

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS- UFAL

INSTITUTO DE FÍSICA - IF

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

LAÍS SANTOS DE JESUS

**Luminescência Opticamente e Termicamente Estimulada de
Biovidros**

Maceió - AL

2020

LAÍS SANTOS DE JESUS

**Luminescência Opticamente e Termicamente Estimulada de
Biovidros**

Dissertação apresentada ao programa de pós-Graduação em Física da Matéria Condensada da Universidade Federal de Alagoas para obtenção do título de Mestra em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Anielle Christine Almeida Silva

Coorientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas

Maceió - AL

2020

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos - CRB-4 - 2062

J58l Jesus, Laís Santos de.
Luminescência opticamente e termicamente estimulada de biovidros / Laís Santos de Jesus. – 2020.
64 f. : il. ; figs. color.

Orientadora: Anielle Christine Almeida Silva.

Coorientador: Noelio Oliveira Dantas.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Maceió, 2020.

Inclui bibliografias.

1. Radiação – Dosimetria. 2. Biovidro. 3. Absorção óptica. 4. Fluorescência. 5. Termoluminescência. 6. Luminescência opticamente estimulada. I. Título.

CDU: 535.35

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Luminescência Ópticamente e Termicamente Estimulada de Biovidros”

por

Laís Santos de Jesus

A Banca Examinadora composta pelos professores Anielle Christine Almeida Silva (orientadora e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Noelio Oliveira Dantas (coorientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; João Vinícius Batista Valença, da Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre e André Luís Baggio, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 27 de maio de 2020.



Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva



Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas



Prof. Dr. João/Vinícius Batista Valença



Prof. Dr. André Luís Baggio

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pelas várias oportunidades, por colocar em meu caminho pessoas incríveis que me ajudaram e acreditaram em mim, aos meus pais por investirem na minha formação pessoal e acadêmica, pelo apoio e incentivo ao longo de todas as minhas etapas. Aos amigos que fiz durante esses dois anos, vocês foram meu equilíbrio em muitos momentos, Júlio e Ícaro muito obrigada por todos os conselhos, por me ouvirem e estarem sempre presentes em todos os momentos. Ícaro obrigada por me ajudar a enfrentar a tecnologia. Júlio obrigado também pelas tardes de conversa e café.

Pâmela obrigada pelo convite de sentar no banco com todos vocês nos primeiros dias de aula, por ter me dado a primeira oportunidade de conhecer amigos que levarei pra vida inteira, obrigada pelos dias de estudo em sua casa, obrigada por sua amizade.

Vocês foram o melhor presente que o Mestrado me deu.

A Eliete uma amiga que tanto me apoiou e incentivou, obrigada por tanto. A Elânia minha amiga de longa data que também participou desse momento. A Vanessa minha amiga por exatamente tudo e por fazer parte da minha vida.

Agradeço a Raul, Everton, Giclênio e Ari pela amizade e por todos os momentos.

Agradeço especialmente a minha orientadora e amiga Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva pelo prazer de ser sua orientanda, pelos conselhos, por todos os ensinamentos e paciência, por todas as oportunidades, desafios e por ser um exemplo de profissional e ser humano.

Ao meu Coorientador Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas por todos os ensinamentos.

A Prof^a. Dr^a. Divanizia do Nascimento Souza (DFI-UFS), que me acompanha desde a graduação, pela participação e colaboração na pesquisa, agradeço imensamente por todos os ensinamentos e pelas oportunidades. Agradeço ao Anderson Manoel pela colaboração e apoio durante os experimentos de dosimetria.

Agradeço aos professores Dr. João Vinícius Batista Valença (DECESA- UFCSPA) e Dr. André Luís Baggio (IF-UFAL) por participarem desta banca de defesa do meu mestrado.

RESUMO

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais para dosimetria vêm sendo de fundamental importância nos procedimentos de segurança e proteção radiológica. Diante disso, neste trabalho investigamos as propriedades ópticas e dosimétricas de biovidros SNCP puros, dopados com íons de európio e co-dopados com prata. As técnicas de caracterização utilizadas foram Absorção Óptica (AO), Fluorescência (FL), Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (OSL). Nos espectros de AO foram observadas bandas de absorção características do biovidro e dos dopantes (európio: Eu^{3+} e prata: Ag). A presença da banda plasmônica indica que a dopagem com Ag gerou nanopartículas de Ag. Com base nos espectros de AO verificou-se que as nanopartículas de Ag são esféricas e de tamanhos em torno de 40 nm. Nos espectros de FL observou bandas de emissão das nanopartículas de Ag e dos íons de Eu^{3+} . Ao utilizar a excitação em 360 nm nas amostras co-dopadas ocorre emissão do verde ao vermelho, já em 470 nm emitem apenas no vermelho. Características termoluminescentes como linearidade, reprodutibilidade e curva de emissão TL foram avaliadas. Além disso, foram analisadas a reprodutibilidade e curva de emissão OSL. Nos resultados de TL o biovidro puro apresentou curva de emissão com quatro picos centrados em 130°C, 210°C, 335°C e um pico com maior intensidade em torno de 250°C. O biovidro dopado com Eu^{3+} apresentou pico de emissão em torno de 125°C, já os biovidros co-dopados com Ag em torno de 125°C, 186°C, 295°C. Os biovidros dopados com Eu^{3+} e co-dopados com Ag demonstraram grande potencial para aplicabilidade na dosimetria OSL. Portanto, com base nesses resultados temos demonstrado que os biovidros puro, dopado com Eu^{3+} e co-dopados com Ag são materiais promissores visando aplicações em dosimetria das radiações ionizantes.

Palavras-chave: Biovidros, dosimetria, dopagem com Eu^{3+} , co-dopagem com Ag, propriedades ópticas, termoluminescência, luminescência opticamente estimulada.

Abstract

The development and improvement of materials for dosimeter is of fundamental importance for use in adequate safety and radiological protection procedures. Therefore, in this work we investigate the optical and dosimetric properties of pure SNCP bio-glass, doped with europium ions and co-doped with silver. The characterization techniques used were Optical Absorption (AO), Fluorescence (FL), Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL). In the AO spectra, absorption bands characteristic of bioglass and dopants (europium: Eu^{3+} and silver: Ag) were observed, indicating that doping with Ag generated nanoparticles of Ag due to the presence of the plasmonic band. Based on the AO spectra, it was found that the nanoparticles are spherical and sizes around 40 nm. In the FL spectra, observed emission bands for both Ag nanoparticles and Eu^{3+} ions, demonstrating that when using 360 nm excitation the co-doped sample emits in green and red, with 470 nm emitting only in red. Thermoluminescent characteristics such as linearity, reproducibility and TL emission curve were evaluated. In addition, reproducibility and OSL emission curve were also analyzed. In the TL results, pure bioglass showed an emission curve with four peaks centered at 130 ° C, 210 ° C, 335 ° C and a peak with greater intensity around 250 ° C, the bioglass doped with Eu^{3+} showed an emission peak in around 125 ° C, the bio-glass co-doped with Ag around 125°C, 186°C, 295°C. Bioglasses doped with Eu^{3+} and co-doped with Ag demonstrated great potential for applicability in OSL dosimetry. Therefore, based on these results, we have demonstrated that pure bio-glass, doped with Eu^{3+} and co-doped with Ag are promising materials for applications in the dosimetry of ionizing radiation and also in biomedicine.

Keywords: Bioglass, dosimetry, Eu^{3+} doped, Ag codoped, optical properties, thermoluminescence, optically stimulated luminescence.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Modelos bidimensionais das estruturas do quartzo cristalino, vidro de quartzo e do vidro de álcali. (ISENMANN, 2018)..... 7
- Figura 2** Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico V com a temperatura (l: líquido; ls: líquido super-resfriado; c: cristal; V: Vidro), (b) Variação do calor específico ΔC_p . (ZARZYCKI, 1991) 8
- Figura 3** Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$. (ZARZYCKI, 1991).....10
- Figura 4** Diagrama esquemático de uma medida de espectro de absorção. (CHUI, 2020).....18
- Figura 5** Espectro de excitação de vidros de fosfato de zinco e lítio dopado com Eu^{3+} no comprimento de onda de emissão de 612 nm.(SHWETHA et al., 2017)..... 20
- Figura 6** Espectros de extinção ópticos selecionados e aparência da solução de nanopartículas de Ag entre 10 e 100 nm de diâmetro (superior) e nanoplaquetas de Ag entre 50 e 150 nm de diâmetro (inferior). O controle sobre a forma e o tamanho das nanopartículas permite que a ressonância plasmônica seja sintonizada nas partes visível e infravermelha próximo do espectro. (STEVEN,2020) 21
- Figura 7** Espectro de absorção óptica de nanopartículas de Ag variando os tamanhos de 10 a 100nm. (NANOCOMPOSIX, 2020) 22
- Figura 8** Diagrama dos processos de excitação e emissão de S (a) Excitação (b) Emissão. (PAZ, 2020) 23
- Figura 9** Diagrama de níveis de energia de íons de Eu^{3+} .(YUAN, 2015) 24
- Figura 10** Espectros de emissão de vidros de fosfato de zinco e lítio dopado com diferentes concentrações de íons de Eu^{3+} . (SHWETHA et al., 2017)..... 25
- Figura 11** Espectros de fotoluminescência e extinção de nanopartículas de Ag na água. a) A posição de pico de PL como função do tamanho da NP. Pontos azuis correspondem ao pico de emissão de PL; pontos vermelhos correspondem à densidade óptica (extinção). b) espectros de extinção. c) Espectros de emissão de fotoluminescência de nanopartículas de diferentes tamanhos.(KRAVETS et al., 2016) 26
- Figura 12** Esquema das possíveis transições dos elétrons (●) e dos buracos (○) na estrutura de bandas para um cristal isolante. Transição: a e h (banda- banda); b e e (banda-centro); c e f (centro-banda); d e g é a recombinação. BV e BC são respectivamente as bandas de valência e de condução. BP é a banda proibida. E_a é a energia de ativação e E_f é a energia de Fermi. (McKEEVER *et al.*, 1995) 29
- Figura 13** Modelo de bandas simplificado com 4 níveis de armadilhamento. a) Transição eletrônica durante a fase de irradiação do material (excitação). b) Transição eletrônica durante a fase de leitura do material (relaxação) (Adaptado de YUKIHARA *et al.*, 2011). (VILLANI, 2017) 35

Figura 14	Estrutura esquemática do arranjo de uma leitora OSL. (YUKIHARA <i>et al.</i> ,2011).....	37
Figura 15	Esquema de uma leitora RISO TL/OSL.(YUKIHARA <i>et al.</i> , 2011).....	43
Figura 16	Espectros de absorção óptica, a temperatura ambiente, do biovidro SNCP puro, dopado com európio e co-dopado com Ag (x = 0,25 e x = 0,50 wt%). As setas representam as absorções de íons de Eu ³⁺ e de nanopartículas de Ag.....	45
Figura 17	Espectros de luminescência dos biovidros SNCP puro, dopado com európio e co-dopado com Ag (x = 0,25 e x = 0,50 wt%), utilizando linha de excitação (a) 360 nm e (b) 470 nm.	47
Figura 18	Curvas de emissão TL das pastilhas dos biovidros SNCP puro, dopado com Eu ³⁺ e co-dopado com Ag (x = 0,25 e x = 0,50 wt%) não irradiadas.....	49
Figura 19	Curva de emissão TL da pastilha do biovidro SNCP puro irradiada com 10 Gy de radiação beta.	50
Figura 20	Curva de emissão TL da pastilha do biovidro SNCP dopado com Eu ³⁺ irradiada com 10 Gy de radiação beta.	51
Figura 21	Curvas de emissão TL da pastilha dos biovidros SNCP:Eu co-dopado com Ag (x = 0,25 e x = 0,50 wt%) irradiadas com 10 Gy de radiação beta.	52
Figura 22	Curvas de emissão TL das pastilhas dos biovidros SNCP puro, dopados com Eu ³⁺ e co-dopados com Ag (x = 0,25 e x = 0,50 wt%) irradiadas com 10 Gy de radiação beta.....	53
Figura 23	Deconvolução da curva de emissão TL da pastilha do biovidro SNCP puro irradiada com 10 Gy de radiação beta.	52
Figura 24	Resposta TL de pastilha do biovidro SNCP puro irradiada com radiação beta no intervalo de 1 a 5.0 Gy.....	54
Figura 25	Curvas de emissão OSL dos biovidros puro, dopados com Eu ³⁺ e co-dopado com Ag (x = 0,25 e x = 0,50 wt%) não irradiados.	55
Figura 26	Curvas de emissão OSL dos biovidros SNCP puro e dopados com Eu ³⁺ irradiados com 10 Gy de radiação beta.	56
Figura 27	Curvas de emissão OSL dos biovidros puros, dopados com Eu ³⁺ e co-dopados com Ag com Ag (x = 0,25 e x = 0,50 wt%) irradiados com 10 Gy de radiação beta.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Coeficiente de variação das medições TL	54
Tabela 2	Resultados obtidos a partir da deconvolução da curva de TL do biovidro.....	56
Tabela 3	Coeficiente de variação das medições OSL para o biovidro puro (SNCP).	61

LISTA DE ABREVIATURAS

SNCP – sistema vítreo a base de dióxido de silício, óxido de sódio, óxido de fósforo e óxido de cálcio

BeO -óxido de berílio

SiO₂- Dióxido de Silício

Na₂O- Óxido de sódio

P₂O₅ - Óxido de Fósforo

CaO - Óxido de Cálcio

CaSO₄ - Sulfato de Cálcio

Eu³⁺– íons de európio de valência 3+

T_g - temperatura de transição vítrea

TL - Termoluminescência

OSL.- Luminescência Opticamente Estimulada

IR - Infravermelho

NPs- Nanopartículas

SPR - ressonância plasmônica de superfície

PL - Fotoluminescência

FL - Fluorescência

UV - Ultravioleta

LFM - Laboratório de Física Médica

Sumário

CAPÍTULO I.....	1
I.1 INTRODUÇÃO	1
I. 2 OBJETIVOS DESTA PESQUISA.....	5
CAPÍTULO II.....	6
II. 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
II. 1. 1. VIDROS	6
II. 1. 1.2. BREVE HISTÓRIA DO VIDRO.....	6
II. 1. 1.3. DEFINIÇÃO DE VIDRO.....	7
II. 1. 1. 5. TEMPERATURA E INTERVALO DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g).....	8
II. 1. 2. BIOVIDROS	10
II. 1. 3. MATERIAIS DOSIMÉTRICOS.....	11
CAPÍTULO III	17
III. 1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	17
III. 1. 1. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	17
III. 1. 1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA	17
III. 1. 1.1.2. ABSORÇÃO ÓPTICA DE ÍONS DE Eu ³⁺	19
III. 1. 1.1.3. ABSORÇÃO ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE Ag.....	20
III. 1. 1.2. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA	22
III. 1. 1.2.1. LUMINESCÊNCIA DE ÍONS DE Eu ³⁺	23
III. 1. 1.2.2 LUMINESCÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE Ag	22
III. 1. 2. CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICAS DOS BIOVIDROS.....	24
III.1.2.1. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL).....	25
III. 1.2.2. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (OSL).....	33
CAPÍTULO IV	41
IV. 1. MATERIAIS E MÉTODOS	41
IV. 1. 1. SÍNTESE DOS SISTEMAS VÍTREOS BIOCAMPATÍVEIS	41

IV. 1. 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS.....	41
IV. 1. 2. 1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA.....	41
IV. 1. 2. 2. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA	41
IV. 1. 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES DOSIMÉTRICAS.....	42
CAPÍTULO V.....	42
V. 1. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
V. 1. 1. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS DOS BIOVIDROS	42
V. 1. 2. CARACTERIZAÇÕES DOSIMÉTRICAS	44
V. 1. 2. 1. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL).....	45
V. 1. 2. 2. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (OSL).....	54
CAPÍTULO VI.....	63
VI. 1. CONCLUSÕES.....	63
CAPÍTULO VII.....	64
VII. 1. FUTUROS TRABALHOS	64

CAPÍTULO I

I.1 INTRODUÇÃO

Uma radiação é considerada ionizante se for capaz de ionizar átomos ou moléculas. Essa radiação têm diversas aplicações nas áreas médica, industrial e de serviços (OKUNO e YOSHIMUNA, 2010). Apesar dos benefícios advindos do seu uso, essa radiação pode causar diversos efeitos biológicos prejudiciais aos indivíduos expostos. A adoção de requisitos e procedimentos adequados de segurança e proteção radiológica, bem como de equipamentos que permitem a medição da dose exposta ao indivíduo (dosímetros), é indispensável para garantir que seja mínima a probabilidade de ocorrência dos efeitos prejudiciais aos indivíduos expostos. Em dosimetria pessoal as doses avaliadas são da ordem de miligrays (mGy). Em atividades que envolvam reatores nucleares, testes de materiais, atividades industriais tais como gamagrafia, cura de tintas e vernizes, polimerização de fios e cabos, irradiação de pedras semipreciosas, esterilização de materiais cirúrgicos, irradiação de alimentos etc, as doses avaliadas são tipicamente da ordem de kilograys (kGy). (VILA, 2012)

Os processos que envolvem doses num intervalo de 10Gy a 100kGy, que são caracterizadas como doses altas, estão se tornando cada vez mais comuns e o controle da radiação deve ser realizado a fim de assegurar que as atividades estejam dentro dos parâmetros exigidos de doses absorvidas (McLAUGHLIN et al., 1989).

O emprego de materiais com propriedades luminescentes se faz cada vez mais presente no cenário da dosimetria individual, ambiental, retrospectiva (utilizada para datação) e de feixes clínicos (fins terapêuticos ou de diagnósticos). Estes materiais luminescentes são, em geral, cristais iônicos que devido aos seus defeitos e impurezas, ocorre o surgimento de armadilhas que correspondem a estados de energia metaestáveis,

na região de energia proibida para elétrons (IAEA, 2005). Após algum estímulo, estes elétrons são desarmadilhados e retornam ao seu estado fundamental, liberando fótons de luz.

Quando as características dosimétricas do material luminescente são conhecidas, essa luz emitida pode ser mensurada a fim de determinar a dose absorvida. A utilização de um material que apresente características próximas às do tecido biológico, permite estimar a dose absorvida pelo tecido. (JONES,2013; GOUDOURI *et al.*, 2009

Os vidros bioativos consistem em um grupo específico de biomateriais sintéticos, reativos à superfície, à base de sílica amorfa, vitrocerâmicos com alta biocompatibilidade (CAO *et al.*,1996). O primeiro vidro bioativo fabricado foi o bioglass45S5 (HENCH *et al.*,1973), também conhecido como bioglass Hench, um vidro cerâmico quaternário derivado do derretimento constituído por SiO₂, Na₂O, CaO e P₂O₅ em proporções específicas.

