoras e interessantes. Além de características termoluminescentes, apresenta baixo custo de produção, facilidade de preparo e número atômico efetivo próximo do tecido humano. Este conjunto de atributos possibilita sua aplicação em dosimetria de radiação. Neste tipo de material, a introdução de elementos terras raras como dopantes têm revelado importante papel na melhoria de algumas propriedades. Este trabalho tem por objetivo analisar algumas propriedades estruturais, ópticas e dosimétricas de amostras vítreas preparadas por meio de fusão e moldagem, segundo o sistema $(100 - y) (67\text{B}_2\text{O}_3 - 28\text{CaO} - 5\text{Na}_2\text{O}) - y \text{La}_2\text{O}_3$, sendo $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$ % em mol de óxido de lantânio para verificar o potencial para aplicação como dosímetro de radiação ultravioleta. Foram realizadas análises de difratometria de raios X, densidade, volume molar, espectroscopias de absorção óptica no ultravioleta visível (UV-Vis) e no infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-IR), finalizando com medidas de termoluminescência. A difratometria de raios X confirmou a estrutura não cristalina da amostra vítrea e ausência de picos de cristalização. As análises de densidade e volume molar identificaram que a densidade aumenta a partir de percentuais acima de 0,3% em mol de óxido de lantânio. Os espectros de FT-IR e UV-Vis apontaram que a introdução do lantânio não provocou alteração na estrutura vítrea, nem no valor da energia de *band gap*. As curvas de emissão termoluminescentes não modificaram com as diferentes granulometrias avaliadas. Nas curvas de calibração foi possível perceber que houve ampliação da região linear, porém, este aumento não foi diretamente proporcional ao percentual de dopante adicionado. As amostras $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$ e $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$ apresentaram resultados promissores para a aplicação em dosimetria, após a análise das curvas de calibração, reprodutibilidade e decaimento térmico e óptico.

Palavras-chave: vidros boratos, termoluminescência, lantânio, dosimetria, TLD.

Abstract

Borate glasses are materials that exhibit promising and interesting dosimetric characteristics. In addition to thermoluminescent characteristics, it has low production costs, ease of preparation and effective atomic number close to that of human tissue. This set of attributes enables its application in radiation dosimetry. In this type of material, the introduction of rare earth elements as dopants has shown an important role in improving some properties. This work aims to analyze some structural, optical and dosimetric properties of glass samples prepared by melting and molding, according to the system $(100 - y) (67\text{B}_2\text{O}_3 - 28\text{CaO} - 5\text{Na}_2\text{O}) - y \text{La}_2\text{O}_3$, with $y = 0.0; 0.1; 0.3; 0.5$ and 0.7 mol% of lanthanum oxide to verify the potential for application as an ultraviolet radiation dosimeter. X-ray diffractometry, density, molar volume, optical absorption spectroscopy in visible ultraviolet (UV-Vis) and mid-infrared Fourier transform (FT-IR) analyzes were carried out, ending with thermoluminescence measurements. X-ray diffractometry confirmed the non-crystalline structure of the glass sample and the absence of crystallization peaks. Density and molar volume analyzes identified that density increases from percentages above 0.3% mol of lanthanum. The FT-IR and UV-Vis spectra showed that the introduction of lanthanum did not cause changes in the glass structure, nor in the value of the band gap energy. The thermoluminescent emission curves did not change with the different particle sizes evaluated. In the calibration curves it was possible to notice that there was an enlargement of the linear region, but this improvement was not directly proportional to the percentage of the added dopant. The $\text{CaNaBO}_5:0.1\text{La}$ and $\text{CaNaBO}_5:0.7\text{La}$ samples presented promising results for application in dosimetry, after analyzing the calibration, reproducibility and thermal and optical decay curves.

Keywords: borate glasses, thermoluminescence, lanthanum, dosimeters.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação bidimensional da estrutura de um composto hipotético A_2O_3 : (a) cristal e, (b) vidro. Figura adaptada de [17].	20
Figura 2. Comportamento do volume em função da temperatura de um material líquido ao ser resfriado. Figura extraída de [2].	21
Figura 3. Unidades superestruturais de boratos: (a) anel boroxol, (b) grupo triborato, (c) grupo di-triborato, (d) grupo metaborato, (e) grupo diborato, (f) grupo pentaborato, (g) grupo di-pentaborato, (h) grupo tri-pentaborato, (i) ânion metaborato. Extraída de [31].	25
Figura 4. Diagrama de fases de equilíbrio para a composição $CaO-B_2O_3$. Extraída de [35].	26
Figura 5. Diagrama de fases de equilíbrio calculado para o sistema $Na_2O-B_2O_3$. Extraída de [37].	28
Figura 6. Exemplos de processos luminescentes. (a) Fluorescência, (b) Fosforescência, (c) Termoluminescência. Extraída da [20].	32
Figura 7. Representação de transições de elétrons em um material isolante ou semiconductor. Os círculos vermelhos preenchidos representam os elétrons e os vazios, os buracos. Extraída de [20].	33
Figura 8. Curvas de emissão TL obtidas a partir do modelo de (I) Randal-Wilkins, cinética de primeira ordem; e (II) Garlick-Gibson, cinética de segunda ordem. Extraída de [20].	36
Figura 9. Amostras vítreas obtidas nos moldes de latão sobre base de aço inoxidável. Ao lado esquerdo, o cadinho de $Pt_{0,95}/Au_{0,05}$ utilizado para a fusão.	42
Figura 10: Espectro de emissão da lâmpada UV utilizada na pesquisa. Extraída de [20].	49
Figura 11 Detalhes da câmara de irradiação. (a) Vista externa da câmara; (b) Lâmpada de vapor de mercúrio e (c) Demarcação utilizada para posicionamento da amostra a ser irradiada. Figura adaptada da ref. [20].	50
Figura 12. (a) Equipamento TLD e (b) Placa metálica (platina).	50
Figura 13. Esquema simplificado para realização de medidas TL. Figura adaptada da ref. [2].	51
Figura 14. Exemplo de obtenção da curva de emissão TL.	52

Figura 15. Matrizes vítreas da série CaNaBO5 pura e dopadas com óxido de lantânio obtidas por fusão/moldagem.....	55
Figura 16. Amostras vítreas CaNaBO5 pura e dopadas com óxido de lantânio, após corte de discos finos (1mm de espessura) em serra adiamantada e polimento (a). Detalhe da face de corte sem e após polimento (b).	56
Figura 17. Padrão de difração de raios X para os vidros de borato de cálcio e sódio preparados dopados por óxido de lantânio.....	57
Figura 18. Densidade e volume molar das amostras vítreas CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃	59
Figura 19: Espectros de absorção no ultravioleta visível para as amostras da série CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃	60
Figura 20. Energia do <i>band gap</i> para transição direta, obtida para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃	61
Figura 21. Energia do <i>band gap</i> para transição indireta, obtida para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃	62
Figura 22: Variação da energia de <i>band gap</i> direta e indireta na série de vidros CaNaBO5 para as diferentes concentrações de La ₂ O ₃	62
Figura 23: Espectros de FTIR obtidos para as amostras vítreas da série CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃ . A inserção mostra o espectro IR da CaNaBO5 deconvoluído.	65
Figura 24. Curvas de emissão TL obtidas para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃ na granulometria entre 250 e 150 µm.	68
Figura 25. Curvas de emissão TL obtidas para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃ na granulometria entre 75 e 106 µm.	69
Figura 26: Temperatura no pico das curvas de emissão termoluminescentes nas amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃ para diferentes granulometrias.	70
Figura 27. Área sob a curva TL normalizada em função da dopagem por La ₂ O ₃ nas amostras estudadas em função de diferentes granulometrias. A inserção apresenta a curva de emissão obtida para a amostra CaNaBO5:0,7La.	71
Figura 28. Curva de calibração para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃ , expostas à irradiação UV. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.	72
Figura 29. Decaimento térmico das amostras CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La.	74
Figura 30. Decaimento óptico das amostras CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La.	75
Figura 31: Avaliação da reprodutibilidade do sinal TL em 12 ciclos de leitura de recozimento-irradiação para as amostras CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La.....	77

Lista de Tabelas

Tabela 1. Exemplos clássicos de óxidos formadores, modificadores e intermediários. Extraída de [10].	23
Tabela 2: Propriedades físicas de alguns óxidos modificadores na rede vítrea. Extraída de [24].	23
Tabela 3. Nomenclatura e composições nominais das amostras vítreas.	40
Tabela 4. Nomenclatura das amostras vítreas adotadas neste trabalho.	55
Tabela 5. Valores de densidade e volume molar das amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La ₂ O ₃	58
Tabela 6. Espessura média das amostras vítreas para medidas no UV-VIS.	60
Tabela 7. Valores de R de Pearson obtidos no ajuste linear para transições diretas e indiretas.	63
Tabela 8. Atribuições observadas em vidros boratos referentes às bandas de absorção no FT-IR observadas nas amostras estudadas.	66
Tabela 9: Comparação do efeito do decaimento térmico e do decaimento óptico entre as amostras vítreas CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La com outros materiais TLD, após irradiação UV.	76

Sumário

Sumário	14
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO -.....	16
1.1. Considerações gerais	16
1.2. Objetivos	18
1.3. Estrutura geral	18
CAPÍTULO 2 - VIDROS -.....	19
2.1. Vidros: primeiras considerações e definição.....	19
2.2 Estrutura dos vidros boratos e a anomalia do boro.....	24
2.3 O sistema CaO-B ₂ O ₃	26
2.4 O sistemas Na ₂ O-B ₂ O ₃	27
2.4 Óxido de lantânio	29
CAPÍTULO 3 - TERMOLUMINESCÊNCIA E DOSIMETRIA -	31
3.1 Termoluminescência.....	31
3.2 Dosimetria termoluminescente.....	36
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS -	39
4.1 Preparação das amostras vítreas	39
4.2 Difração de Raios X.....	42
4.3 Densidade e Volume Molar	43
4.4 Espectroscopia por Transformada de Fourier na região do Infravermelho Médio	44
4.5 Espectroscopia de absorção óptica no ultravioleta-visível	45
4.6 Termoluminescência.....	48
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES -.....	54
5.1 Matrizes vítreas	54
5.2 Difração de Raios X.....	57
5.3 Densidade e Volume Molar	58
5.4 Espectroscopia de absorção óptica no ultravioleta-visível	59
5.5 Espectroscopia por Transformada de Fourier na região do Infravermelho Médio	63
5.6 Termoluminescência.....	67
5.6.1 Curvas de Emissão Termoluminescente.....	67
5.6.2 Curva de calibração	71
5.6.3 Decaimento térmico e óptico	73
5.6.4 Reprodutibilidade.....	76
CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS -.....	78

6.1 Considerações finais	78
6.2 Trabalhos Futuros.....	79
Referências	81

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

1.1. Considerações gerais

A Termoluminescência (TL) ou luminescência termicamente estimulada em sólidos (isolantes ou semicondutores) é um fenômeno físico, que envolve a emissão, principalmente de luz visível, quando esses sólidos são aquecidos depois de terem sido previamente irradiados com algum tipo de radiação, tal como, radiação nuclear (raios α , β , γ), raios X, luz ultravioleta (UV) e, às vezes, luz visível. Este fenômeno foi relatado por Robert Boyle, que, no ano de 1663, observou a emissão de luz por um diamante no escuro, após seu aquecimento [1,2].

Desde então, um grande número de cientistas, como Marie Curie (1904), Frederick Urbach (1930 a 1940), Randall e Wilkins (1945) passaram a explorar esse fenômeno. Embora presente no meio ambiente e no dia a dia das pessoas, a radioatividade e as radiações ionizantes não são percebidas pelos órgãos dos sentidos humanos, ao contrário da luz visível e do calor. A partir de 1940, temos a aplicação da TL em dosimetria de radiações ionizantes, em função do grande número de trabalhadores expostos à este tipo de radiação [1,3].

Diversos elementos têm sido utilizados para aplicações em dosímetros, sendo os mais comuns os cristais de fluoreto de lítio ($\text{LiF}::\text{Mg}^+$, Ti^+ , conhecidos como TLD ou MTS, dependendo da origem de fabricação), o óxido de berílio ($\text{BeO}:\text{Li}^+$, Al^+) e o sulfato de cálcio ($\text{Ca SO}_4:\text{Dy}^+$, Tm^+) [4]. Além dos materiais cristalinos, os vidros oferecem características interessantes para aplicação em dosimetria como a alteração de suas propriedades químicas e físicas por modificação de sua composição, e por serem de fácil preparação em comparação aos materiais cristalinos [5]. Além disso, os materiais vítreos possuem diversas aplicabilidades devido às características que possuem, o que permite que os vidros possam ser estudados para os mais diversos fins, seja na aplicação industrial, lâmpadas, fibras ópticas, lentes, dispositivos ópticos e eletrônicos, sensores, entre outros [6].

Até a presente data, pesquisadores buscam uma definição mais adequada para o vidro no meio científico. Uma definição dada por Shelby (2005) classifica os vidros como sendo materiais sólidos que possuem ausência de periodicidade estrutural a longo alcance e exibição do fenômeno da transição vítrea, independentemente da forma como foram obtidos e do material que os compõe [7–10].

Zanotto e Mauro (2017) apresentam uma definição mais recente para o vidro. Apesar de aparentar um material sólido, pois possui rigidez mecânica, pode ser riscado e até fraturado, esse material exibe um fluxo viscoso (semelhante ao líquido) e relaxa continuamente em direção a um estado líquido super-resfriado (num tempo distante na escala humana). Suas propriedades dependem não apenas de sua composição, temperatura e pressão atuais, mas de todo o histórico térmico e de pressão experimentado pelo vidro. Essas características definem o vidro como um estado de matéria condensada não cristalina e sem equilíbrio, que exibe uma transição vítrea, cujo destino final, num limite de tempo infinito, é a cristalização [7]. Tal fato demonstra que o tema acerca dos vidros, suas definições e inúmeras aplicabilidades são atuais e necessários para permitir o desenvolvimento tecnológico de novos produtos.

Dentre as diversas composições vítreas existentes, destacamos a formada por óxido de boro puro, B_2O_3 que possui capacidade de formar um material vítreo, sendo considerado um composto formador de rede. Porém, esse vidro apresenta baixa durabilidade química e alta higroscopicidade, sendo necessária a adição de óxidos modificadores, os quais têm a capacidade de alterar a estrutura do material, promovendo melhorias nas propriedades físico-químicas, como, por exemplo, a redução da higroscopicidade. A incorporação de elementos químicos à composição dos vidros a base de boro vem ampliando as aplicações desses materiais devido a novas propriedades que podem ser obtidas a partir do controle da composição do material, o que faz com que estes estejam presentes em nosso cotidiano nas mais variadas formas [11–13]. Por esse motivo, os vidros boratos, nas mais variadas composições são materiais interessantes para estudo por suas propriedades e aplicabilidades.

O grupo de pesquisa LMCA-UFGD verificou que, a adição de 5% em mol de Na_2O se mostrou eficiente para evitar a separação de fase líquida do sistema binário $CaO - B_2O_3$, bem como demonstrar possuir propriedades interessantes para aplicação em dosimetria [14].

Dentre as características dos vidros boratos cita-se a possibilidade de sua utilização como dosímetros termoluminescentes (TLD's), materiais capazes de absorver

energia na forma de radiação e armazená-la, podendo ser quantificada posteriormente [15]. O que torna esses vidros materiais interessantes para o uso como TLD's são características como alta sensibilidade, o fato de serem tecido-equivalentes (com número atômico efetivo próximo ao do tecido mole e ósseo, 7,42 e 14,3 respectivamente), além do baixo custo e facilidade de produção em comparação aos materiais cristalinos utilizados para essa aplicação [16].

1.2. Objetivos

Este trabalho pretende analisar vidros boratos contendo cálcio e sódio dopados com óxido de lantânio, a fim de desenvolver um material que possa ser utilizado como dosímetro termoluminescente. Durante sua execução foram produzidas amostras vítreas no sistema $(100 - y) (67\text{B}_2\text{O}_3 - 28\text{CaO} - 5\text{Na}_2\text{O}) - y \text{La}_2\text{O}_3$, sendo $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$ % em mol de La_2O_3 e estas foram caracterizadas por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), densidade e volume molar, espectroscopias de absorção óptica no ultravioleta visível (UV-Vis) e por Transformada de Fourier no infravermelho médio (FTIR), e termoluminescência (TL).

1.3. Estrutura geral

O presente trabalho está organizado em seis capítulos. O capítulo 2 apresenta uma breve revisão teórica sobre vidros boratos e as características que os definem.

O capítulo 3 aborda o tema da termoluminescência e dosimetria das radiações termoluminescente.

O capítulo 4 apresenta os materiais e processos adotados na produção das matrizes vítreas, bem como os detalhes experimentais adotados nas principais técnicas de caracterização utilizadas. O capítulo 5 relata sobre os resultados encontrados e uma discussão técnica a partir das caracterizações empregadas e dos gráficos apresentados. O capítulo 6 apresenta a conclusão, bem como sugestões de temas que venham a agregar e dar continuidade aos trabalhos executados até o momento.

CAPÍTULO 2

- VIDROS -

Neste capítulo, a partir de uma revisão teórica, serão apresentados termos e definições aplicados no decorrer do texto. Uma breve discussão geral sobre a definição de vidro, a formação de vidros boratos dopados com íons terras raras e a possível aplicação deste material no campo da dosimetria de radiação, utilizando a técnica de Termoluminescência.

2.1. Vidros: primeiras considerações e definição

Ao longo da história, a descoberta e o aproveitamento dos materiais permitiram o desenvolvimento da civilização humana. Descargas elétricas na areia de desertos, resfriamento de lava vulcânica e queda de meteoritos são exemplos de fenômenos naturais que podem provocar a formação de estruturas vítreas. Estes materiais vítreos são denominados por, fulguritas, obsidianas e tectitas, respectivamente [17]. Além do processo natural, o homem desenvolveu, ao longo do tempo, processos artificiais para obtenção deste material, que vão desde técnicas rudimentares a procedimentos com elevado grau de tecnologia.

Apesar de conhecidos desde a antiguidade, os materiais vítreos ainda não apresentam uma definição aceita por toda a comunidade científica, sendo este um tema de diversos trabalhos científicos [7,18]. Algumas definições bastante utilizadas na literatura são dadas por Zarzycki [8] e Shelby [9].

Zarzycki aponta que o vidro é um sólido não cristalino que apresenta uma faixa de temperatura de transição vítrea [8], enquanto Shelby apresenta outra definição na qual considera o vidro como um sólido amorfo no qual ocorre ausência de periodicidade na estrutura atômica a longo alcance, além da presença de uma região de transição vítrea [9].

Uma definição mais recente é apresentada por Zanotto e Mauro (2017) na qual o vidro é classificado como um material de matéria condensada não cristalina e em estado de não-equilíbrio, além de exibir uma faixa de transição vítrea. A estrutura dos vidros

pode ser considerada semelhante à dos líquidos super-resfriados, cujo destino final, numa escala de tempo infinita, é a cristalização [7]. Além disso, as propriedades dos vidros estão relacionadas com a sua composição, temperatura e pressão atuais, bem como com todo o seu histórico térmico e de pressão, experimentados durante sua existência.

Com base nas definições apresentadas, duas características se tornam essenciais para um material ser considerado vidro: ausência de periodicidade estrutural a longo alcance e presença de transição vítrea.

Os materiais sólidos podem ser classificados em cristalinos e não cristalinos, a depender do grau da organização atômica de sua estrutura. Quando a estrutura é formada por células unitárias que permitem, por operações de simetria, gerar uma malha organizada a longo alcance, temos um material cristalino. Materiais sólidos não cristalinos não apresentam periodicidade a longo alcance, ou seja, não possuem regularidade dos seus constituintes moleculares em uma escala superior a algumas vezes o tamanho destes grupos [6,12].

Zachariasen (1932) caracteriza um cristal ou vidro em função da presença ou ausência de periodicidade e simetria numa estrutura atômica de rede [13]. A Figura 1 (a) representa um arranjo bidimensional cristalino simétrico e periódico de um cristal hipotético de composição A_2O_3 . Na Figura 1 (b), fica evidente a rede vítrea formada para o mesmo composto com ausência de simetria e periodicidade de longo alcance.

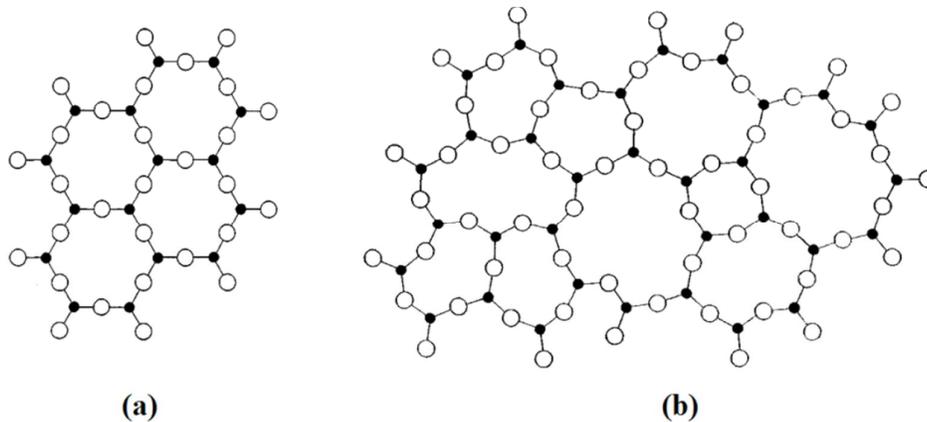


Figura 1. Representação bidimensional da estrutura de um composto hipotético A_2O_3 : (a) cristal e, (b) vidro. Figura adaptada de [17].

Além da ausência de periodicidade a longo alcance, todo material vítreo apresenta um intervalo de temperatura onde ocorre a transição vítrea (T_g – do inglês glass transition), conhecida como região de transformação do vidro [9,10].

No método de fusão/resfriamento, um material, a partir do estado líquido, durante o processo de resfriamento, ao atingir a temperatura de fusão (T_f) pode apresentar duas transições: uma transição líquido/cristal ou uma transição líquido/vidro. Tal situação permite que ocorra um arranjo estrutural interno que pode levar a formação de materiais com características diferentes em função da taxa de resfriamento [8,19]. A Figura 2 apresenta o comportamento do volume em função da temperatura para um vidro e um cristal de mesma composição química.

