

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**CARACTERIZAÇÃO DA EMISSÃO
TERMOLUMINESCENTE DA FLUORITA NATURAL**

ROBSON ALVES DOS SANTOS

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Helen Jamil Khoury

Co-orientador: Prof. Dr. Vinicius Saito Monteiro de Barros

Recife, PE

Agosto, 2016

ROBSON ALVES DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO DA EMISSÃO
TERMOLUMINESCENTE DA FLUORITA NATURAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Helen Jamil Khoury

Co-orientador: Prof. Dr. Vinicius Saito Monteiro de Barros

Recife, PE

Agosto, 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S237c Santos, Robson Alves dos.
Caracterização da emissão termoluminescente da fluorita natural.
/ Robson Alves dos Santos. - Recife: O Autor, 2016.
86 f. : il., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury.
Coorientador: Prof. Dr. Vinicius Saito Monteiro de Barros.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e
Nucleares, 2016.

Inclui referências bibliográficas.

1. Termoluminescência. 2. Espectro. 3. Impureza. I. Khoury,
Helen Jamil, orientadora. II. Barros, Vinicius Saito Monteiro de,
coorientador. III. Título.

CDD 535.356 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2017-02

Caracterização da Emissão Termoluminescente da Fluorita Natural

Robson Alves dos Santos

APROVADA EM: 31.08.2016

ORIENTADORA: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo – Dept. Engenharia de Minas/UFPE

Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci – Dept. Física/USP

Prof. Dr. Henry Socrates Lavallo Sullasi – Dept. Arqueologia/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas diversas oportunidades concedidas e por tantas pessoas maravilhosas que colocou em meu caminho.

Aos meus pais que nunca mediram esforços para me ajudar e entenderam minha ausência em tantos momentos.

À minha esposa Katarine, por toda ajuda, carinho, preocupação, discussão e constante incentivo.

À Profa. Dra. Helen Jamil Khoury por aceitar realizar o trabalho de orientação desta dissertação. Agradeço imensamente pela atenção, tempo e incentivo dedicados, que foram cruciais para a realização deste trabalho e pela confiança em mim depositava para seu desenvolvimento.

Ao Prof. Dr. Vinicius Saito Monteiro de Barros por ter aceitado ser co-orientador deste trabalho, por sua imensa paciência, sabedoria e suporte sem igual, que possibilitaram o desenvolvimento e conclusão desta dissertação.

Aos Profs. Dr. Pedro Luiz Guzzo e Dr. Walter Azevedo pelas sugestões e auxílio na coleta de dados. Aos Profs. Dr. Henry Socrates Lavallo, Dr. Leonardo Bruno de Souza, Dra. Viviane Asfora, Dr. Carlos Brayner e Dra Sandra Brito, pelo tempo dedicado, pelas conversas, conselhos e sugestões, que auxiliaram bastante na conclusão deste trabalho.

A todos que fazem parte do GDOIN – DEN/UFPE e do LMRI – DEN/UFPE, Ana Dayse, André, Clemanzy, Égita, Elias, Janeide, Kendy, Itayana, Péricles e Thaislane, pelo auxílio que de alguma maneira contribuiu para realização do trabalho.

Aos amigos do GDOIN, Aline, Beatriz, Caio, Charles, Daniel, Emília, Jorge, Juliana, Lelly, Lenon, Leôncio, Marcos, Max, Regina, Renata, Taqmmen, Yelina e William pelos ótimos momentos. A Bois, em especial, pela amizade e o companheirismo de sempre.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O fluoreto de cálcio, também conhecido como fluorita é um mineral presente em vários continentes e se apresenta com diferentes colorações. As suas propriedades luminescentes tem sido estudadas visando a aplicação em dosimetria das radiações ionizantes. Contudo, há poucos estudos a respeito do espectro de emissão termoluminescente (TL) da fluorita e a sua correlação com a coloração do mineral. Neste trabalho, se propõe avaliar a emissão termoluminescente de 77 cristais de fluorita de diferentes colorações, dentre elas amarelo, azul, incolor, marrom, preto, roxo e verde, procedentes das Américas do Norte e do Sul, África, Ásia e Europa, com o objetivo de se obter dados que sirvam de referência para o estudo TL e do espectro de emissão e que contribuam para um maior conhecimento das características deste mineral. Para tanto, foi produzido CaF_2 sintético dopado com diferentes impurezas para comparação com o espectro de emissão da fluorita natural. Fragmentos de cristais de fluorita foram manualmente pulverizados e pastilhas de uma mistura homogênea de fluorita particulada e politetrafluoretileno floculado em temperatura ambiente foram produzidas. Em seguida, as pastilhas foram irradiadas com uma fonte de ^{137}Cs emissora de radiação gama com doses entre 0,1 a 10 mGy, para avaliar a curvas de intensidade TL. A análise mostrou não haver relação entre a coloração e as impurezas presentes nos cristais de fluorita. Apesar disso, amostras de todas as colorações apresentaram disprósio. O espectro de emissão TL mostrou que os cristais da América do Sul, África e Ásia, em geral possuem as impurezas cério (Ce), disprósio (Dy) e érbio (Er), enquanto as procedentes da Europa apresentam Dy. Alguns exemplares da África e Ásia apresentaram as impurezas térbio (Tb) e manganês (Mn). As curvas de intensidade TL apresentaram picos similares e sobrepostos nas mesmas temperaturas. Para o Brasil, a fluorita verde de Santa Catarina e roxa da Paraíba, foram as mais sensíveis para emissão TL. Contudo a fluorita roxa, procedente da China, apresentou a maior sensibilidade TL entre as amostras estudadas. As amostras com Ce mostraram maior sensibilidade para as análises TL. A resposta TL em função da dose de radiação se mostrou linear. Tais resultados indicam a possibilidade de se utilizar o material para dosimetria.

Palavras-chaves: Termoluminescência. Espectro. Impureza.