No material bioativo ocorre a formação de apatita óssea em sua superfície quando implantada no corpo vivo, indicando que o material se liga rapidamente ao osso; podem também, estimular o crescimento ósseo da interface osso-implante (JONES, 2013;KOKUBO *et al.*, 1990).

Desde a descoberta do biovidro (KOKUBO *et al.*, 1990; HENCH *et al.*, 1973), muita pesquisa tem sido dedicada à síntese e caracterização de novos materiais biomédicos com propriedades osteoindutoras e osteocondutoras avançadas, principalmente vidros e materiais à base de vidro. Esses materiais são capazes de estimular a regeneração óssea (HENCH *et al.*, 1973),possibilitando a sua utilização na reparação de tecidos e órgãos vivos danificados, interagindo melhor com sistemas biológicos (POLYMERIS *et al.*, 2017).

Estudos sistemáticos acerca das características dosimétricas do biovidro puro ou dopado são escassos na literatura de aplicações dosimétricas. Esta é a diretriz principal do presente estudo. Portanto, neste trabalho, sintetizamos biovidros puros, dopados e co-dopados e investigamos as propriedades ópticas e dosimétricas visando aplicações na dosimetria.

REFERÊNCIAS

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

McLAUGHLIN, W. L.; BOYD, A. W.; CHADWICK, K. H.; McDINALD, J. C.; MILLER, A. Dosimetry in Radiation Processing. London: Taylor & Francis; 1989.

VILA, B. G. Caracterização de Silicatos e Carbonatos de Cálcio Aplicados à Dosimetria de Doses Altas. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, SP; 2012.

IAEA – International Atomic Energy Agency. Radiation oncology physics: A handbook for teachers and students. Vienna; 2005.

JONES, R. J. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids, Acta Biomater. 9 (2013) 4457–4486.

GOUDOURI, M. O. CHATZISTAVROU, X. KONTONASAKI, E. KANTIRANIS, N. PAPAPOPOULOU, L. CHRISSAFIS, K. PARASKEVOPOULOS, M. K. Study of the bioactive behavior of thermally treated modified 58S bioactive glass, Key Eng. Mater. 396–398 (2009) 131–134.

POLYMERIS, S. G. TSIRLIGANIS, C. N. LOUKOU, G. Z. Loukou, Z. KITIS, G. A comparative study of the anomalous fading effects of TL and OSL signals of Durango apatite, Phys. Status Solidi A 203 (2006) 578–590

CAO, W. HENCH, L. L. Bioactive materials, Ceram. Int. 22 (1996) 493–507.

HENCH, L. L. PASCHALL, H. Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle, J. Biomed. Mater. Res. 7 (1973) 25–42.

KOKUBO, T. KUSHITANI, H. SAKKA, S. KITSUGI, T. YAMAMURO, T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, J Biomed Mater Res 24 (1990) 721–734

HENCH, L. L. SPLINTER, J. R. ALLEN, C. W. GREENLEE, K. T. Mechanisms of interfacial bonding between ceramics and bone, J. Biomed. Mater. Res. Symp. 2 (1973) 117–123.

POLYMERIS, S. G. ATHANASIA, V. KYRIAKIDOU, D. SFAMPA, K. A. THEODOROU, S. G. ŞAHINER, E. MERİÇ, N. KITIS, G. PARASKEVOPOULOS, M. K. / Bioactivity characterization of 45S5 bioglass using TL, OSL and EPR: Comparison with the case of 58S sol-gel bioactive glass, Materials Science and Engineering C 70(2017) 673–680.

I.2 OBJETIVOS DESTA PESQUISA

O objetivo geral desta pesquisa foi desenvolver uma matriz vítrea biocompatível pura, dopada com íons de európio e co-dopada com íons de Ag e investigar as suas propriedades ópticas e dosimétricas.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Sintetizar sistemas vítreos biocompatíveis pelo método de fusão, adotando o sistema vítreo SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 e realizar dopagens com íons de európio e co-dopagens com íons de prata;
- ✓ Obter os espectros de absorção óptica;
- ✓ Obter espectros de fluorescência;
- ✓ Obter espectros de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL);
- ✓ Analisar propriedades termoluminescentes, como linearidade e reprodutibilidade visando a utilização dos biovidros como futuros dosímetros.

CAPÍTULO II

II. 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II. 1. 1. VIDROS

Neste capítulo são apresentadas considerações teóricas que servirão de base para o entendimento dos processos da formação de biovidros. A seguir, tem-se uma revisão de alguns conceitos básicos de vidros como: histórico, definição e método de se obter um vidro.

II. 1. 1.2. BREVE HISTÓRIA DO VIDRO

O vidro é encontrado em sítios arqueológicos, em forma de obsidiana, rocha vulcânica vítrea formada por rápido resfriamento de lava viscosa, contendo principalmente sílica e alumina que lhe dão cor preta, vermelha e verde. Outra forma de se obter vidro é pela fusão de areia com cinzas de plantas marinhas ou minerais ricos em carbonato de sódio ou obtidos com escória da metalurgia do cobre. (ZARZYCKI, 1991)

Os vidros mais antigos foram fabricados no Egito, em torno de 1600 a.c., sendo considerados materiais preciosos devido a dificuldade de produção dos mesmos. (ZARZYCKI, 1991)

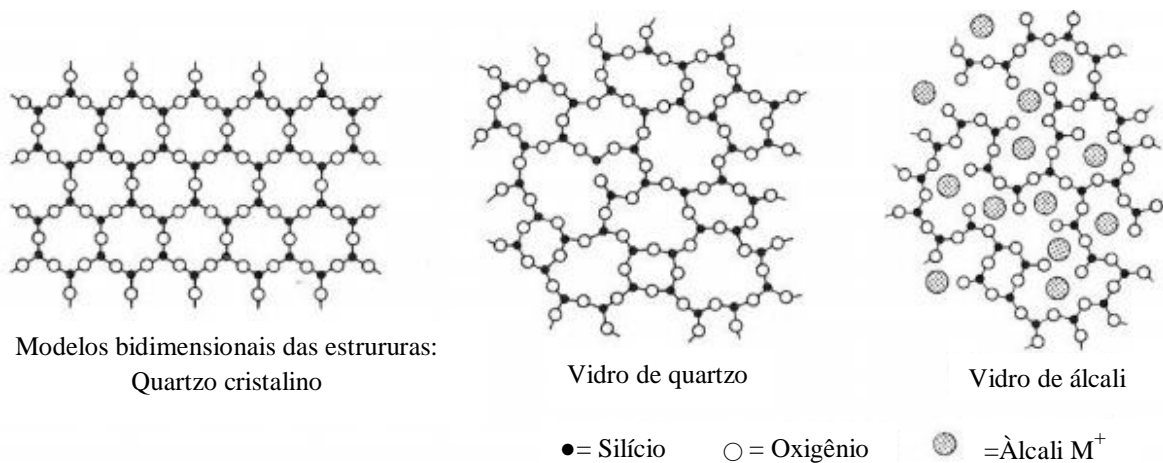
Em 50 a.c, na Fenícia, foi inventado o método de sopro, que consistia em fabricar recipientes de vidros finos e transparentes. Isso fez com que os preços do material reduzissem. Conseqüentemente, o uso do vidro tornava-se comum. Nessa época, os vidros foram bastante utilizados nas áreas de decoração, doméstica e arquitetura. (ZARZYCKI, 1991)

Com o passar do tempo, desenvolveram-se vidros para aplicações ópticas, como por exemplo, instrumentos ópticos. Além das aplicações tecnológicas, os vidros vêm sendo utilizados nas áreas biomédicas e dosimétricas.

II. 1. 1.3. DEFINIÇÃO DE VIDRO

Os vidros são admitidos como líquidos que foram resfriados até o estado sólido sem cristalizar (ZARZYCKI, 1991). No ponto de vista clássico, os vidros são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas, sobretudo, por passarem progressivamente a um estado cada vez mais fluido à medida que ocorre variação na temperatura. Segundo Zarzycki “Um vidro é um sólido não cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”. (ZARZYCKI, 1991)

A [Figura 1](#) mostra os modelos bidimensionais dos arranjos atômicos do quartzo cristalino, vidro de quartzo e do vidro de álcali. No vidro a disposição dos átomos tem uma ordem de curto alcance: número e tipo de átomos vizinhos são definidos. Mas não têm ordem a longo alcance, isto é, incerteza sobre posição, número e tipo do átomo além da primeira esfera de coordenação.



[Figura 1](#): Modelos bidimensionais dos arranjos atômicos do quartzo cristalino, vidro de quartzo e do vidro de álcali. (ISENMANN, 2018)

II.1.1.5. TEMPERATURA E INTERVALO DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)

Para compreender melhor o processo de transição vítrea, considera-se uma variável termodinâmica, como o volume V específico em função da temperatura T . Na Figura 2 observa-se a variação do volume específico V (Figura 2a) e calor específico (c) (Figura 2b) em função da temperatura T em um sistema vítreo. Iniciando o processo em uma temperatura alta, em que a substância está no estado líquido l , observa-se a diminuição de V , com o resfriamento. (ZARZYCKI, 1991)

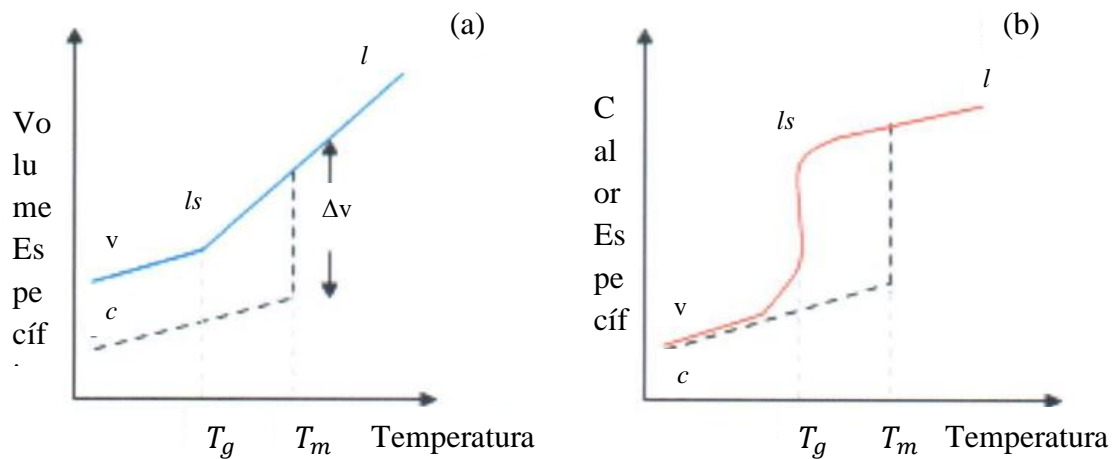


Figura 2: Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico V com a temperatura (l : líquido; l_s : líquido super-resfriado; c : cristal; v : Vidro), (b) Variação do calor específico ΔC_p . (ZARZYCKI, 1991)

Quando o ponto de fusão (*melt temperature* (T_m)) é atingido, dois fenômenos podem ocorrer:

- I) O líquido cristaliza-se e a descontinuidade ΔV surge;
- II) O líquido passa para um estado super-resfriado não ocorrendo a cristalização.

No primeiro fenômeno, ao se completar a cristalização, à medida que a temperatura diminui o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva menor do que no estado líquido - cerca de $1/3$ (Figura 2a). No segundo caso, não ocorre a solidificação e segue a extensão da curva l do líquido, além do ponto T_m sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do

líquido super-resfriado, com certa temperatura T_g , o qual se solidifica rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Essa mudança na curva de resfriamento marca a passagem de um líquido super-resfriado ao vidro, sendo caracterizada por uma temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea, T_g . (ZARZYCKI, 1991)

A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular estrutural. A viscosidade η do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 10^{13} Pa.s. (ZARZYCKI, 1991)

II.1.1.5.1 O INTERVALO DE TRANSIÇÃO VÍTREA

A uma pressão constante, a posição do ponto de transição T_g não é fixa como é T_m , variando com a taxa de resfriamento do líquido. No resfriamento rápido o valor de T_g desloca para altas temperaturas, como pode ser observado pela [Figura 3](#). O contrário acontece quando se esfria lentamente. Por esta razão é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou de transformação vítrea (T_g), onde o limite inferior e o superior são definidos respectivamente pelas taxas mais baixa e mais alta de resfriamento usado. (ZARZYCKI, 1991)

Os valores de T_g obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, podendo haver pequenas variações. Portanto, quando se fala no valor de T_g , para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e as condições em que foi obtido.

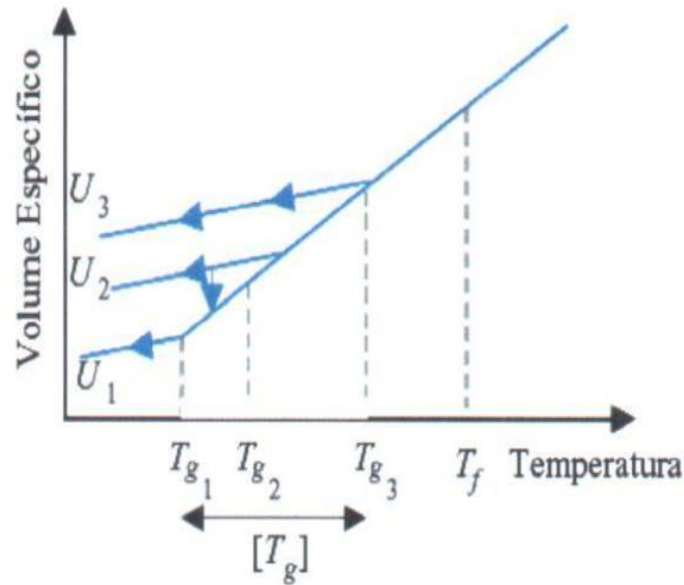


Figura 3 Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$. (ZARZYCKI, 1991)

II. 1. 2. BIOVIDROS

Nas últimas décadas os materiais vítreos têm sido de grande utilização, para regular a expressão de genes, reparação do tecido duro e mole. Novas construções de vidro bioativo reabsorvíveis, vêm sendo desenvolvidas para poderem influenciar e ajudar diretamente na expressão de genes no ambiente local, manipulando as propriedades dos materiais, tais como: a química de superfície, a topografia e a liberação de íons de dissolução. (HENCH, 2006)

O biovidro é uma família de vidros bioativos, composto de SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 em proporções específicas (OONISHI et al., 1997). O biovidro age por similaridade química e física. Podendo ter diferentes formulações, alguns se ligam a tecidos moles e ossos (por exemplo, 45S5), alguns só a ossos, por exemplo, (3S4.3 ou Ceravital), e outros após o implante ser encapsulado com tecido fibroso não aderente, são totalmente reabsorvidos dentro de poucas semanas. (OONISHI et al., 1997).

O biovidro 8625 de soda-cal tem sido usado para encapsulamento de dispositivos

implantados. O uso mais comum deste é nas caixas de transponders RFID para utilização em implantes de microchips em animais, seres humano e principalmente utilizado para algumas perfurações (HENCH, 2006). Outro bastante utilizado é o biovidro 45S5, composto por SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 , o qual é um biomaterial bioativo classe-A, que significa ser capaz de integração com tecidos moles e ósseos. O nome 45S5 significa vidro com 45% em peso de SiO_2 . (HENCH, 2006)

Alguns biovidros podem ser implantados, em forma de partículas de biovidro na superfície das próteses de titânio, agindo diretamente na osseocondução. A área coberta pelo biomaterial contribui para estimular a formação do novo tecido ósseo e impedir a fixação de bactérias na superfície do implante durante a fase inicial de osseointegração.

Os materiais vítreos apresentam várias vantagens, o biovidro, por exemplo, tem módulo de tensão entre 30 e 50Gpa (DONGLU, 2004), próximo ao do osso natural, é um material de substituição versátil, disponível em várias formas e podendo ser moldado em formas desejadas conforme a necessidade do usuário.

Os materiais vítreos biocompatíveis têm sido utilizados e estudados há duas décadas, estes mesmos não relataram quaisquer respostas adversas quando utilizados no corpo. Os biovidros apresentam baixa resistência mecânica e diminuição da resistência à fratura, contudo pode ser alterada em função da composição. É importante salientar que essas desvantagens são mínimas em comparação com a sua força versátil e grande incursão de usos. Neste trabalho, iremos produzir e caracterizar sistemas vítreos biocompatíveis visando aplicações biotecnológicas.

II. 1. 3. MATERIAIS DOSIMÉTRICOS

Dosímetros são dispositivos capazes de medir a dose absorvida ou a taxa de dose resultante da interação da radiação ionizante com a matéria. A dosimetria individual, ou dosimetria pessoal, é um procedimento de proteção radiológica que visa preservar a

saúde de trabalhadores e minimizar os riscos derivados do uso de radiações ionizantes. Esse serviço é feito por meio da monitoração externa através de dosímetros que medem a dose de radiação absorvida por um indivíduo ocupacionalmente exposto durante sua jornada de trabalho, geralmente em hospitais, clínicas, indústrias e locais de ensino e pesquisa.

Dosímetros luminescentes são estimulados opticamente ou termicamente após terem sido irradiados e então respondem emitindo luz num determinado comprimento de onda. Esse efeito ocorre, pois esses materiais são isolantes ou semicondutores apresentando na sua estrutura de banda, uma banda proibida (quando classicamente definido) e níveis de impurezas, levando a estados energéticos metaestáveis, que servem como armadilhas para os elétrons fotoexcitados e/ou buracos e como centros de recombinação dos pares elétrons-buracos.

Quando esses materiais são irradiados, os elétrons, livres para se propagarem na rede cristalina, são armadilhados nesses níveis de impurezas. Estes níveis de impurezas podem ser originados pela inserção de um elemento aceitador ou doador que introduz um defeito puntiforme na rede cristalina do material matriz, modificando assim a sua distribuição eletrônica, ou podem também estar naturalmente presentes no material. As armadilhas podem ser as mesmas que são associadas aos picos termoluminescentes.

Um material para ser usado como dosímetro precisa obedecer alguns parâmetros específicos de caracterização tais como decaimento térmico, dependência energética da resposta, resposta com a dose absorvida, reprodutibilidade, tratamento térmico e óptico, reutilização, linearidade, instabilidade do sinal, dependência direcional, faixa de detecção de dose. Para materiais termoluminescentes é importante salientar que não podem ser reativos nem fotossensíveis. Um aspecto também importante para dosímetros é ter baixo custo. Todas essas particularidades limitam bastante a quantidade de materiais com

possível utilização na dosimetria.

Um dos pré-requisitos fundamentais para a utilização de um material como dosímetro TL ou OSL é a proporcionalidade entre a intensidade de luz emitida e a dose de radiação a qual foi exposto qual foi exposto (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). Nestes casos, para que a emissão ocorra, faz-se necessário, após a irradiação do material, o uso de um estímulo externo.