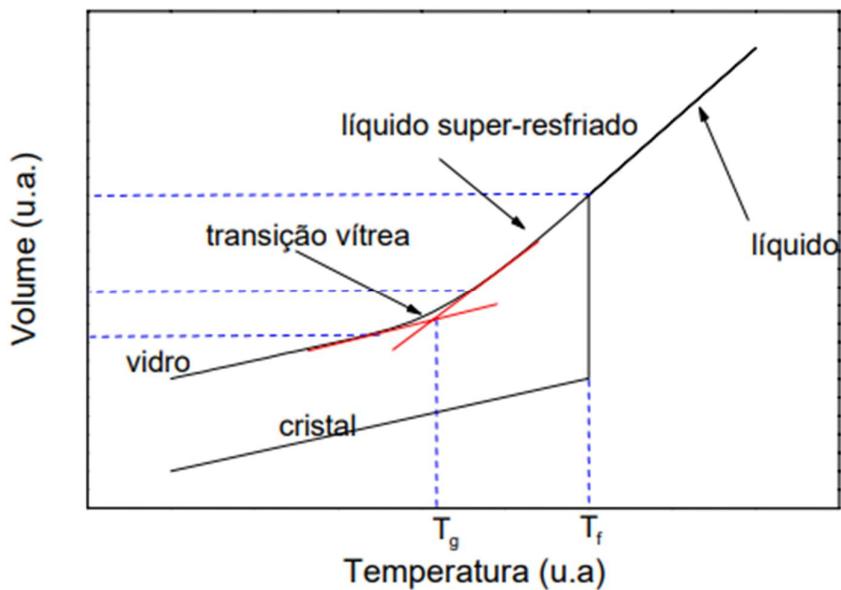


Figura 2. Comportamento do volume em função da temperatura de um material líquido ao ser resfriado. Figura extraída de [2].

Percebe-se que a medida que a temperatura decresce, o volume específico do material diminui. Se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, ocorre a partir da temperatura de fusão (T_f) um processo de cristalização. Nesta temperatura, ocorre uma variação abrupta de volume. Com a diminuição da temperatura, haverá um decréscimo linear do volume [20].

Se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, o decréscimo do volume será contínuo, impedindo a reorganização estrutural do material, passando para um

estado de líquido super-resfriado (transição líquido/vidro) até atingir a região onde ocorre a temperatura de transição vítrea (T_g). Neste intervalo, ocorrerá uma redução considerável na mobilidade atômica do líquido, impedindo que ocorra o rearranjo atômico na estrutura, apenas a contração resultante de pequenas vibrações térmicas subsistirá, dando origem a um material rígido no estado vítreo, caracterizado pela ausência de periodicidade e de ordem a longo alcance [13,21].

Zachariasen (1932) estabeleceu critérios geométricos para a formação de vidro a partir da análise das estruturas formadas por diferentes coordenações, estabelecendo alguns parâmetros para a formação de vidros [10,17,22]:

1. Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido;
2. Nenhum oxigênio pode ser compartilhado por mais de dois cátions;
3. Os poliedros de oxigênio compartilham vértices entre si, não arestas ou faces;
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

As regras 2, 3 e 4 são atendidas para óxidos do tipo A_2O_3 (quando os oxigênios formam triângulos ao redor do átomo A), para óxidos do tipo AO_2 e A_2O_5 (quando os oxigênios formam um tetraedro) e para os óxidos AO_3 e A_2O_7 (onde os oxigênios estão dispostos de forma octaédrica). Os óxidos que participam da estrutura vítrea podem ser designados por formadores, modificadores ou intermediários a depender da sua participação direta na formação da estrutura vítrea [10].

Os óxidos formadores são responsáveis pela formação da rede vítrea, na qual os cátions e os oxigênios estão ligados, formando estruturas de alta viscosidade. Os óxidos modificadores são formados por cátions de baixo valor de intensidade de campo, que provocam rupturas na rede vítrea, diminuindo sua viscosidade. Podem ser divididos em duas classes: em ponte (óxidos alcalinos terrosos bivalentes: CaO, ZnO, MgO) e sem ponte (NaO, CaO) [13,23,24].

Os óxidos intermediários podem atuar como formadores ou modificadores, dependendo das condições em que estiver inserido. Por exemplo, o Al_2O_3 no sistema SiO_2 , forma AlO_4 em função da ligação química mais estável com o oxigênio, favorecendo a viscosidade e pode atuar como modificador quando as condições forem favoráveis [24]. A Tabela 1 relaciona alguns exemplos de óxidos com sua respectiva função na formação vítrea.

Tabela 1. Exemplos clássicos de óxidos formadores, modificadores e intermediários.
 Extraída de [10].

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		

Para complementar as teorias sobre a formação dos vidros, Stanworth atribuiu à eletronegatividade a função desempenhada pelo óxido na composição vítrea. Os óxidos formadores teriam ligações oxigênio com os cátions em torno de 50% iônica e 50% covalente, enquanto os cátions com eletronegatividade muito baixas e ligações oxigênio fortemente iônicas provocariam uma descontinuidade na rede, sendo denominados por modificadores de rede. Os óxidos que não formam vidros facilmente, mas que misturados com formadores, podem vir a substituí-los na rede, seriam classificados como intermediários [25].

As diversas composições vítreas podem estar relacionadas a diferentes propriedades físicas. Por exemplo, a adição de Na₂O pode aumentar a fluidez, expansão e a solubilidade, enquanto que o acréscimo de CaO pode favorecer a devitrificação [24]. A Tabela 2 relaciona algumas propriedades físicas presentes no vidro em função dos óxidos utilizados na sua composição.

Tabela 2: Propriedades físicas de alguns óxidos modificadores na rede vítrea. Extraída de [24].

Propriedade física	Óxidos
Devitrificação	CaO
Durabilidade	Al ₂ O ₃ ; MgO; ZnO
Viscosidade	SiO ₃
Baixa expansão	B ₂ O ₃
Fluidez; solubilidade; expansão	Li ₂ O; Na ₂ O; K ₂ O
Densidade	PbO; BaO

Como mencionado, é importante encontrar um equilíbrio entre os componentes utilizados para produzir um material vítreo resistente e com as características desejadas. No entanto, essa tarefa pode ser desafiadora e requer planejamento experimental cuidadoso para avaliar as propriedades que variam em função da composição.

2.2 Estrutura dos vidros boratos e a anomalia do boro

O elemento químico boro (B) é um representante da família IIIA da tabela periódica. Possui estrutura cristalina tetragonal com configuração eletrônica $2s^2 2p^1$. Este elemento não é encontrado sozinho na natureza, porém, está presente em diversas aplicações. Em altas temperaturas, decompõe a água, ligando-se ao oxigênio para formar o trióxido de diboro (B_2O_3) encontrado na composição de vidros boratos [26].

O óxido de boro é um típico formador vítreo que apresenta importantes características, como: pequeno tamanho de cátion, natureza trivalente do átomo de boro e baixo ponto de fusão [25]. Os vidros boratos são materiais de fácil fabricação, pois, quando puros, possuem baixas temperaturas de transição vítrea ($T_g \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$) e de fusão ($T_f \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$) quando comparadas aos vidros silicatos ($T_g \sim 1.100 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_f \sim 1.728 \text{ }^\circ\text{C}$) [9,27].

No entanto, a baixa estabilidade química dos vidros boratos, em especial com relação à higroscopicidade, torna necessária a adição de óxidos modificadores a fim de promover melhorias no vidro final [6,14].

Estudos envolvendo análise de espectroscopia apontam que vidros boratos puros apresentam unidades estruturais compostas por triângulos de BO_3 , com o átomo de boro centrado em um triângulo equilátero cujas extremidades estão ligadas a átomos de oxigênio [28].

Além disso, a adição de modificadores torna a estrutura mais complexa, devido à formação de tetraedros BO_4 , nos quais cada boro está ligado a quatro oxigênios. À medida que a concentração de modificadores aumenta, ocorre a formação de unidade BO_2O^- , nas quais um dos oxigênios está ligado somente ao boro (Oxigênio não ligante – O). As propriedades físico-químicas dos materiais vítreos são alteradas em função destas mudanças estruturais [9,12].

O acréscimo de óxidos modificadores, até 33% em mol, nas matrizes vítreas puras de B_2O_3 promove a mudança de coordenação dos átomos de boro de 3 (coordenação triangular) para 4 (coordenação tetragonal), o que permite aumento na conectividade produzindo aumento na viscosidade e redução no coeficiente de expansão térmica. A partir desta concentração, voltam a ser produzidas unidades BO_3 , com a formação de oxigênios não ligantes (NBO's). Esse fenômeno é conhecido como anomalia do boro [29,30].

Concentrações maiores de modificadores passam a ocasionar efeitos invertidos, como por exemplo, aumento do coeficiente de expansão térmica, redução da viscosidade e da estabilidade da rede. Diversas unidades superestruturais são formadas a partir da conexão dos vários grupos boratos, como anéis e cadeias lineares [2,31], ilustrados na Figura 3.

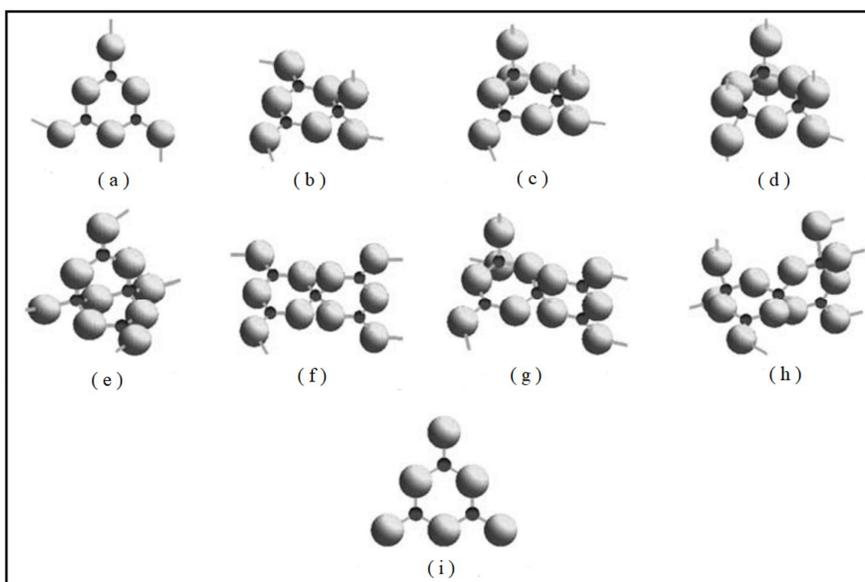


Figura 3. Unidades superestruturais de boratos: (a) anel boroxol, (b) grupo triborato, (c) grupo di-triborato, (d) grupo metaborato, (e) grupo diborato, (f) grupo pentaborato, (g) grupo di-pentaborato, (h) grupo tri-pentaborato, (i) ânion metaborato. Extraída de [31].

A presença de modificadores de rede ou elementos intermediários em vidros boratos interfere nas diferentes proporções entre unidades $(BO_3)^{-3}$ e $(BO_4)^{-5}$, o que provoca alterações na estrutura, e em propriedades físicas como absorção e transmissão de luz, etc [32]. Resultados de espectroscopia Raman em vidros boratos alcalinos observaram a presença de vários anéis de três membros, como o anel boroxol e aqueles

contendo uma combinação de triângulos (BO_3)³⁻ e tetraedros (BO_4)⁻⁵ (por exemplo: triboratos (B_3O_7)⁻⁵), juntamente com outras unidades superestruturais [33].

Já o óxido de cálcio, quando adicionado à composição do vidro borato, atua como modificador na estrutura formada pela rede vítrea. Sua adição em baixas concentrações apresenta uma estrutura interna formada por anéis boroxol e uma pequena quantidade de grupos pentaboratos (B_5O_{10})⁻⁵. A partir de altas concentrações, a estrutura predominante é composta por grupos pentaboratos, ortoboratos e metaboratos (B_3O_9) [34].

2.3 O sistema CaO-B₂O₃

Carlson (1932) estudou o sistema CaO-B₂O₃ pela primeira vez com o objetivo de construir o diagrama de fases de equilíbrio. A Figura 4 apresenta o diagrama de fases obtido, e abrange 4 (quatro) componentes: 3CaO·B₂O₃, 2CaO·B₂O₃, CaO·B₂O₃ e CaO·2B₂O₃. Este último, representa a fase tetraborato de cálcio, CaB₄O₇, de interesse deste trabalho [35]. A partir da análise do diagrama, o CaB₄O₇ possui aproximadamente 28% de CaO e 72% de B₂O₃ em peso, estando sua temperatura de fusão na faixa de aproximadamente 900 °C.

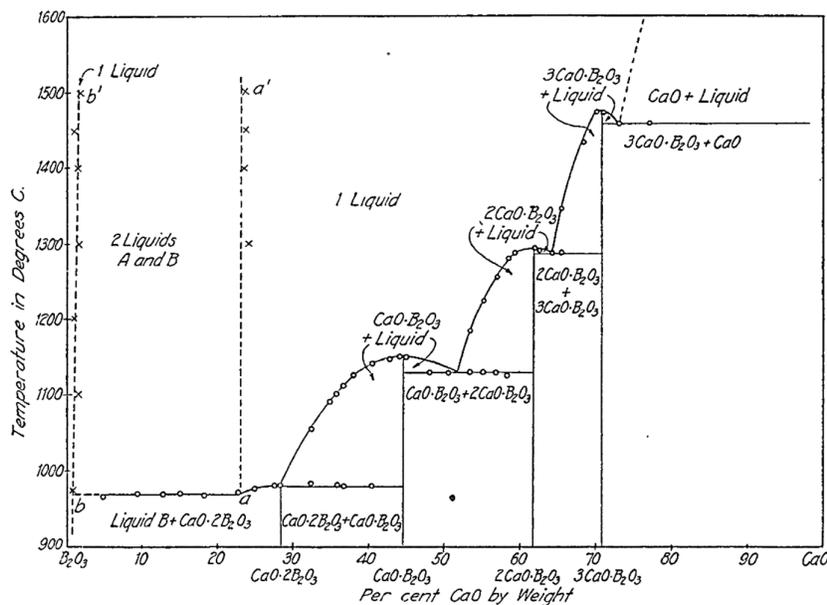


Figura 4. Diagrama de fases de equilíbrio para a composição CaO-B₂O₃. Extraída de [35].

Em seu trabalho, Rojas (2005) estudou o sistema $x\text{CaO} - (100-x) \text{B}_2\text{O}_3$, para x variando entre 33,33 e 50% em mol, com o objetivo de obter amostras vítreas entre as composições tetraborato de cálcio, CaB_4O_7 e metaborato de cálcio, CaB_2O_4 . Nesse trabalho foi verificada a separação de fase líquida, com a presença de dois líquidos imiscíveis, um transparente e outro branco leitoso, formados nas composições com x entre 33,33 e 40% em mol, o que impedia a obtenção do vidro. Neste intervalo, as amostras vítreas só puderam ser obtidas em fusões realizadas a 1450 °C (região do diagrama na qual somente um líquido foi observado). Esse resultado indica que a linha pontilhada no diagrama de fases deve se deslocar até, aproximadamente, 40% em mol para temperaturas até ~1.400 °C. Para concentrações acima de 40%, não ocorre a separação de fase líquida, porém, em função das condições de resfriamento, houve a cristalização devido à formação da fase CaB_2O_4 [2].

2.4 O sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Morey e Merwin (1936) estudaram, inicialmente, o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ para construção do diagrama de fases de equilíbrio, relatando a presença de cinco compostos: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [36]. Wang *et al* (2003) apresentaram um diagrama de fases do sistema binário $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, obtido a partir da análise dos resultados experimentais produzidos por diversos pesquisadores que estudaram este sistema anteriormente [23,37]. Na Figura 5 é apresentado o diagrama de fases obtido.

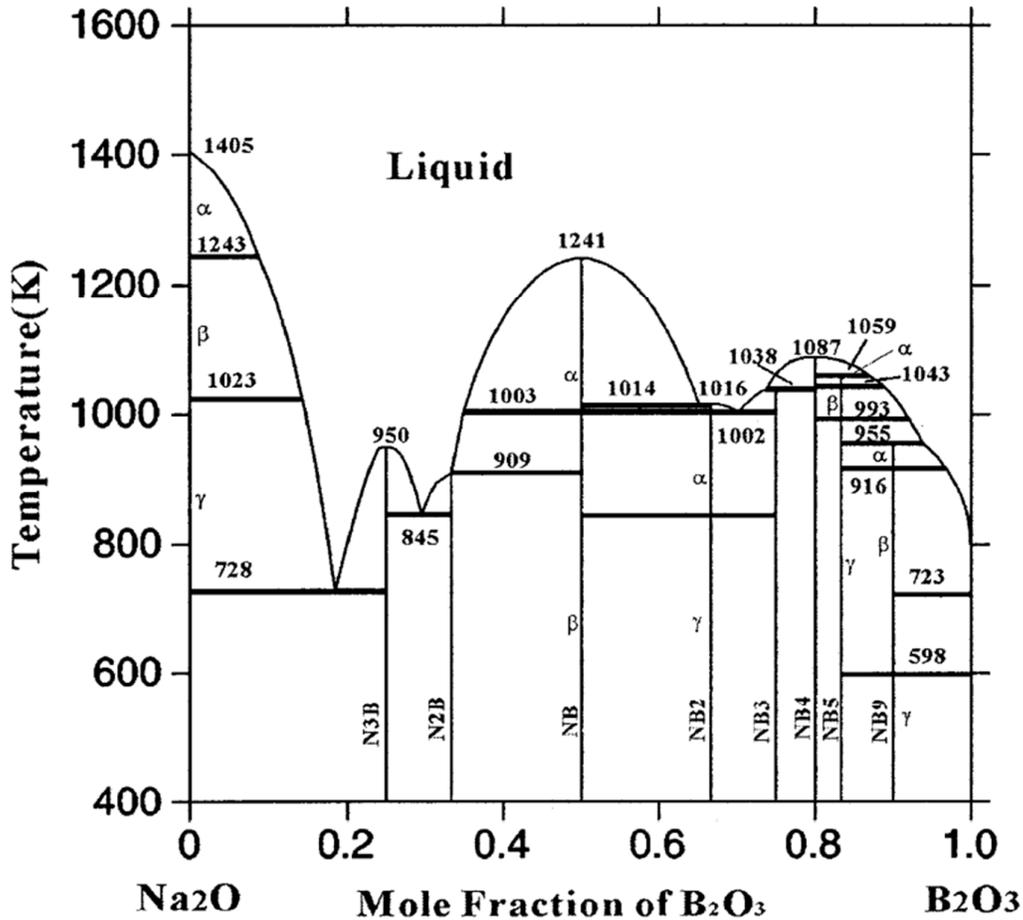


Figura 5. Diagrama de fases de equilíbrio calculado para o sistema Na₂O-B₂O₃. Extraída de [37].

O modificador óxido de sódio tem sido utilizado em vidros boratos multicomponentes com o objetivo de evitar separação de fases em intervalos de imiscibilidade, quando o material fundido passa por processo de resfriamento a partir de altas temperaturas [37].

Resultados obtidos por Pimentel (2018) apontaram que a substituição parcial de CaO por Li₂O no sistema ternário 66,67B₂O₃ – (33,33 - x) CaO – x Li₂O, com x variando de 0 a 33,33 % em mol inibiu a separação de fase líquida nos materiais fundidos, permitindo a obtenção de amostras vítreas à temperatura de 1000 °C, isentas de cristalização [38]. Os resultados encontrados despertaram o interesse em investigar o potencial da adição do composto Na₂O no sistema binário CaO-B₂O₃.

Silva (2022) estudou o sistema ternário 66,67B₂O₃ – (33,33 - x) CaO – x Na₂O, com x variando de 0 a 33,33 % em mol. Neste trabalho foi verificado que a adição a

partir de 5 % em mol de Na₂O em substituição ao CaO, já se mostrou suficiente para evitar a separação de fase líquida característica da composição CaO-B₂O₃. Além disso, foi também observado que a amostra contendo 5% de Na₂O apresentou melhores resultados do ponto de vista da dosimetria de radiações [14].

Com base nesses resultados, a amostra no sistema 67B₂O₃ – 28 CaO – 5 Na₂O foi escolhida como matriz de estudo no presente trabalho para ser dopada com íons terra rara de lantânio.

2.4 Óxido de lantânio

O óxido de lantânio é um composto inorgânico de um metal terra rara com fórmula química La₂O₃. Apesar de conhecidos como elementos “terras raras”, por serem encontrados na forma de óxidos, estes elementos são relativamente comuns, porém, seu valor está associado à dificuldade na separação dos mesmos [39].

Os metais terras raras são representados por 17 elementos, incluindo os lantanídeos (elementos 57 a 71) e os elementos escândio (21) e o ítrio (39) [40]. Os compostos lantanídeos (Ln) geralmente apresentam altos números de coordenação (6-12), em especial, devido ao tamanho de seus íons [41]. Seu estado de oxidação mais comum é Ln³⁺ [42], porém existem estados de oxidação Ln²⁺ e Ln⁴⁺. Os íons Ln³⁺ possuem um grande raio atômico, que diminui gradativamente entre os elementos lantânio e lutécio, em função do efeito da contração lantanídica [43].

O elemento lantânio inicia a série química dos lantanídeos. Apresenta as seguintes características: número atômico 57, configuração eletrônica [Xe]5d¹6s², raio iônico variando entre 1,032 e 1,36 Å (em função do número de coordenação), massa atômica de 138,90u e ponto de fusão a 920 °C [44]. Sua configuração eletrônica admite 7 números de coordenação (6 -12) e um estado de oxidação 3+ (La³⁺) [45].

Sua aplicação ocorre em diversos campos científicos, como produção de elementos ópticos e de catalisadores em síntese orgânica. Na indústria do vidro, o óxido de lantânio é um aditivo importante devido ao seu menor custo comparado a outros óxidos terras raras, bem como alto índice de refração e maior resistência a álcalis. Seu papel como modificador de rede é relatado em diversos trabalhos científicos, mas sua relação local com íons alcalinos vizinhos ainda parece indefinida [46,47].

O grande número de aplicações é resultado de propriedades específicas como, por exemplo, o grande raio atômico. Pequenas quantidades incorporadas em vidros boratos podem melhorar as propriedades do vidro. O efeito das alterações estruturais e químicas causadas por esta pequena adição exigem grande esforço para sua determinação [48].