ABSTRACT

Calcium fluoride, also known as fluorite, is a mineral found in several continents and can be presented in different colorations. Their luminescent properties have been studied with a view to application in dosimetry of ionizing radiation. However, there are few studies about the thermoluminescence emission spectrum (TL) of fluorite and its correlation with the color of the mineral. In this work, we propose to evaluate the luminescence response of 77 fluorite crystals of different colors, among them yellow, blue, colorless, brown, black, purple and green, coming from North and South America, Africa, Asia and Europe, in order to obtain data that serve as a reference for the study of TL and emission spectrum of this material, contributing to a better understanding of its characteristics. Thus, synthetic CaF_2 doped with different impurities was produced for comparison with the emission spectrum of natural fluorite. Fluorite crystal fragments were manually pulverized and then pellets were produced by a homogeneous mixture of particulate fluorspar and flocculated polytetrafluoroethylene at room temperature. Then, the pellets were irradiated with a ^{137}Cs source emitting gamma radiation with doses ranging from 0.1 to 10 mGy to evaluate the intensity of TL curves. The analysis showed no relationship between color and impurities present in fluorite crystals. Nevertheless, all the samples contained dysprosium. The TL emission spectrum showed that the crystals of South America, Africa and Asia generally contain the impurities cerium (Ce), dysprosium (Dy) and erbium (Er), while those from Europe present Dy. Some samples from Africa and Asia presented the impurities terbium (Tb) and manganese (Mn). The TL intensity curves showed similar and overlapping peaks at the same temperatures. For Brazil, the green fluorite from Santa Catarina and the purple from Paraíba, were the most sensitive to TL emission, respectively. However, purple fluorite, coming from China, had the highest TL sensitivity among the studied samples. Samples with impurity cerium showed greater sensitivity to the TL analysis. The TL response as a function of radiation dose was linear. These results indicate the possibility of using the material for dosimetry.

Keywords: Thermoluminescence. Spectrum. Impurity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Escala de Dureza Mohs em relação à Dureza Absoluta dos minerais.	16
Figura 2 – Esquema da estrutura cristalina cúbica de face centrada representada através de a) esferas rígidas e b) através de esfera reduzidas.	17
Figura 3 – Estrutura da cela unitária da fluorita (CaF_2). Os íons de Ca^+ estão estruturados em um arranjo cúbico de face centrada e os de F^- em um arranjo tetraédrico.	17
Figura 4 – Empilhamento compacto de esferas no arranjo CFC.	18
Figura 5 – Representação do esquema de defeitos pontuais, tipos de vacâncias e impurezas substitucionais e intersticiais.	20
Figura 6 – Defeitos pontuais de a) Frenkel e b) Schottky.	20
Figura 7 – Representação do centro F (captura de um elétron por uma vacância aniônica). ...	21
Figura 8 – Esquema do modelo simples de bandas de energia, mostrando alguns tipos de transições.	23
Figura 9 – Curva de intensidade TL de uma amostra de fluorita natural. As diversas componentes também são mostradas e numeradas (SADEK et al, 2015).	25
Figura 10 – Curva de eficiência da fotomultiplicadora Hamamatsu R331, utilizada nas leitoras TL Harshaw 3500.	27
Figura 11 – Diferentes curvas de emissão TL de amostras de fluorita natural: (a), da Nigéria, (b) procedente do Irã e (c) da Turquia.	28
Figura 12 – (a) Espectro do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial (TLD-300) irradiado com 73 Gy (^{60}Co); (b) corte em 320 °C para o $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ (TLD-400) irradiado com cerca de 50 Gy.	29
Figura 13 – Espectro de emissão TL de quartzo da região de Altay: (a) Quartzo na forma de sedimentos; (b) vulcânico.	30
Figura 14 - Espectros de absorção óptica de diferentes cristais de fluorita de diferentes colorações procedentes da Espanha e dos Estados Unidos.	31
Figura 15 - Principais componentes de um espectrômetro: (a) fenda; (b) espelho colimador; (c) grade de difração; (d) espelho focalizador; (e) Sensor semiconductor.	33
Figura 16 – Representação da propagação da luz após incidir numa rede de difração.	35
Figura 17 – Eficiência quântica dos sensores CCD modelo a) ILX511B (Sony), b) TCD1304AP (Toshiba) e c) S11071 (Hamamatsu).	36
Figura 18 – Cristais de fluorita de diferentes colorações procedentes da (a) Namíbia, (b) do México, (c) do Brasil, (d) da China e (e) da Espanha.	40
Figura 19 – Cristais de fluorita com incrustações de (a) quartzo, (b) pirita e (c) galena.	40

Figura 20 – Teste de dureza com exemplar do México a) sulco feito na amostra de calcita b) riscado pelo cristal de apatita.....	45
Figura 21 – Relação entre a quantidade de amostras de fluorita e a sua densidade, obtidas pelo método de Arquimedes.....	46
Figura 22 – Espectro de emissão TL do CaF ₂ sintético dopado com a) Ce, b) Dy, c) Er, d) Mn, e) Nd e f) Tb.	47
Figura 23 – Espectros de emissão TL de alíquotas a) roxa da Bahia b) roxa e c) verde procedentes do Rio Grande do Norte d) verde de Santa Catarina e e) verde oriunda da Paraíba.	48
Figura 24 – Espectro de emissão TL de alíquotas procedentes a) da Bolívia e b) do Peru.....	49
Figura 25 – Espectro da alíquota amarela da Argentina sem emissão TL.	49
Figura 26 – Espectros de emissão de fluorita a) verde proveniente do Rio Grande do Norte e b) verde procedente da Espanha.	50
Figura 27 – Espectro de emissão TL do a) CaF ₂ :Ce e b) CaF ₂ :Dy produzidos no GDOIN – DEN/UFPE, com picos devido à presença do cério em 330 nm, 385 nm e ao disprósio próximos a 490 nm, 580 nm, 680 nm e 770 nm.	51
Figura 28 – Espectro de emissão TL do CaF ₂ :Er obtido por a) Otani e b) pelo GDOIN.....	51
Figura 29 – Espectro de emissão TL de cristais de fluorita procedentes do México e Estados Unidos.....	52
Figura 30 – Emissão TL de amostras da África de diferentes colorações sendo a) roxa do Marrocos, b) verde da África do Sul, c) preta da Namíbia, d) incolor da Namíbia, e) verde da Namíbia.....	54
Figura 31 – Relação do espectro de emissão TL da fluorita verde da Namíbia com o espectro do CaF ₂ sintético dopado com disprósio e com térbio.	55
Figura 32 – Comparação do espectro de emissão TL da fluorita verde da Namíbia com o espectro do CaF ₂ :Ce e CaF ₂ :Er.....	56
Figura 33 – Espectro de emissão TL de fluoritas (a) verde claro, (b) incolor, (c) azul escuro e (d) roxo da China.....	57
Figura 34 – Comparação entre o espectro de emissão (a) da fluorita verde claro do Paquistão e (b) do CaF ₂ :Mn sintético.....	58
Figura 35 – Relação entre as resposta luminescentes de fluorita natural e CaF ₂ :Mn a) espectro de emissão e b) glow curve.....	59
Figura 36 – Espectro de emissão de algumas fluoritas da Europa sendo a) da França, b) da República Tcheca e c) da Espanha.	60