Na termoluminescência o material pode luminescer quando aquecido, caso seja exposto à radiação ionizante anteriormente. Na luminescência opticamente estimulada o material é capaz de luminescer quando exposto a um estímulo óptico (Luz).

Desde 1895, sabe-se que a termoluminescência é especialmente sensível a indícios de impurezas nos materiais. Dessa forma, experimentos específicos podem fornecer informações úteis das propriedades de diversos tipos de defeitos provocados pelos elementos externos à matriz cristalina de um material termoluminescente (McKEEVER, 1985). Esses elementos, conhecidos como dopantes, ajudam a aumentar a possibilidade de níveis de energia no interior da banda proibida, o que é fundamental no processo de termoluminescência (McKEEVER *et al.*, 1995).

Dopantes são elementos adicionados artificialmente e intencionalmente em pequenas quantidades na rede cristalina do material, com a finalidade de provocar mudanças nas suas propriedades físicas. Os elementos dopantes são ditos ativadores e não devem ser confundidos com impurezas contidas no material. Impurezas são, geralmente, elementos químicos não pertencentes ao material base, sendo provenientes do processo de produção, de reagentes de partida, de contaminação etc. (JUNOT, 2013)

Os elementos pertencentes às terras-raras (TR) são muito empregados como dopantes em diferentes matrizes na produção de detectores termoluminescentes, dentre eles, os mais utilizados têm sido o disprósio (Dy), o túlio (Tm) e o európio (Eu) por

possuírem excelentes propriedades dosimétricas.

Algumas pesquisas têm proposto a incorporação de novos elementos como co-dopantes de dosímetros bem conhecidos, como o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ (NUNES, 2012; DOULL *et al.*, 2014) observaram que a incorporação de prata (Ag) ao $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ possibilita emissões TL e exoeletrônicas termicamente estimuladas mais intensas do que no material sem Ag. O aumento das intensidades das emissões foi ainda mais expressivo quando a Ag foi incorporada como co-dopante na forma de aglomerados de nanopartículas ($\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$).

Ademais, algumas pesquisas (KULKARNI *et al.*, 2014; KEARFOTT, 2015) demonstraram a aplicabilidade dosimétrica do $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e do $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ na técnica OSL. Guidelli *et al.* analisaram a incorporação de nanopartículas e micropartículas de Ag na matriz do cloreto de sódio (NaCl) e observaram que a intensidade OSL aumentou à medida que a concentração de Ag aumentou para os nanocompósitos (Np), e diminuiu para as amostras contendo microcompósitos (Mp), chegando a intensidade menor que o NaCl puro. As amostras são de NaCl puro e contendo 0,05%Np e 0,05%MpAg (GUIDELLI. *et al.*, 2014). Além disso, quanto maior a porcentagem em massa de Ag nos microcompósitos, maior a agregação e crescimento das partículas e conseqüentemente menor a intensidade OSL.

REFERÊNCIAS

- ATTIX, F. H. Introduction To Radiological Physics And Radiation Dosimetry, Madison, Wisconsin (1986).
- ZARZYCKI, J. Glasses and Vitreous, Cambridge University Press (1991).
- ISENMANN, A. F., Silicatos Técnicos – Cristais e Vidros. CEFET-MG Campus Timóteo. Disponível em:
http://sistemas.timoteo.cefetmg.br/nos/_media/bd:artigotecnico:quimica:silicatos_08_2018.pdf
- HENCH L. "The Story of Bioglass." J. Mater. Sci: Mater. Med. 17: 967-978 (2006).
- OONISHI, H. KUSHITANI, S. YASUKAWA, E. et. al. "Partículas Bioglass Comparado com hidroxiapatita como substituto de enxerto ósseo." Clin. Orthop. E Rel. Res. 334: 316-325 (1997).
- DONGLU SHI. HEIDELBERG, "Biomaterials and Tissue Engineering", Germany: Springer; 2004.
- YUKIHARA, E.G.; McKEEVER, S.W.S. Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications. Oklahoma: Jhon Wiley & Sons Ltd, 2011
- McKEEVER, S.W.S. Thermoluminescence of solids. London: Cambridge, 1985
- McKEEVER, S. W.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. Thermoluminescence dosimetry materials: Properties and uses. United Kingdom: Nuclear Technology Publishing, 1995.
- JUNOT, D. O. Análise das propriedades termoluminescentes e exoeletrônicas de dosímetros de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ com adição de prata. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2013.
- NUNES, M. G. Desenvolvimento do dosímetro termoluminescente de $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$ para a monitoração individual e a dosimetria clínica de fótons e elétrons. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- DOULL, B. A.; Oliveira, L.; Wang, D. Y.; Milliken, E. D.; Yuki-hara, E. G. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing. J. Lumin. 146: 408 - 417, 2014.
- KULKARNI, M. S., PATILB, R. R., PATLEB, A., RAWATA, N. S., RATNAA, P., BHATTIC, B. C., MOHARIL, S. V., Optically stimulated luminescence from $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ - Preliminary results. Radiat. Meas., v. 71, p. 95-99, 2014.

KEARFOTT, K. J.; WEST, W. G.; RAFIQUE, M. The optically stimulated luminescence (OSL) properties of LiF:Mg,Ti, Li₂B₄O₇:Cu, CaSO₄:Tm, and CaF₂:Mn thermoluminescent (TL) materials. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 99, p. 155-161, 2015.

GUIDELLI, E. J., RAMOS, A. P., & BAFFA, O. Optically Stimulated Luminescence Under Plasmon Resonance Conditions Enhances X-Ray Detection. *Plasmonics*, 9(5), 1049–1056, 2014.

CAPÍTULO III

III. 1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

III. 1. 1. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

III. 1. 1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

A absorção da radiação na faixa do visível (VIS) e ultravioleta (UV) é associada à excitação dos elétrons, em átomos ou moléculas, que partem do estado fundamental para um estado excitado. Em materiais isolantes ou semicondutores a excitação ocorre entre a banda de valência e de condução. Nesse processo o elétron encontra-se na banda de condução e o buraco, com carga oposta à carga do elétron, na banda de valência. Esse par elétron-buraco é conhecido como éxciton, no qual existe uma interação coulombiana mútua entre estas partículas. (CHEMISTRY, 2009)

Figura 4 mostra um diagrama esquemático de uma medida de absorção, e é possível observar que quando o comprimento de onda da radiação incidente coincide com a diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado, ocorre o processo de absorção. A fim de detectar o processo de absorção os espectrômetros são baseados no princípio de transmissão de luz. Após a detecção é gerado um espectro que relaciona os fótons absorvidos/transmitidos em função do comprimento de onda de excitação.



Figura 4: Diagrama esquemático de uma medida de espectro de absorção. (CHUI,2020)

A absorção está associada a duas grandezas físicas, transmitância e a absorbância. A transmitância (T) é a fração da radiação incidente que atravessa o material estudado, dada por:

$$T = I/I_0 \quad (6)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida e I_0 é a intensidade da radiação de incidência. Imaginando que a atenuação da intensidade luminosa dl incidente atravessa um comprimento dx de certa amostra,

$$dl = -\alpha l dx, \quad (7)$$

com α sendo uma constante relacionada à redução da intensidade devido a constituição do material (coeficiente de absorção), I a intensidade luminosa a uma distância x . Então,

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (8)$$

Onde I_0 é a intensidade incidente menos as perdas devido a reflexão na espessura x . Esta lei é conhecida como Lambert-Beer (SOLÉ, 2005). Mediante a equação 8 é possível escrever uma forma da Lei de Beer que relaciona a transmitância (T) com a absorbância (A), de modo que

$$A = \epsilon \beta x = \log I / I_0 \quad (9)$$

Onde ε é a absorvidade molar ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), β a concentração da espécie absorvente (mol/L) e x o caminho percorrido pelo feixe luminoso ao longo da amostra (cm). (HARVEY, 2009)

Em materiais que possuem diferentes componentes, a Lei de Lambert-Beer (DAVIDM *et al.*, 2005; PAVIA *et al.*, 2010) é escrita como:

$$I = I_0 e^{-(\sum_{i=1}^n A_i)L} = I_0 e^{-(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \beta_i)L} \quad (10)$$

note que a absorbância de uma amostra é calculada pela soma das absorbância das espécies constituintes, onde L é o caminho percorrido pelo feixe luminoso ao longo da amostra (cm).

A seguir estaremos comentando brevemente sobre as propriedades de absorção dos íons de Eu^{3+} e nanopartículas de Ag a fim de facilitar o entendimento dos resultados nos biovidros estudados nesse trabalho.

III. 1. 1.1.2. ABSORÇÃO ÓPTICA DE ÍONS DE Eu^{3+}

Figura 5 mostra o espectro de excitação de vidros de fosfato de zinco e lítio dopado com íons de Eu^{3+} usando um comprimento de onda de emissão em 612 nm. Observa-se no espectro nove picos de absorção em 362, 367, 377, 381, 393, 414, 464, 524, e 532 nm, característicos das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ and ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, respectivamente. (SHWETHA *et al.*, 2017)

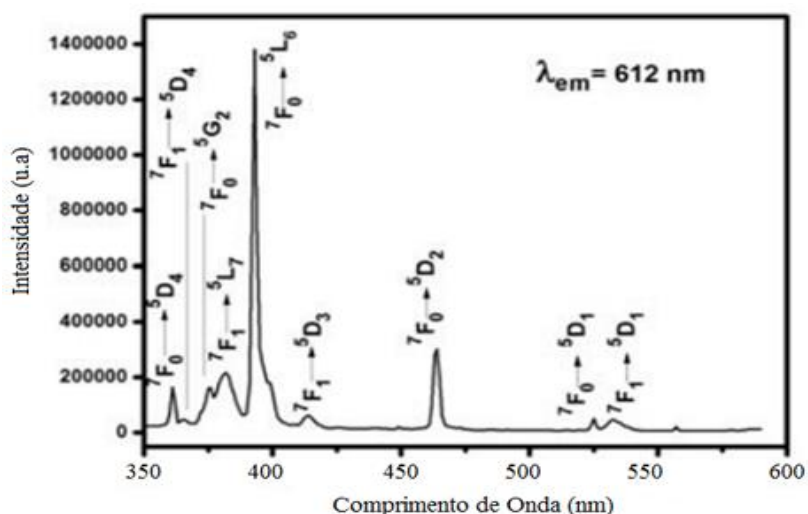


Figura 5: Espectro de excitação de vidros de fosfato de zinco e lítio dopado com Eu^{3+} no comprimento de onda de emissão de 612 nm. (SHWETHA et al., 2017)

III. 1. 1.1.3. ABSORÇÃO ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE Ag

Nanopartículas (NPs) de Ag absorvem e dispersam a luz com eficiência extraordinária. Essa interação com a luz ocorre porque os elétrons de condução na superfície do metal sofrem uma oscilação coletiva quando são excitados por comprimentos de onda específicos. Essa oscilação é conhecida como ressonância plasmônica de superfície (SPR) e faz com que as intensidades de absorção e dispersão das nanopartículas de Ag sejam muito maiores do que as nanopartículas não plasmônicas de tamanho idêntico. As propriedades de absorção e dispersão de nanopartículas de Ag podem ser ajustadas controlando o tamanho, a forma e o índice de refração do meio. (ETEVEN; PAULO *et al.*, 2014)

III. 1. 1.1.4 EFEITO DA FORMA

Os espectros de extinção de diferentes tamanhos de nanoesferas e nanoplaquetas de Ag e as soluções contendo as nanopartículas são mostrados na Figura 6.

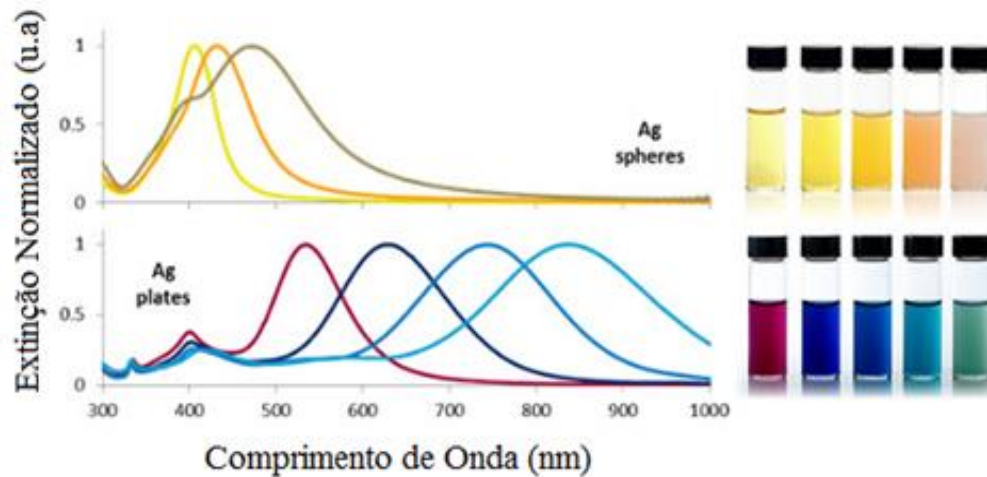


Figura 6: Espectros de extinção ópticos selecionados e aparência da solução de nanoesferas de Ag entre 10 e 100 nm de diâmetro (superior) e nanoplacas de Ag entre 50 e 150 nm de diâmetro (inferior). O controle sobre a forma e o tamanho das nanopartículas permite que a ressonância plasmônica seja sintonizada nas partes visível e infravermelha próximo do espectro. (STEVEN, 2020)

As nanoesferas menores apresentam bandas de ressonância plasmônica próximas a 400 nm, enquanto as esferas maiores exibem dispersão maior e têm bandas mais alargadas e em comprimentos de onda maiores. As nanoplacas de Ag, devido à sua forma anisotrópica, têm seções transversais de absorção e dispersão nas regiões visíveis e infravermelho próximo. A ressonância plasmônica pode ser sintonizada ao controlar o diâmetro da nanoesfera e a espessura da nanoplaca, (Figura 6). (STEVEN, 2020)

III. 1. 1.1.5 EFEITO DO TAMANHO

As propriedades ópticas das NPs de Ag esféricas são altamente dependentes do diâmetro das nanopartículas. Figura 7 mostra os espectros de absorção óptica com 10 tamanhos de NPs de Ag em concentrações fixas (0,02 mg / mL). As nanoesferas com tamanhos menores absorvem principalmente a luz e têm picos próximos a 400 nm, enquanto as nanoesferas maiores exibem dispersão aumentada com comprimento de onda maiores (conhecidos como desvio para vermelho). (NANOCOMPOSIX, 2020)

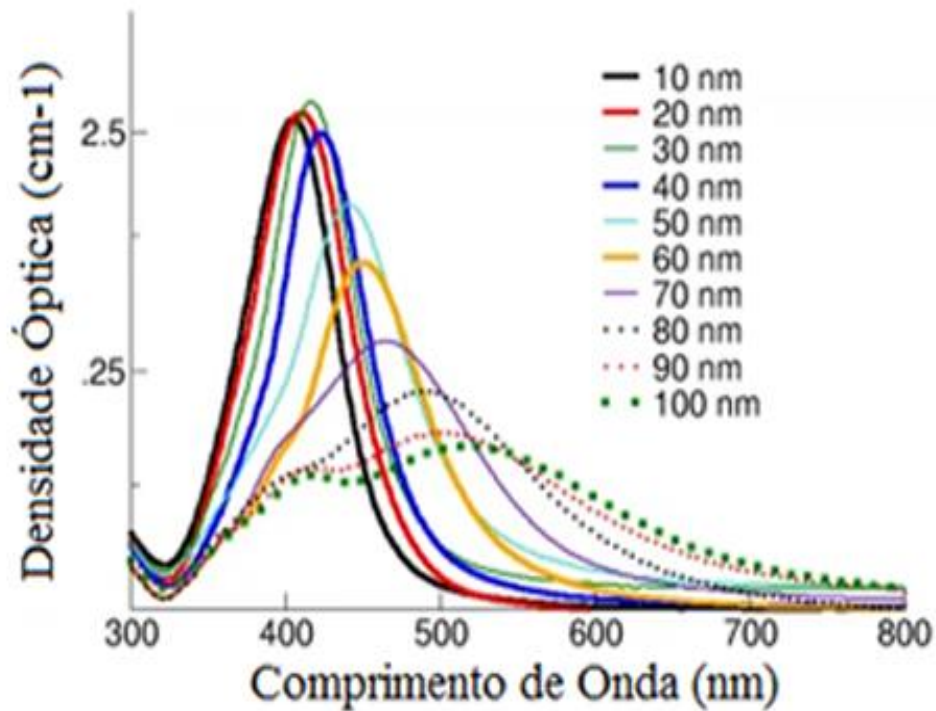


Figura 7 Espectro de absorção óptica de nanopartículas de Ag variando os tamanhos de 10 a 100nm. (NANOCOMPOSIX, 2020)

III. 1. 1.2. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A radiação eletromagnética é produzida quando um sistema quântico S , que pode ser um átomo, íon ou molécula, é levado a um estado diferente do fundamental por meio de uma fonte de excitação. Quando esse sistema decai para estados de menor energia existe a probabilidade não nula que ocorra a emissão de um fóton nesse processo. (HARVEY *et al.*, 2009; PAVIA *et al.*, 2010, PAULO *et al.*, 2014)

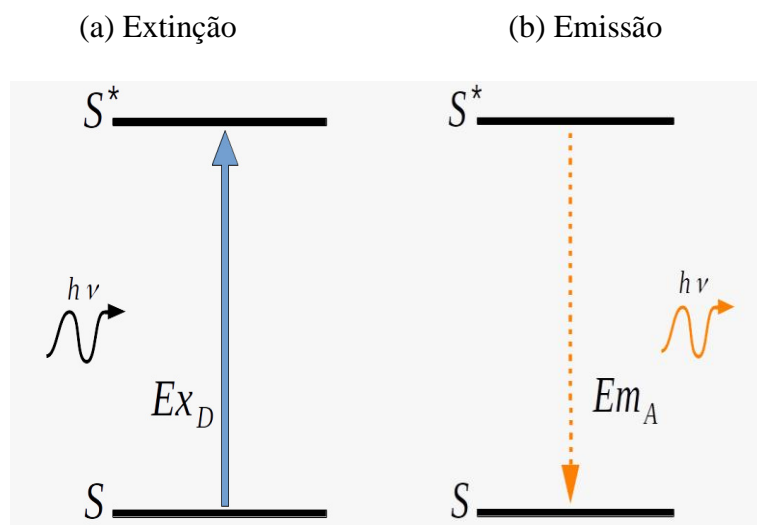


Figura 8: Diagrama dos processos de excitação e emissão de S (a) Excitação (b) Emissão. (PAZ, 2020)

É visto na Figura 8 os processos de excitação (a) e emissão (b) do sistema S. Na excitação, o sistema quântico S (banda de condução) absorve a energia de um fóton e alcança o estado S* (banda de valência), onde a energia de excitação é dada por $ExD = h\nu$ que corresponde a diferença de energia entre os níveis S e S*, desse modo o sistema evolui $S \rightarrow S^*$.