CAPÍTULO 3

- TERMOLUMINESCÊNCIA E

DOSIMETRIA -

Neste capítulo, será apresentada uma breve discussão sobre os aspectos teóricos do fenômeno da termoluminescência, com a finalidade de apresentar fundamentos e objetivos na utilização desta técnica, o que permitirá a compreensão e interpretação dos resultados obtidos neste trabalho e sua aplicação no campo de dosimetria de radiação. Serão apresentados os estudos desenvolvidos por Mckeever (1985), referência amplamente conhecida e, talvez, uma das mais importantes no campo da termoluminescência.

3.1 Termoluminescência

A Termoluminescência (TL), ou luminescência termicamente estimulada em sólidos (isolantes ou semicondutores), é um fenômeno físico, que envolve a emissão, principalmente de luz visível, quando esses sólidos são aquecidos depois de terem sido previamente irradiados com algum tipo de radiação, tal como, radiação nuclear (raios α , β , γ), raios X, luz ultravioleta (UV) e, às vezes, luz visível. Este fenômeno foi relatado por Robert Boyle, que, no ano de 1663, observou a emissão de luz por um diamante no escuro, após seu aquecimento [1,2].

Uma característica da termoluminescência é que um material uma vez aquecido para provocar a emissão de luz, não pode emitir nova termoluminescência pelo simples resfriamento e reaquecimento, sem que haja nova exposição à uma fonte de radiação [20].

Para compreender o mecanismo da termoluminescência em materiais (isolantes ou semicondutores) é necessário, previamente, compreender alguns aspectos importantes da luminescência [1]. A luminescência é o fenômeno no qual ocorre a emissão de fótons por um determinado material, desde que, inicialmente estimulado.

Dependendo da vida média entre a absorção desta energia e sua posterior emissão, os fenômenos de luminescência podem ser divididos em dois grupos: fluorescência e fosforescência [49].

Podemos explicar os fenômenos luminescentes como sendo a transferência de energia da radiação para os elétrons de um material sólido, provocando o deslocamento desses elétrons de um estado fundamental (E_0) para um estado excitado (E_1), como demonstrado na Figura 6 (a) - (linha vermelha). Nos materiais fluorescentes ocorre a emissão de um fóton luminescente, após o elétron excitado (E_1) retornar ao estado fundamental (E_0) (linha azul). O retorno pode se dar também via transição para um estado permitido r (relaxação) [1,50]. Esse processo ocorre de forma espontânea e independe da temperatura, em um tempo menor ou igual a 10^{-8} s, após a excitação [50,51].

Para compreender o processo fosforescente, é preciso modificar o diagrama de níveis de energia do material com a inserção de um estado metaestável M na banda de energia proibida (Figura 6 (b)), cuja distância ao estado E_1 , em energia, é E . Ao promover a excitação de um elétron de E_0 para E_1 , este poderá ficar aprisionado no estado M , onde permanecerá até receber uma energia E (Figura 6 (c)) que permitirá seu deslocamento para o estado E_1 , assim podendo retornar ao estado E_0 com a subsequente emissão de luz. Esta energia (E) pode ser fornecida por meio de radiação óptica (fotoestimulação) ou sob estimulação térmica (aquecimento) [20]. Quando a energia fornecida é proveniente de uma fonte térmica, o processo será denominado por termoluminescência [1,50].

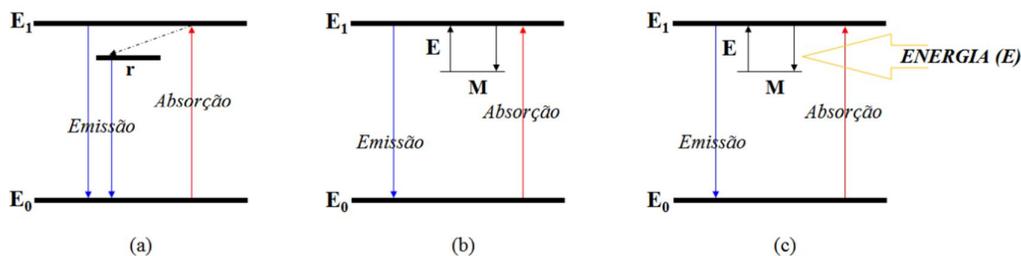


Figura 6. Exemplos de processos luminescentes. (a) Fluorescência, (b) Fosforescência, (c) Termoluminescência. Extraída da [20].

O mecanismo da termoluminescência pode ser explicado usando um modelo semi-empírico, baseado na teoria de bandas para os sólidos. A Figura 7 apresenta as

diferentes transições de elétrons que podem ocorrer em um material cristalino semiconductor ou isolante, após exposição à radiação.

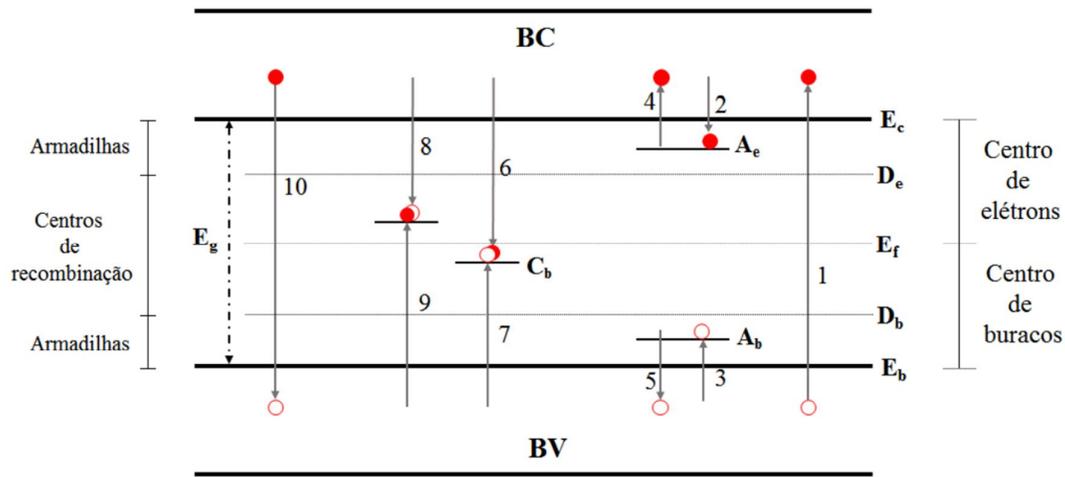


Figura 7. Representação de transições de elétrons em um material isolante ou semiconductor. Os círculos vermelhos preenchidos representam os elétrons e os vazios, os buracos. Extraída de [20].

Em materiais cristalinos semicondutores ou isolantes, os elétrons estão localizados, inicialmente, na banda de valência (*BV*). A banda de valência se encontra separada da banda de condução (*BC*) por uma larga faixa de estados energéticos (E_g) não permitidos aos elétrons, denominada banda proibida, onde se encontram as armadilhas e os centros de recombinação. A presença de impurezas ou imperfeições na rede cristalina permitirão a criação de centros que poderão ser ocupados por elétrons na banda proibida [1,20].

Quando o material é irradiado, caso ocorra absorção de uma quantidade de energia maior que E_g , os elétrons são deslocados do estado fundamental (*BV*) para um estado excitado (*BC*), deixando buracos na *BV* (transição 1, Figura 7). A partir dessa condição, tanto o elétron quanto o buraco se movimentam pela rede cristalina até serem capturados (transições 2 e 3). Os elétrons/buracos podem ficar aprisionados nestes níveis de energia por tempo indeterminado, em função da profundidade da armadilha em relação à *BC/BV*. O fornecimento de energia térmica (aquecimento) provocará a movimentação do elétron/buraco. Uma vez livres (transição 4/5), os elétrons/buracos podem ser novamente capturados por cargas opostas em centros de recombinação (transição 8/7) ou recombinarem-se indireta (transição 6/9) ou diretamente (transição

10) com o buraco/elétron, embora seja um processo menos provável. Quando ocorrer emissão de fótons nos processos de recombinação entre elétron/buraco, esta emissão é denominada termoluminescência [1].

A partir destas considerações, é possível inferir que a quantidade de luz emitida no processo termoluminescente é proporcional ao número de elétrons armadilhados que, por sua vez, é proporcional à quantidade de energia (radiação) aplicada ao material, justificando a utilização desta técnica para medidas de dosimetria de radiação [20].

É importante destacar que no intervalo de energia E_g podem ser encontrados centros de recombinação e armadilhas. Os centros de recombinação estão localizados no meio do intervalo de energia proibida (onde a probabilidade de recombinação do elétron aprisionado com um buraco for maior que a probabilidade de liberação deste elétron), enquanto as armadilhas estão localizadas nas bordas (onde a probabilidade de liberação do elétron aprisionado é maior do que a probabilidade de recombinação com um buraco livre oriundo de BV). O mesmo critério pode ser utilizado para os níveis de buraco. Assim, os níveis abaixo da energia de Fermi (E_f) estão cheios de elétrons, enquanto os acima estão vazios [1].

Com o aumento da temperatura, a probabilidade de escape (p) de um elétron aumenta. Essa probabilidade pode ser expressa pela equação de Boltzmann [15,52]:

$$p = s \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 1}$$

onde: E_a corresponde à energia de ativação (profundidade da armadilha) em unidades de elétron-Volt (eV), T a temperatura absoluta e k_B a constante de Boltzmann. O fator s está relacionado com a frequência vibracional da rede no local e com a mudança de entropia associada à liberação da carga [1].

O processo termoluminescente é acelerado pelo aumento da temperatura que provoca a liberação dos elétrons aprisionados nas armadilhas, o que torna a temperatura de aquecimento um fator importante no campo de estudo da dosimetria [49]. Ao atingir a banda de condução, o elétron fica livre, podendo ser novamente aprisionado ou se recombinar com um buraco aprisionado.

Para explicar o processo termoluminescentes foram desenvolvidas equações diferenciais baseadas em modelos cinéticos de primeira e segunda ordem [1]. Para o modelo matemático de primeira ordem, a possibilidade de rearmadilhamento é

desprezível e o tempo de vida na banda de condução é pequeno. Desta forma, todos os elétrons desarmadilhados podem se recombinar nos centros luminescentes, provocando a emissão de luz. Nesse caso, a intensidade é dada por

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = sn \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 2}$$

onde n é a concentração inicial de elétrons armadilhados.

Em outro modelo matemático desenvolvido, o efeito de segunda ordem é considerado. Para este caso, a possibilidade de rearmadilhamento é muito maior do que a recombinação, assim os elétrons termicamente estimulados podem ser rearmadilhados várias vezes antes da recombinação nos centros TL. Neste caso, a relação dn / dt é proporcional a n^2 [1,20,52]. Este modelo é representado pela equação abaixo:

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = sn^2 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 3}$$

Pesquisadores também consideraram outras probabilidades para o rearmadilhamento e a recombinação dos elétrons [1]. Alguns trabalhos apontaram que a curva de emissão não atendia nenhuma das duas ordens cinéticas já relatadas, chegando-se então, a uma ordem cinética geral, descrita por:

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = sn^b \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 4}$$

onde s é um fator pré exponencial e b , a ordem cinética, sendo $1 < b < 2$ [1].

A partir do gráfico da intensidade luminescente versus temperatura é obtida a curva de emissão TL. Na Figura 8 são apresentadas duas curvas hipotéticas obtidas a partir de um modelo cinético de primeira ordem (em verde) e outra de um modelo de segunda ordem (em azul).

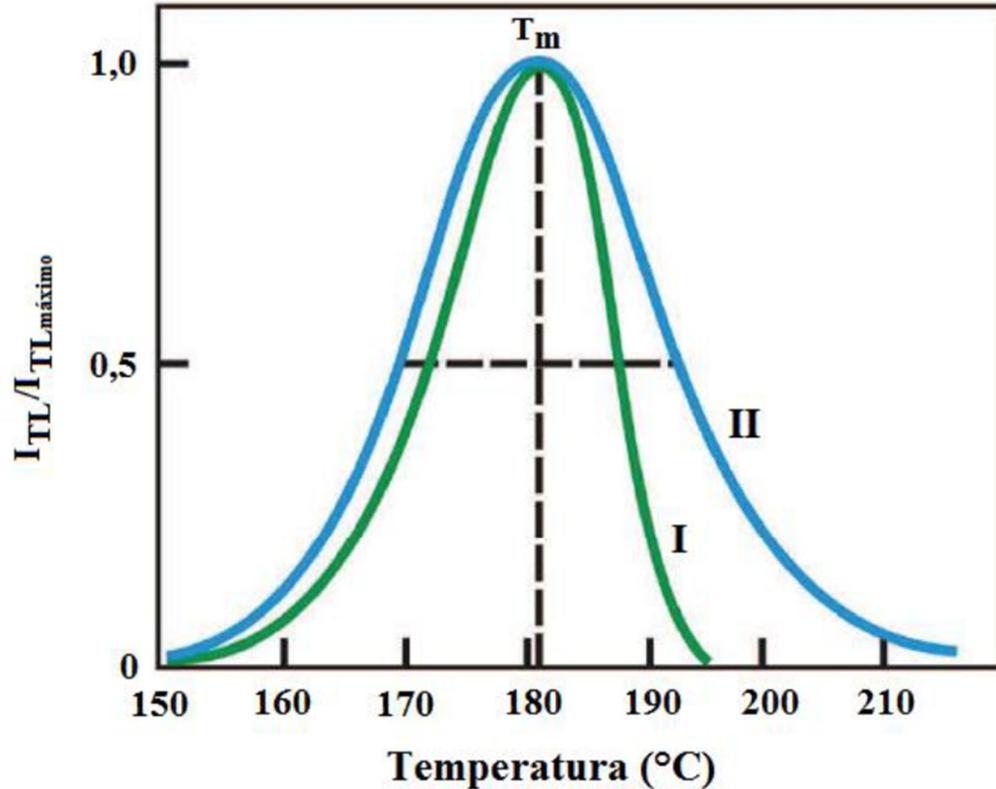


Figura 8. Curvas de emissão TL obtidas a partir do modelo de (I) Randal-Wilkins, cinética de primeira ordem; e (II) Garlick-Gibson, cinética de segunda ordem. Extraída de [20].

Destaca-se ainda, que uma curva de emissão pode conter um ou mais picos, os quais representam uma transição eletrônica específica do material termoluminescente. Cada tipo de material termoluminescente apresenta uma curva de emissão característica. A altura do pico de temperatura mais elevado e a área total sob a curva são diretamente proporcionais à energia depositada pela radiação ionizante no material [53].

3.2 Dosimetria termoluminescente

A dosimetria consiste na utilização de instrumentos projetados para detectar ou medir a intensidade da radiação. Esses dispositivos de medida de radiação são denominados por dosímetros [53]. Na dosimetria de radiação podem ser utilizados materiais termoluminescentes, pois possuem capacidade de armazenar energia [51].

Entre as aplicações dos conhecimentos de dosimetria está a possibilidade de quantificar as doses de radiação que as pessoas possam receber quando expostas à fontes de emissão radioativa, em virtude de danos que podem ser causados às células por interações entre a radiação e o meio celular [54].

Os dosímetros permitem obter o registro da dose efetiva recebida pelo indivíduo, verificar se o valor obtido está dentro dos limites de dose e requisitos regulatórios, contribuir para o controle das operações e projetos de instalações e no caso de exposição excessiva, fornecer dados que permitam o planejamento, acompanhamento e tratamento da saúde do indivíduo afetado [54].

Os materiais utilizados para medidas dosimétricas termoluminescentes possuem número atômico semelhante ao dos tecidos humanos como pele (tecido mole) e ossos (tecido duro), sendo denominados tecidos-equivalentes [55]. Podem ser utilizados tanto para monitoramento do corpo humano como do meio ambiente, dependendo da precisão, faixa de detecção e faixa de dose recebida. São confeccionados na forma de detectores sólidos pequenos, de fácil manuseio e que permitem o processamento manual e automático da informação [15,54].

Dose é o nome dado à quantidade de energia que a radiação transfere para o meio, em especial na forma de energia cinética de elétrons [54]. A dose absorvida pode ser definida por:

$$D(\text{gray [Gy]}) = \frac{\text{energia}}{\text{massa}} = \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right] \quad \text{Equação 5}$$

Um dosímetro deve apresentar alguns requisitos para ser utilizado como detector termoluminescente, entre eles: uma curva de emissão simples (o ideal é um único pico com máximo próximo a 200 °C), resposta linear em função da dose de radiação, número atômico efetivo (Z_{eff}) próximo ao tecido humano, estabilidade química e inerte a variações climáticas, ser reutilizável e ter estabilidade em relação ao decaimento do sinal TL [1].

Atualmente, existem diversos modelos de dosímetros que podem ser encontrados no mercado. Entre os mais comuns estão: o fluoreto de lítio ($\text{LiF:Mg}^+, \text{Ti}^+$, conhecido como TLD ou MTS, dependendo da origem de fabricação), o óxido de berílio ($\text{BeO:Li}^+, \text{Al}^+$) e o sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}^+, \text{Tm}^+$). Todos podem ser utilizados para diferentes aplicações dosimétricas utilizando a TL [4].

Em substituição aos materiais cristalinos comercialmente empregados, os materiais vítreos têm atraído a atenção por suas aplicações no campo óptico e dosimétrico. Vários estudos sobre sua utilização para o monitoramento de exposição à radiação ionizante podem ser encontrados na literatura [4,5,56,57].

Em especial, os vidros boratos têm se destacado, pois possuem número atômico efetivo (Z_{eff}) próximo ao tecido humano (7,42 para tecidos moles e 14,3 para tecidos ósseos), alta sensibilidade, baixo custo de produção e fácil preparação [12].

O potencial termoluminescente de um material pode ser afetado pela introdução de defeitos em sua estrutura. Estes defeitos podem ser provocados pela introdução de elementos terra rara na matriz vítrea, o que pode produzir melhora no sinal TL e resultados adequados (boa linearidade, alta sensibilidade e curva de brilho simples) para aplicação em dosimetria [58,59].

Elementos terras raras com configuração Ln^{3+} , como o disprósio (Dy) e o európio (Eu), foram estudados para conhecimento de seu potencial termoluminescente. A incorporação do elemento disprósio em matrizes vítreas de boratos tem apresentado bons resultados para aplicação em dosimetria de radiação [5,28,56,60,61], enquanto que a adição do elemento európio não apresentou resultados promissores, apesar de suas características luminescentes [62].

O lantânio (La) é outro elemento terra rara que pode ser incorporado em matrizes vítreas e tem sido amplamente estudado em função de suas propriedades estruturais, ópticas, elétricas e dosimétricas [63–67]. A incorporação de íons de lantânio demonstrou potencial para intensificar as propriedades termoluminescentes em materiais vítreos, podendo atuar como modificador da rede vítrea ou como dopante [65–68].

CAPÍTULO 4

- MATERIAIS E MÉTODOS -

O presente capítulo descreve as características dos materiais utilizados, bem como os procedimentos de produção das amostras vítreas produzidas para este trabalho. Além disso, aborda sobre as principais técnicas de caracterização utilizadas para avaliar algumas de suas propriedades estruturais, ópticas e termoluminescentes.

4.1 Preparação das amostras vítreas

As amostras do vidro borato de cálcio e sódio (CaNaBO_5) foram produzidas a partir do sistema $(100 - y) (67\text{B}_2\text{O}_3 - 28\text{CaO} - 5\text{Na}_2\text{O}) - y \text{La}_2\text{O}_3$, sendo $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$ % em mol de La_2O_3 . A matriz vítrea (CaNaBO_5) foi escolhida com base no estudo prévio desenvolvido por Silva (2022) para verificar a influência da adição de íons La^{3+} como dopante em suas propriedades [14].

Na produção das amostras foi empregado o ácido bórico ($\text{H}_3\text{BO}_3 - 61,83 \text{ g.mol}^{-1}$, CRQ, $\geq 99,5\%$) para obtenção do óxido de boro (B_2O_3). A decomposição do carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 - 100,09 \text{ g.mol}^{-1}$, CRQ, $\geq 99,5\%$) e do carbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - 105,99 \text{ g.mol}^{-1}$, BioXtra, $\geq 99,0\%$) forneceu os óxidos de cálcio (CaO) e óxido sódio (Na_2O), respectivamente. O óxido de lantânio (La_2O_3 , $325,81 \text{ g.mol}^{-1}$, Vetec, $99,99\%$) foi utilizado como dopante. As amostras foram preparadas por processo convencional de fusão e moldagem no Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados – LMCA (FACET/UFGD). A Tabela 3 indica as nomenclaturas e as composições nominais das amostras vítreas preparadas neste trabalho.

Tabela 3. Nomenclatura e composições nominais das amostras vítreas.

Amostra (nomenclatura)	67B₂O₃ - 28CaO – 5Na₂O (mol %)	La₂O₃ (mol%)
CaNaBO5	100	0,0
CaNaBO5:0,1La	99,9	0,1
CaNaBO5:0,3La	99,7	0,3
CaNaBO5:0,5La	99,5	0,5
CaNaBO5:0,7La	99,3	0,7

Com relação à decomposição do ácido bórico ainda há controvérsia na literatura, sendo objeto de estudo de alguns pesquisadores até os dias atuais [69,70]. Alguns trabalhos apontam que sua decomposição ocorre em duas etapas, enquanto outros sugerem um processo em três etapas.

Sevim e colaboradores (2006) relataram a decomposição do H₃BO₃ em duas etapas [70], sendo que a formação de B₂O₃ ocorre no segundo estágio em temperaturas entre 160 °C e 450 °C, conforme reação 1 a seguir.



O carbonato de cálcio (CaCO₃) é decomposto em temperatura de aproximadamente 800 °C, eliminando CO₂ e formando óxido de cálcio (CaO), segundo a reação:



O carbonato de sódio (Na₂CO₃) é decomposto em temperatura de aproximadamente 800 °C, eliminando CO₂ e formando óxido de sódio (Na₂O), segundo a reação:



Baseado no trabalho de Sevim e colaboradores (2006), além de referências para a preparação de vidros boratos a partir do ácido bórico [20,51,70], os reagentes

passaram por tratamento térmico a 150 °C por 3 horas, separadamente, para eliminar a água adsorvida. Considerando que a conversão em B₂O₃ ainda não é iniciada nessa temperatura, a pesagem de H₃BO₃ foi realizada de modo que a reação 1 fosse completada durante a fusão dos reagentes.

As massas dos reagentes foram registradas por meio de uma balança analítica (Bioprecisa, FA2104N, ± 0.0001g), de acordo com balanço estequiométrico previamente definido. As massas dos reagentes para cada composição vítrea foram definidas de forma a obter uma amostra de 30 g de vidro.