Figura 37 – Relação das impurezas presentes em algumas regiões estudadas.....	61
Figura 38 – Relação entre a coloração da fluorita natural e as impurezas observadas, a partir do espectro de emissão TL.	61
Figura 39 – Relação da quantidade de impureza presente nos cristais estudados neste trabalho.	62
Figura 40 – Leitura das alíquotas de fluorita (a) da Rússia e (b) do Marrocos após tratamento térmico em atmosfera de Nitrogênio e Argônio.	63
Figura 41 – TL após tratamento térmico para eliminar o sinal natural de fluoritas de diferentes colorações e procedências.	64
Figura 42 – Curva de emissão TL de fluoritas (a) verde da Inglaterra, (b) verde claro de Santa Catarina no Brasil, (c) verde claro do Paquistão, (d) roxo da mina de Zogno, Itália e (e) roxo da China.	65
Figura 43 – Deconvolução das curvas de emissão TL das fluoritas a) verde escuro da Inglaterra, b) verde claro do Brasil e c) do Paquistão, d) roxa da mina de Zogno, Itália e e) da mina de Zhejiang, China.....	66
Figura 44 – Curva de emissão TL da fluorita natural da Turquia irradiada com 2 Gy e medida com taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$	69
Figura 45 – Curvas de intensidade TL das pastilhas de fluorita a) da Inglaterra, b) Brasil, c) Paquistão, d) Itália e e) da China, irradiadas com 10 mGy, com e sem pré-aquecimento a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos.	71
Figura 46 – Deconcolução computadorizada das curvas de emissão TL após o pré-aquecimento para eliminar os picos TL instáveis.....	72
Figura 47 – Curvas de intensidade TL com taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ e espectro de emissão das fluoritas a) verde da Inglaterra, b) roxo do México, c) marrom da Namíbia, d) verde da Espanha e e) verde claro da mina de Salgadinho, na Paraíba, Brasil.	75
Figura 48 – Curvas de emissão TL de fluoritas verde claro do Brasil, verde claro do Paquistão, roxo da Itália e roxo procedente da China com doses de 0.1 a 10 mGy.....	77
Figura 49 – Curvas de resposta TL em função da dose de radiação para as fluoritas procedentes do Brasil (a), Paquistão (b), Itália (c) e China(d).	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração (em ppm) de algumas impurezas detectadas por espectrometria por absorção atômica na estrutura cristalina de cristais de fluorita de diferentes procedências. (CALDERON et al., 1992).....	22
Tabela 2 – Procedência e coloração das amostras de fluorita da América do Sul estudadas neste trabalho.....	37
Tabela 3 – Procedência e coloração de fluorita estudados neste trabalho e procedentes da América do Norte.	38
Tabela 4 – Procedência e coloração dos cristais de fluorita oriundos do continente Europeu.	38
Tabela 5 – Procedência e coloração dos cristais de fluorita estudados neste trabalho e provenientes da África.....	39
Tabela 6 – Procedência e coloração dos cristais de fluorita estudados neste trabalho e provenientes da Ásia.....	39
Tabela 7 – Temperaturas e energia de ativação obtidas para as curvas de intensidade TL das fluoritas de coloração verde, procedentes da Inglaterra, Brasil e Paquistão.	67
Tabela 8 – Valores de temperatura e energia de ativação obtidos para as curvas de intensidade TL das fluoritas roxa da Itália e da China.	68
Tabela 9 – Temperaturas de máximo e energia de ativação para os picos TL do CaF ₂ :Tm (TLD-300) determinados por Bos; Dielhof (1991) e da fluorita verde clara da Turquia. Também são apresentados os valores de FOM.	70
Tabela 10 – Valores de temperaturas e energia de ativação dos picos TL das pastilhas de fluorita verde da Inglaterra, verde claro do Brasil e Paquistão, roxo da Itália e China....	73

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 Estrutura cristalina da fluorita	16
2.1.1 Imperfeições estruturais.....	19
2.2 Propriedades luminescentes da fluorita	22
2.2.1 Luminescência dos materiais.....	22
2.2.2 Curva de intensidade termoluminescente em função da temperatura.....	25
2.2.3 Espectro de emissão termoluminescente	28
2.3 Instrumentação para leitura do espectro TL	32
2.3.1 Componentes de um espectrômetro.....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Caracterização do material.....	37
3.1.1 Teste de dureza e densidade	41
3.2 Espectro de emissão TL	42
3.3 Tratamento térmico para eliminar o sinal natural	43
3.4 Preparação das pastilhas de fluorita.....	43
3.5 Curvas de intensidade TL.....	44
3.6 Respostas TL em função da dose de radiação.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Caracterização da dureza e densidade	45
4.2 Espectro de emissão TL	46
4.3 Tratamento térmico para eliminar o sinal natural	62
4.4 Preparação das pastilhas de fluorita.....	64
4.5 Curvas de intensidade TL.....	64
4.6 Resposta TL em função da dose de radiação	76
5 CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