No processo de emissão o sistema está inicialmente no estado S*, emite um fóton e vai para o estado S, onde energia emitida é $EmA = h\nu$, também correspondente a diferença de energia entre os níveis S e S*, ao que se percebe que no processo de emissão o sistema evolui $S^* \rightarrow S$. (PAZ, 2020)

A seguir estaremos comentando brevemente sobre as propriedades luminescentes dos íons de Eu^{3+} e nanopartículas de Ag, a fim de facilitar o entendimento dos resultados nos biovidros estudados nesse trabalho.

III. 1. 1.2.1. LUMINESCÊNCIA DE ÍONS DE Eu^{3+}

Figura 9 mostra o diagrama de níveis de energia de íons de Eu^{3+} , em que a população dos níveis de alta energia é induzida por absorção consecutiva de um fóton e multi fótons e a geração da luminescência de conversão ascendente. (YUAN, 2015)

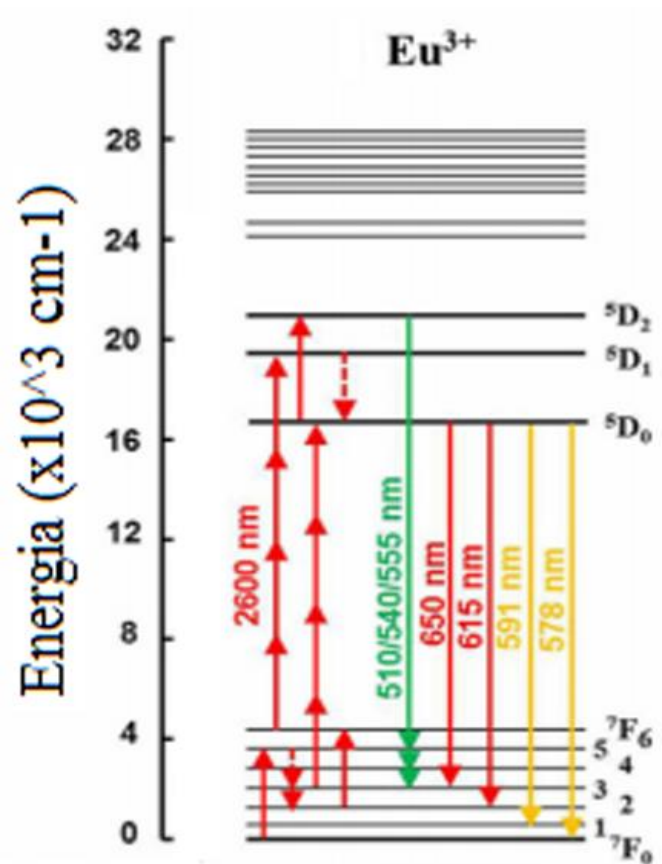


Figura 9 Diagrama de níveis de energia de íons de Eu³⁺. (YUAN, 2015)

Figura 10 mostra o espectro de emissão, a temperatura ambiente, de vidros de fosfato de zinco e lítio dopado com diferentes concentrações de íons de Eu³⁺, em que observa-se cinco picos característicos das transições de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ localizados em 580, 592, 612, 654 e 701 nm, respectivamente. (SHWETHA et al., 2017)

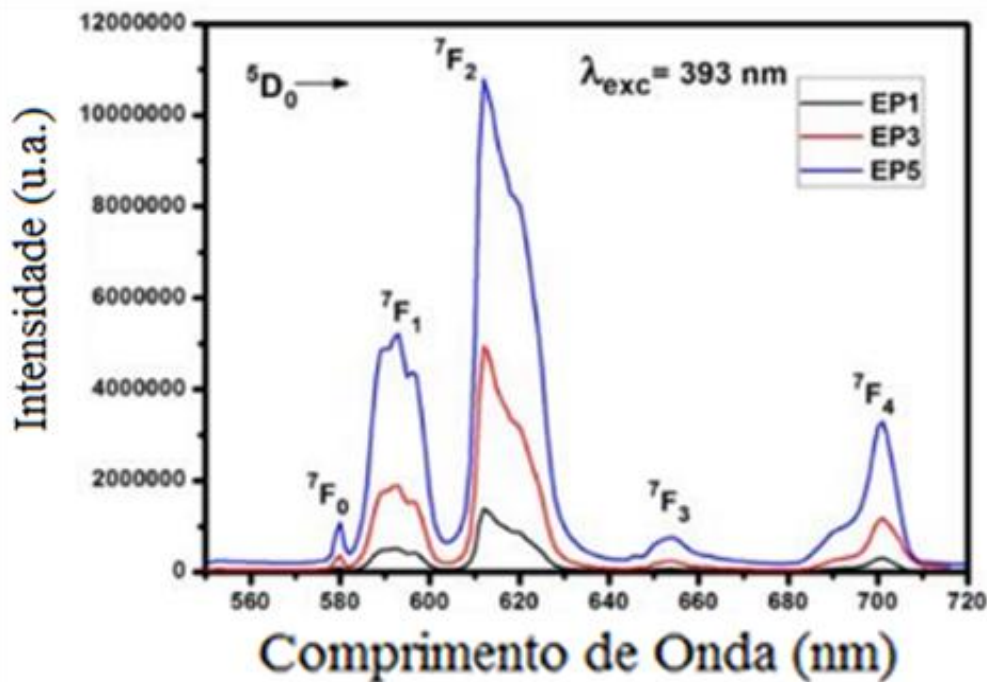


Figura 10: Espectros de emissão de vidros de fosfato de zinco e lítio dopado com diferentes concentrações de íons de Eu^{3+} (EP1=1,932, EP3=5.910 e EP5=10.07 átomos/ cm^3). (SHWETHA et al., 2017)

III. 1. 1.2.2 LUMINESCÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE Ag

Nanopartículas de metais nobres (NPs) exibem propriedades eletrônicas e ópticas únicas quando estimuladas pela radiação eletromagnética, uma vez que ocorre excitações coletivas e coerentes de seus elétrons de condução, conhecidas como ressonância plasmônica de superfície (SPR) (BOHREN, 1998; BRONGERSMA, 2008). As NPs de Ag exibem a resposta SPR mais forte quando comparados a outros metais nobres, como ouro ou cobre. O tamanho das NPs metálicas desempenha um papel crucial em sua emissão de fotoluminescência devido à forte dependência de tamanho e do fator de aprimoramento de campo local (MOHAMES *et al.*, 2000; DMITRUK *et al.*, 2009).

O decaimento radiativo das NPs de metais nobres também é conhecido como emissão de plasmon ou espalhamento de plasmon por causa de seu decaimento muito rápido (alguns femtossegundos) (DMITRUK *et al.*, 2009). Foi afirmado que o desvio para o vermelho dos dois espectros de OD e PL é um indicador da emissão plasmônica, em oposição ao mecanismo de emissão de inter-bandas. (DULKEITH *et al.*, 2014)

Figura 11 mostra os espectros de extinção (ou densidade óptica), fotoluminescência e posição de pico PL.

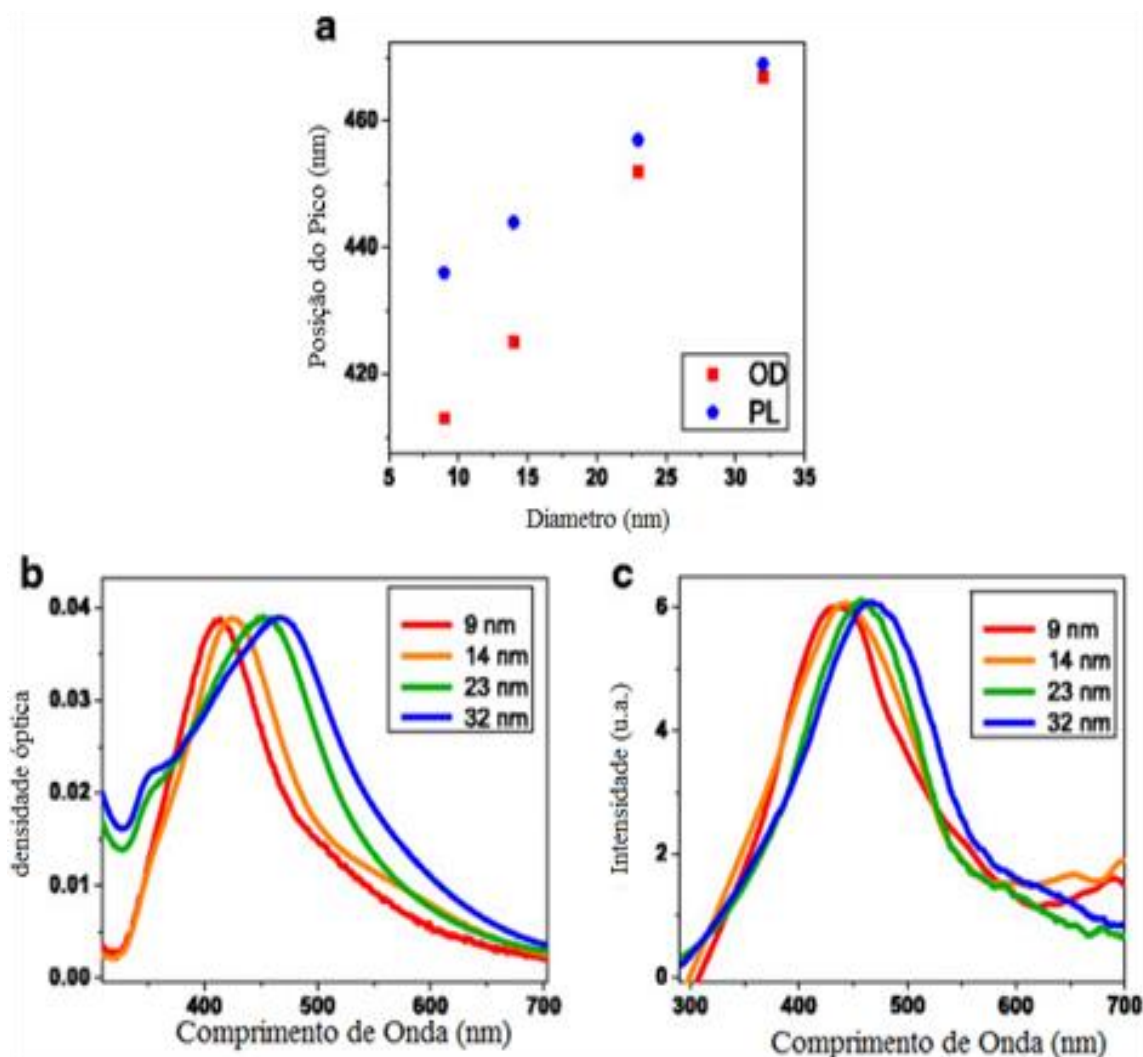


Figura 11: Espectros de fotoluminescência e extinção de nanopartículas de Ag na água. a) A posição de pico de PL como função do tamanho da NP. Pontos azuis correspondem ao pico de emissão de PL; pontos vermelhos correspondem à densidade óptica (extinção). b) espectros de extinção. c) Espectros de emissão de fotoluminescência de nanopartículas de diferentes tamanhos. (KRAVETS et al., 2016)

À medida que o diâmetro da NP aumenta o pico de PL (Figura 2a) sofre um deslocamento para o vermelho, semelhante ao pico de absorbância relacionado ao SPR, mostrado na Figura 2b. Essa mudança na absorbância é bem conhecida e foi associada ao efeito polaritônico causado por um retardo de fase das ondas eletromagnéticas (também conhecido como efeito extrínseco ou eletrodinâmico). (KREIBIG et al., 1995)

A intensidade da PL intrínseca dos NPs de Ag aumentou à medida que seu

tamanho aumentou. Isso é mais uma evidência para a racionalização do amortecimento da radiação como fonte de PL nos NP metálicos. Resumidamente, o mecanismo do PL devido a um decaimento radiativo é o seguinte: as transições eletrônicas entre bandas são excitadas pela luz incidente. Essa excitação relaxa os modos SPR, e o SPR irradia ou emite sua energia à medida que os fótons (decaem radiativamente).(WILCOXON *et al.*, 1998)

III. 1. 2. CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICAS DOS BIOVIDROS

A absorção energética, proveniente da interação da radiação ionizante com a matéria, possibilita o aprisionamento dos portadores de carga (elétrons e/ou buracos) em defeitos, intrínsecos ou extrínsecos, presentes na estrutura do material analisado. Materiais isolantes ou semicondutores são o foco de estudo tendo em vista a necessidade de um *gap* energético entre as bandas de valência e de condução, onde os defeitos supracitados dão origem a estados localizados.(VALENÇA, 2017)

Um dos pré-requisitos fundamentais para a utilização de um material como dosímetro TL ou OSL é a proporcionalidade entre a intensidade de luz por ele emitida e a dose de radiação à qual foi exposto (YUKIHARA *et al.*, 2011).

Nestes casos, para que a emissão luminosa ocorra, faz-se necessário, após a irradiação do material, o uso de um estímulo externo.

Os processos eletrônicos e características dos cristais dosimétricos utilizados na OSL e TL são relativamente similares, tendo como diferença significativa a sua leitura. A interpretação dos detectores OSL é realizada por estímulo óptico, ou seja, luz Laser ou LED, com fótons de comprimento de onda do ultravioleta ao infravermelho. Nos detectores TL há a necessidade de um estímulo térmico, através do aquecimento do material.

III.1.2.1. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

Termoluminescência (TL) é um fenômeno fosforescente devido a emissão de luz termicamente estimulada por um material, isolante ou semicondutor pois é necessário que haja um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, onde os defeitos dão origem a estados localizados. Os defeitos presentes nos materiais permitem que os portadores de carga (elétrons ou buracos) possam ser capturados na banda proibida formando níveis metaestáveis. Nas medidas de TL à medida que a temperatura aumenta os portadores de carga são desarmadilhados dos seus níveis metaestáveis promovidos à banda de condução.

Os processos físicos que ocorrem nos materiais que apresentam características TL podem ser convenientemente generalizados usando-se o modelo de bandas (RANDALL *et al.*, 1945). De um modo geral, o modelo de bandas para cristais dielétricos (isolantes) e semicondutores estabelece que os portadores de carga só podem ter certos níveis de energia compreendidos em faixas separadas por uma banda proibida (BP) que os portadores de carga não podem ocupar [Figura 12](#).

Quando o cristal isolante ou semicondutor está à temperatura do zero absoluto, todos os seus portadores de maior energia preenchem completamente a faixa de energia máxima permitida, denominada banda de valência (BV). A faixa de energia logo acima da BV separada pela banda proibida (BP) é denominada de banda de condução (BC). Durante a irradiação, os elétrons da BV adquirem energia suficiente para saltar a BP e se promoverem à BC ([Figura 12](#), transição a). Esta situação instável do elétron na BC pode levá-lo de volta à BV (transição h). Entretanto, a existência de níveis metaestáveis na BP, devido a defeitos (intrínsecos ou extrínsecos), permite a captura dos elétrons nos Centros de Armadilhamento (CA) próximos à BC (transição b). Uma vez armadilhado, o elétron pode ser desarmadilhado devido a uma excitação térmica (transição c).

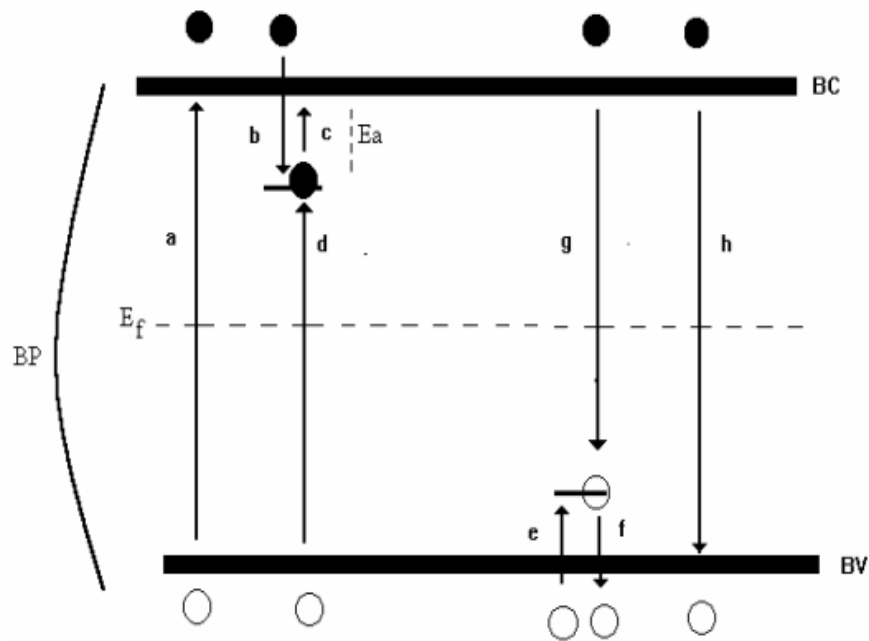


Figura 12: Esquema das possíveis transições dos elétrons (●) e dos buracos (○) na estrutura de bandas para um cristal isolante. Transição: a e h (banda- banda); b e e (banda-centro); c e f (centro-banda); d e g é a recombinação. BV e BC são respectivamente as bandas de valência e de condução. BP é a banda proibida. E_a é a energia de ativação e E_f é a energia de Fermi. (McKEEVER *et al.*, 1995)

De volta à BC, o elétron pode ser recombinado nos centros de recombinação (CR) (transição g), provocando o fenômeno da emissão TL. A análise das transições dos buracos é análoga às descrições para os elétrons. (McKEEVER *et al.*, 1995)

É importante salientar a diferença entre armadilha e centro de recombinação. No primeiro caso, o tempo de vida dos portadores de carga diminui com o aquecimento provocando o desarmadilhamento. No segundo caso, o tempo de vida permanece inalterado durante o aquecimento na faixa de temperatura considerada. (MELO, 2007)

Na recombinação dos elétrons com os buracos, a dissipação de energia do sistema pode ser por fônons (vibração da rede) ou fótons (luminescência). Quando a recombinação se dá via fótons, os centros de recombinação (CR) são denominados Centros de Luminescência (CL). (MELO, 2007)

A probabilidade que o elétron tem de escapar das armadilhas de profundidade E , à temperatura T , por unidade de tempo, é dada por:

$$P = S e^{-E_a/KT} \quad (12)$$

p = probabilidade de um elétron ser capturado

s = fator de frequência

E_a = energia de ativação

k = constante de Boltzmann

T = temperatura da amostra.