Após a pesagem, os reagentes foram depositados em um almofariz de ágata para promover uma mistura homogênea dos materiais. Em função da limitação do volume do cadinho utilizado, a mistura dos pós reagentes foi dividida em três partes para evitar que, durante a fusão, ocorresse o transbordamento do material no cadinho, devido à formação de uma espuma (*foam*) do fundido, proveniente da liberação de gás carbônico e água. Foi utilizado um cadinho de platina/ouro (Pt_{0,95}/Au_{0,05}) para fusão em fornos resistivos de atmosfera aberta (EDG 30003P) previamente aquecidos na temperatura de 1.000 °C. Cada fração da mistura foi fundida por 15 minutos, sendo que a cada intervalo, o cadinho foi retirado do forno e, após o tempo necessário para resfriamento, uma nova fração da mistura foi adicionada e o cadinho, levado novamente ao forno. Após a inserção de toda a mistura, foram realizadas duas homogeneizações (agitação manual do cadinho por meio de movimentos circulares), em intervalos de 20 minutos, para garantir a obtenção de um líquido homogêneo e isento de bolhas.

Ao final do processo de fusão, o material líquido foi vertido em dois anéis metálicos de latão (Ø25 mm), ligeiramente cônicos, dispostos sobre uma base de aço inoxidável, previamente aquecidos em um segundo forno (EDG 30003P). Posteriormente, as amostras foram mantidas no forno (500 °C) para tratamento térmico (recozimento) dos vidros por no mínimo 10h para alívio de eventuais tensões residuais internas, provenientes do processo de fusão/moldagem. A temperatura definida para o recozimento (500 °C) corresponde a temperatura de transição vítrea (T_g) encontra em matrizes semelhantes (590 °C) [71]. Após o recozimento, as amostras vítreas foram retiradas do forno e armazenadas para ensaios de caracterização posteriores. A Figura 9 apresenta a imagem do cadinho, dos anéis de latão e da base de aço utilizadas na produção das amostras vítreas.



Figura 9. Amostras vítreas obtidas nos moldes de latão sobre base de aço inoxidável. Ao lado esquerdo, o cadinho de $Pt_{0,95}/Au_{0,05}$ utilizado para a fusão.

4.2 Difração de Raios X

O estudo da interferência dos raios X incidentes sobre uma amostra foi realizado por meio da técnica de difratometria de raios X (DRX). Esta técnica se baseia na mudança do caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza dos espaços interatômicos. A condição de refração é dada pela lei de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Equação 6}$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios X, d o espaçamento interplanar do cristal e θ é o ângulo de difração de Bragg [72].

Apesar dos vidros não apresentarem regularidade na sua estrutura a longo alcance na disposição dos átomos, a técnica DRX pode ser aplicada para analisar a região de formação vítrea e identificar possíveis fases cristalinas [73].

Para confirmar a natureza amorfa e/ou identificar a formação de fases cristalinas, amostras vítreas (granulometria $\leq 150 \mu\text{m}$) foram submetidas a análise de raios X no Departamento de Ciência e Tecnologia na Universidade Federal de São Paulo - Unifesp, campus São José dos Campos, utilizando um difratômetro (Rigaku - Ultima IV) com

radiação K_{α} do Cu em um intervalo de varredura 2θ entre 20° a 80° , com velocidade de $10^{\circ}/\text{min}$ e detector rápido D-TEX Ultra.

4.3 Densidade e Volume Molar

De acordo com o princípio de Arquimedes, a densidade ρ , pode ser definida como a relação entre a massa e o volume de um determinado material. Aplicando o conceito de empuxo, ao mergulhar um sólido em um líquido de densidade conhecida é possível obter o seu volume [9]. A densidade pode ser calculada segundo a equação:

$$\rho = \frac{m_{sec}}{m_{sec} - m} \rho_0 \quad \text{Equação 7}$$

onde: m_{sec} é a massa seca, m é a massa submersa e ρ_0 é a densidade do líquido de imersão.

Para determinar a massa das amostras vítreas foi utilizada uma balança analítica (Bioprecisa - FA2104N, $\pm 0,0001$ g), instalada no Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados (LMCA/FACET/UFGD) equipada com aparato próprio para medida de densidade. O líquido de imersão utilizado foi a água destilada, cuja densidade, na temperatura ambiente de 28°C , corresponde à $\rho_0 = 0,9962\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Outra propriedade física avaliada no estudo de materiais vítreos é o seu volume molar (V_m), o qual corresponde ao volume ocupado por um mol do vidro [12]. Para obter seu valor é necessário calcular a relação da massa molar da amostra vítrea obtida pela sua densidade, segundo a equação:

$$V_m = \frac{MM}{\rho} \quad \text{Equação 8}$$

A densidade de empacotamento das amostras é uma característica que pode ser avaliada a partir das informações provenientes do volume molar obtido, independente da variação da sua massa iônica. Desta forma, um acréscimo no volume molar é indicativo de que o espaço livre na rede vítrea também aumentou [74]. A análise dos valores de densidade em função da composição, assim como seu volume molar (V_M), permite obter informações sobre sua estrutura vítrea. Se as redes vítreas compostas a

partir de óxidos formadores possuem uma grande quantidade de interstícios vazios, estes podem ser ocupados por certo número de íons modificadores. Esse processo provocaria um aumento na massa do material, sem aumentar o seu volume, resultando num acréscimo na densidade [24]. Além disso, a densidade dos óxidos em estado vítreo são inferiores às encontradas em suas formas cristalinas [9].

4.4 Espectroscopia por Transformada de Fourier na região do Infravermelho Médio

A espectroscopia no infravermelho médio permite entender a estrutura e identificar os seus grupos funcionais, os quais absorvem fótons em frequências características deste tipo de radiação. As posições de absorção são apresentadas de acordo com o número de onda. Os espectros incluem, principalmente, as bandas provenientes do alongamento e/ou flexão das vibrações fundamentais (alongamento e/ou flexão). A partir do conhecimento das bandas de absorção, é possível obter informações sobre a estrutura analisada [75]. Diversos pesquisadores utilizam esta técnica para investigação da ordem local na caracterização de diversos materiais, inclusive o vidro [28,38,76].

Grupos de moléculas de materiais vítreos possuem de modos de vibração característicos em função do número de átomos constituintes, das forças interatômicas e dos arranjos geométricos que formam a sua estrutura. Essas vibrações alteram o momento de dipolo elétrico da molécula, promovendo a absorção de ondas eletromagnéticas com número de onda no intervalo de $10000 - 100 \text{ cm}^{-1}$, isto é, comprimento de onda entre 1 e $100 \mu\text{m}$ [73]. Nos experimentos de absorção no infravermelho, a intensidade do feixe da radiação infravermelha é medida antes (I_0) e depois (I) de incidir na amostra em função da frequência da luz, de forma a obter a razão de intensidade I/I_0 . O gráfico dessa razão em função da frequência é o espectro no infravermelho, que pode ser apresentado em três formas: transmitância, refletância ou absorbância no eixo das coordenadas.

Neste trabalho, os espectros de absorção das amostras vítreas, na região do infravermelho, foram obtidos no modo absorbância, utilizando o método de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica foi

utilizada com o objetivo de analisar possíveis modificações na estrutura das amostras produzidas em função da introdução de íons de lantânio como dopante na matriz vítrea.

Para obtenção dos espectros vibracionais foi utilizado um equipamento (Jasco - FTIR4100) com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} , e resolução de 4 cm^{-1} , num total de 100 scans, à temperatura ambiente, instalado no Grupo de Óptica Aplicada (GOA/FACET/UFGD).

Os espectros de absorção foram coletados utilizando o método de pastilhamento em brometo de potássio (KBr). Para confecção das pastilhas, as amostras vítreas foram trituradas em almofariz de ágata, peneiradas na malha de 150 μm e homogeneizadas ao brometo de potássio (KBr), previamente tratado à 400 °C por 2h para eliminação de água adsorvida, para evitar interferências nos espectros. Utilizando um pastilhador uniaxial, foram confeccionadas pastilhas na proporção de 5 mg de amostra para 45 mg de KBr. Durante a realização das leituras, foi executado o procedimento de purga no equipamento e utilizado o gás nitrogênio, a fim de reduzir os efeitos da presença de gás carbônico e vapores de água na atmosfera ambiente.

4.5 Espectroscopia de absorção óptica no ultravioleta-visível

As propriedades físicas e químicas dos materiais podem ser analisadas por meio de diversas técnicas, embasadas em análises ópticas, térmicas e mecânicas. Nas análises ópticas, a interação da luz com o material ocasiona o efeito de reflexão das ondas incidentes. A partir da análise das informações sobre esta reflexão é possível obter dados que caracterizam o material analisado.

A espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta-visível é uma técnica que permite determinar a relação entre o comprimento de onda, ou frequência e a sua atenuação por absorção ao atravessar um meio absorvente. Após interagir com a uma amostra, as ondas refletidas são detectadas e fornecem informações sobre a porcentagem de fótons que foram refletidos em cada comprimento de onda.

A equação 9, conhecida como Lei de Beer permite relacionar a intensidade do feixe transmitido (I) com o feixe incidente (I_0),

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{Equação 9}$$

Onde α é um parâmetro que depende do meio absorvente, denominado coeficiente de absorção, e x é a espessura da amostra por onde a luz é transmitida. Por meio do experimento de absorção UV-Vis é realizada a medida da transmitância (I_0/I) da radiação ao transpor a amostra em função do comprimento de onda da radiação. Nas medidas experimentais é possível obter a absorbância (A) expressa por $\log_{10}(I_0/I)$. Aplicando a função logaritmo natural na equação 9 e a definição de absorbância pode ser obtida a equação:

$$\alpha = \frac{2,3A}{x} \quad \text{Equação 10}$$

Esta expressão permite normalizar os dados obtidos com relação à espessura das amostras e será utilizada para converter os resultados de absorbância, fornecido pelo equipamento, em coeficiente de absorção linear (α) na região observada no UV-Vis.

A partir do coeficiente de absorção é possível obter o valor da energia de *band gap*. *Band gap* é um termo que representa a diferença de energia entre o topo da banda de valência (BV) e o fundo da banda de condução (BC) em materiais cristalinos e não cristalinos [77,78]. Em comprimentos de onda de alta energia, o *band gap* óptico é verificado na borda de absorção do material.

A interação entre as ondas eletromagnéticas e os elétrons dos átomos que compõem o material provoca uma redução na velocidade de propagação, ocasionando o fenômeno de refração. Para ondas de alta frequência, além da redução da velocidade de propagação, ocorre o fenômeno de absorção de parte da energia da onda e os elétrons transitam para o primeiro nível da banda de condução (BC).

O modelo utilizado neste trabalho para obtenção do valor da energia de *band gap* (E_{gap}) foi proposto Tauc e modificado por Mott e Davis, que permite sua aplicação em materiais vítreos. Segundo o modelo, a relação entre o coeficiente de absorção óptica (α e a energia do feixe incidente ($h\nu$) na banda de absorção óptica pode ser obtida pela equação 11, onde m e C são constantes que dependem do material [77,78].

Para este tratamento, os dados de comprimento de onda λ (nm) dos fótons incidentes precisam ser convertidos em energia $h\nu$ (eV) e por meio da extrapolação da tangente à curva $(\alpha h\nu)^m$ versus $h\nu$, na faixa de intervalo linear, em valores onde $(\alpha h\nu)^m = 0$, é possível encontrar o valor de E_{gap} do material.

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_{gap})^m \quad \text{Equação 11}$$

O valor do índice m depende da natureza da transição realizada pelo elétron. Se a transição for direta permitida $m = 1/2$ e se for indireta permitida $m = 2$. Quando um elétron é transferido pela diferença de energia entre o nível superior e inferior, esse mecanismo será produzido como um fóton de luz, o que representa uma transição direta permitida. No entanto, quando o elétron é transferido de um nível superior para o estado fundamental e sofre uma mudança de momento e energia, a transição será indireta permitida [66].

Em vidros boratos, a adição de íons alcalinos provoca um aumento no número de oxigênios não ligantes. Os estados energéticos, criados a partir dos NBO's, são excitados mais facilmente que os estados relacionados aos oxigênios ligantes, provocando um decréscimo de E_{gap} em função da adição de íons alcalinos em vidros boratos, ou seja, a borda de absorção óptica tende a se deslocar do ultravioleta (UV) para comprimentos de ondas no visível [9,79].

Neste trabalho, as amostras vítreas foram cortadas na forma de discos circulares com o auxílio de uma serra (Isomet-Buehler), equipada com um disco de corte diamantado e lubrificada com etilenoglicol durante o processo de corte.

Para eliminar as imperfeições provenientes do processo de corte, os discos circulares foram polidos de forma manual utilizando uma sequência de lixas com diferentes granulometrias (1200, 1500 e 2000) com utilização de etilenoglicol como lubrificante. Para atingir a transparência desejada nas duas faces foram executados diversos movimentos em formato de “8” sobre a superfície da sequência de lixas. Por fim, o processo de polimento foi finalizado sobre um disco de camurça com adição de alumina 0,3 μm . Este procedimento resultou em discos com faces uniformes, brilhantes e isentas de riscos. Para medidas de espessura média dos discos produzidos foi utilizado um paquímetro (

Os espectros de absorção das amostras vítreas foram medidos, utilizando um espectrofotômetro (Cary 50 - Varian) instalado no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Aplicada (LECA/FACET/UFMG). Este equipamento possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de xenônio, um monocromador Czerny-Turner 0,25 m e um

detector de diodo de silício. Os espectros foram coletados no intervalo de comprimento de onda de 190 a 1000 nm, com resolução de 1 cm^{-1} , em temperatura ambiente.

4.6 Termoluminescência

O efeito da emissão de luz visível em um material irradiado e, posteriormente, estimulado por aquecimento é denominado termoluminescência [1]. A aplicação da dosimetria termoluminescente para proteção de corpos expostos à radiação tem sido objeto de estudo de pesquisadores que procuram desenvolver materiais que possam atuar como dosímetros sólidos termoluminescentes (TLD) [28,80,81].

Neste trabalho foram realizadas medidas termoluminescentes em amostras vítreas produzidas para identificar seu potencial para aplicação como dosímetro TLD.

As amostras vítreas produzidas foram trituradas em almofariz de ágata até obter uma mistura em forma de pó e, posteriormente, passaram por peneiras em aço inoxidável (Berthel) para separação em duas granulometrias: uma de grãos menores (diâmetro entre 75 e 106 μm) e outra de grãos maiores (diâmetro entre 150 e 250 μm).

Para irradiação com luz ultravioleta (UV) foi utilizada uma lâmpada comercial de vapor de mercúrio de 400 W de potência. Pequenos volumes de amostra vítrea peneirada foram depositados uniformemente sobre uma placa de *Petri* de vidro e expostos ao UV por um tempo de irradiação determinado em função do parâmetro a ser analisado. A Figura 10 apresenta o espectro de emissão da lâmpada UV utilizada, no qual é possível observar altas intensidades de emissão com linhas muito próximas, em especial na região do ultravioleta.

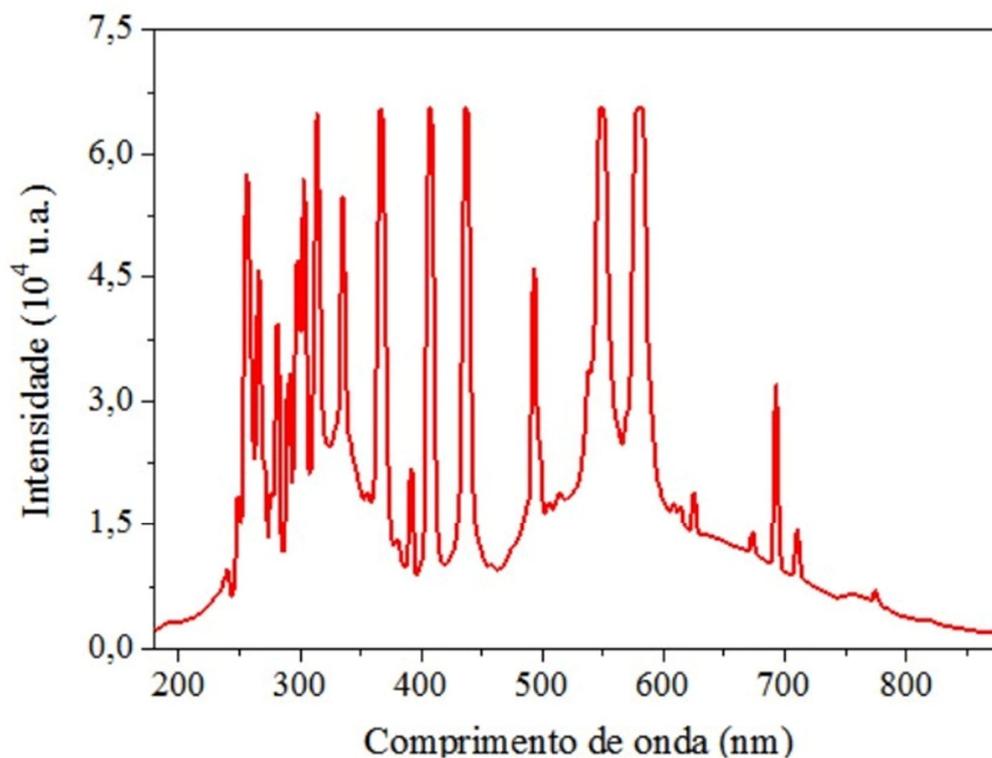


Figura 10: Espectro de emissão da lâmpada UV utilizada na pesquisa. Extraída de [20].

O aparato experimental utilizado para irradiação das amostras é composto por uma câmara fechada em madeira com a lâmpada UV acoplada na parte superior. Durante a irradiação UV, ocorre a formação de gás ozônio cuja dissipação é realizada por um sistema de exaustão acoplado ao sistema. O posicionamento da amostra durante a irradiação foi mantido constante, conforme demarcação interior na câmara. Os detalhes da câmara de irradiação são apresentados na Figura 11.



(a)



(b)



(c)

Figura 11 Detalhes da câmara de irradiação. (a) Vista externa da câmara; (b) Lâmpada de vapor de mercúrio e (c) Demarcação utilizada para posicionamento da amostra a ser irradiada. Figura adaptada da ref. [20].

As medidas termoluminescentes foram realizadas por meio do equipamento Harshaw TLD 3500TH, instalado no Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados (LMCA/FACET/UFMG). Detalhes do equipamento TLD são apresentados na Figura 12.

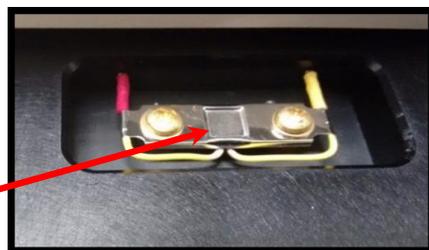


Figura 12. (a) Equipamento TLD e (b) Placa metálica (platina).

Após irradiação, as amostras foram depositadas sobre uma placa metálica (platina) que passa por aquecimento controlado em função de uma corrente elétrica no local. A leitura TL foi realizada no intervalo de temperatura entre 50 °C e 350 °C com uma taxa de aquecimento linear de 10 °C/s.

Um esquema simplificado de um sistema de leitura TL é apresentado na Figura 13. Um tubo fotomultiplicador (PMT), apontado diretamente para a placa em uma câmara, vedada para a luz externa, é utilizado para captar a luz emitida durante o aquecimento da placa. O sinal de saída obtido no PMT é amplificado e apresentado na forma de curvas de emissão termoluminescente. Podem ainda, ser utilizados filtros ópticos que permitem discriminar a resposta TL da incandescência do material quando submetido a altas temperaturas.

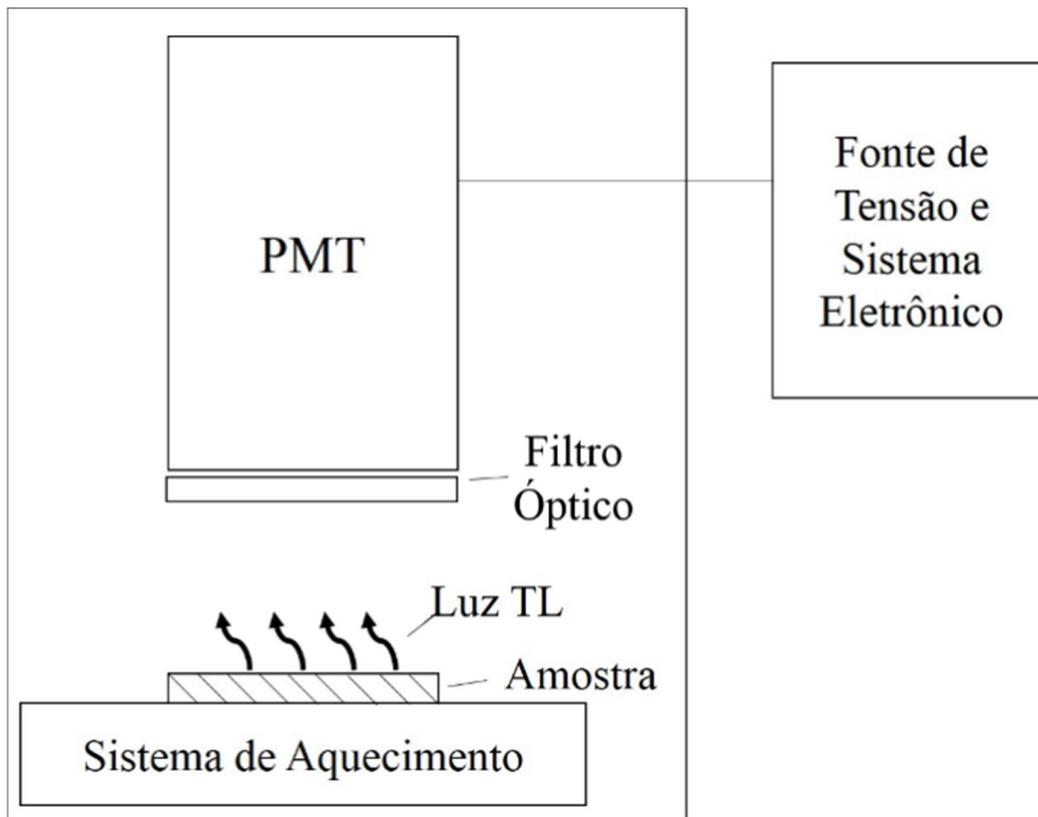


Figura 13. Esquema simplificado para realização de medidas TL. Figura adaptada da ref. [2].