A fluorita, ou fluoreto de cálcio, é um mineral que possui propriedades luminescentes conhecidas. Pode ser encontrada em diversas regiões, como nas Américas do Norte e do Sul, Europa, África e Ásia. Se apresenta em diversas cores, entre elas, amarelo, azul, branco, incolor, rosa, roxo, verde e violeta. Possui muitas aplicações industriais, sendo seus principais usos na indústria química e na siderurgia/metalurgia (BRASIL/DNPM, 2012). Ao mesmo tempo, a fluorita sintética é um dos materiais dosimétricos mais utilizados comercialmente para aplicação em dosimetria ambiental e de altas doses. Ainda sendo utilizado para análises luminescentes por termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (LOE).

Sua composição química é formada por dois átomos de flúor e um de cálcio (CaF_2), podendo contudo apresentar impurezas em sua rede cristalina (KLEIN; DUTROW, 2008). A estrutura cristalina da fluorita é composta por células unitárias cúbicas de face centrada (CFC), onde há um átomo no centro de cada face do cubo, com átomos presentes em cada um dos vértices (CALLISTER, 2011). Apresenta defeitos na rede cristalina que podem ser intrínsecos ou extrínsecos. Os defeitos intrínsecos estão associados à criação de vacâncias em sua estrutura cristalina. Uma vacância de ânion presente na estrutura do CaF_2 são os centros de cor, também conhecidos como centros F. Os defeitos extrínsecos, são ocasionados por impurezas que podem substituir átomos da rede. A presença de íons terras-raras e/ou oxigênio substitucional na rede cristalina da fluorita, pode estar associada com a sua variedade de cores (CALDERON et al, 1992). Uma outra contribuição desses centros de cores presentes na fluorita, é a influência nas propriedades luminescentes dos cristais.

A luminescência é um fenômeno caracterizado pela emissão de luz visível de um material, em resposta a algum estímulo externo, tais como calor, estímulo óptico, excitação mecânica, por reações químicas, radiação eletromagnética ou radiação ionizante. Os elétrons ao receberem energia, são excitados, passando do estado fundamental para o estado excitado. Ao retornarem para o estado fundamental, devido à perda de energia absorvida, emitem luz, ou seja, ocorre a luminescência (CHEN; MCKEEVER, 1997). A presença de níveis metaestáveis de energia na estrutura desses materiais é responsável pelo atraso entre a absorção e emissão de energia. Tais níveis metaestáveis podem aprisionar os elétrons excitados, resultando no retardo para o retorno ao estado fundamental e consequentemente, na emissão de luz (BULL, 1986). Quando armadilhados em níveis metaestáveis de energia, os elétrons necessitam de um novo fornecimento de energia para que sejam liberados. Quando essa energia é fornecida de forma térmica, o fenômeno é chamado de termoluminescência (TL). Quando o mecanismo de

desarmadilhamento é óptico, chama-se luminescência opticamente estimulada (LOE) (MCKEEVER, 1985; BOTTER-JENSEN; MCKEEVER; WINTLE, 2003).

Durante o aquecimento, no caso da termoluminescência, a quantidade de luz emitida pode ser medida e sua intensidade é função da quantidade de elétrons armadilhados nos níveis metaestáveis de energia, que por sua vez é proporcional à dose de radiação à qual o material foi exposto. A emissão de luz é representada pela curva de intensidade TL (*glow curve*), que expressa a intensidade de luz em função da temperatura (MAHESH; WENG; FURETTA, 1989). Os elétrons armadilhados em níveis metaestáveis também podem ser liberados por estímulo luminoso, e podem se recombinar com os centros de recombinação e emitir luz, que será proporcional à quantidade de recombinações que estejam ocorrendo. Deste modo, o sinal LOE também é proporcional à dose de radiação absorvida pelo material. Estas características tornam possível a estimativa da dose por análise TL e/ou LOE, podendo assim ser aplicada em datação, dosimetria ambiental, clínica ou de altas doses. (MCKEEVER, 2001).

Na rede cristalina da fluorita podem haver algumas impurezas, estão associadas à formação de centros de defeitos que durante o processo de irradiação atuam como armadilha de elétrons e de centros de recombinação. Deste modo, impurezas presente na fluorita, assim como em outros minerais utilizados para TL e/ou LOE, apresentam função semelhante aos dopantes introduzidos nos dosímetros comerciais, atuando como níveis metaestáveis de energia responsáveis pela emissão TL e/ou LOE do material (MCKEEVER, 1985). Apesar disso, não há muitos estudos relacionados com o espectro de emissão termoluminescente da fluorita natural e sua possível correlação com a coloração deste mineral.

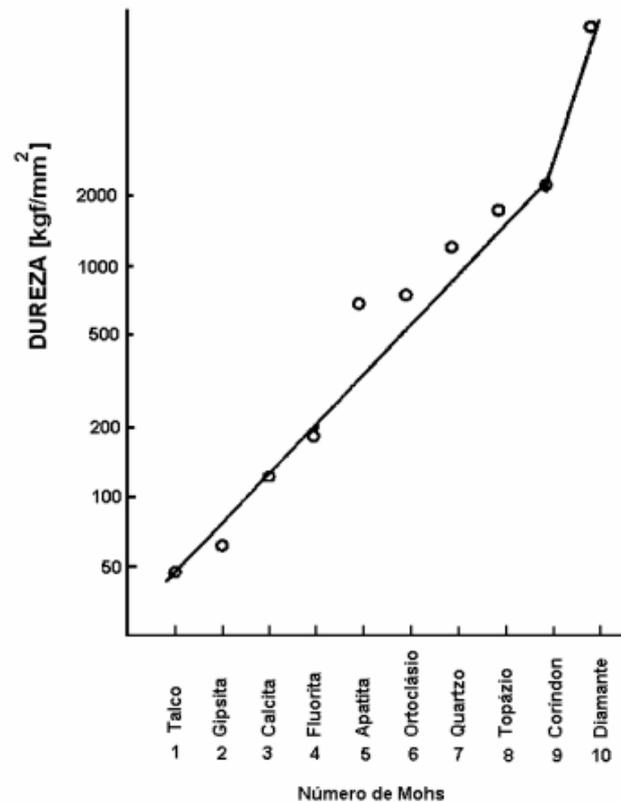
Conhecendo o potencial dosimétrico da fluorita, é objetivo desse trabalho: avaliar as propriedades termoluminescentes de fluorita de diferentes colorações provenientes de 41 depósitos de diferentes procedências, determinar quais as impurezas presentes nos cristais de fluorita, obter dados que sirvam de referência para o estudo TL e do espectro de emissão e que contribuam para um maior conhecimento das características deste mineral e estudar a influência do tipo de impureza com a resposta luminescente do material, visando sua possível aplicação como dosímetro.