O fator de frequência, s , está relacionado com a frequência do elétron armadilhado, à mudança de entropia associada com a carga liberada e a energia de ativação E_a , que é a energia necessária para desarmadilhar uma carga da armadilha, e com a separação entre a armadilha e a banda de condução.

O aumento de temperatura faz com que a taxa de recombinação aumente, já que mais cargas armadilhadas são liberadas. Após atingir um máximo, o sinal TL diminui conforme as armadilhas vão sendo esvaziadas.

No entanto se $E \gg k T_0$, com T_0 a temperatura ambiente, os elétrons permanecem aprisionados nas armadilhas por um longo período de tempo, pois não possuem energia cinética suficiente para escapar. Dessa forma, com o aumento da temperatura, cresce a probabilidade de liberação de elétrons das armadilhas (McKEEVER *et al.*, 1998; FURETTA, 2003), ou seja, aquecer o material faz com que os elétrons aprisionados nos estados metaestáveis passem para a banda de condução mais facilmente.

A intensidade de luz emitida $I(t)$ é mensurável e é proporcional à variação na concentração de cargas ou elétrons (dn) presos nas armadilhas ao longo do tempo (dt) de estimulação. Considerando-se que as cargas liberadas das armadilhas não são capturadas novamente, a equação que descreve um decaimento exponencial da fosforescência é dada por:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = pn \quad (12.1)$$

onde n é o número de elétrons capturados na temperatura T .

Integrando a Equação (12.1) obtém-se:

$$n = n_0 \exp\left[-ST \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right] \quad (12.2)$$

em que n_0 é a concentração elétrons capturados no instante inicial $t_0 = 0$.

Substituindo-se as Equações (12) e (12.2) em (12.1), obtém-se:

$$I(t) = n_0 \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[-st \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right] \quad (12.3)$$

Durante o aquecimento, se há uma variação constante da temperatura, $\beta = dT/dt$.

Utilizando operações matemáticas em (12.2), obtém-se:

$$n = n_0 S \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right] \quad (12.4)$$

Substituído (12.4) em (12.1) é obtida a equação (12.5) desenvolvida por RANDALL e WILKINS que descreve o modelo cinético de primeira ordem da termoluminescência no qual a probabilidade de recaptura é desprezível.

$$I(t) = n_0 S \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right] \quad (12.5)$$

A partir de alterações do modelo de cinética de primeira ordem, é possível chegar ao modelo de cinética de segunda ordem, considerando-se que ao invés da taxa de esvaziamento variar com a primeira potência do número de elétrons capturados, conforme apresentado na Equação (12.1), vai variar com a segunda potência do número de elétrons armadilhados (n^2), sendo assim, a intensidade $I(T)$ para o modelo de cinética de segunda ordem é descrito como:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = pn^2 \quad (12.6)$$

Para uma taxa de aquecimento β constante, obtém-se a seguinte relação:

$$n(t) = n_0 [1 + n_0 S \int \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT]^{-1} \quad (12.7)$$

Realizando alguns cálculos e substituições, podemos encontrar a intensidade TL em função da temperatura T, para o modelo cinético de segunda ordem:

$$I(T) = \frac{n_0^2 S}{N \beta} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \times \left[1 + \frac{n_0 S}{N \beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right]^{-2} \quad (12.8)$$

O modelo de cinética de segunda ordem, desenvolvida por GARLICK e GIBSON é usado para descrever a situação na qual a probabilidade de rearmadilhamento é predominante. Para essa cinética considera-se que os elétrons têm probabilidade de serem rearmadilhados várias vezes antes de se recombinarem nos centros de luminescência. (GARLICK *et al* 1948; SILVA *et al.*, 2019)

Para os casos em que as condições de primeira ou segunda ordem cinética não são obedecidas (MAY *et al.*, 1964), foi desenvolvida uma expressão empírica que aborda um modelo para o caso de processos cinéticos intermediários, chamados de cinética de ordem geral, considerando que o número de portadores n de carga presente em um único nível de energia é proporcional an^b , então a emissão termoluminescente pode ser expressa por:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b S' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (12.9)$$

onde b representa o parâmetro de ordem geral que varia entre 1 e 2 e s' significa o fator pré-exponencial dado por $S'=S/N$ sendo N a concentração de centros de captura de elétrons.

Integrando a Equação (12.9) obtém-se:

$$n = n_0 \left[1 + S' n_0^{b-1} (b-1) t \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (12.10)$$

Substituindo-se a Equação (12.10) em (12.9) obtém-se:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n_0^{b-1} n_0 S' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \left[1 + S' n_0^{b-1} (b-1) t \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (12.11)$$

A partir da Equação (12.10), considerando a taxa de aquecimento constante, temos:

$$n = n_0 \left[1 + \frac{S' n_0^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT' \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (12.12)$$

Assim a intensidade $I(T)$ para o modelo de cinética de ordem geral, é descrita como:

$$I(t) = S' n_0^{b-1} n_0 \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \left[1 + \frac{S' n_0^{b-1} (b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT' \right]^{\frac{b}{1-b}} \quad (12.13)$$

Simplificando a Equação (12.13), a cinética de ordem geral também pode ser expressa por:

$$I(t) = S' n_0^b \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \left[1 + n_0^b \int_{T_0}^T \frac{S'}{\beta} (b-1) \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT' \right]^{\frac{b}{1-b}} \quad (12.14)$$

III.1.2.2. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (OSL)

A luminescência opticamente estimulada é observada durante a exposição à luz de um material isolante ou semicondutor, que foi previamente excitado com radiação ionizante. A excitação coloca os portadores de carga em um estado metaestável, caracterizado por elétrons e buracos presos separadamente em defeitos na estrutura do cristal. Durante o processo OSL, a luz estimula a liberação desses elétrons e buracos nesses centros de captura, resultando em recombinação de elétrons / buracos e excitação dos centros de luminescência no cristal. A OSL consiste em quantificar os fótons

emitidos quando ocorre a recombinação dos portadores presentes nos centros de captura. (YUKIHARA *et al.*, 2011)

A intensidade OSL está relacionada à dose de radiação absorvida pela amostra após a exposição. Dessa forma, o fenômeno OSL pode ser descrito em três estágios.

No primeiro estágio, o detector OSL é exposto à radiação ionizante. A energia depositada provoca ionizações e excitações: elétrons são promovidos para a banda de condução, onde podem se mover livremente, deixando buracos, que também podem mover-se livremente na banda de valência. Há, então, uma probabilidade de esses elétrons e buracos ficarem presos em defeitos da rede cristalina do material, com níveis energéticos entre a banda de valência e a banda de condução.

O segundo estágio é caracterizado pelo período de latência entre a irradiação e o estímulo luminoso, no qual há uma concentração de elétrons e buracos em estado metaestável. Se os poços de potencial associados aos centros de armadilhamento forem suficientemente profundos, a probabilidade de escape das cargas induzidas termicamente pode ser desprezada à temperatura ambiente. A concentração de elétrons e buracos presos nas armadilhas é proporcional à energia absorvida pelo material durante a irradiação.

No terceiro estágio, um fóton de comprimento de onda característico estimula o elétron, que retorna à banda de condução. Novamente na banda de condução, o elétron está livre para percorrer pelo cristal e deve encontrar um buraco armadilhado. O processo de recombinação entre o elétron e o buraco gera um defeito em um estado excitado, que retorna ao seu estado fundamental emitindo um fóton de comprimento de onda característico. (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003)

Na [Figura 13](#) são ilustrados os processos descritos anteriormente.

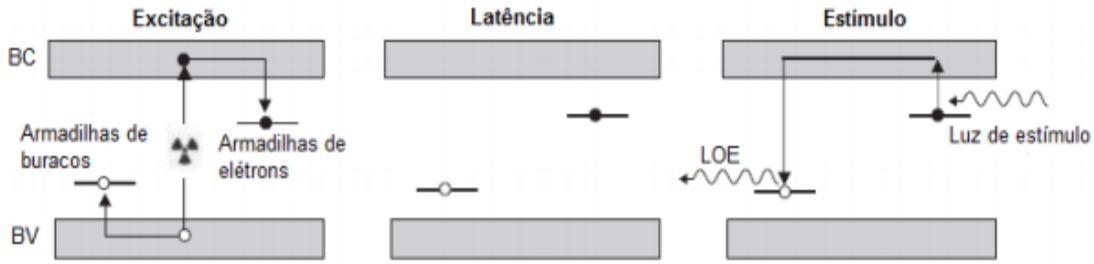


Figura 13: Estágios envolvidos no processo OSL: excitação, latência e estímulo. (Adaptado de YUKIHARA *et al.*, 2011)

Após a irradiação, portanto já no estado metaestável em que os portadores de carga encontram-se aprisionados entre as bandas de valência e de condução do material, a probabilidade de que eles escapem das armadilhas devido a um estímulo óptico é dada por (YUKIHARA *et al.*, 2011; BØTTER *et al.*, 2003):

$$P(E) = \Phi\sigma(E) \quad (12.14)$$

Onde:

σ - seção de choque de fotoionização para o elétron no estado metaestável (cm²);

E - energia dos fótons da luz de estímulo (eV);

Φ - fluxo de fótons (cm⁻²);

De maneira simplificada, pode ser mostrado que a intensidade OSL decai exponencialmente durante a estimulação. Assumindo que as cargas liberadas das armadilhas não são capturadas novamente durante a estimulação óptica, a variação da concentração de cargas (dn/dt) aprisionadas em função do tempo é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -nP \quad (12.15)$$

Tendo n como a quantidade de cargas aprisionadas em função do tempo (t) de estimulação e p a probabilidade das cargas escaparem das armadilhas e migrarem para a banda de condução.

Integrando a Equação (12.15), obtém-se:

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \quad (12.16)$$

Fazendo $t=0$ nesta equação, temos que a concentração inicial de cargas aprisionadas é $n_0 = n(0)$.

Considerando que as recombinações de todos os elétrons liberados das armadilhas durante a estimulação são imediatas e que a intensidade luminescente do material é proporcional à variação da concentração de cargas (dn/dt), a expressão que descreve a intensidade $I(t)$ é obtida através da Equação (12.17):

$$I(t) \propto \frac{dn}{dt} = n_0 P e^{-pt} \quad (12.17)$$

Os leitores TL e OSL consistem em dois elementos essenciais: uma fonte térmica e luminosa respectivamente, para estimular o cristal e uma fotomultiplicadora (PMT) responsável pela recepção dos fótons emitidos pelo cristal. Um filtro de estimulação é normalmente colocado entre a fonte de luz e o detector OSL para selecionar o comprimento de onda de estimulação ou a banda que é ótima para um material OSL específico. O sinal é detectado pela fotomultiplicadora (PMT) de alta sensibilidade e baixo ruído.

Os filtros de detecção são colocados entre o PMT e o detector OSL para bloquear a luz de estimulação dispersa e isolar bandas de emissão OSL específicas característicos do material OSL. Os elementos ópticos e o suporte do detector são fixados no lugar num invólucro estanque à luz. (YUKIHARA *et al.*, 2011)

Figura 14 esquematiza o arranjo de uma leitora OSL típica.

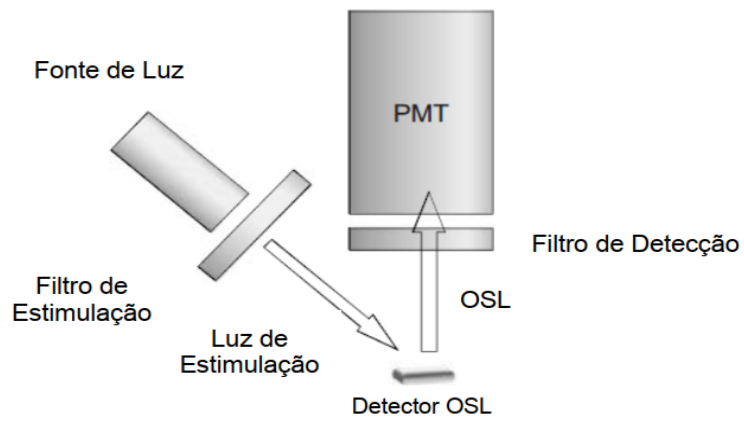


Figura 14: Estrutura esquemática do arranjo de uma leitora OSL. (YUKIHARA *et al.*, 2011)

REFERÊNCIAS

CHEMISTRY, R. S. Of. Introduction to Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV)1. [s.1.] Royal Society of Chemistry, 2009.

CHUI, J. Spectroscopy overview. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Spectroscopy_overview.svg>.

SOLÉ, J. G. BAUSA, L. E. JAQUE, D. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

HARVEY, D. Analytical Chemistry. Nova York, EUA: McGraw-Hill Companies, 2009

DAVID M. H., R. G. E. D. A. V. Multivariate Least-Squares Methods Applied to the Quantitative Spectral Analysis of Multicomponent Samples. *Applied Spectroscopy*, p. 73–84. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 20

PAVIA, D. L. LAMPMAN, G. M. KARIZ, G. S. VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. Washington, USA: Cengage Learning, 2010.

YUAN, H. M. FAN, H. H. DAI, F. Q. LAN, S. WAN, X. Upconversion Luminescence from aluminoborate glasses doped with Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ under the excitation of 2.6-µm femtosecond laser pulses. *Materials Science and Engineering* 310 (2015) 012033.

SHWETHA, D. ERAIAH, B. Influence of europium (Eu³⁺) ions on the optical properties of lithium zinc phosphate glasses. Bengaluru-560056, India, 2017.

STEVEN, J. OLDENBURG, P.H. D. Silver Nanomaterials: Properties & Applications. nanoComposix, Inc. San Diego, California 92111.

PAULO C. DE SOUSA FILHO, O. A. S. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>>. Citado 4 vezes nas páginas 19, 22, 23 e 24.

NANOCOMPOSIX. Introduction to Silver nanoparticles, Disponível em: <<https://nanocomposix.com/pages/introduction-to-silver-nanoparticles>>

FILHO, P.C .S. SERRA. O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>>

PAZ, C. S. R. I. Transferência de energia Er³⁺ → Sm³⁺ em vidros TeO₂:ZnO. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Alagoas - UFAL, 2020.

BOHREN, C.F. HUFFMAN, D.R. Absorption and scattering of light by small particle. Wiley, New York, (1998).

BRONGERSMA, M.L. Recent progress in plasmonics, Conference on Quantum Electronics and Laser Science (QELS) - Technical Digest Series,(2008).

MOHAMED, M.B. VOLKOV, V. LINK, S. EL-SAYED, M.A. The 'lightning'gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. Chem Phys Lett 317:517–523, (2000)

DMITRUK, I. BLONSKIY, I. PAVLOV, I. YESHCENKO ,O. ALEXEENKO, A. DMYTRUK, A. et al. Surface plasmon as a probe of local field enhancement. Plasmonics 4:115–119, (2009).

Dulkeith, E. Niedereichholz, T. Klar, T.A. Feldmann, J. Von Plessen, G. Gittins, D.I. et al. Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles. Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys 70:205424, (2004).

KRAVETS, V. ALMEMAR, Z. JIANG, K. et al. Imaging of Biological Cells Using Luminescent Silver Nanoparticles. (2016).

KREIBIG, U. VOLLMER, M. Optical properties of metal clusters. Springer, Berlin, Heidelberg, (1995).

WILCOXON, J.P. MARTIN, J.E. PARSAPOUR, F. WIEDENMAN, B. KELLEY, D. F. Photoluminescence from nanosize gold clusters. J Chem Phys 108:9137–9143,(1998).

VALENÇA, J. V. B. Caracterização e avaliação dosimétrica de vidros boratos com uso da técnica de luminescência opticamente estimulada. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Sergipe - (UFS), (2017).

YUKIHARA, E.G.; McKEEVER, S.W.S. Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications. Oklahoma: Jhon Wiley & Sons Ltd, 2011.

RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps - 1: The study of distributions. Proc. Roy. Soc., London, V. 184, 1945.

McKEEVER, A. W. S.; MOSCOVITCH, M.; Townsend, P.D. Thermoluminescent dosimetry materials: Properties and uses. Nuclear Technology Publishing, Kent, 1995.

MELO, A. P. Caracterização do jade e dos silicatos a família do jade para aplicação em dosimetria das radiações. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, (2007).

McKEEVER, S. W. S. Thermoluminescence of solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

FURETTA, C. Handbook of Thermoluminescence. Londres: World Scientific Publishing, 2003.

GARLICK, C. F. J.; GIBSON, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Proceedings of the Physical Society, 60(6): 574,1948.

SILVA, A. M. B. Produção e caracterização de compósitos de CaSO₄:Tb,Ag para fins dosimétricos. Universidade Federal de Sergipe - UFS, 2019.

MAY, C. E.; PARTRIDGE, J. A Thermoluminescent Kinetics of alpha- irradiated alkali halides. The Journal of Chemical Physics, 1964.

YUKIHARA, E. G., & McKEEVER, S. W. Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2011.

AKSELROD, M. S., BØTTER-JENSEN, L., & MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence and its use in medical dosimetry. Radiation Measurements, 41, S78-S99. (2006)

Bøtter-JENSEN, L., McKeever, S. W., & Wintle, A. G. Optically stimulated luminescence dosimetry. Elsevier, (2003).

CAPÍTULO IV

IV. 1. MATERIAIS E MÉTODOS

IV. 1. 1. SÍNTESE DOS SISTEMAS VÍTREOS BIOCAMPATÍVEIS

O sistema vítreo $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ puro, dopado com 2wt% de európio (Eu) e co-dopado com 0,25 e 0,50 de prata (Ag) foi sintetizado por uma metodologia que está em submissão de patente. As lâminas foram utilizadas nas medidas de absorção óptica e fluorescência. Posteriormente, as lâminas foram pulverizadas e o pó foi separado e utilizado nas medidas de dosimetria.

IV. 1. 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

IV. 1. 2. 1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Os espectros de absorção óptica foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro de absorção UV-VIS-NIR -3600 Shimadzu, com resolução espectral de 1nm. O espectrômetro de absorção está localizado no Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais localizado no Instituto de Física da UFAL.

IV. 1. 2. 2. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Os espectros de fluorescência foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog 3, Horiba-Jobin Yvon, utilizando as linhas de excitação de 360 e 470 nm. Este espectrofluorímetro está localizado no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia do Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON) localizado no Instituto de Física da UFAL.