As curvas de emissão apresentam a quantidade de luz emitida em função do aquecimento da placa metálica. Durante o aquecimento, foi utilizado um fluxo

controlado do gás nitrogênio (N_2) como atmosfera de medida no fluxo de 2,5 l/min, que permite a redução da oxidação do porta amostras e aumenta sua vida útil, além de evitar aquisição de sinais TL espúrios.

Durante a realização das medidas TL não foram aplicados filtros ópticos. Após a primeira leitura do TLD, uma segunda medida foi realizada (sem abrir o compartimento da placa metálica) a fim de registrar a resposta TL da incandescência da amostra vítrea. Este sinal foi subtraído da curva de emissão inicial de forma a obter somente a emissão proveniente da termoluminescência, como ilustra a Figura 14.

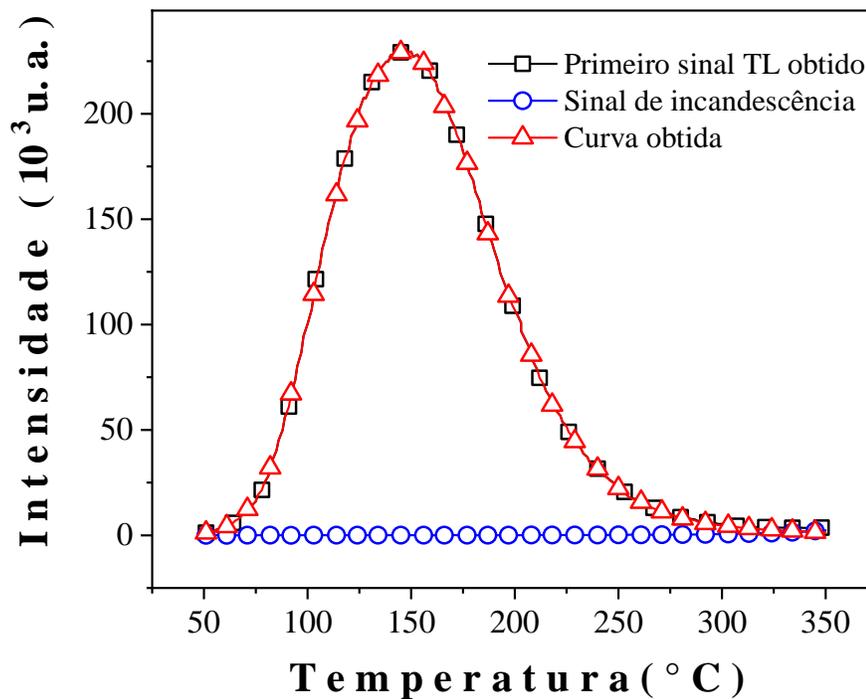


Figura 14. Exemplo de obtenção da curva de emissão TL.

Todas as amostras vítreas produzidas, nas diferentes granulometrias, foram expostas a 20 minutos de irradiação para posterior medida TL a fim de verificar a influência do tamanho do grão sobre o sinal TL. As medidas foram coletadas em triplicata para obter a curva de emissão TL final.

Outra característica avaliada foi a presença de relação linear entre a intensidade TL e a dose de radiação adsorvida. Para observar essa característica, amostras vítreas na granulometria selecionada foram irradiadas em diferentes tempos de exposição até

atingir a saturação, ou seja, momento em que todas as armadilhas estão preenchidas. Com estas informações, foi possível obter a curva de calibração e observar o crescimento linear da área sob a curva em função da dose de radiação recebida.

Para a análise de decaimento térmico foi separada uma quantidade de amostra que foi irradiada por 20 minutos. Após irradiação, foram realizadas medidas TL para diferentes tempos, sendo que para cada medida uma pequena fração irradiada era utilizada, permanecendo o restante armazenado no escuro em temperatura ambiente.

O decaimento óptico foi analisado utilizando uma amostra irradiada por 20 minutos e armazenada em contato direto com a luz (lâmpada do laboratório) por 24 horas. Pequenas frações em diferentes tempos passaram por medidas termoluminescentes.

CAPÍTULO 5

- RESULTADOS E DISCUSSÕES -

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nas caracterizações das amostras de um sistema vítreo borato de cálcio e sódio (CaNaBO5 pura e CaNaBO5 dopada com La^{3+}). Primeiramente, são apresentadas as amostras obtidas por meio do processo de fusão/moldagem. Em seguida, são analisados os resultados das diferentes técnicas de caracterização aplicadas em cada amostra: difração de raios X (DRX), densidade, volume molar, espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho médio (FTIR) e de absorção óptica no ultravioleta visível (UV-Vis). Finalizando a discussão, são apresentados resultados parciais referentes a medidas de termoluminescência (TL).

5.1 Matrizes vítreas

Em continuidade aos estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisas LMCA-UFGD, foi identificado que a adição de 5% em mol de óxido de sódio (Na_2O) se mostrou eficiente para evitar a separação de fase líquida presente no sistema binário $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$, além de demonstrar possuir propriedades interessantes para aplicação em dosimetria [14]. Assim, foram produzidas amostras de matrizes vítreas, no sistema ternário $67\text{B}_2\text{O}_3 - 28\text{CaO} - 5\text{Na}_2\text{O}$, pura e dopadas com óxido de lantânio nas concentrações de 0,1; 0,3; 0,5 e 0,7% em mol, utilizando o método convencional de fusão e moldagem, que podem ser observadas na Figura 15. Abaixo de cada amostra produzida está identificado o respectivo percentual em mol de La_2O_3 utilizado em sua composição.

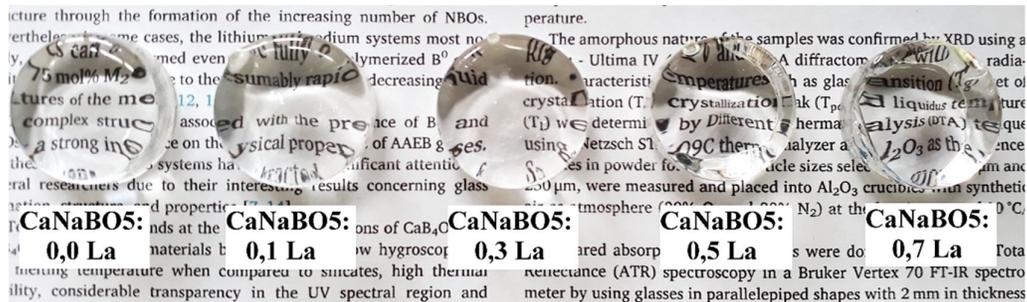


Figura 15. Matrizes vítreas da série CaNaBO5 pura e dopadas com óxido de lantânio obtidas por fusão/moldagem.

As amostras apresentaram aspecto transparente, homogêneo, isento de bolhas ou estrias e sem qualquer sinal de cristalização. Para cada amostra vítrea produzida foram mantidas as mesmas condições térmicas experimentais (temperatura de fusão, temperatura de recozimento e tempo de recozimento).

No decorrer deste trabalho serão adotadas as nomenclaturas descritas na Tabela 4, na qual estão descritos os percentuais em mol de cada amostra e suas respectivas massas molares.

Tabela 4. Nomenclatura das amostras vítreas adotadas neste trabalho.

Amostra	Identificação	67B ₂ O ₃ - 28CaO – 5Na ₂ O (mol %)	La ₂ O ₃ (mol%)	MM (g.mol ⁻¹)
CaNaBO5	0,0 La	100	0,0	65,45
CaNaBO5:0,1L a	0,1 La	99,9	0,1	65,71
CaNaBO5:0,3L a	0,3 La	99,7	0,3	66,23
CaNaBO5:0,5L a	0,5 La	99,5	0,5	66,75
CaNaBO5:0,7L a	0,7 La	99,3	0,7	67,27

As amostras foram submetidas à diferentes processamentos para análise de suas propriedades, conforme demandado pela técnica empregada. Para medidas de absorção óptica na faixa do ultravioleta-visível (UV-VIS), por exemplo, as amostras vítreas

passaram por processo de corte e polimento, conforme pode ser observado na Figura 16 - a. O corte ocorreu sem dificuldades para todas as amostras, demonstrando que o processo de recozimento a 500 °C/10h foi eficiente para aliviar tensões residuais, provenientes do processo de super-resfriamento. A opacidade da amostra é decorrente do atrito da superfície do vidro com a serra, durante o processo de corte. Para obtenção da máxima transparência, as amostras passaram por polimento manual em sequência de lixas com lubrificação à base de etilenoglicol (Figura 16 – b).

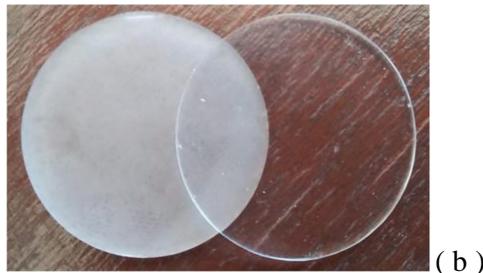
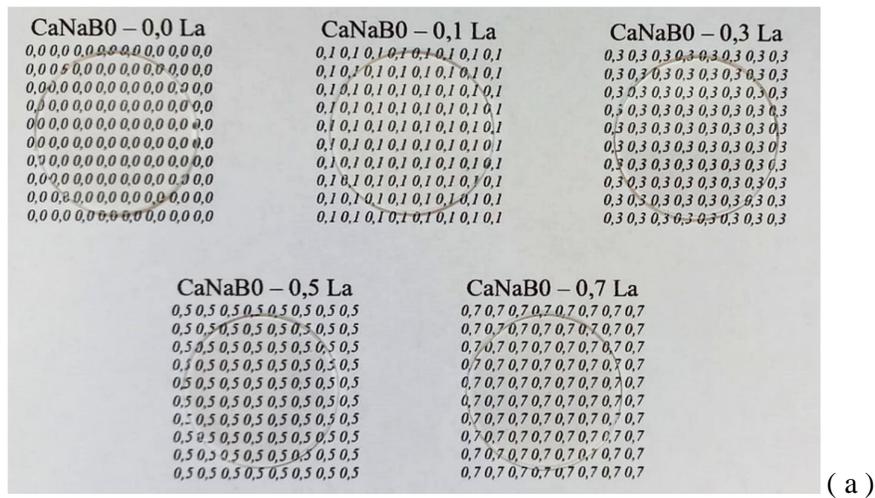


Figura 16. Amostras vítreas CaNaBO5 pura e dopadas com óxido de lantânio, após corte de discos finos (1mm de espessura) em serra adiamantada e polimento (a). Detalhe da face de corte sem e após polimento (b).

Para as demais técnicas de caracterização utilizadas, pequenos pedaços de amostra foram quebrados e/ou triturados para obter a granulometria adequada para realização das medidas.

5.2 Difração de Raios X

Medidas de difração de raios X foram realizadas nas amostras em pó para confirmar a natureza vítrea. A Figura 17 os difratogramas de raios X (DRX) das diferentes composições vítreas. As amostras analisadas apresentaram halos característicos de um sistema não-cristalino, o que indica ausência de processo de cristalização. Diferente dos cristais, no sistema vítreo não há um padrão regular no arranjo atômico, o que produz uma grande variação na distância entre os planos ampliando o pico [82].

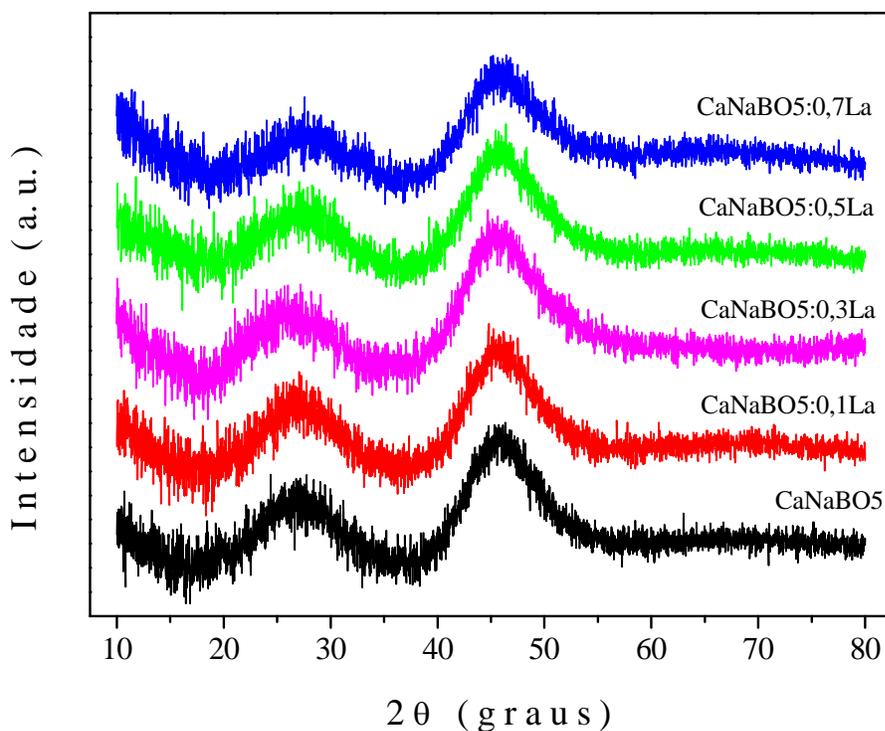


Figura 17. Padrão de difração de raios X para os vidros de borato de cálcio e sódio preparados dopados por óxido de lantânio.

Os espectros apresentaram halos característicos de estruturas vítreas, sem a presença de picos cristalinos nítidos. A adição de óxido de lantânio na amostra CaNaBO5 não provocou alterações nos resultados apresentados, mantendo a característica de material vítreo.

5.3 Densidade e Volume Molar

O princípio de Arquimedes foi empregado para medir a densidade da amostra vítrea à temperatura ambiente. A partir da densidade, é possível o cálculo de outros parâmetros físicos, como, por exemplo, o volume molar.

Os resultados da densidade e do volume molar nas amostras estudadas em função do teor de óxido de lantânio são apresentados na Tabela 5. Percebe-se que a densidade apresenta um pequeno aumento com o acréscimo no teor de La_2O_3 . Tal fato não ocorre com o volume molar, indicando que os íons de lantânio podem ter se acomodado nos interstícios da rede, não provocando expansão e alteração significativa no volume molar nas diferentes amostras.

Tabela 5. Valores de densidade e volume molar das amostras CaNaBO_5 pura e dopadas com La_2O_3 .

Amostra	ρ ($\pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$)	V_m ($\pm 0,02 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
CaNaBO_5	2,43	27,03
$\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$	2,43	27,04
$\text{CaNaBO}_5:0,3\text{La}$	2,45	27,03
$\text{CaNaBO}_5:0,5\text{La}$	2,47	27,00
$\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$	2,51	26,81

Na Figura 18 observa-se um valor praticamente constante de densidade ($x < 0,3$ La) e um aumento linear evidente a partir da composição $\text{CaNaBO}_5:0,3\text{La}$, na medida que a concentração de La_2O_3 aumenta. Para entender esse aumento é importante avaliar a diferença de massa atômica entre cálcio (40,078 u), sódio (22,989769 u) e o lantânio (138,90547 u), bem como o raio atômico, sendo 231×10^{-12} m para o cálcio, 227×10^{-12} m para o sódio e 274×10^{-12} m para o lantânio. A diferença mais significativa está na massa atômica dos elementos em questão. Estudos realizados por Gautam também identificaram aumento na densidade em função do aumento de teor de La_2O_3 em amostras vítreas [83].

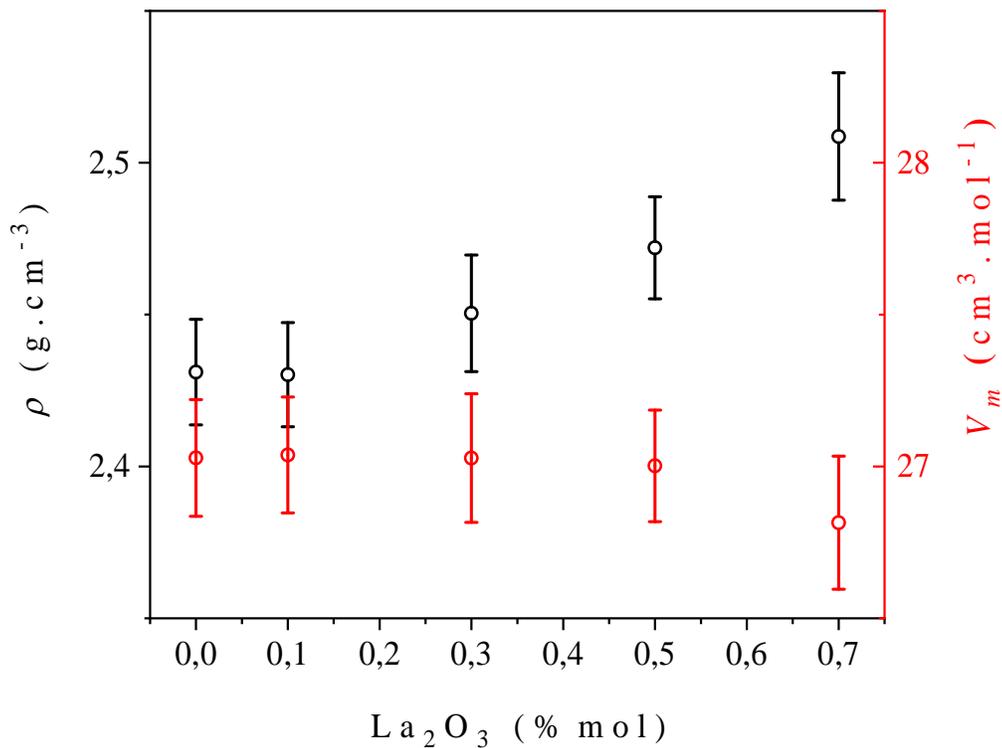


Figura 18. Densidade e volume molar das amostras vítreas CaNaBO₅ pura e dopadas com La₂O₃.

Além disso, o aumento na densidade também pode ser provocado por mudanças de configuração geométrica e de coordenação, bem como variação no volume livre que pode vir a ser ocupado por íons dopantes [84]. Pesquisas realizadas com diferentes íons terras-raras (disprósio, neodímio, cério, lantânio) sugerem alterações na densidade decorrentes de modificações estruturais, provocadas pela conversão de unidades triangulares (B₃) em tetraedros (B₄) e a formação de NBO's [85–88].

5.4 Espectroscopia de absorção óptica no ultravioleta-visível

Propriedades ópticas, como transparência e energia de *band gap* (E_{gap}) foram analisadas a partir de espectros de absorbância na região do UV-VIS. Os resultados obtidos permitiram verificar a influência do dopante nas composições vítreas em relação às propriedades ópticas.

A espessura média de cada amostra produzida, após o processo de corte e polimento, é apresentada na Tabela 6. Os dados obtidos confirmam que o processo de polimento adotado foi adequado para obtenção de dados uniformes.

Tabela 6. Espessura média das amostras vítreas para medidas no UV-VIS.

Amostra	Espessura ($\pm 0,01\text{mm}$)
CaNaBO5	1,15
CaNaBO5:0,1La	1,05
CaNaBO5:0,3La	1,05
CaNaBO5:0,5La	1,10
CaNaBO5:0,7La	1,05

Na Figura 19 são apresentados os espectros de absorbância (A) para as composições CaNaBO5 pura e dopadas com La_2O_3 . Os dados experimentais do espectro foram obtidos no intervalo 190 a 1.000 nm, com resolução de 1 cm^{-1} .

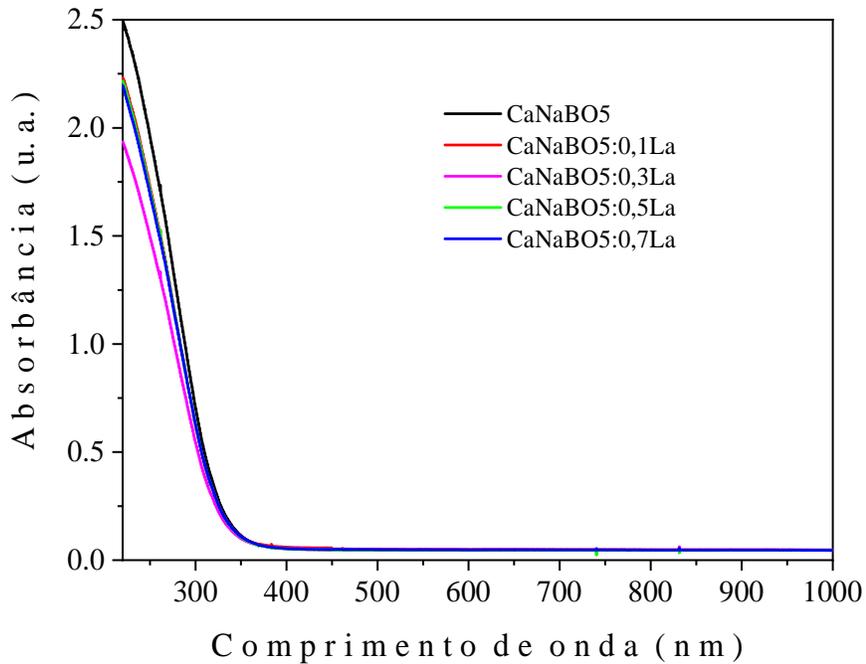


Figura 19: Espectros de absorção no ultravioleta visível para as amostras da série CaNaBO5 pura e dopadas com La_2O_3 .

Os resultados obtidos mostram que a borda de absorção óptica ocorre na região do espectro ultravioleta (100 – 400 nm). As bordas de absorção das amostras não sofreram deslocamentos significativos, demonstrando que o percentual de dopante utilizado não foi suficiente para provocar modificações em sua posição. Para comprimentos de onda que se estendem do espectro visível até 1000 nm, não foram identificadas outras bandas de absorção.