2 REVISÃO DE LITERATURA

As propriedades fluorescentes da fluorita foram documentadas pela primeira vez pelo médico e naturalista alemão, Johann Sigismund Elsholtz em 1676. Em estado puro é um mineral incolor e transparente, embora na natureza seja encontrada em várias cores, entre as quais se pode citar: o verde claro e escuro, roxo, violeta, azul, amarelo, incolor, rosa, e marrom. Essas diferenças de coloração devem-se à presença de impurezas orgânicas ou de outros minerais (KLEIN; DUTROW, 2008). A fluorita aparece em vários tipos de depósitos minerais, principalmente naqueles de origem hidrotermal, estando em contato com rochas carbonatadas. Também se origina em rochas pegmatíticas, estando neste caso associada à turmalina, apatita e topázio. Pode também se originar em cavidades de rochas magmáticas com abundância em sílica e em rochas metamórficas (O'DONOGHUE, 2006). A fluorita é a principal fonte comercial de flúor e tem a densidade mássica variando entre 3,0 e 3,6 g/cm³ (DNPM, 2001).

Dureza é uma característica própria de cada material. Classificada em dureza estática quando avalia a resistência à penetração e dureza dinâmica, em relação à resistência ao riscamento. Capaz de medir a deformação plástica localizada com ou sem remoção de matéria, para materiais frágeis, como a fluorita. Pode ser definida como a resistência que uma superfície lisa do material apresenta a ser riscada (sulcada) por outro. Se baseia no fato de que um mineral com dureza superior a outro tem a capacidade de provocar sulco em um mineral de dureza mais baixa, porém, o de dureza mais baixa não é capaz de sulcar o de dureza mais alta. A escala de dureza apresentada na Figura 1 foi idealizada por Freiderich Mohs em 1822, é baseada em 10 minerais comuns e ficou conhecida como Escala de Dureza Mohs (TABOR, 1954).

Figura 1 – Escala de Dureza Mohs em relação à Dureza Absoluta dos minerais.

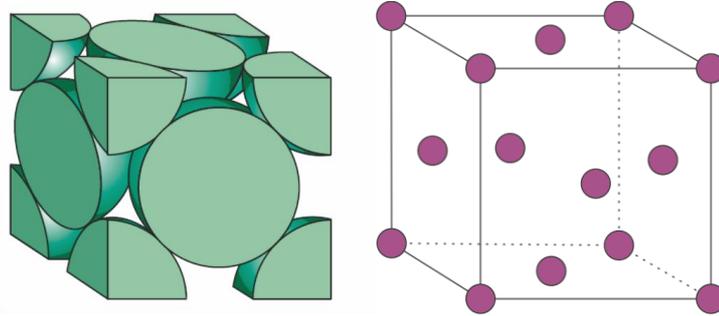


Fonte: Adaptado de TABOR (1954).

2.1 Estrutura cristalina da fluorita

O modo pelo qual os átomos, íons ou moléculas estão arranjados em um material corresponde a sua estrutura cristalina. O pequeno grupo de átomos que formam um motivo repetitivo ao longo da estrutura tridimensional do material é chamado de célula (ou cela) unitária. Esta representa a simetria da estrutura cristalina, que possui um ponto de rede em cada vértice. A estrutura cristalina da fluorita, que é composta por células unitárias cúbicas de face centrada (CFC), onde há um átomo no centro de cada face do cubo, com átomos presentes em cada um dos vértices, conforme mostra a Figura 2. (CALLISTER, 2011).

Figura 2 – Esquema da estrutura cristalina cúbica de face centrada representada através de a) esferas rígidas e b) através de esfera reduzidas.

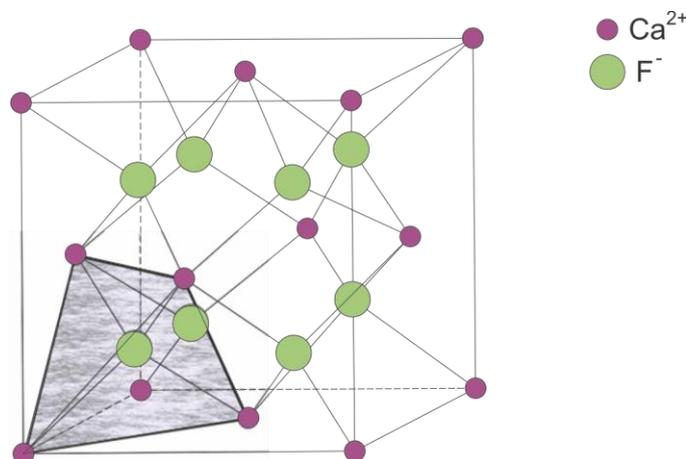


Fonte: Adaptado de CALLISTER (2011).