IV. 1. 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES DOSIMÉTRICAS

Para a caracterização TL/LOE, os biovidros foram utilizados em forma de pastilhas. Para isso, a quantidade necessária de pó para a produção de cada pastilha foi pesada em balança analítica; em seguida, o pó pesado foi colocado no interior do pastilhador. O pastilhador foi posicionado em prensa hidráulica e as pastilhas foram prensadas com aplicação de 100 Kgf/cm², durante cerca de 10 s. As pastilhas produzidas possuem dimensões finais de 30 mg de massa, 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, aproximadamente. As sinterizações foram feitas com todas as pastilhas posicionadas simultaneamente em barquinha de alumina em um forno tipo mufla da marca EDG 1800671, pertencente ao LFM/DFI (UFS). Para isso, as pastilhas foram mantidas a 600°C por 1 h; em seguida, sofreram resfriamento lento até entrarem em equilíbrio térmico com o ambiente.

Todas as irradiações e análises dosimétricas foram realizadas no Centro de Metrologia das Radiações (CMR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP), com uma fonte beta de ⁹⁰Sr+⁹⁰Y, que apresentava taxa de dose absorvida de 82.9 mGy/s, acoplada à leitora TL/LOE Risø. Após a medição do sinal TL, as pastilhas passaram por tratamento térmico de reutilização.

Nas avaliações do sinal TL as amostras foram aquecidas até 400°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/s. O sistema de estimulação usado para OSL e TL é composto respectivamente por LED azul com picos de emissão em 470 nm e uma placa de aquecimento, o sistema de detecção é composto por um tubo fotomultiplicador e um filtro de detecção do tipo U-340 para determinar as faixas de transmissão durante as medições.

O esquema de funcionamento das leitoras Risø é mostrado na [Figura 15](#).

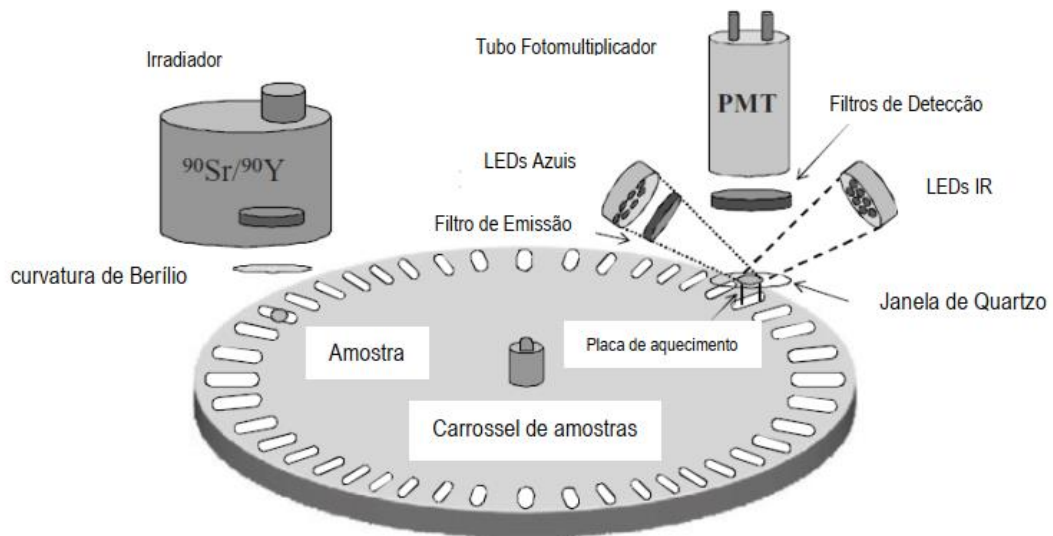


Figura 15: Esquema de uma leitora RISO TL/OSL.(YUKIHARA *et al*, 2011)

A leitora possui uma fonte de radiação beta utilizada para estes estudos, sistema de aquecimento, dois arranjos de LED azul e infravermelho e o tubo fotomultiplicador para aquisição do sinal.

REFERÊNCIA

YUKIHARA, E. G., & MCKEEVER, S. W. Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2011.

CAPÍTULO V

V. 1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

V. 1. 1. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS DOS BIOVIDROS

As propriedades ópticas dos biovidros SNCP puro, dopado com európio e co-dopados com concentrações crescentes de Ag foram investigadas utilizando as técnicas de absorção óptica e fluorescência.

Figura 16 mostra os espectros de absorção óptica, a temperatura ambiente, dos biovidros SNCP puro, dopado com európio e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%). Observa-se no espectro de absorção óptica do biovidro SNCP uma banda localizada na região do ultravioleta característica de sistemas vítreos.

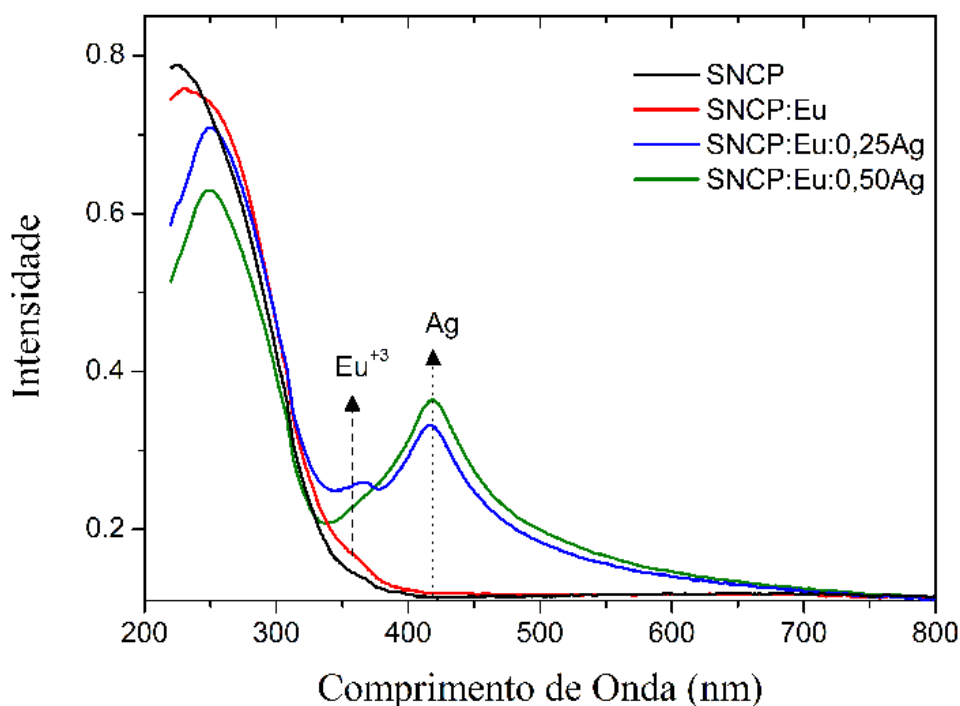


Figura 16: Espectros de absorção óptica, a temperatura ambiente, dos biovidros SNCP puro, dopado Eue co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%). As setas representam as absorções de íons de Eu^{3+} e de nanopartículas de Ag.

No espectro do biovidro dopado com európio observa-se um leve alargamento da banda devido à presença da banda de absorção de íons de európio, dando fortes indícios da sua incorporação no biovidro. A seta tracejada representa, com base na literatura, a absorção dos íons de Eu^{3+} . (YUAN *et al.*, 2015) Na [seção III. 1. 1.1.2](#), comentamos sobre o espectro de absorção de íons de Eu^{3+} .

Ao incorporar as co-dopagens com Ag, observa-se uma banda adicional localizada em torno de 419 nm, na região do visível, característica da banda plasmônica de Ag. O formato da banda plasmônica de Ag dá fortes indícios de que as nanopartículas apresentam morfologia esférica. A fim de verificar mais detalhes, (veja [seção III. 1. 1. 1. 3](#)). Com base na posição da banda plasmônica de Ag (veja [seção III. 1. 1.1.5](#)) o tamanho das nanopartículas está em torno de 40 nm.

[Figura 17](#) mostra os espectros de fluorescência (FL), a temperatura ambiente, dos biovidrosSNCP puro, dopado com Eu e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%). Nos espectros de FL dos biovidros utilizando a linha de excitação de 360 nm observa-se as bandas de emissões características dos íons de Eu^{3+} e das nanopartículas de Ag (banda na região do verde) ([Figura 17a](#)), com exceção do biovidro puro.

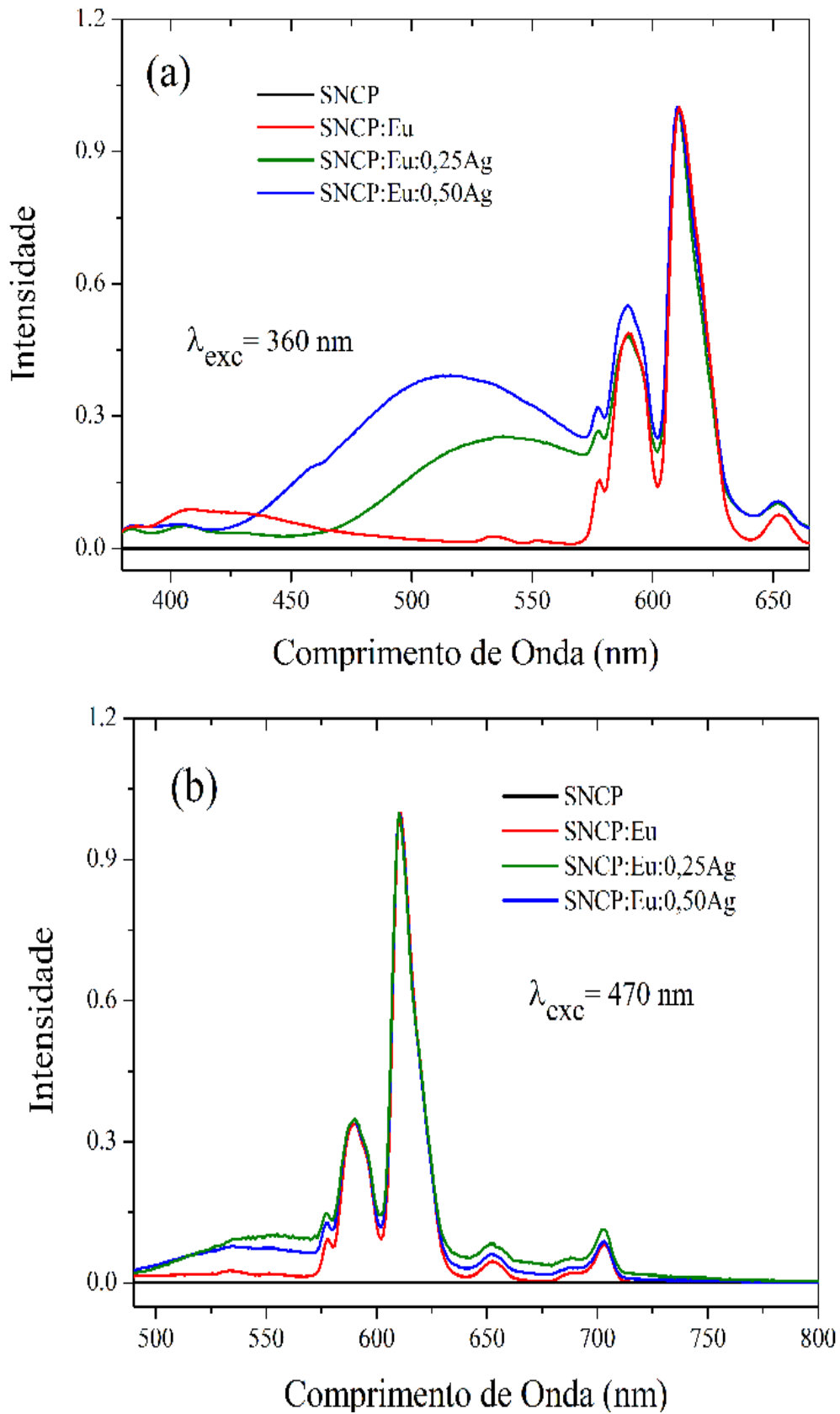


Figura 17: Espectros de luminescência dos biovidros SNCP puro, dopado com Eu e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50 \text{ wt\%}$), utilizando linha de excitação (a) 360 nm e (b) 470 nm.

Nos espectros de FL dos biovidros utilizando a linha de excitação de 470 nm, observa-se uma diminuição na intensidade das bandas de emissão das NPs de Ag (Figura 17b) Esse resultado indica que a linha de excitação 470 nm é menos ressonante nas nanopartículas de Ag do que a de 360 nm (Figura 17b), como confirmado, também, nos espectros de AO (Figura 16).

V. 1. 2. CARACTERIZAÇÕES DOSIMÉTRICAS

V. 1. 2. 1. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

As medidas de TL foram realizadas nas amostras sem irradiar e irradiadas. Durante a medição as pastilhas dos biovidros foram aquecidas individualmente de forma linear, com taxa de aquecimento de 10 °C/s, temperatura final de 400°C, sob fluxo constante de nitrogênio de 1 L/min.

V. 1. 2. 2 ESTUDO DAS AMOSTRAS NÃO IRRADIADAS

Figura 18 mostra as curvas de emissão TL das pastilhas dos biovidros SNCP puro, dopado com Eu^{3+} e co-dopado com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) não irradiadas. Não observa-se sinal TL significativo, apenas uma banda de baixa intensidade localizada na faixa de 180 °C a 400 °C, que corresponde a radiação de fundo ou de background.

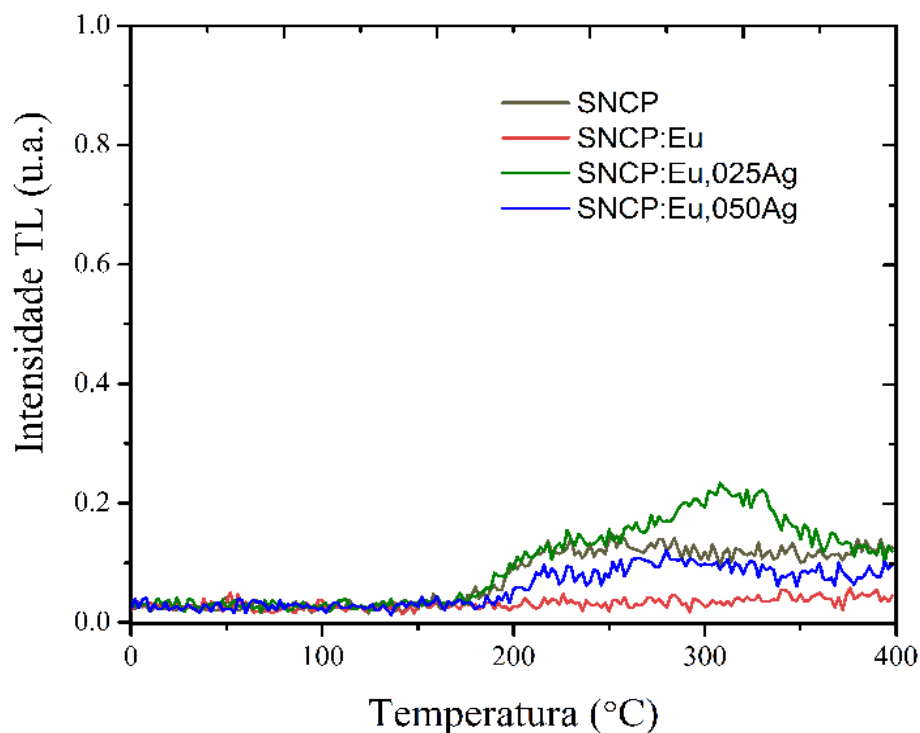


Figura 18: Curvas de emissão TL das pastilhas dos biovidros SNCP puro, dopado com Eu^{3+} e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) não irradiadas.

V. 1. 2. 3. ESTUDO DAS AMOSTRAS IRRADIADAS

As pastilhas dos biovidros SNCP puro, dopado com Eu^{3+} e co-dopado com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) foram irradiadas com a fonte beta do sistema Risø, com dose absorvida de 10 Gy e posteriormente foram realizadas as medidas de TL.

V. 1. 2. 3.1. BIOVIDRO

Figura 19 mostra a curva de emissão TL do biovidro SNCP puro, obtida num intervalo de temperatura de 100°C a 400°C . Observa-se quatro picos TL principais, em torno de 130°C , 210°C , 335°C e um pico de maior intensidade em torno de 250°C . Ao realizar a comparação das curvas TL biovidro irradiado com a não irradiado (Figura 18), observa-se que a intensidade da curva de emissão do biovidro irradiado é relativamente mais intensa do que o biovidro não irradiado. O aumento na intensidade ocorre devido a

recombinação de elétrons e buracos, quando há relaxação de cargas eletrônicas excitadas, ou estados metaestáveis, para o estado fundamental, resultando na emissão de fótons (luminescência).

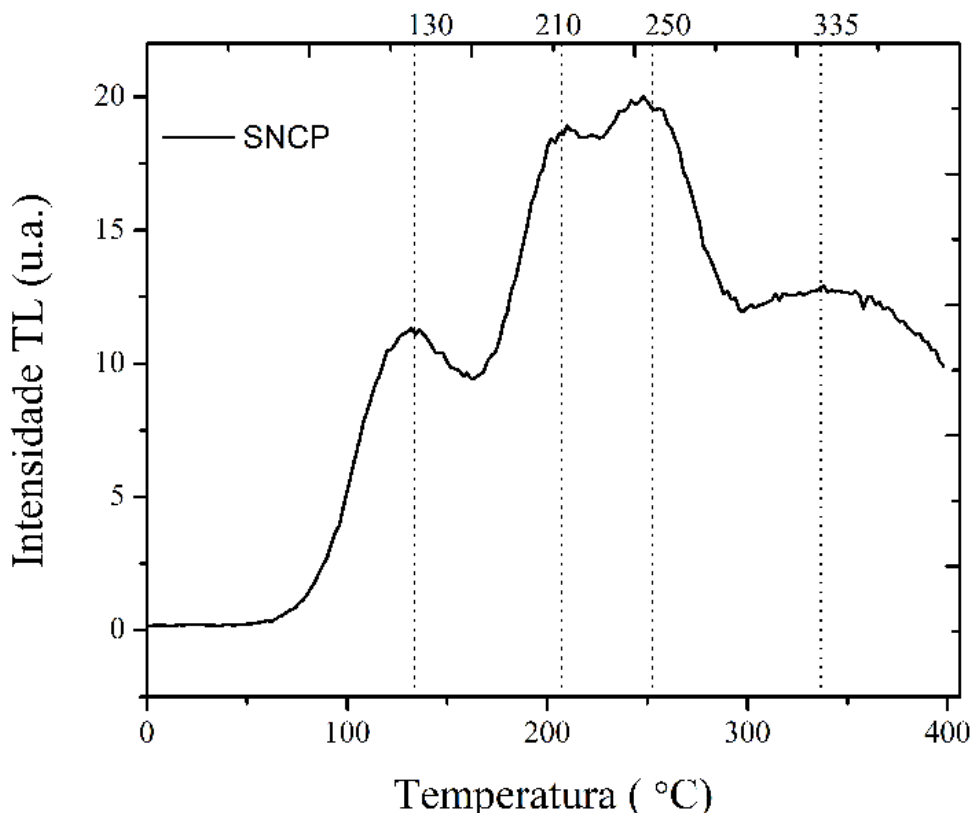


Figura 19 Curva de emissão TL da pastilha do biovidro SNCP puro irradiada com 10 Gy de radiação beta.