O coeficiente de absorção óptica (α) das amostras vítreas está diretamente relacionado com a energia do fóton incidente ($h\nu$). Utilizando a relação matemática proposta por Tauc, modificada por Mott e Davis, são apresentadas a Figura 20 correspondente à transição direta permitida $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ e a Figura 21 correspondente à transição indireta permitida $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \times h\nu$. A partir dos dados obtidos é possível perceber que a região de intervalo linear é maior no modelo direto, indicando uma melhor adaptação dos resultados para este tipo de modelo. Esta condição de utilização do modelo direto para vidros boratos dopados com metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs e Ag) é coerente com resultados já publicados na literatura científica [89]

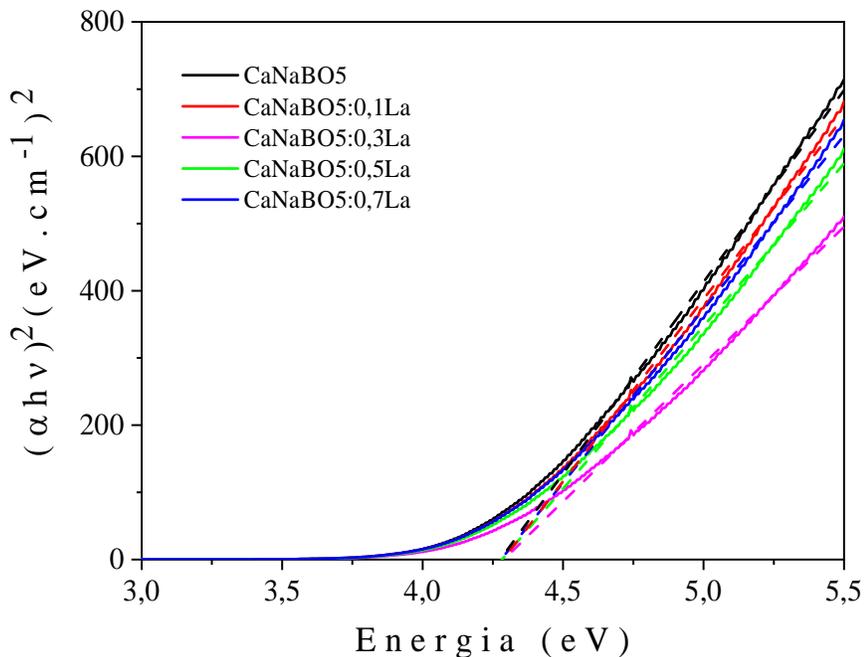


Figura 20. Energia do *band gap* para transição direta, obtida para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La₂O₃.

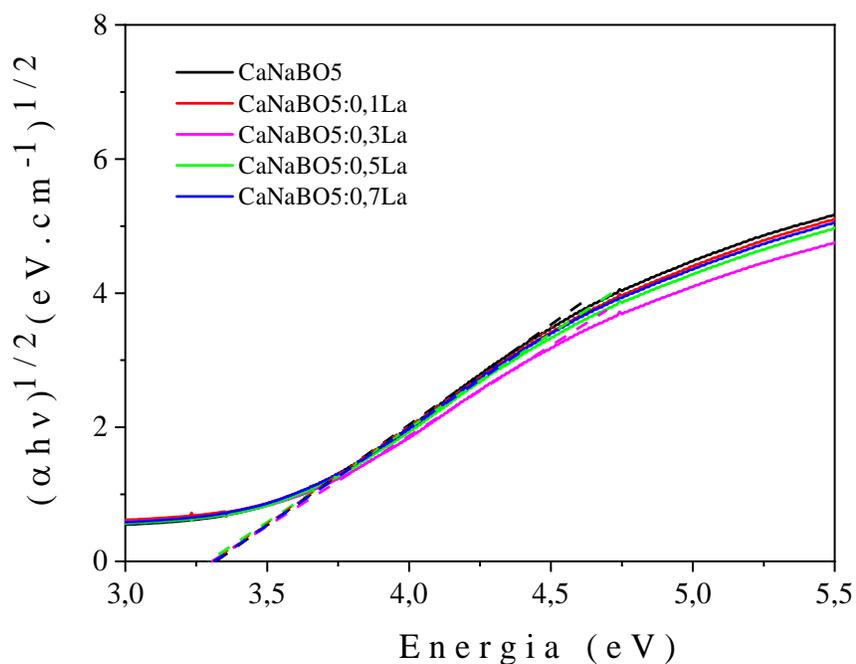


Figura 21. Energia do *band gap* para transição indireta, obtida para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La₂O₃.

O valor de E_{gap} obtido para na transição direta foi de $4,28 \pm 0,06$ eV, enquanto para a transição indireta foi de $3,31 \pm 0,02$ eV. As variações dos valores de *band gap* direto e indireto são apresentadas na Figura 22.

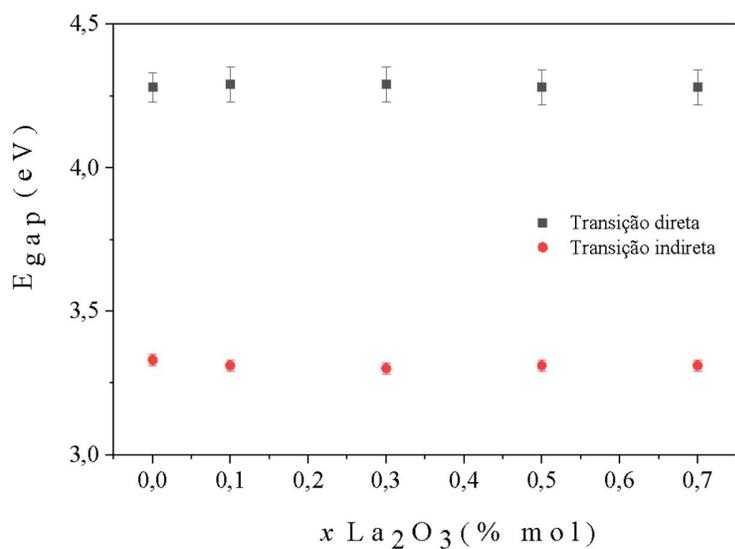


Figura 22: Variação da energia de *band gap* direta e indireta na série de vidros CaNaBO5 para as diferentes concentrações de La₂O₃.

Os valores da energia de *band gap* direto e indireto das amostras analisadas ficaram dentro do mesmo intervalo de incerteza, indicando que a mudança nas concentrações de dopagem por La₂O₃ até 0,7% em mol não afeta significativamente o valor do *band gap* óptico, ao contrário do relatado em pesquisas em que o óxido de lantânio atua como modificador de rede [66,90].

A Tabela 7 apresenta os valores dos coeficientes R de Pearson, obtidos a partir da análise dos ajustes lineares realizados. Os resultados obtidos permitem verificar que os ajustes lineares são satisfatórios em ambos os modelos (direto e indireto).

Tabela 7. Valores de R de Pearson obtidos no ajuste linear para transições diretas e indiretas.

Amostra	$(\alpha h\nu)^2$	$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$
CaNaBO5	0,99852	0,99958
CaNaBO5:0,1La	0,99791	0,99957
CaNaBO5:0,3La	0,99801	0,99955
CaNaBO5:0,5La	0,99778	0,99959
CaNaBO5:0,7La	0,99773	0,99958

5.5 Espectroscopia por Transformada de Fourier na região do Infravermelho Médio

A espectroscopia no infravermelho permite o entendimento adequado da estrutura e dinâmica de materiais não cristalinos, além de atribuir aos picos de absorção observados, a vibração adequada dos átomos na respectiva molécula [91].

As posições relativas dos átomos que formam uma molécula não são fixas, mas oscilam continuamente em função da vibração e das diferentes rotações que podem ocorrer nas ligações moleculares. A formação dos espectros decorre dessas alterações no momento de dipolo da molécula, envolvendo os movimentos de torção, flexão, rotação e/ou vibração. Quanto maior uma molécula, mais complexa é a análise devido ao grande número de centros de vibração, que podem sofrer interações. As vibrações

podem ser classificadas em: estiramentos (promovem alterações na distância interatômica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos) e deformações (promovem a variação no ângulo entre duas ligações) [83,91].

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos vidros estudados são apresentados no intervalo entre 600 e 1700 cm^{-1} . Valores de absorção acima de 1700 cm^{-1} foram omitidos por não apresentarem informações significativas acerca das vibrações referentes a grupos hidroxila (intervalo $> 1600 \text{ cm}^{-1}$) para a análise dos vidros boratos. A estrutura vítrea formada nos vidros boratos depende do tipo de ligação do oxigênio com os cátions em função da sua composição química, do número de coordenação dos compostos relacionados ao oxigênio e das variações nas ligações do oxigênio, causadas pelos modificadores [9]. Todas as atribuições no FT-IR, presentes neste texto, considerarão os símbolos $\text{O} = \text{BO}$ (oxigênios em ponte) e $\text{O}^- = \text{NBO}$ (oxigênio sem ponte), e O_n com n representando a coordenação das ligações boro-oxigênio, sendo n = 2, 3 ou 4.

Pesquisas apontam que os vidros de borato apresentam absorção no infravermelho médio em três regiões distintas. A primeira região é identificada por uma banda centrada em $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ relacionada à vibração angular das ligações B–O–B do sistema boro-oxigênio em anéis de boroxol (B_2O_6). A segunda região é observada entre 800 e 1175 cm^{-1} devido às vibrações dos grupos formados por B–O da unidade BO_4 sem a formação de oxigênios não-pontes. A terceira região é apresentada entre 1175 e 1700 cm^{-1} , onde as vibrações de estiramento B– O e B– O^- são identificadas nas unidades BO_3 e BO_2O^- [38,62,92,93].

A Figura 23 apresenta os espectros de FT-IR obtidos para todas as amostras de vidro analisadas neste trabalho, contendo três bandas características largas e intensas, centradas em $\sim 693 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1312 \text{ cm}^{-1}$. Foram observadas e identificadas oito bandas de vibração correspondentes às ligações B–O, localizadas em torno de 693, 761, 845, 980, 1116, 1234, 1312 e 1475 cm^{-1} , determinadas após processo de deconvolução por múltiplas gaussianas, utilizando o software Origin®. As vibrações apresentaram pequenas variações de intensidade e posições das bandas comparando todos os espectros coletados com as amostras.

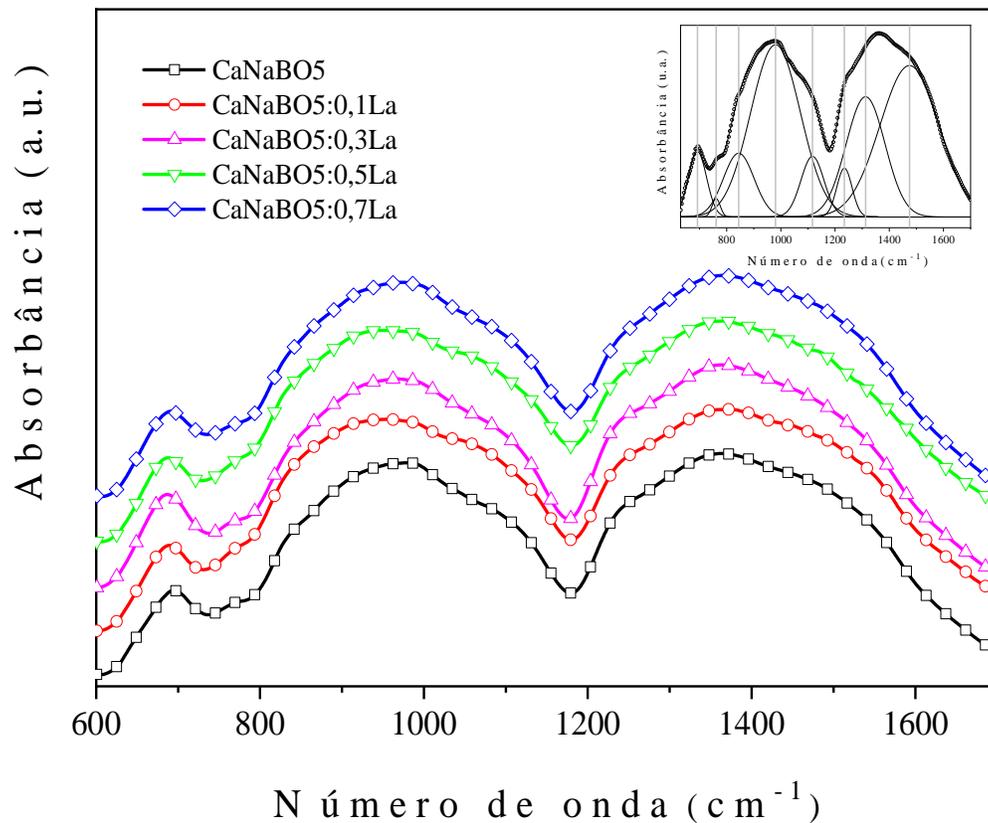


Figura 23: Espectros de FTIR obtidos para as amostras vítreas da série CaNaBO5 pura e dopadas com La₂O₃. A inserção mostra o espectro IR da CaNaBO5 deconvoluído.

A Tabela 8 apresenta as atribuições correspondentes às faixas observadas de IR, com base nas referências citadas [38,62,92]. A adição de La₂O₃ não apresentou alterações significativas nas bandas identificadas, na comparação de diferentes quantidades de dopantes de La₂O₃ com o vidro não dopado, não apresentando alterações no número ou posição das bandas vibracionais.

Tabela 8. Atribuições observadas em vidros boratos referentes às bandas de absorção no FT-IR observadas nas amostras estudadas.

Posição do pico (cm-1)*	Atribuições no infravermelho	Picos de referência	Ref.
~ 693	Vibração de flexão B – O – B (B ³) em rede borato	693, 691, 693	[38,62,92]
~761	Respiração simétrica de anéis metaboratos de seis membros, em que um BØ ₃ (B ³) é substituído por um BO ₄ ⁻ (B ⁴)	760, 756	[38,62]
~ 845	Estiramento B – O de BO ₄ ⁻ (B ⁴) em grupos tri-, tetra- e pentaboratos	852, 848	[38,62]
~ 980	Estiramento B – O de BO ₄ ⁻ (B ⁴) em grupos diboratos	940, 933	[38,62]
~ 1116	Estiramento B – O de BO ₄ ⁻ (B ⁴) em grupos pentaboratos	1059,1055,1058	[38,62,92]
~ 1234	Estiramento B – O de [BØ ₂ O] _n (B ²) em cadeias metaboratos	1229,1224,1220	[38,62,92]
~ 1312	Estiramento B – O de BØ ₂ O ⁻ (B ²) em anéis metaboratos	1329,1330,1368	[38,62,92]
~ 1475	Estiramento B – O de [BO ₂ O] _n (B ²) em cadeias de metaborato ligadas por um BO ₄ ⁻ (B ⁴)	1478, 1470	[38,62]

(*) Posição do pico observada neste trabalho.

De modo geral, observa-se que a presença de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos nos vidros tetraborato estudados formou principalmente estruturas de grupos di-, tetra- e pentaborato. As unidades estruturais obtidas foram semelhantes às encontradas nos estudos desenvolvidos para vidros borato de cálcio e sódio, com 30% de óxido modificador e que relatam a presença de cinco unidades estruturais: os triângulos simétricos BO₃, unidades BO₄ ligadas a íons Na⁺ (BO_{4(Na)}), unidades BO₄ ligadas a íons Ca²⁺ (BO_{4(Ca)}), unidades BO₃ assimétricas ligadas a íons Na⁺ (BO_{3 (Na)}) e unidades assimétricas de BO₃ ligadas a íons Ca²⁺ (BO_{3(Ca)}) [93].

Além disso, as mesmas unidades estruturais encontradas neste trabalho são evidenciadas no espectro IR dos vidros de borato de lítio e cálcio, conforme visto em trabalho anterior realizado por este grupo de pesquisa [38,62].

Como o sódio, Na⁺, é um elemento que possui estado de valência semelhante ao lítio, Li⁺, seu desempenho como elemento modificador em vidros tetraborato mostrou-se equivalente. Ao analisar os espectros FT-IR apresentados por Pimentel *et al* (2018), o efeito causado pela substituição de Li₂O por Na₂O em vidros de borato de cálcio não

provocou deslocamento no pico centrado em $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ [38]. Esta condição não ocorre no restante do espectro, que mostra uma mudança nas posições dos picos entre 800 e 1700 cm^{-1} para números de onda mais elevados. Como a força das ligações químicas e o peso dos átomos afetam a frequência da banda de absorção do IR, o fato da massa molecular do sódio (22,989769 u) ser maior que a do lítio (6,941 u) contribui para esse resultado, pois seria necessária maior energia absorvida para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais nas ligações boro-oxigênio da molécula.

5.6 Termoluminescência

5.6.1 Curvas de Emissão Termoluminescente

A curva de emissão TL representa a intensidade da luz emitida por um material em função da temperatura ou do tempo de aquecimento. Os picos registrados nesta curva estão associados a um determinado tipo de armadilha, que pode conter elétrons ou buracos e temperatura é um elemento indicativo da profundidade dessas armadilhas (quanto maior a temperatura, maior a profundidade da armadilha) [3].

A influência da granulometria do material TLD pode ser investigada, visto que sua aplicação ocorre em dispositivos de diversos tamanhos e formatos, o que indica a necessidade de avaliar a influência de sua forma física final [60].

As medidas de termoluminescência (TL) foram realizadas para duas granulometrias distintas das amostras a fim observar o efeito da variação da área específica dos grãos nas curvas termoluminescentes. Foram considerados dois tamanhos de grãos, sendo um correspondente aos grãos retidos entre 75 e $106 \mu\text{m}$ e outro aos grãos retidos entre 150 e $250 \mu\text{m}$.

Para realização das medidas termoluminescentes, todas as amostras foram submetidas a 20 min de irradiação por luz UV. As curvas resultantes foram obtidas da média de três medidas realizadas numa taxa de aquecimento de 10°C/s e tendo o gás nitrogênio (N_2) como atmosfera de medida.

A Figura 24 apresenta as curvas de emissão termoluminescente normalizadas pela massa, obtidas na maior granulometria ($250 > x > 150 \mu\text{m}$) para amostras CaNaBO_5 pura e dopadas.

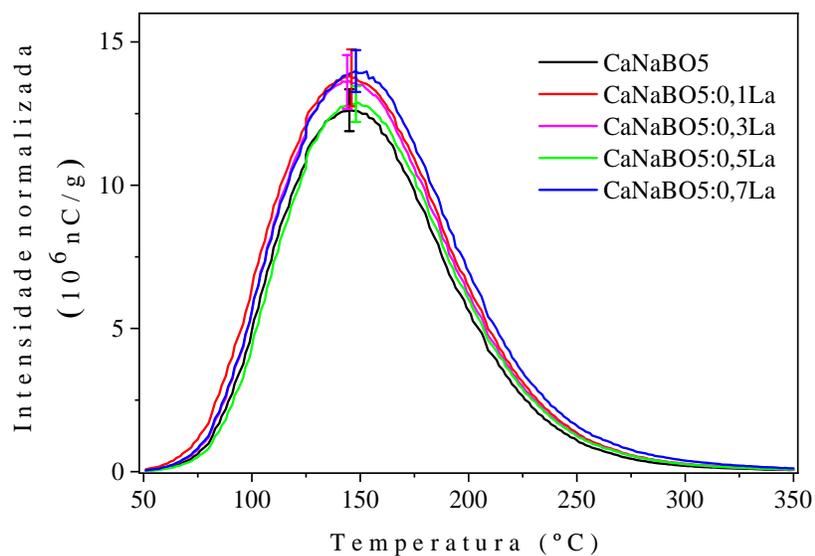


Figura 24. Curvas de emissão TL obtidas para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La₂O₃ na granulometria entre 250 e 150 μm.

A

Figura 25 apresenta as curvas termoluminescentes normalizadas pela massa, obtidas na menor granulometria (75 < x < 106 μm) das amostras CaNaBO5 pura e dopadas.

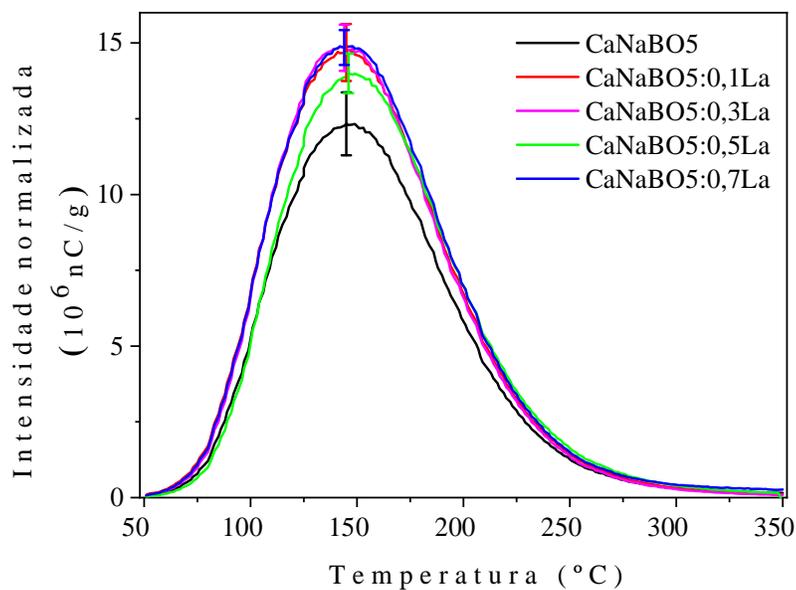


Figura 25. Curvas de emissão TL obtidas para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La2O3 na granulometria entre 75 e 106 μm .

Para aplicações em dosimetria, a temperatura no pico da curva de emissão TL deve garantir que os portadores de carga permaneçam armadilhados em estados mais profundos de energia, aumentando a estabilidade de retenção do sinal [1,20]. Além disso, a busca por um material dosimétrico “perfeito” envolve a avaliação de algumas propriedades que são na verdade uma combinação de material e equipamentos (detectores, filtros, fontes de estimulação) utilizados para estimular e ler o sinal termoluminescente [94]. Os resultados encontrados para temperatura no pico de emissão TL permitem que o sinal permaneça estável por um tempo adequado para aplicações dosimétricas, tomando por base trabalhos da literatura para vidros boratos [14,20,25].

As temperaturas no pico de cada curva de emissão TL não apresentaram variações significativas, permanecendo dentro da margem de erro nas amostras pura e dopadas. A temperatura média encontrada foi de 145 °C, com valores variando entre 143 °C e 148 °C.