Na estrutura CFC, cada átomo do vértice é compartilhado por oito células unitárias, enquanto que um átomo de face centrada pertence apenas a duas células unitárias. Desta maneira, um oitavo de cada um dos oito átomos de vértice e metade de cada um dos seis átomos faciais, ou um total de quatro átomos inteiros podem ser atribuídos a uma dada célula unitária.

Na cela unitária da fluorita (CaF_2), os íons Cálcio (Ca^{2+}) estão dispostos nos vértices e nos centros de cada uma das faces. Já os íons de Flúor (F^-) estão ocupando os oito interstícios tetraédricos em que cada cela pode ser dividida virtualmente, como ilustrado na Figura 3. Cada íon Ca^{2+} é circundado por oito íons F^- em coordenação cúbica. E, os íons F^- são circundados por quatro íons Ca^{2+} nos vértices de um tetraedro.

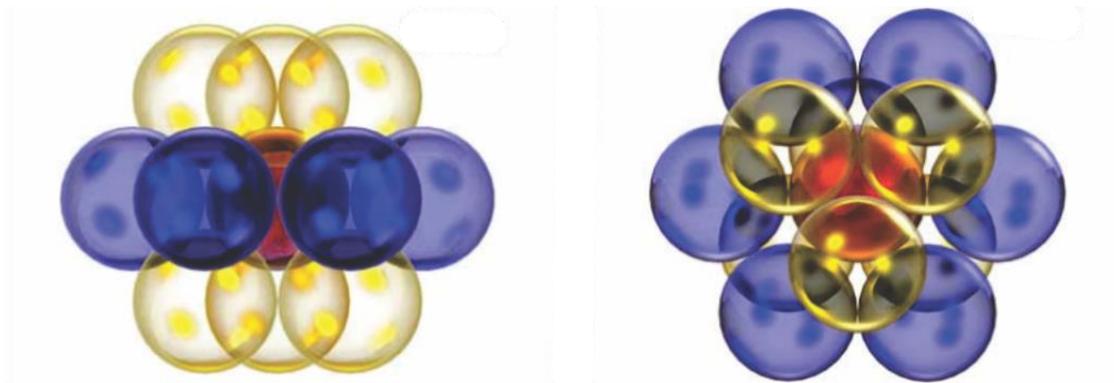
Figura 3 – Estrutura da cela unitária da fluorita (CaF_2). Os íons de Ca^{2+} estão estruturados em um arranjo cúbico de face centrada e os de F^- em um arranjo tetraédrico.



Fonte: Adaptado de KLEIN; DUTROW (2012).

Duas outras importantes características de uma estrutura cristalina são o número de coordenação e o fator de empacotamento atômico (FEA). No caso dos metais, cada átomo tem o mesmo número de átomos vizinhos mais próximos ou que se tocam, também chamado de arranjo local de empilhamento, denominado número de coordenação. Para estruturas CFC, o número de coordenação é 12, para o cobre e ouro, por exemplo. Este valor reflete a quantidade de átomos que rodeiam um determinado átomo da rede cristalina com distâncias determinadas e fixas. No empilhamento de planos compactos de átomos numa estrutura CFC, cada átomo de um plano é rodeado por outros seis de seu próprio plano, por três de um plano superior e mais três de um plano inferior, totalizando 12 átomos próximos. A Figura 4 ilustra o empilhamento compacto de esferas no arranjo CFC, onde o número de coordenação é 12 (KLEIN; DUTROW, 2008; CALLISTER, 2011).

Figura 4 – Empilhamento compacto de esferas no arranjo CFC.



Fonte: Adaptado de HALL; VLACK (2000).

O fator de empacotamento atômico (FEA) é a fração do volume de esfera sólida (representando o núcleo atômico) numa célula unitária, supondo o modelo esfera atômica rígida, ou

$$FEA = \frac{\text{volume de átomos numa célula unitária}}{\text{volume da célula unitária}} = \frac{V_E}{V_C} \quad (1)$$

Para a estrutura CFC, o FEA é 0,74, que é o máximo empacotamento possível para esferas tendo todas o mesmo diâmetro.

2.1.1 Imperfeições estruturais

Na maior parte dos cristais são encontradas imperfeições em sua rede cristalina. Dentre os tipos de imperfeições ou defeitos, temos os tipos que envolvem átomos individualmente deslocados, excesso ou falta de átomos, ditos *defeitos pontuais*. Os que envolvem a aresta de um plano extra de átomos são chamados de *defeitos de linha*. Há também imperfeições de fronteira, que ocorrem entre cristais adjacentes ou entre as superfícies externas do cristal (HALL; VLACK, 2000).

De acordo com Sarikaya (2011), os diferentes defeitos e impurezas que podem ser encontrados em sua rede cristalina, alterando sua composição química, contribuem para as diferentes cores que a fluorita pode se apresentar. Estes defeitos podem estar relacionados às três dimensões do sólido, sendo denominados pontuais, lineares ou volumétricos, para uma, duas ou três dimensões, respectivamente. Os defeitos podem ser de origem intrínseca ou extrínseca ao cristal. A presença de átomos estranhos à rede cristalina base, dá origem aos defeitos extrínsecos. Tais átomos são chamados de impurezas quando se agregam naturalmente ao cristal. Quando a introdução é feita artificialmente, em laboratório, a impureza é considerada uma dopagem e, por isso, o cristal é dito dopado com determinada impureza.

As impurezas exercem um importante papel nas propriedades físicas dos cristais e podem ser de dois tipos:

- a) Impurezas substitucionais: Associada à presença de um átomo, em substituição a um átomo que integrava a rede cristalina do mineral.
- b) Impurezas intersticiais: Um átomo que não faz parte da rede cristalina ocupa espaços entre os átomos que integram o mineral. Defeito resultante da ocupação dos interstícios da rede cristalina.

Por outro lado, os defeitos de natureza intrínseca ocorrem no processo de cristalização, ou por aquecimento. Este último aumenta a amplitude média das vibrações térmicas dos íons da rede cristalina. Isto provoca a saída de alguns íons da sua posição normal na rede para a superfície do cristal ou para uma posição intersticial. O defeito é chamado de intersticial quando o íon passa a ocupar um dos interstícios do cristal, enquanto que a posição vazia da rede devido à saída do íon recebe o nome de vacância.