V. 1. 2. 3. 2. BIOVIDRO DOPADO COM ÍONS DE Eu^{3+}

Figura 20 mostra a curva de emissão TL do biovidro dopado com Eu^{3+} , em que observa-se que com a dopagem de Eu^{3+} a emissão TL passa a apresentar apenas um pico em torno de 125 °C. Esse resultado dá indício de que o dopante altera o arranjo atômico do biovidro, diminuindo a densidade de armadilhas ocupadas pelos elétrons. Assim, pode-se sugerir que o material passou a ter apenas um tipo de centro de recombinação localizado em níveis energéticos mais rasos.

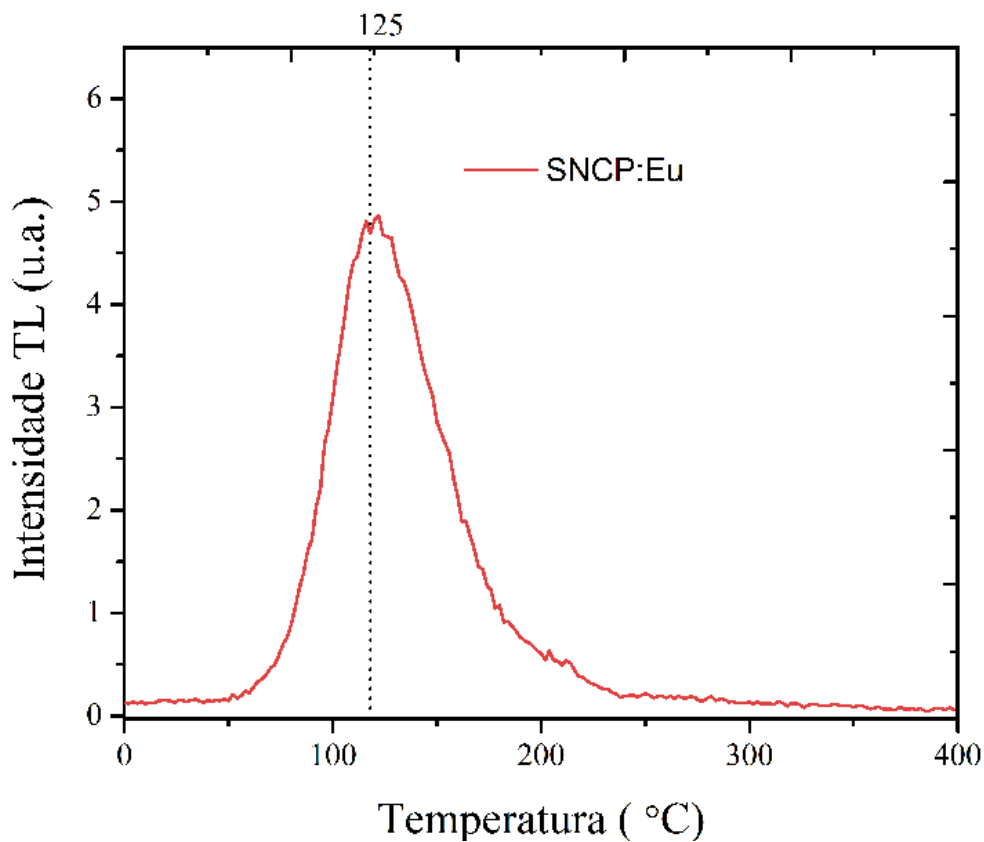


Figura 20: Curva de emissão TL da pastilha do biovidro SNCP dopado com Eu^{3+} irradiada com 10 Gy de radiação beta.

V. 1. 2. 3. 3. BIOVIDRO DOPADO COM ÍONS DE Eu^{3+} E CO-DOPADO COM Ag

Figura 21 mostra as curvas de emissão TL dos biovidros SNCP:Eu^{3+} co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%). Observa-se que a co-dopagem com Ag no biovidro SNCP:Eu resultou na redução da intensidade em comparação ao biovidro puro (Figura 17) ou dopado com Eu^{3+} (Figura 18). Esse resultado sugere que ocorreu a supressão na quantidade defeitos que contribuem para o armazenamento de carga na matriz.

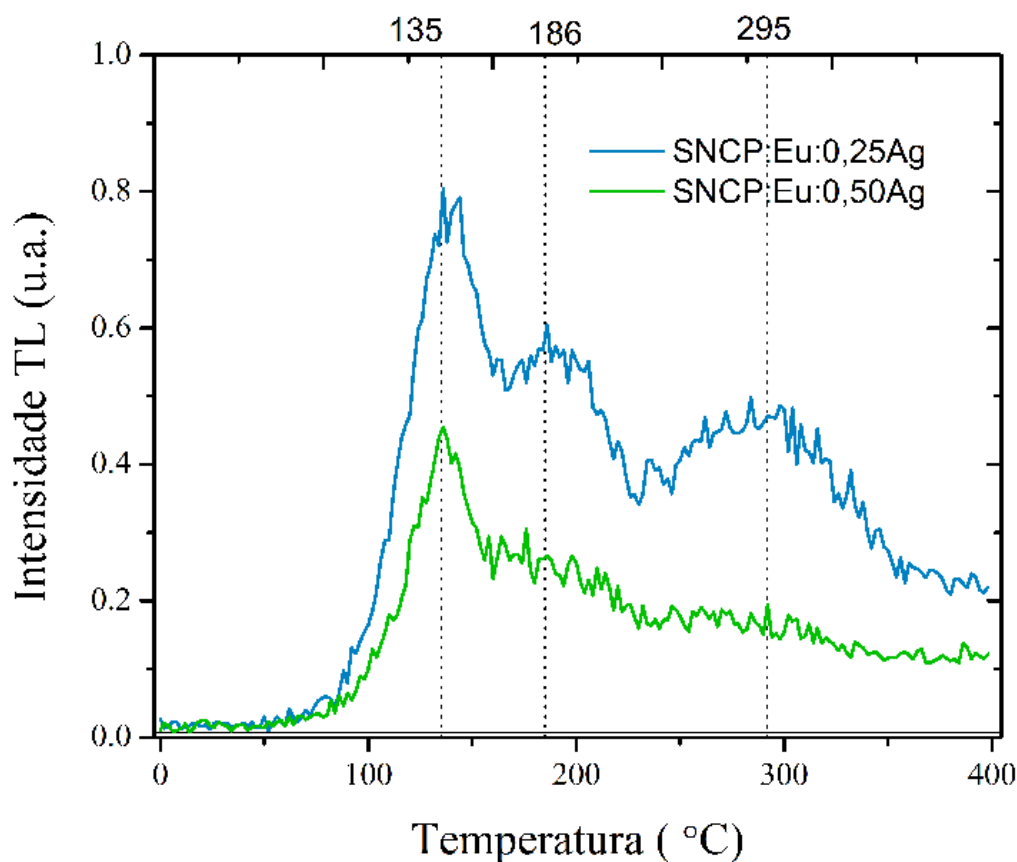


Figura 21: Curvas de emissão TL da pastilha dos biovidros SNCP dopados com Eu^{3+} co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) irradiadas com 10 Gy de radiação beta.

Figura 22 mostra as curvas de emissão TL dos biovidros SNCP puro, dopado com Eu^{3+} e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) para comparação. Observa-se que a curva de emissão TL do biovidro SNCP apresenta mais picos, em comparação com as demais amostras. Esse resultado dá indícios de que o arranjo atômico do biovidro apresenta mais armadilhas para os portadores de carga e centros de recombinação distintos localizados em níveis energéticos em diferentes profundidades. Isso está em excelente acordo por ser tratar de uma amostra vítrea, apresentando, assim desordem local. Observa-se, também, que os picos de emissão TL do biovidro SNCP são mais intensos.

As curvas de TL dos biovidros SNCP:Eu e co-dopados com Ag apresentam apenas picos em aproximadamente 125°C , que são resultantes da recombinação de elétrons

provenientes de armadilhas rasas. Esses materiais não apresentam muita relevância para a dosimetria, pois seu sinal certamente decai muito rapidamente após a irradiação.

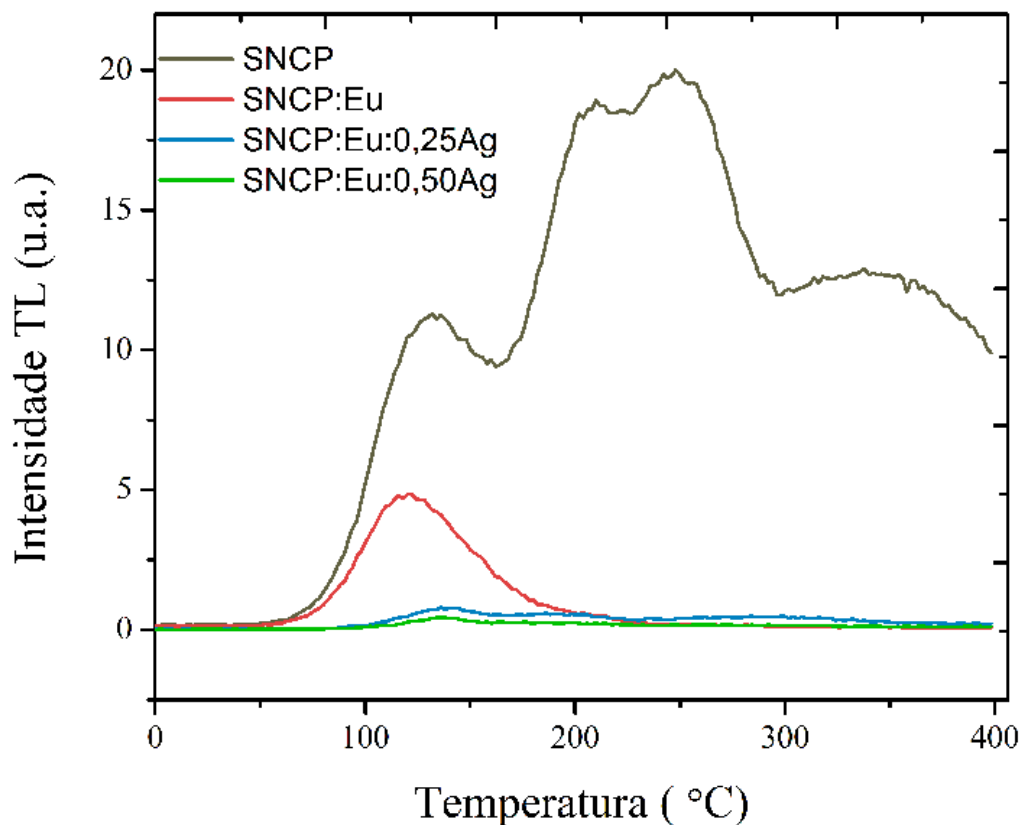


Figura 22: Curvas de emissão TL das pastilhas dos biovidros SNCP puro, dopados com Eu^{3+} e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) irradiadas com 10 Gy de radiação beta.

Uma das características específicas de um material termoluminescente para uso como dosímetro que é o pico de emissão TL seja intenso e em torno de 180°C e 250°C. (CAMPOS, 1998). Com base nos resultados anteriores, verifica-se que apenas o biovidro SNCP puro apresentou essa característica (TL: 200°C e 250°C).

V. 1. 2. 3. 4. COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DAS MEDIÇÕES TL

O coeficiente de variação é avaliado para observar a reprodutibilidade do dosímetro, verificando a estabilidade da leitura. Na Tabela 1 são apresentados os valores nominais das áreas dos sinais TL dos biovidros. Três medições com três pastilhas de

cada amostra foram realizadas, sendo submetidas a irradiação com dose de 10 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). Para avaliar o coeficiente de variação percentual da leitura dos dosímetros utilizou-se o desvio padrão das respostas luminescentes e a média das medições de cada amostra. Apresentando a menor porcentagem em coeficiente de variação o biovidroSNCP puro em torno de 8,9%.

A reprodutibilidade do dosímetro é dada pelo coeficiente de variação percentual (CV%), que é igual ao quociente entre o desvio padrão das medições e a média das medições de cada amostra:

$$Cv = S/X \quad (12.18)$$

Onde S é o desvio-padrão das medidas e X a média entre elas.

Tabela 1: Coeficiente de variação das medições TL

Amostra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio padrão	C. V. (%)
SNCP	2407271	2052312	2087829	2182471	195491.1	8,9%
Eu	70554	184544	220888	158662	78437.7	49,4%
Eu0,25Ag	66575	73039	51179	63597	11230.0	17,6%
Eu0,50Ag	27390	30873	28432	34750	9886.7	28.4%

Com base nos resultados obtidos, a caracterização mais aprofundada do sinal TL foi realizada somente para o biovidro SNCP, por apresentar maior sensibilidade TL em relação às dopagens e co-dopagem. Além disso, o biovidro SNCP apresentou o menor coeficiente de variação do sinal TL pode-se considerar uma boa reprodutibilidade para o biovidro puro.

O limite máximo aceitável pela Organização Internacional de Normalização é CV% menor que 10% (ISO).(ISSO, 1997)Portanto, com base na [Tabela 1](#) observa-se que apenas o biovidro SNCP (CV% = 8,9%) apresentou CV% menor que 10 %.Esse

resultado confirma o grau de estabilidade bem satisfatório para essa amostra, pois esta dentro dos limites exigidos pela ISO.

V. 1. 2. 3. 5. ANÁLISE DA CURVA DO BIOVIDRO SNCP

Figura 23 mostra a curva TL da pastilha do biovidro irradiado com 10 Gy de radiação beta e a deconvolução utilizando quatro gaussianas. Nem todos os picos encontrados pela técnica de deconvolução são observados na curva de emissão TL experimentais, pois a intensidade e a quantidade dos picos TL individuais se superpõem, originando a formação de um pico longo, que é a soma dos picos de menores intensidades. Tabela 2 mostra os resultados da deconvolução.

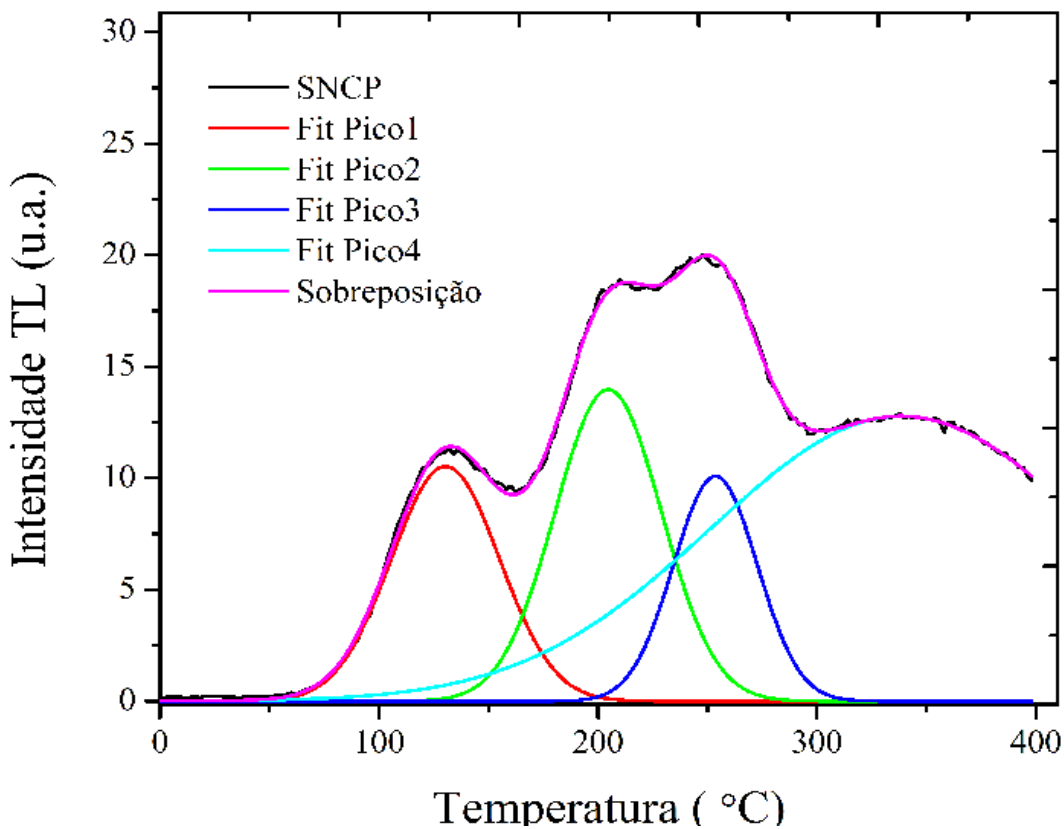


Figura 23: Deconvolução da curva de emissão TL da pastilha do biovidroSNCP puro irradiada com 10 Gy de radiação beta.

Tabela 2: Resultados obtidos a partir da deconvolução da curva de TL do biovidro.

Modelo	Gaussianas			
Equação	$y = (A/(w*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$			
Ajustes	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico
Temperatura (°C)	130.2985 ± 0.304	204.6675 ± 0.4949	253.6273 ± 0.5485	338.4114 ± 0.8050
Largura	49.4242 ± 0.5578	48.7568 ± 1.0453	38.2737 ± 0.8196	173.7250 ± 3.9087
Amplitude	652102.3235 ± 12291.3115	853799.3111 ± 23385.9415	483579.66 ± 25696.6371	2.7831E6 ± 58639.6120
Eficiência do ajuste	0.9993			

V. 1. 2. 3. 6. CURVA DOSE RESPOSTA TL DO BIOVIDRO

A curva da resposta de um dosímetro TL em função da dose corresponde, geralmente, a quatro regiões: linear, supralinear, sublinear, e de saturação. A primeira é de maior interesse na dosimetria, visto que permite uma maior exatidão nas medidas. Na região supralinear a resposta TL deixa de ser proporcional à dose. Na sub linearidade o fenômeno é interpretado como uma diminuição do número de armadilhas disponíveis para a captura dos elétrons. Na região de saturação todas as armadilhas estão totalmente preenchidas com a dose. Essa região não é de interesse da dosimetria pois o valor da resposta permanece o mesmo para um intervalo de variação do tempo. (MELO, 2007)

A fim de investigar a linearidade de resposta TL, as pastilhas do biovidro SNCP puro foram irradiadas com doses crescentes de 1 Gy até 50 Gy. Na [Figura 24](#) mostra o gráfico da intensidade TL versus dose absorvida.