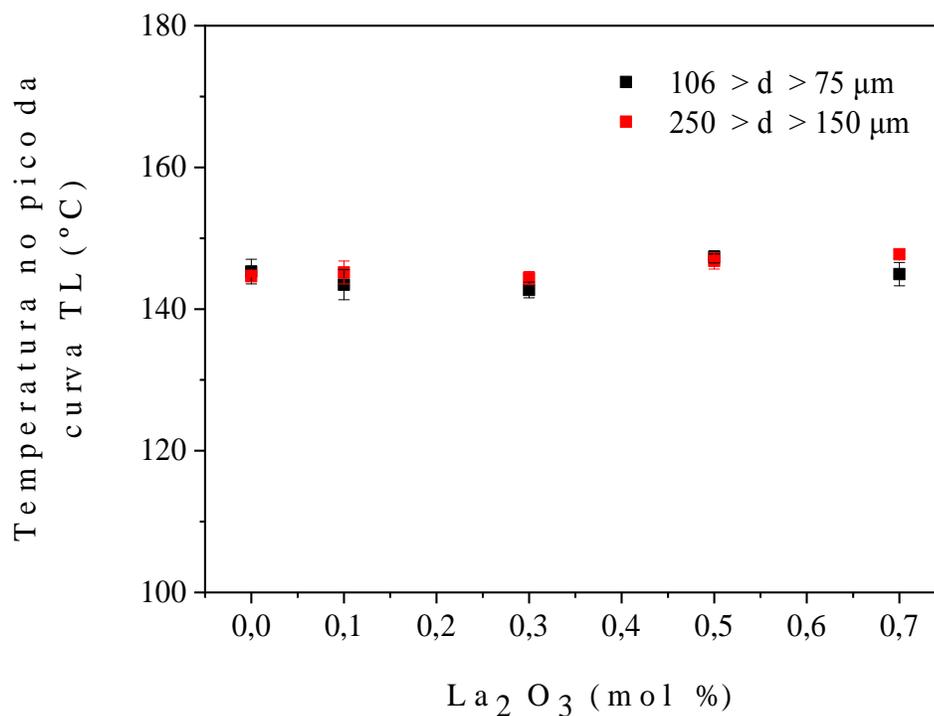


Figura 26: Temperatura no pico das curvas de emissão termoluminescentes nas amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La₂O₃ para diferentes granulometrias.

Nas curvas de emissão TL da Figura 24 e da

Figura 25 foi aplicada a integral sob a curva e seus valores são representados na Figura 27, demonstrando que os resultados obtidos não apresentam grandes variações em relação à granulometria utilizada. O *inset* da Figura 27 mostra que o tamanho dos grãos não interfere no perfil da curva obtida.

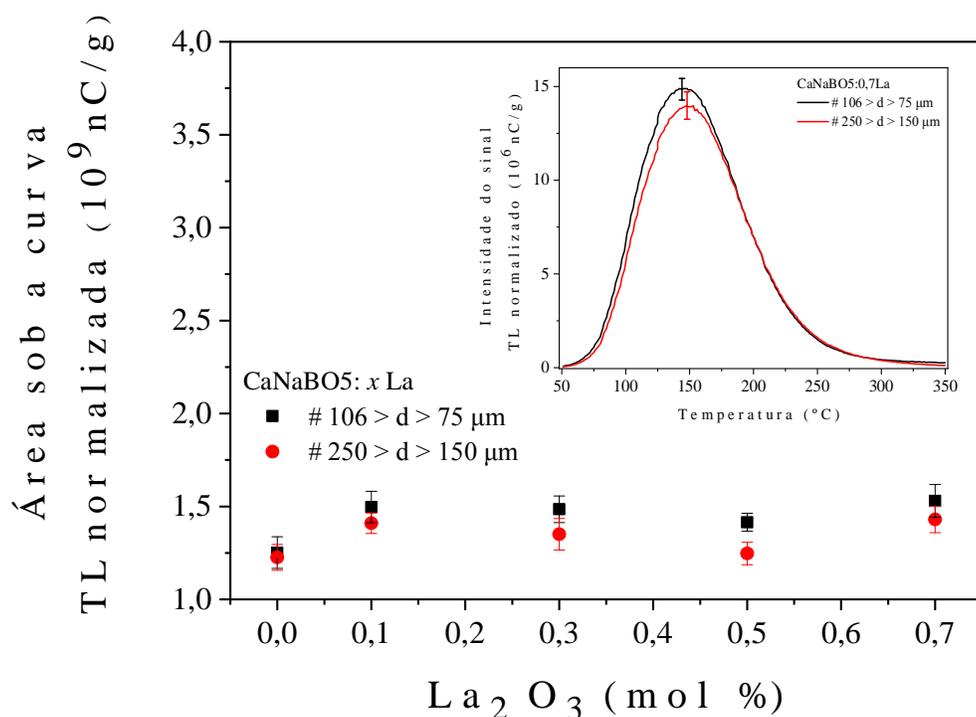


Figura 27. Área sob a curva TL normalizada em função da dopagem por La_2O_3 nas amostras estudadas em função de diferentes granulometrias. A inserção apresenta a curva de emissão obtida para a amostra $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$.

A partir da análise dos gráficos apresentados é possível identificar que a integral da área sob a curva, para as amostras pura e dopadas com La_2O_3 , apresenta similaridade nos resultados, confirmando que, dentro da margem de erro experimental, a utilização das diferentes granulometrias não interfere nos resultados. Com base nestes dados, optou-se pela granulometria com diâmetro entre 250 e 150 μm para realizar as demais medidas termoluminescentes a fim de evitar possíveis influências de fatores como umidade e carga estática.

5.6.2 Curva de calibração

O desempenho de um dosímetro termoluminescente é avaliado conforme algumas propriedades, como: linearidade, reprodutibilidade, estabilidade de retenção de informações armazenadas entre outras. Desta forma, a análise da linearidade em função

da dose de radiação recebida é um parâmetro a ser avaliado para verificar o potencial do material para fins de dosimetria [15,26].

A avaliação da linearidade é realizada por meio da curva de calibração, a qual pode ser obtida a partir da informação da dose recebida versus área sob a curva de emissão TL. A área sob a curva de emissão TL representa a resposta TL do dosímetro [15,80].

As amostras vítreas estudadas foram submetidas a diferentes tempos de irradiação até atingir a saturação, ou seja, a ocupação de todos os centros de carga disponíveis na amostra. O aumento linear no sinal TL indica que os centros de carga estão sendo preenchidos à medida que ocorre um aumento na dose (tempo) de irradiação. Na Figura 28 são apresentadas as curvas obtidas a partir do estudo da relação entre a dose (tempo) de irradiação e o respectivo sinal TL (obtido a partir da curva de integração do sinal TL emitido) de cada amostra estudada até o instante em que se observa a saturação.

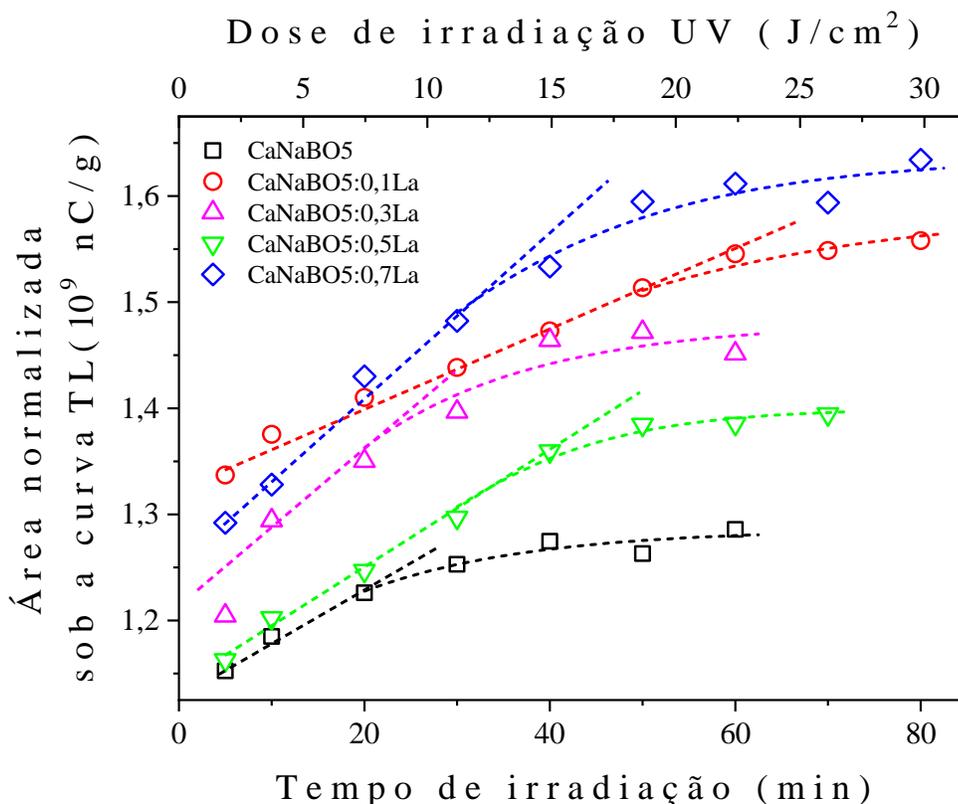


Figura 28. Curva de calibração para as amostras CaNaBO5 pura e dopadas com La₂O₃, expostas à irradiação UV. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

As curvas de calibração apresentadas na Figura 28 permitiram identificar que com o aumento do tempo de exposição à radiação houve um acréscimo na área sob a curva TL. Além disso, a adição de La_2O_3 provocou um aumento na região linear em todas as amostras analisadas.

A curva de calibração da amostra $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$ apresentou maior região linear, atingindo a saturação, em aproximadamente, 60 min de irradiação. Com relação à intensidade, a amostra $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$ resultou em curva com maior inclinação, devido à áreas maiores nas respectivas curvas de emissão, apresentando saturação a partir de 50 min. Em função das respostas apresentadas, essas amostras foram escolhidas para análises posteriores.

Dependendo da resposta TL, os dosímetros termoluminescentes podem ser divididos em três grupos: não-sensíveis, sensíveis (com linearidade entre 5 e 120 minutos de exposição) e altamente sensíveis (com saturação dentro de 5 minutos de exposição) [95]. De acordo com este critério, as amostras $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$ e $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$ podem ser classificadas como materiais sensíveis.

5.6.3 Decaimento térmico e óptico

O decaimento do sinal TL é provocado pela liberação espontânea de portadores de carga que foram retidos durante o processo de irradiação. A probabilidade de sua ocorrência depende da diferença de energia entre a banda de condução e a armadilha, com a consequente emissão de luz [96]. Fatores externos como temperatura (decaimento térmico) e exposição à luz (decaimento óptico) podem causar liberação espontânea do sinal e comprometer a confiabilidade da leitura final do dispositivo TL [1].

O comportamento das amostras vítreas $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$ e $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$, com relação ao decaimento térmico, foi verificado por meio da exposição do material a uma dose de radiação ultravioleta de $7,5 \text{ J/cm}^2$. Após a irradiação, as amostras foram armazenadas em recipientes opacos e em temperatura ambiente a fim evitar o efeito da luz do local. As medições de TL foram realizadas durante um período de tempo variável e os resultados encontrados para o decaimento térmico das amostras são mostrados na Figura 29.

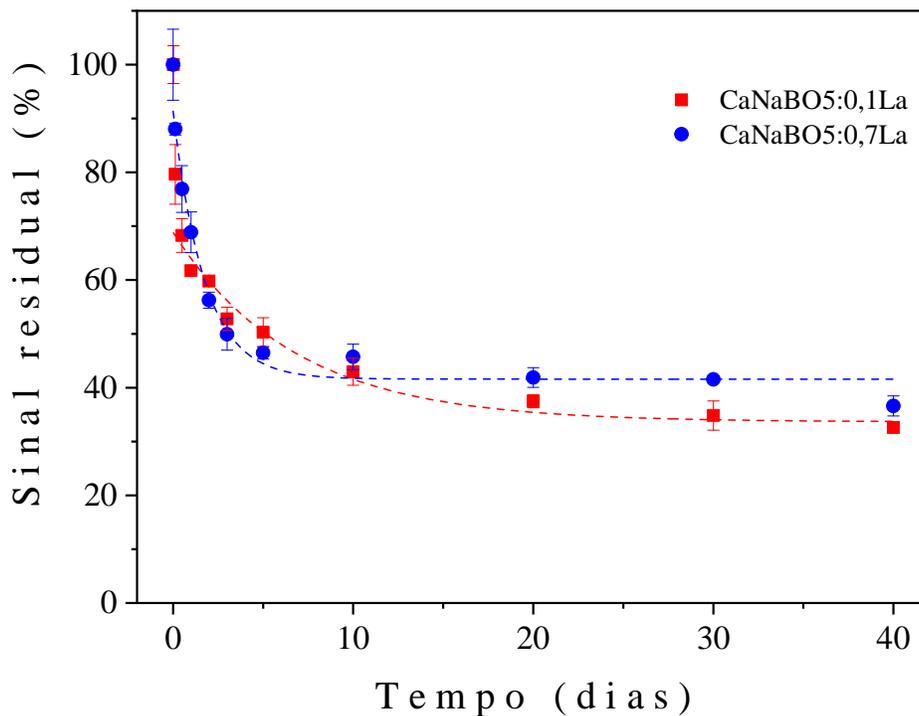


Figura 29. Decaimento térmico das amostras CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La.

A amostra CaNaBO5:0,1 La apresentou um decaimento térmico no sinal TL de 38% após 1 dia, 47% após 3 dias, 57% após 10 dias e 65% após 30 dias. A amostra CaNaBO5:0,7 La demonstrou decaimento térmico no sinal TL de 31% após 1 dia, 50% após 3 dias, 54% após 10 dias e 59% após 30 dias. A amostra CaNaBO5:0,7La apresentou melhor estabilidade térmica (cerca de 7%) do sinal TL em relação à amostra CaNaBO5:0,1La, indicando que a adição de La₂O₃ melhora a retenção do sinal TL em relação ao decaimento térmico.

Além da influência do fator temperatura sobre a retenção do sinal TL, foi investigada a influência da exposição de amostras selecionadas à luz fluorescente no local do laboratório. As amostras vítreas CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La foram expostas a uma dose de radiação ultravioleta de 7,5 J/cm². Após a irradiação, as amostras ficaram constantemente expostas à luz fluorescente no local do laboratório em temperatura ambiente. As medições de TL foram realizadas durante um período de tempo variável e os resultados do decaimento óptico das amostras são mostrados na Figura 30.

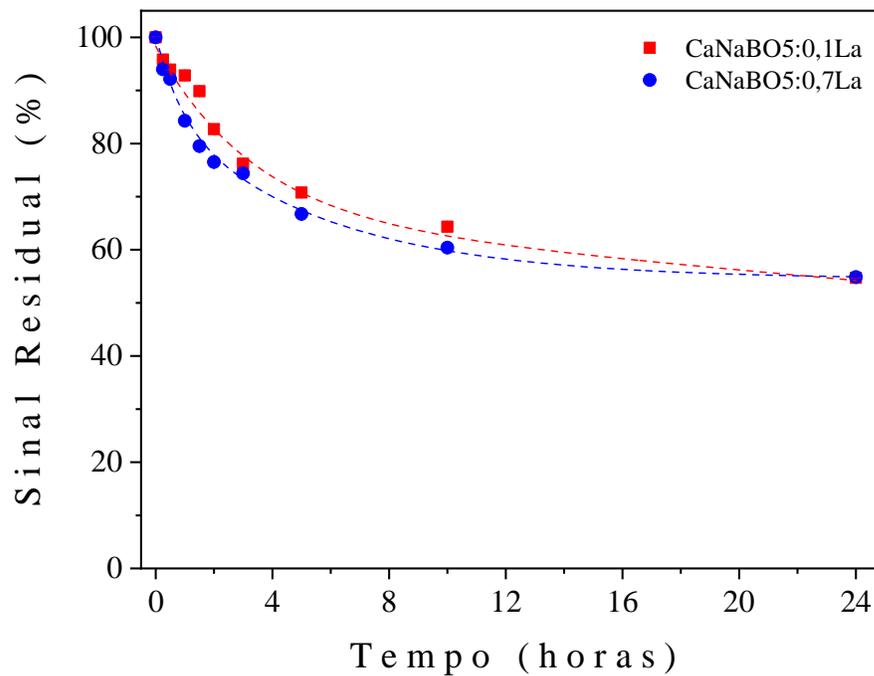


Figura 30. Decaimento óptico das amostras CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La.

No intervalo de 3 horas, foi possível observar que a amostra CaNaBO5:0,1La apresentou decaimento óptico de 24%, enquanto na amostra CaNaBO5:0,7La o sinal TL decaiu 26%. Ao final de 24 horas, ambas as amostras CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La apresentaram decaimento óptico no sinal TL de 46%, indicando que o decaimento óptico do sinal TL é pouco influenciado pela adição de La₂O₃.

A Tabela 9 apresenta os dados obtidos em pesquisas semelhantes comparando o efeito do decaimento térmico e óptico das amostras vítreas CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La com os resultados obtidos para os dispositivos semelhantes, como: TLD-200 e TLD-900 [95], ZrO₂ monoclinico [97] e estudos realizados com 20CBO7:Dy,Li [61].

Tabela 9: Comparação do efeito do decaimento térmico e do decaimento óptico entre as amostras vítreas CaNaBO₅:0,1La e CaNaBO₅:0,7La com outros materiais TLD, após irradiação UV.

Material	Taxa de aquecimento	Temperatura no pico TL (°C)	Decaimento térmico	Decaimento óptico	Ref .
CaSO ₄ :Dy (TLD900)	10 °C.s ⁻¹	195 290	40% em 3 h	20% em 20 min	[95]
CaF ₂ :Dy (TLD200)	10 °C.s ⁻¹	220 305	30% em 3 h	20% em 20 min	[95]
ZrO ₂ monoclinico	5 °C.s ⁻¹	70 130	36% em 5 h	-	[97]
20CBO7:Dy,Li	5 °C.s ⁻¹	157	40% em 4 dias	22% em 4 h	[61]
CaNaBO ₅ :0,1La	10 °C.s ⁻¹	145	38% em 1 dia	24% em 3 h	*
CaNaBO ₅ :0,7La	10 °C.s ⁻¹	148	31% em 1 dia	26% em 3 h	*

* Resultados obtidos neste trabalho.

Ao comparar os resultados obtidos com relação ao decaimento térmico e óptico encontrados em dispositivos como: TLD-200, TLD-900 e ZrO₂, observou-se que as características do decaimento foram semelhantes, porém mais lentas. Ao analisar os dados disponíveis para 20CBO7:Dy,Li, observou-se que as características do decaimento foram mais aceleradas, com valores mais expressivos no decaimento térmico.

5.6.4 Reprodutibilidade

A capacidade de um dosímetro ser reutilizado após ser irradiado também é considerada uma característica importante para aplicação dosimétrica. Para verificar o potencial de reaproveitamento do material, as amostras de vidro CaNaBO₅:0,1La e CaNaBO₅:0,7La foram submetidas a doze ciclos de medições TL, sem aplicação de nenhum filtro. Inicialmente, a amostra foi irradiada com dose UV de 11,2 J/cm² e, em seguida, foi realizada a primeira leitura da curva TL. Após cada registro, a amostra foi submetida a tratamento térmico (recozimento) a 350 °C para garantir a liberação de todas as armadilhas para posterior irradiação. O comportamento do valor da integral da área sob curva de emissão TL para cada ciclo de leitura é mostrado na Figura 31, para as amostras CaNaBO₅:0,1La e CaNaBO₅:0,7 La.

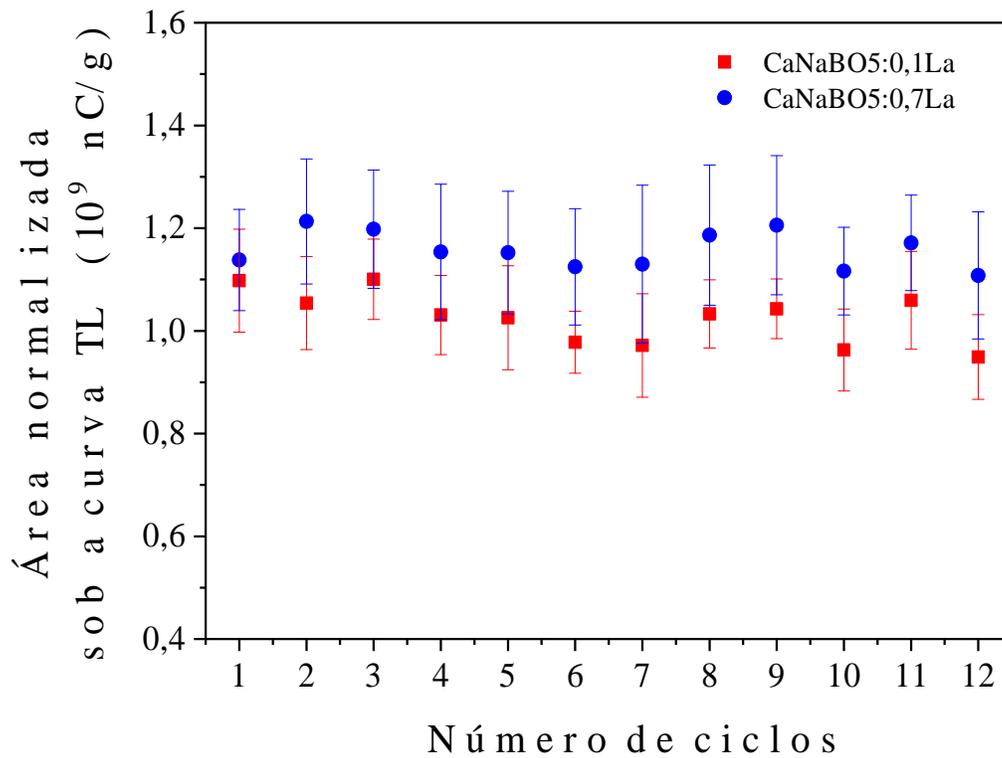


Figura 31: Avaliação da reprodutibilidade do sinal TL em 12 ciclos de leitura de recozimento-irradiação para as amostras CaNaBO5:0,1La e CaNaBO5:0,7La.

Os resultados encontrados para as amostras demonstram que não ocorre perda na leitura média do sinal TL, indicando que o material pode ser aplicado em dispositivos TLD para monitoração individual.

CAPÍTULO 6

- CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS -

6.1 Considerações finais

Amostras vítreas dopadas com óxido de lantânio no sistema ternário (100 - y) ($67\text{B}_2\text{O}_3 - 28\text{NaO} - 5\text{Na}_2\text{CO}_3$) - y La_2O_3 , sendo y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5 e 0,7 % em mol foram obtidas pelo método de fusão e moldagem. O aspecto final das amostras foi um material com características homogêneas, transparente e isento de sinais de cristalização.

A difratometria de raios X (DRX) confirmou a estrutura não cristalina das amostras vítreas por meio de ausência de picos de cristalização. A análise da densidade identificou um pequeno acréscimo a partir da adição de 0,3 % em mol de La_2O_3 . Apesar da pequena alteração na densidade, não houve alteração no volume molar das amostras puras e dopadas com La_2O_3 .