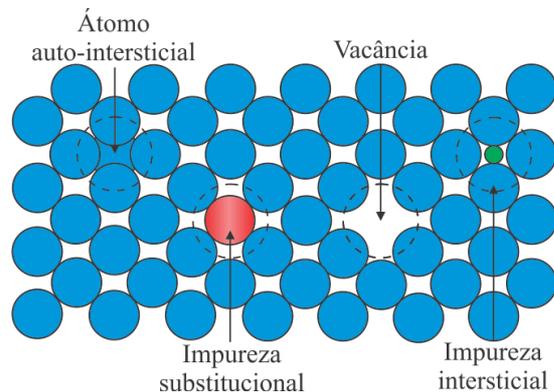
Deste modo, os principais defeitos pontuais intrínsecos são:

- a) Vacâncias: Surgem devido à saída de um átomo da rede, deixando assim uma vaga na rede cristalina.

- b) **Átomo auto-intersticial:** Um átomo pertencente à rede cristalina ocupa espaços entre os átomos que integram o mineral, que em circunstâncias normais estaria vago.

A Figura 5 mostra os diferentes tipos de defeitos pontuais e como eles podem ser encontrados na rede cristalina.

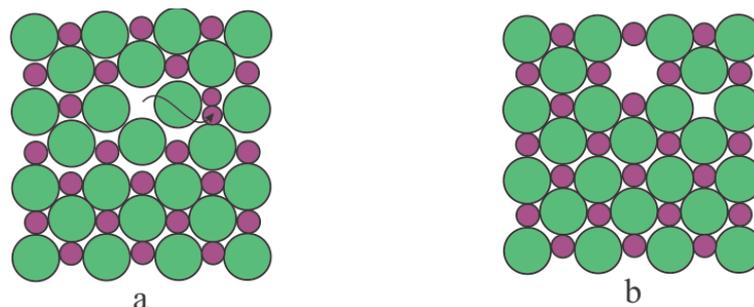
Figura 5 – Representação do esquema de defeitos pontuais, tipos de vacâncias e impurezas substitucionais e intersticiais.



Fonte: Adaptado de ROPP (2004).

Diversas propriedades importantes são controladas tanto pelas imperfeições quanto pela natureza do cristal. A cor e a luminescência de cristais são oriundas de imperfeições e impurezas na rede. Em cristais iônicos, um cátion pode abandonar seu sítio, criando assim uma lacuna catiônica e permanecendo dissolvido intersticialmente na estrutura. Este par de defeitos associados (cátion intersticial e uma lacuna catiônica) é chamado de imperfeição de *Frenkel*. Caso a lacuna catiônica se associe a uma lacuna aniônica e não a um cátion intersticial, esta associação é chamada de imperfeição de *Schottky* (MCKEEVER, 1985). Esses dois tipos de imperfeições podem ser observados na Figura 6.

Figura 6 – Defeitos pontuais de a) Frenkel e b) Schottky.

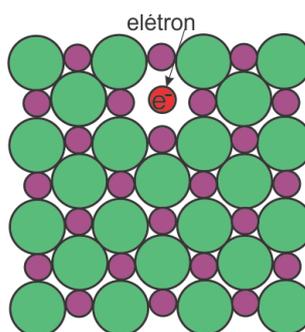


Fonte: Adaptado de HALL; VLACK (2000).

Como poucas estruturas contêm interstícios suficientemente grandes para deslocar cátions sem deformação considerável, é mais provável que ocorra imperfeições de Schottky. A estrutura da fluorita em particular, é relativamente aberta e com grandes interstícios, possibilitando que os cátions se desloquem intersticialmente e produzam imperfeições Frenkel (KITELL, 1996). Defeitos pontuais intrínsecos que contribuem para a alteração da cor do material são conhecidos como centros de cor. A Figura 7 mostra o mais estudado dos centros de cor, o centro F (do alemão, *Farbenzentrum*, centro de cor) que, nos halogenetos alcalinos, correspondem à vacância de um ânion que capturou um elétron (VALERIO, 2011). Outros centros de cor são:

- a) Centros F^- ou F^+ , correspondem a um centro F que capturou ou perdeu elétron.
- b) Centros F_2 ou F_3 , agregados de centros F, ou seja, 2 ou 3 centros F próximos em uma mesma região do cristal.
- c) Centros F_A , trata-se de um centro F com uma impureza catiônica num dos primeiros vizinhos.
- d) Centros F em óxidos, correspondem a vacâncias de oxigênio que capturam 2 elétrons.
- e) Centros V_k , são buracos armadilhados por dois íons halogenetos, formando uma “molécula” X_2 .
- f) Centro H, que se trata de uma “molécula” de X_2^- que substitui um íon X^- .

Figura 7 – Representação do centro F (captura de um elétron por uma vacância aniônica).



Fonte: Adaptado de ASHCROFT (1976).

As diversas cores observadas na fluorita podem ser resultado de centros envolvendo impurezas de átomos terras-raras e/ou oxigênio. De acordo com Sarikaya (2011), a cor azul corresponde a associação de ítrio ao centro F; a coexistência de ítrio e cério aos centros F corresponde à cor verde-amarelada; o centro YO_2 corresponde à coloração rósea e a molécula O^{3-} corresponde à cor amarela observadas em fluoritas. Além destas impurezas, podem haver

outras presentes na fluorita natural. Calderon et al. (1992) mostraram a existência de impurezas com Al, Mn e Mg em amostras de fluorita da Espanha (M1, M2 e M3) e Estados Unidos (M4), como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração (em ppm) de algumas impurezas detectadas por espectrometria por absorção atômica na estrutura cristalina de cristais de fluorita de diferentes procedências. (CALDERON et al., 1992)

Elementos	Amostras			
	M1	M2	M3	M4
	Cor			
	Verde	Amarelo	Rósea	Azul escuro
Si	6125	6260	555	5893
Al	485	315	315	593
Na	371	223	3272	2808
Sr	376	-	-	-
Mn	-	539	-	-
Mg	-	120	-	120
K	-	249	-	-
Fe	-	156	155	104

Fonte: Adaptado de CALDERON et al. (1992).