Os valores do sinal TL foram obtidos integrando-se a área sob a curva de emissão. O ajuste linear para se verificar a faixa de linearidade da resposta resultou em coeficiente de correlação linear de 0,9882. Com base nos resultados anteriores, o biovidro foi a única

amostra que apresentou linearidade satisfatória no intervalo de doses estudado. Sendo que as demais amostras não atingiram boa emissão luminescente e os requisitos mínimos adotados de reprodutibilidade (veja [Tabela 1](#) e [Figuras 20,21](#)).

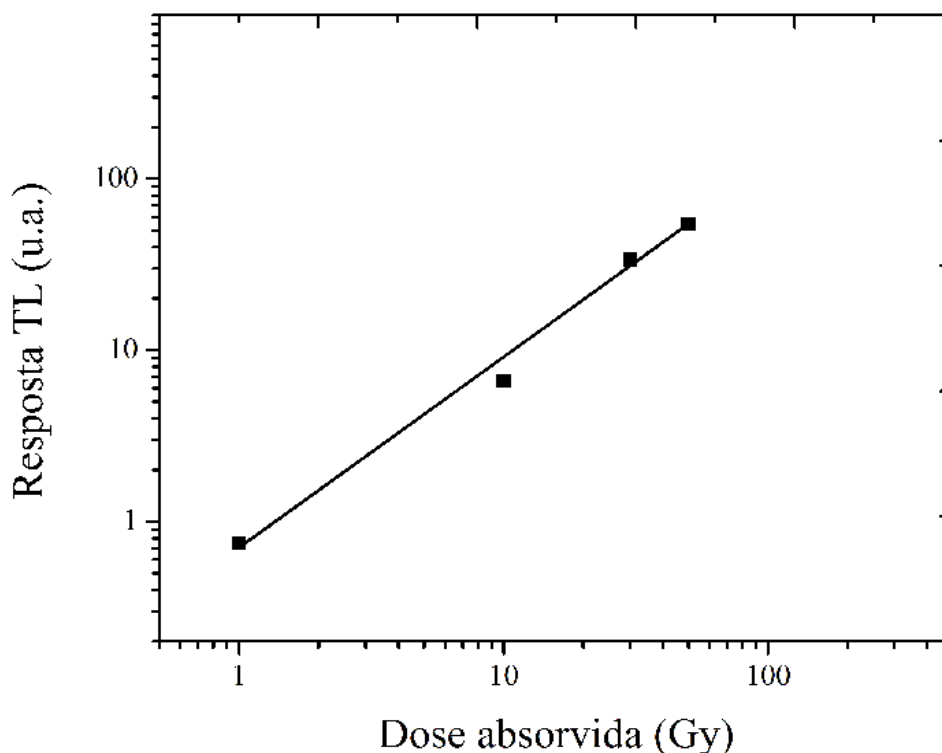


Figura 24: Resposta TL de pastilha do biovidro SNCP puro irradiada com radiação beta no intervalo de 1 a 50 Gy

V. 1. 2. 2. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (OSL)

O sinal OSL foi medido no modo contínuo de LED's com pico de emissão em 470 nm e tempo de integração de 40 s. Para todos os biovidros, antes das análises do sinal OSL das amostras irradiadas serem realizadas, foram feitas medições das amostras não irradiadas.

V. 1. 2. 3. ESTUDO DAS AMOSTRAS NÃO IRRADIADAS

[Figura 25](#) mostra as curvas de luminescência opticamente estimulada (OSL) do biovidros

puro, dopados com Eu^{3+} e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) não irradiados.

Observa-se que as amostras não apresentam sinal.

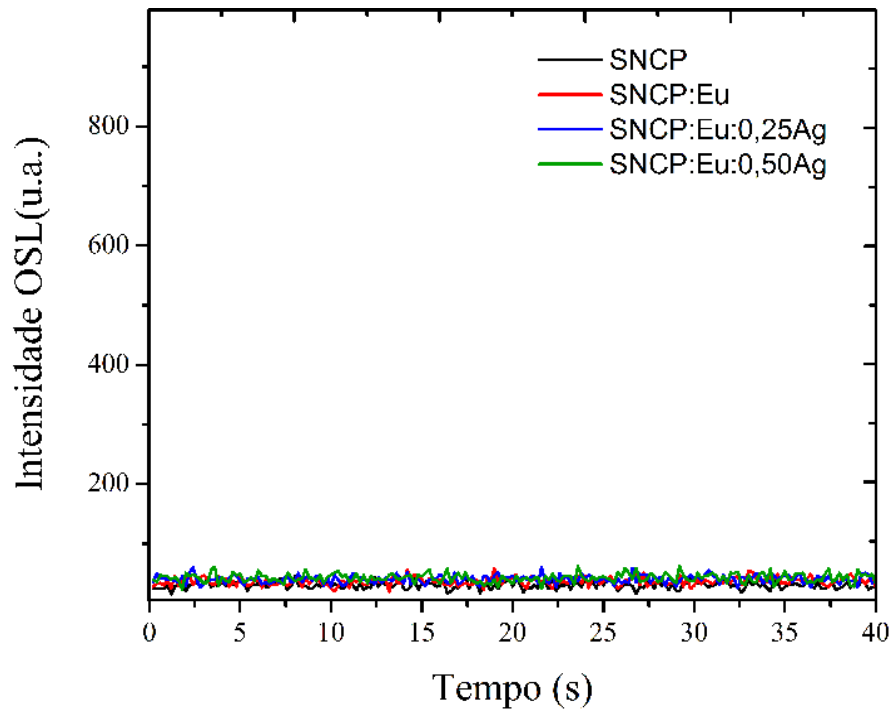


Figura 25: Curvas de emissão OSL dos biovidros puro, dopados com Eu^{3+} e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) não irradiados.

V. 1. 2. 4. ESTUDO DOS BIOVIDROS IRRADIADOS

As pastilhas ds biovidros SNCP puro, dopado com Eu^{3+} e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) foram testadas para possíveis aplicações em dosimetria por meio da técnica de luminescência opticamente estimulada, sendo irradiados com 10 Gy de radiação beta.

Figura 26 mostra as curvas de emissão OSL das pastilhas dos biovidros SNCP puro e dopado com Eu^{3+} irradiados com 10 Gy de radiação beta. Observa-se que a curva de decaimento OSL é típica de decaimento exponencial, comprovando que as armadilhas estão sendo esvaziadas durante o estímulo óptico, e taxa de decaimento rápida devido à recombinação direta entre os elétrons e buracos nos centros luminescentes.

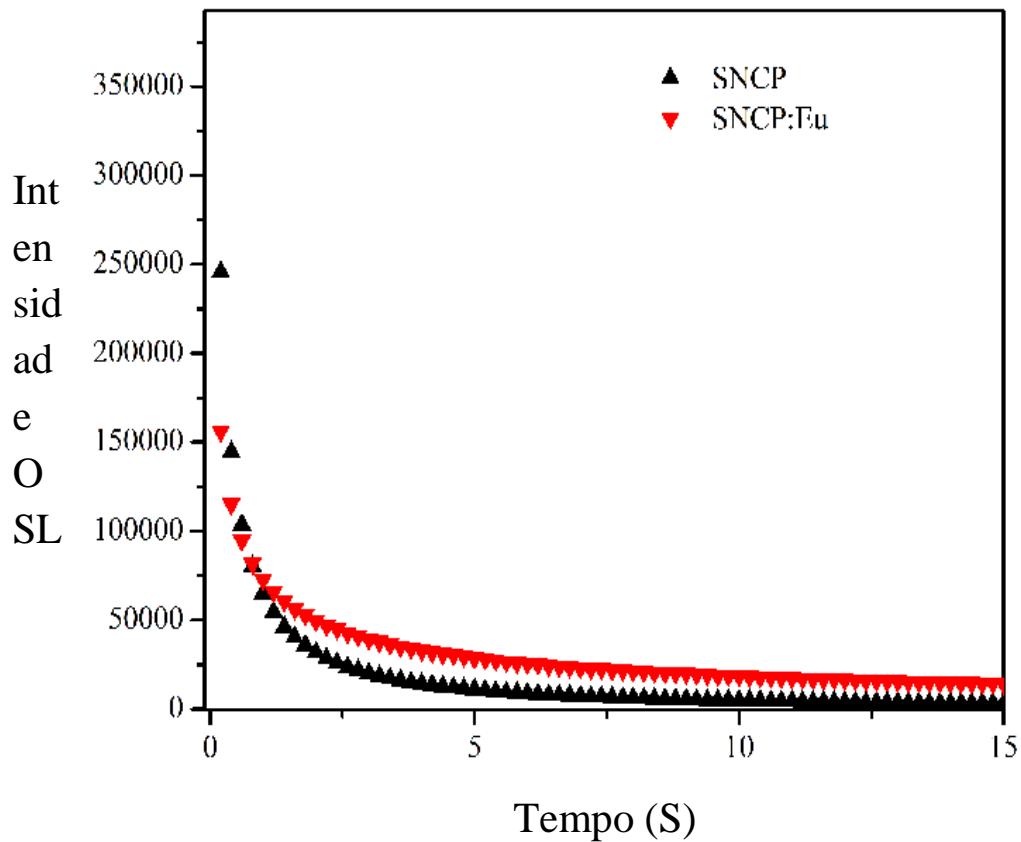


Figura 26: Curvas de emissão OSL das pastilhas dos biovidros SNCP puro e dopado com Eu^{3+} irradiados com 10 Gy de radiação beta.

A curva de emissão OSL do biovidro dopado com Eu^{3+} apresenta o mesmo perfil de decaimento exponencial que a do biovidro puro. Contudo, observa-se que com a dopagem ocorreu a redução na intensidade do sinal OSL em comparação com a do sinal OSL do biovidro puro. Esse resultado está em excelente acordo com os resultados de TL (Figura 22). Esse resultado dá indícios de que os íons de Eu^{3+} não proporcionam benefícios luminescentes em termo das análises TL/OSL a matriz SNCP.

Figura 27 mostra as curvas de emissão OSL das pastilhas dos biovidros dopado com Eu^{3+} e co-dopados com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) irradiados com 10 Gy de radiação beta. Observa-se que o perfil de decaimento exponencial das curvas de emissão OSL está presente em todas as amostras.

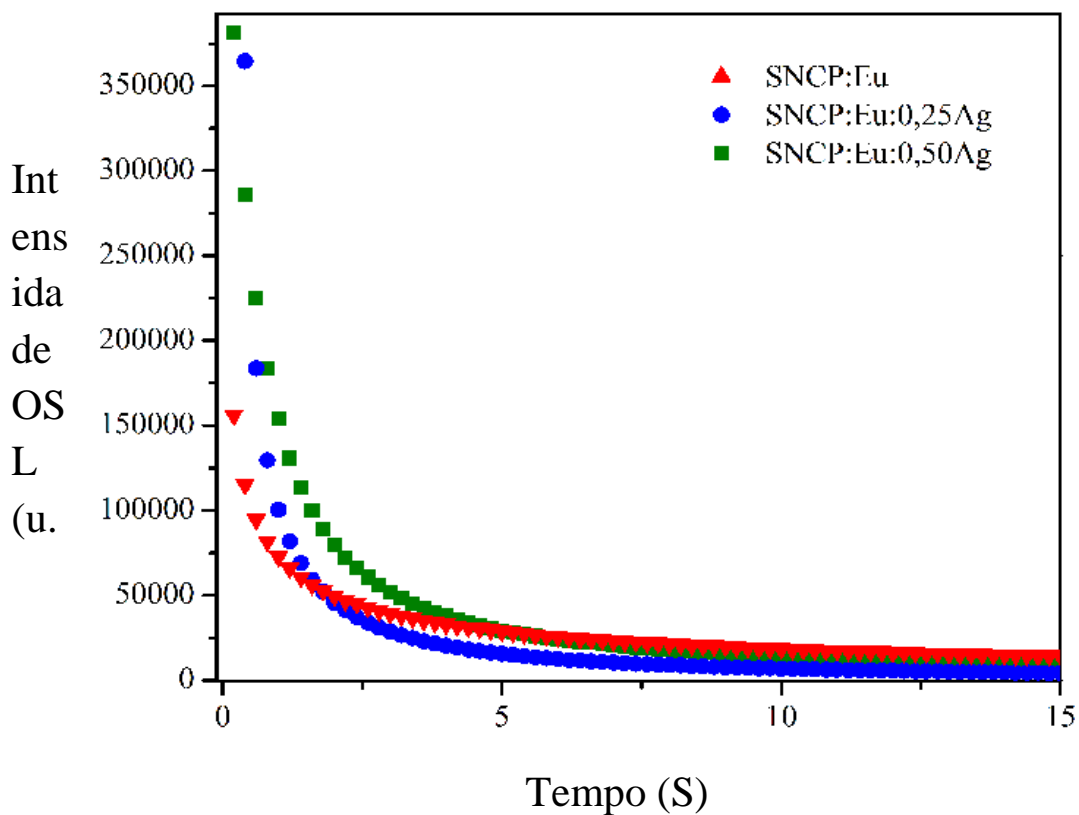


Figura 27: Curvas de emissão OSL das pastilhas dos biovidros puro, dopado com Eu^{3+} e co-dopados com Ag com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) irradiadas com 10 Gy de radiação beta.

Diferentemente da dopagem com Eu^{3+} , as curvas de OSL das amostras co-dopadas com Ag apresentam um aumento na intensidade do sinal OSL com o aumento da concentração de Ag. Esse resultado dá indícios de que a incorporação de Ag favorece a criação de armadilhas para os portadores de cargas melhorando significativamente a emissão, diferentemente do que foi observado para o sinal TL (veja Figura 22). Esse mesmo efeito foi observado nos resultados de Guidelli et al. e Junot et al. que confirmaram que o aumento do sinal com a dopagem de Ag está relacionado a efeitos característicos de nanopartículas de Ag, confirmando que nos biovidros sintetizados correu a formação de nanopartículas de Ag. (GUIDELLI *et al.*, 2014; JUNOT, 2013)

V. 1. 2. 4. 1 COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DAS MEDIÇÕES OSL

Tabela 3 mostra os valores nominais das áreas dos sinais OSL das amostras. Três medições de cada amostra foram realizadas, sendo submetidas à irradiação com dose de 10 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). Para avaliar o coeficiente de variação percentual da leitura dos dosímetros utilizou-se o desvio padrão das respostas luminescentes e a média das medições de cada amostra. A reprodutibilidade é dada pelo coeficiente de variação percentual (CV%) que foi calculado utilizando a equação (12.18) (seção II.1.1). A menor porcentagem em coeficiente de variação foi observada para o sinal OSL da amostra SNCP, em 8,66%.

Tabela 3 Coeficiente de variação das medições OSL para o biovidro puro (SNCP).

Amostra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio padrão	C. V. (%)
SNCP	2567191	2267241	2701921	2567191	222511.8	8.6675
Eu0,25Ag	3885245	3211156	3583345	3559915	337654.7	9.4849
Eu0,50Ag	4726733	5690466	1676563	4031254	2095381.0	51.9784
Eu	1474713	1018589	2362866	1618723	683611.2	42.2315

REFERÊNCIAS

YUAN, H. M. Fan, H. H. Dai, F. Q. Lan, S. Wan, X. Upconversion Luminescence from aluminoborate glasses doped with Tb^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+} under the excitation of 2.6- μm femtosecond laser pulses. *Materials Science and Engineering* 310 (2015) 012033.

STEVEN, J. Oldenburg, Ph. D. *Silver Nanomaterials: Properties & Applications*. nanoComposix, Inc. San Diego, California 92111

CAMPOS, L. L. *Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação*. Cerâmica, 1998.

ISO. International Organization for Standardization. "Individual Thermoluminescence Dosimeters for Extremities and Eyes", ISO/FDIS 12794-1, 1997.

MELO, A. P. *Caracterização do jade e dos silicatos a família do jade para aplicação em dosimetria das radiações*. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, (2007)

GUIDELLI, E. J., RAMOS, A. P., & BAFFA, O. Optically Stimulated Luminescence Under Plasmon Resonance Conditions Enhances X-Ray Detection. *Plasmonics*, 9(5), 1049–1056, 2014.

JUNOT, D. O. *Análise das propriedades termoluminescentes e exoeletrônicas de dosímetros de $CaSO_4:Eu$ com adição de Ag*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2013.

Capítulo VI

VI. 1. CONCLUSÕES

Neste trabalho, sintetizamos com sucesso biovidros puro, dopados com Eu^{3+} e co-dopado com Ag ($x = 0,25$ e $x = 0,50$ wt%) e investigamos as propriedades ópticas e dosimétricas utilizando as técnicas de absorção óptica (AO), fluorescência (FL), termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL). Nos espectros de AO foram observadas bandas de absorção características do biovidro e dos dopantes (európio e Ag), indicando que a dopagem com Ag formou nanopartículas de Ag devido a presença da banda plasmônica. Com base nos espectros de absorção óptica verificou que as nanopartículas são esféricas e de tamanhos em torno de 40 nm. Nos espectros de FL observou bandas de emissão tanto das nanopartículas de Ag quanto dos íons de európio, demonstrando que ao utilizar a excitação em 360 nm a amostra co-dopada emite no verde e vermelho, já com 470 emite apenas no vermelho. Características termoluminescentes como linearidade, reprodutibilidade e curva de emissão TL foram avaliadas. Além disso, reprodutibilidade e curva de emissão OSL para luminescência opticamente estimulada (OSL). Nos resultados de TL o biovidro puro apresentou curva de emissão com quatro picos centrados em 130°C , 210°C , 335°C e um pico com maior intensidade em torno de 250°C , o biovidro dopado com Eu apresentou pico de emissão em torno de 125°C , já os biovidros co-dopados com Ag em torno de 125°C , 186°C , 295°C . Os biovidros dopados com Eu^{3+} e co-dopados com Ag demonstraram grande potencial para aplicabilidade na dosimetria OSL. Embora, seja necessário mais estudos de outros outros parâmetros, com base nos nossos resultados os biovidros puros, dopados e co-dopados podem ser materiais promissores a serem utilizados em aplicações na dosimetria das radiações ionizantes.

Capítulo VII

VII. 1. FUTUROS TRABALHOS

- Investigar propriedades térmicas usando Análise Térmica Diferencial.
- Investigar propriedades morfológicas, contraste e composição usando medidas de Microscopia de Força Atômica com modo Magnético e Microscopia Eletrônica Transmissão.
- Investigar propriedades estruturais usando Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho.
- Sintetizar biovidros co-dopados com concentrações maiores de Ag, por exemplo, 1%, 1,5%.
- Realizar medidas de Higroscopicidade.
- Medidas de Homogeneidade
- Dependência energética
- Desvanecimento do sinal OSL e TL
- Realizar medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).