As medidas de espectroscopia de absorção óptica no ultravioleta visível (UV-Vis) não identificaram bandas de absorção, provocadas pela dopagem com íons de lantânio. Não foram observados deslocamentos na borda de absorção na região do UV, visto que a adição do La_2O_3 foi em pequeno percentual, não provocando alterações na estrutura da matriz vítrea. Os valores de E_{gap} foram calculados, utilizando o método proposto por Tauc e modificado por Mott e Davis, não sendo observadas alterações significativas nos valores de energia de gap óptico direto e indireto.

As análises de espectroscopia por Transformada de Fourier na região do infravermelho médio (FTIR) identificaram bandas provocadas por grupos vibracionais característicos de vidros boratos, provenientes da conversão de unidades BO_3 em BO_4 . A adição de íons de lantânio na matriz vítrea não alterou a configuração dos grupos formados e não modificou a forma dos espectros apresentados.

Medidas de termoluminescência realizadas para duas granulometrias distintas não apresentaram diferenças significativas. As curvas de emissão TL apresentaram o mesmo formato, composto por único pico, na temperatura média de 145 °C.

As curvas de calibração TL permitiram identificar que a adição de La_2O_3 provocou um aumento na região linear comparado à amostra pura.

As amostras $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$ e $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$ foram as que apresentaram melhores resultados para aplicação em dosimetria. A amostra $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$ apresentou maior região linear, podendo ser utilizada em exposições mais prolongadas de radiação e a amostra $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$ demonstrou maior intensidade, o que indica maior sensibilidade.

A estabilidade do sinal TL foi avaliada por meio do decaimento térmico e óptico. A amostra $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$ apresentou menor percentual de decaimento térmico após 40 dias em comparação à amostra $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$. Em relação ao decaimento óptico, as amostras $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$ e $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$ apresentaram o mesmo percentual de decaimento após um período de 24 horas. As amostras $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$ e $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$ apresentaram boa reprodutibilidade do sinal TL após um ciclo de 12 medições.

O conjunto de informações obtidas das curvas de emissão TL, das curvas de calibração TL, do decaimento térmico e óptico e da reprodutibilidade tornam as amostras $\text{CaNaBO}_5:0,1\text{La}$ e $\text{CaNaBO}_5:0,7\text{La}$ adequadas para aplicação em dosimetria de radiação UV.

6.2 Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos até o momento e como forma de complementar o trabalho serão realizadas as seguintes análises:

1. Medidas de análise térmica (DTA) para identificar as temperaturas características dos materiais produzidos. Esta análise visa identificar transições de fase (fusão, transição vítrea, cristalização e decomposições térmicas) que envolvem mudanças de energia ou capacidade calorífica.
2. Avaliar a resposta termoluminescente para diferentes níveis de energia, como raios X e beta na matriz CaNaBO_5 pura e dopada com La_2O_3 .

3. Estudar as propriedades termoluminescentes em vidros boratos nos quais o óxido de lantânio seja introduzido em maior percentual e atue como modificador.

Referências

- [1] S.W.S. Mackeever, *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, New York, 1985.
- [2] S.S. Rojas, A.C. Hernandez, *Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaB₄O₇-CaB₂O₄ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente*, Dissertação (mestrado), Universidade de São Paulo, 2005. <https://repositorio.usp.br/item/001503299> (accessed November 16, 2023).
- [3] L.L. Campos, *Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação*, *Cerâmica* 44 (1998) 244–251. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000600007>.
- [4] P. Konstantinidis, E. Tsoutsoumanos, G.S. Polymeris, G. Kitis, *Thermoluminescence response of various dosimeters as a function of irradiation temperature*, *Radiat. Phys. Chem.* 177 (2020) 109156. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109156>.
- [5] N. El-Faramawy, A. El-Naggar, C. Woda, M. El-Kinawy, *Investigation of TL dosimetric parameters of lithium borate glass doped with dysprosium*, *Opt. Mater.* 113 (2021) 110672. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110672>.
- [6] M. Akerman, *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*, Cent. Téc. Elabor. Vidro - CETEV (2000).
- [7] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, *The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate*, *J. Non-Cryst. Solids* 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [8] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, University Press, Cambridge, 1991.
- [9] J. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, TL International Ltda, New York, 2005.
- [10] E.B. de Araujo, *Vidro: Uma Breve Historia, Tecnicas de Caracterizac~ao e Aplicac~oes na Tecnologia*, *Rev. Bras. Ensino F Sica* 19 (1997) 325–329.
- [11] D.L. Morse, J.W. Evenson, *Welcome to the Glass Age*, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 7 (2016) 409–412. <https://doi.org/10.1111/ijag.12242>.
- [12] A.K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, San Diego, 1994.
- [13] W.H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass*, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.

- [14] B. Silva, Vidros boratos de cálcio e sódio: preparação e propriedades, Dissertação (mestrado), Universidade Federal da Grande Dourados, 2022.
- [15] T. Rivera, Thermoluminescence in medical dosimetry, *Appl. Radiat. Isot.* 71 (2012) 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.04.018>.
- [16] T. Ahamad, Z.A. ALOthman, Mu. Naushad, K. Yusuf, Synthesis and characterization of CuO doped lithium magnesium borate glasses for thermoluminescence dosimetry, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 231 (2021) 166369. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166369>.
- [17] K.J. Rao, Structural chemistry of glasses, Elsevier, Oxford, 2002.
- [18] M.A. [UNESP Acácio, Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos, Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de São Paulo, 2006. <http://hdl.handle.net/11449/92007> (accessed November 17, 2023).
- [19] C.A.C. Feitosa, Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO₂-BaO-B₂O₃, Tese (doutorado), Universidade de São Paulo, 2004. <https://doi.org/10.11606/T.76.2004.tde-11112013-165012>.
- [20] E.S. Bannwart, Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e lítio puros e dopados com Dy³⁺ com potencial para dosímetros termoluminescentes, Tese (doutorado), Universidade Federal da Grande Dourados, 2019.
- [21] L.H. Van Vlack, Princípios de ciência e tecnologia dos materiais, 4th ed., Campus, Rio de Janeiro, 1984.
- [22] I.S. Gutzow, J.W.P. Schmelzer, The vitreous state: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization, Springer, Berlim, 1995.
- [23] Z.-H. Jiang, Q.-Y. Zhang, The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach, *Prog. Mater. Sci.* 61 (2014) 144–215. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.12.001>.
- [24] C.S. Gonçalves, Simulação computacional e avaliação da influência da temperatura e composição nas propriedades físicas de vidro obtido a partir de cinza pesada de carvão mineral, Tese (doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.
- [25] O.L. Alves, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, Vidros, *Cad. Temáticos Quím. Nova Na Esc.* (2001) 13–24.
- [26] C.P. Aranha, Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do vidros BaO-BaF₂-B₂O₃, Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Maranhão, 2011.

- [27] M. Bengisu, Borate glasses for scientific and industrial applications: a review, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 2199–2242. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9537-4>.
- [28] S.S. Rojas, K. Yukimitu, A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, A.C. Hernandez, Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 3608–3612. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.128>.
- [29] E.I. Kamitsos, Infrared studies of borate glasses, *Phys. Chem. Glas.* 44 (2003) 79–87.
- [30] A.C. Wright, Borate structures: crystalline and vitreous, *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glass Sci. And Technology Part B* 51 (2010) 1–39.
- [31] A.A. Osipov, L.M. Osipova, Structure of glasses and melts in the Na₂O-B₂O₃ system from high-temperature Raman spectroscopic data: II. Superstructural units in melts, *Glass Phys. Chem.* 35 (2009) 132–140. <https://doi.org/10.1134/S1087659609020023>.
- [32] G.R. Barrera, Produção e caracterização de sistemas vítreos de boratos de magnésio para aplicação em dosimetria, Tese (doutorado), Universidade Federal de Sergipe, 2019. https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/15705/2/GERARDO_RIVERA_BARRERA.pdf.
- [33] B.N. Meera, J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 159 (1993) 1–21. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91277-A](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91277-A).
- [34] D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, Raman study on B₂O₃-CaO glasses, *J. Mol. Struct.* 651–653 (2003) 485–488. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00129-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00129-7).
- [35] E.T. Carlson, The system: CaO-B₂O₃, *Bur. Stand. J. Res.* (1932).
- [36] Phase Equilibrium Relationships in the Binary System, Sodium Oxide-Boric Oxide, with Some Measurements of the Optical Properties of the Glasses, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 2248–2254.
- [37] C. Wang, H. Yu, H. Liu, Z. Jin, Thermodynamic Optimization of the Na₂O-B₂O₃ Pseudo-Binary System, *J. Phase Equilibria* 24 (2003) 12–20. <https://doi.org/10.1361/105497103770330965>.
- [38] N.B. Pimentel, V.R. Mastelaro, J.-C. M'Peko, S.W. Martin, S.S. Rojas, J.E. De Souza, Structural and electrical characterization of glasses in the Li₂O-CaO-B₂O₃ system, *J. Non-Cryst. Solids* 499 (2018) 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.024>.

- [39] T.S. Martins, P.C. Isolani, Terras raras: aplicações industriais e biológicas, Quím. Nova 28 (2005) 111–117. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>.
- [40] J.B. Russell, Química Geral., 2nd ed., Pearson, 1994.
- [41] S.A. Cotton, Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes, Comptes Rendus Chim. 8 (2005) 129–145. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.07.002>.
- [42] L.J.Q. Maia, Síntese e caracterização de filmes finos do sistema Y₂O₃-Er₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ para aplicação como amplificadores ópticos planares., Doutorado em Física Aplicada, Universidade de São Paulo, 2006. <https://doi.org/10.11606/T.76.2006.tde-15092008-112434>.
- [43] J.-C.G. Bünzli, N. André, M. Elhabiri, G. Muller, C. Piguet, Trivalent lanthanide ions: versatile coordination centers with unique spectroscopic and magnetic properties, J. Alloys Compd. 303–304 (2000) 66–74. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00609-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00609-5).
- [44] C.J. Jones, A química dos elementos de transição dos blocos d e f., Bookman, Porto Alegre, 2002.
- [45] Raios Shannon, (n.d.). <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (accessed April 11, 2024).
- [46] A. Gaddam, H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira, The structural role of lanthanum oxide in silicate glasses, J. Non-Cryst. Solids 505 (2019) 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.023>.
- [47] H.M. Zakaly, A.S. Abouhaswa, S.A.M. Issa, M.Y.A. Mostafa, M. Pyshkina, R. El-Mallawany, Optical and nuclear radiation shielding properties of zinc borate glasses doped with lanthanum oxide, J. Non-Cryst. Solids 543 (2020) 120151. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120151>.
- [48] G.B. Sukharina, A.M. Ermakova, R.O. Alekseev, G.Yu. Shakhgildyan, A.A. Veligzhanin, L.A. Avakyan, L.A. Bugaev, V.N. Sigaev, Effect of B₂O₃ concentration on the local atomic structure of lanthanum in lanthanum-borate glasses: XANES study and the principle of crystal-chemical similarity of the short-range order in glasses and crystals, J. Non-Cryst. Solids 616 (2023) 122454. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122454>.
- [49] B.J.B. Batista, Avaliação de dosímetros termoluminescentes para uso em radioterapia com fótons de alta energia, Dissertação (mestrado), Universidade de São Paulo, 2011. <https://doi.org/10.11606/D.43.2011.tde-26042012-152350>.

- [50] L.M. Costa, Mecanismo da termoluminescência fototransferida pela luz ultravioleta, Tese (doutorado), Universidade de São Paulo, 1989. <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43131/tde-07042022-123043/publico/1989Costa.pdf>.
- [51] D.L.A. Menezes, Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros boratos de lítio, Universidade Federal da Grande Dourados, 2019.
- [52] A.J.J. Bos, Theory of thermoluminescence, *Radiat. Meas.* 41 (2006) S45–S56. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003>.
- [53] S.C. Bushong, *Ciência radiológica para tecnólogos: física, biologia e proteção*, Elsevier, Rio de Janeiro, 2010.
- [54] J.G. Tilly Jr, *Física radiológica*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2010.
- [55] P. Christensen, L. Bøtter-Jensen, B. Majborn, Thermoluminescence dosimetry applied to radiation protection, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 33 (1982) 1035–1050. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(82\)90233-2](https://doi.org/10.1016/0020-708X(82)90233-2).
- [56] R.S. Omar, H. Wagiran, M.A. Saeed, Dosimetric properties of dysprosium doped calcium magnesium borate glass subjected to Co-60 gamma ray, in: *Negeri Sembilan, Malaysia*, 2016: p. 040004. <https://doi.org/10.1063/1.4940090>.
- [57] M.H.A. Mhareb, Y.S.M. Alajerami, M. Alqahtani, F. Alshahri, N. Saleh, N. Alonizan, M. Maghrabi, S. Hashim, S.K. Ghoshal, Dosimetric features and kinetic parameters of a glass system dosimeter, *Lumin. J. Biol. Chem. Lumin.* 35 (2020) 525–533. <https://doi.org/10.1002/bio.3761>.
- [58] Y.S.M. Alajerami, M.H.A. Mhareb, K. Abushab, K. Ramadan, Effect of co-doping of lithium on the dosimetric properties of dysprosium-doped sodium borate glass system, *Phys. B Condens. Matter* 558 (2019) 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.046>.
- [59] B.M. Rzycki, S.P. Morato, Luminescence studies of rare earth doped lithium tetraborate, *Nucl. Instrum. Methods* (1980) 62–64.
- [60] A. Gasiorowski, P. Szajerski, Particles size increase assisted enhancement of thermoluminescence emission in gadolinium and dysprosium oxide doped phosphate glasses, *J. Alloys Compd.* 839 (2020) 155479. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155479>.
- [61] S.S. Rojas, K. Yukimitu, A.C. Hernandez, Dosimetric properties of UV irradiated calcium co-doped borate glass–ceramic, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.*

- B Beam Interact. Mater. At. 266 (2008) 653–657. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.11.002>.
- [62] S.S. Rojas, J.E. De Souza, K. Yukimitu, A.C. Hernandez, Structural, thermal and optical properties of CaBO and CaLiBO glasses doped with Eu³⁺, *J. Non-Cryst. Solids* 398–399 (2014) 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.026>.
- [63] A. Masuno, T. Iwata, Y. Yanaba, S. Sasaki, H. Inoue, Y. Watanabe, High refractive index La-rich lanthanum borate glasses composed of isolated BO₃ units, *Dalton Trans.* 48 (2019) 10804–10811. <https://doi.org/10.1039/C9DT01715A>.
- [64] M.F. Faznny, M.K. Halimah, M.N. Azlan, Effect of lanthanum oxide on optical properties of zinc borotellurite glass system., *J. Optoelectron. Biomed. Mater.* 8 (2016) 49–59.
- [65] A.V. Deepa, P. Murugasen, S. Sagadevan, A comparative study on lanthanum oxide and holmium oxide doped borate glasses, *Glass Phys. Chem.* 43 (2017) 233–239. <https://doi.org/10.1134/S1087659617030038>.
- [66] M.I. Sayyed, Y.S. Rammah, F. Laariedh, A.S. Abouhaswa, T.-B. Badeche, Lead borate glasses doped by lanthanum: Synthesis, physical, optical, and gamma photon shielding properties, *J. Non-Cryst. Solids* 527 (2020) 119731. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119731>.
- [67] A. El-Kheshen, C. Woda, M. Discher, N. El-Faramawy, Investigation of phosphate glass doped lanthanum as beta dosimeter, *J. Lumin.* 200 (2018) 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.001>.
- [68] H.F. El-Nashar, M. El-Kinawy, N. El-Faramawy, Investigations of the kinetic energy parameters of irradiated (La)-doped phosphate glass, *Luminescence* 35 (2020) 107–113. <https://doi.org/10.1002/bio.3703>.
- [69] C. Huber, S.S. Jahromy, F. Birkelbach, J. Weber, C. Jordan, M. Schreiner, M. Harasek, F. Winter, The multistep decomposition of boric acid, *Energy Sci. Eng.* 8 (2020) 1650–1666. <https://doi.org/10.1002/ese3.622>.
- [70] F. Sevim, F. Demir, M. Bilen, H. Okur, Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Boric Acid from Thermogravimetric Data, *Korean J. Chem. Eng.* 23 (2006) 736–740. <https://doi.org/10.1007/BF02705920>.
- [71] N.B. Pimentel, Síntese e caracterização estrutural e elétrica de vidros borato do sistema B₂O₃ – CaO – Li₂O, Dissertação (mestrado), Universidade Federal da Grande Dourados, 2016.

- [72] A.A. Bunaciu, E. UdrişTioiu, H. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, Crit. Rev. Anal. Chem. CRC 45 (2015). <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [73] J.E. de Souza, Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros B₂O₃-PbO-PbF₂ abaixo da temperatura de transição vítrea, Tese (doutorado), Universidade de São Paulo, 2010. <https://doi.org/10.11606/T.76.2010.tde-15072010-113500>.
- [74] S.R. de Souza, Propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea, text, Universidade de São Paulo, 2010. <https://doi.org/10.11606/T.88.2010.tde-06012011-212324>.
- [75] Y. Picó, Análise química de alimentos - técnicas, Elsevier, Rio de Janeiro, 2015.
- [76] I. Ardelean, P. Pascuta, Comparative vibrational study of xFe₂O₃·(1-x)[3B₂O₃·MO] (MO⇒CaO or CaF₂) glass systems, Mater. Lett. 58 (2004) 3499.
- [77] E.A. Davis, N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys. 22 (1970) 0903–0922. <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>.
- [78] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, J. Non-Cryst. Solids 8–10 (1972) 569–585. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).
- [79] K. Knoblochova, H. Ticha, J. Schwarz, L. Tichy, Raman spectra and optical properties of selected Bi₂O₃-PbO-B₂O₃-GeO₂ glasses, Opt. Mater. 31 (2009) 895–898. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.10.024>.
- [80] D. Oliveira Junot, M.A.P. Chagas, D.D.N. Souza, Análise termoluminescente de compósitos de CaSO₄ ativado com terras raras, Eclética Química 38 (2015) 90–94. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v38.1.2013.p90-94>.
- [81] J. Azorin Nieto, Present status and future trends in the development of thermoluminescent materials, Appl. Radiat. Isot. 117 (2016) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.11.111>.
- [82] M. Tijaria, Y. Sharma, V. Kumar, S. Dahiya, J. Dalal, Effect of Na₂O on physical, structural and electrical properties of borate glasses, Mater. Today Proc. 45 (2021) 3722–3725. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.688>.
- [83] C. Gautam, A.K. Yadav, V.K. Mishra, K. Vikram, Synthesis, IR and Raman Spectroscopic Studies of (Ba,Sr)TiO₃ Borosilicate Glasses with Addition of

- La₂O₃, *Open J. Inorg. Non-Met. Mater.* 2 (2012) 47–54.
<https://doi.org/10.4236/ojinm.2012.24005>.
- [84] T.Y. Lim, H. Wagiran, R. Hussin, S. Hashim, M.A. Saeed, Physical and optical properties of dysprosium ion doped strontium borate glasses, *Phys. B Condens. Matter* 451 (2014) 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.06.028>.
- [85] I. Bulus, S.A. Dalhatu, R. Hussin, W.N. Wan Shamsuri, Y.A. Yamusa, The role of dysprosium ions on the physical and optical properties of lithium-borosulfophosphate glasses, *Int. J. Mod. Phys. B* 31 (2017) 1750101. <https://doi.org/10.1142/S0217979217501016>.
- [86] I. Kashif, A. Abd El-Maboud, A. Ratep, Effect of Nd₂O₃ addition on structure and characterization of lead bismuth borate glass, *Results Phys.* 4 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.11.002>.
- [87] E. Kaewnuam, N. Wantana, H.J. Kim, J. Kaewkhao, Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy³⁺ for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications, *J. Non-Cryst. Solids* 464 (2017) 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.027>.
- [88] N. Jarucha, N. Wantana, H.J. Kim, N. Wongdamnern, T. Sareein, J. Kaewkhao, Physical, Optical and Luminescence Properties of Pr³⁺ Doped in Lanthanum Borate Glasses, *Integr. Ferroelectr.* 222 (2022) 253–261. <https://doi.org/10.1080/10584587.2021.1961537>.
- [89] M. Rodríguez Chialanza, R. Faccio, H. Bentos Pereira, R. Marotti, The non-direct band gap in borate glasses; a brief discussion on analysis methodologies and its interpretation, *Opt. Mater.* 123 (2022) 111890. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111890>.
- [90] M.S. Sadeq, M.I. Sayyed, M.A. Abdo, H.E. Ali, A.E. Mahmoud, H.A. Ahmed, Compositional dependence of transparency, linear and non-linear optical parameters, and radiation shielding properties in lanthanum, iron and calcium borate glasses, *Radiat. Phys. Chem.* 212 (2023) 111027. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111027>.
- [91] F.J. Holler, D.A. Skoog, S.R. Crouch, *Principios de análise instrumental*, 6^a, Bookman, Porto Alegre, 2009.
- [92] A.A. Ali, Y.S. Rammah, R. El-Mallawany, D. Souri, FTIR and UV spectra of pentateryary borate glasses, *Measurement* 105 (2017) 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.04.010>.

- [93] H. Doweidar, G. El-Damrawi, M. Al-Zaibani, Distribution of species in Na₂O–CaO–B₂O₃ glasses as probed by FTIR, *Vib. Spectrosc.* 68 (2013) 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.05.015>.
- [94] S.W.S. McKeever, An overview of, and prospects for, new luminescent detectors, *Radiat. Meas.* 171 (2024) 107062. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2024.107062>.
- [95] A.M. Noh, Y.M. Amin, R.H. Mahat, D.A. Bradley, Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters, *Radiat. Phys. Chem.* 61 (2001) 497–499. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00313-9](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00313-9).
- [96] M.G. Nunes, Desenvolvimento do dosímetro termoluminescente de CaSO₄:Ce, Eu para a monitoração individual e a dosimetria clínica de fótons e elétrons, Tese (doutorado), Universidade de São Paulo, 2012. <https://doi.org/10.11606/T.85.2012.tde-09122013-140708>.
- [97] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, V.M. Castaño, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores, Monoclinic ZrO₂ as a broad spectral response thermoluminescence UV dosemeter, *Radiat. Meas.* 37 (2003) 187–190. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(02\)00174-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(02)00174-9).