2.2 Propriedades luminescentes da fluorita

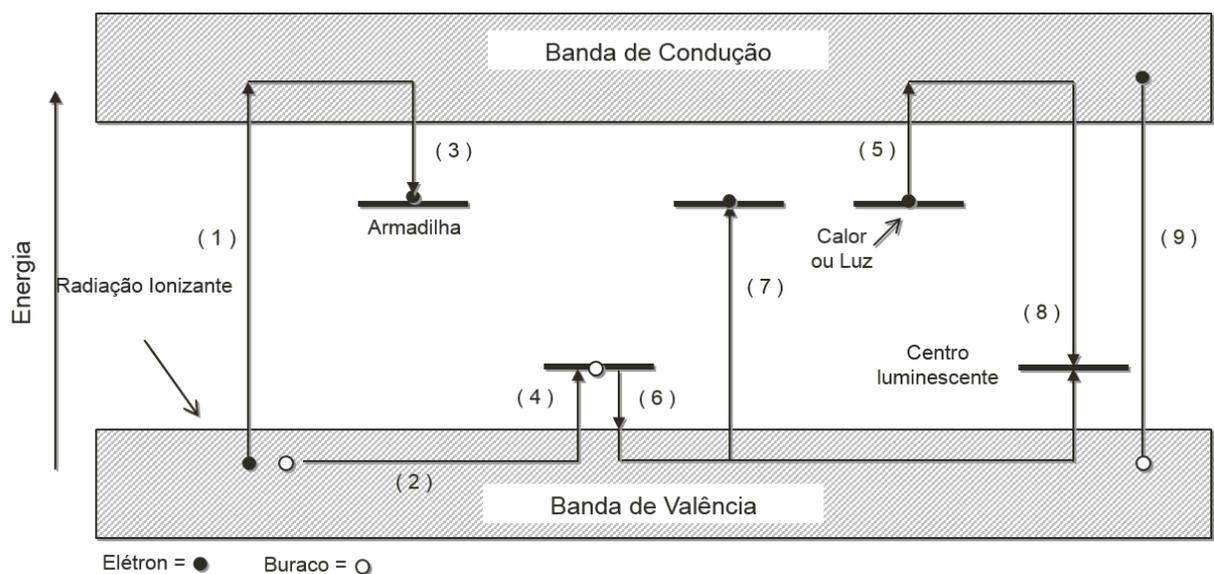
2.2.1 Luminescência dos materiais

A luminescência é um fenômeno caracterizado pela emissão de luz visível de um material, em resposta a algum estímulo externo, tais como calor, estímulo óptico, excitação mecânica, por reações químicas, radiação eletromagnética ou radiação ionizante (CHEN; MCKEEVER, 1997). A emissão pode ser classificada como *fluorescência* ou *fosforescência*, dependendo do tempo decorrido entre a absorção da energia por excitação e a emissão luminescente. Quando o tempo para emissão de luz é inferior a 10^{-8} s dá-se o nome de *fluorescência* e *fosforescência* quando o fenômeno envolve valores de tempo da ordem de alguns segundos.

O processo de emissão luminescente pode ser melhor compreendido através do modelo de bandas de energia, no qual os portadores de carga (elétrons ou buracos) da rede cristalina podem ocupar determinados níveis de energia que estão separados por níveis proibidos denominado *gap*, ou *região proibida*. Os níveis de energia permitidos para os elétrons são denominados de bandas, sendo a última banda preenchida por elétrons a *banda de valência* e a primeira banda vazia, a *banda de condução*. A banda de valência representa a faixa de energia no qual os portadores de carga estão ligados aos átomos da rede. Já a banda de condução, corresponde à faixa na qual os portadores de carga possuem energia suficiente para se difundir pela rede cristalina, participando da condução elétrica, quando o sólido é submetido a uma diferença de potencial (TIPLER; LLEWELLYN, 2001).

A presença de defeitos em um sólido cristalino permite a captura de íons negativos ou positivos em sítios (armadilhas), cujas energias estão situadas na região proibida do modelo de bandas. As transições possíveis são representadas na Figura 8. A transição (1) corresponde à transferência de energia da radiação ionizante para os elétrons do cristal, nela o elétron é excitado da banda de valência à banda de condução. Buracos são criados e movem-se na banda de valência (2). Os elétrons e os buracos movem-se livremente até encontrarem os centros de defeitos, onde são aprisionados, como mostra as transições (3) para elétrons e (4) para buracos.

Figura 8 – Esquema do modelo simples de bandas de energia, mostrando alguns tipos de transições.



Fonte: Adaptado de MCKEEVER (1985).

De acordo com o tipo de defeito, a probabilidade de ocorrer o armadilhamento do portador de carga é $(N - n) \cdot \sigma_n \cdot v_e$, onde N é a concentração de defeitos, n é a concentração de elétrons capturados [($N - n$) representa o número de armadilhas livres], σ_n é a seção de choque de captura e v_e a velocidade que os elétrons apresentam na banda de condução ($v_e = \sqrt{\frac{2kT}{m_e}}$, onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e m_e a massa do elétron) (YUKIHARA, 2001).

Do ponto de vista da aplicação do material para dosimetria, as transições 1, 2, 3 e 4 ocorrem durante a irradiação do material. Decorrido um certo intervalo de tempo, a fim de extrair a informação sobre a dose absorvida no material, será necessário estimular a liberação (ou desarmadilhamento) através de calor ou luz. Uma excitação térmica ou óptica pode liberar os elétrons (transição 5) ou os buracos (transição 6) de suas armadilhas, tornando-os livres novamente, até serem capturados por cargas opostas em centros de recombinação (transições 7 e 8). Os elétrons livres ainda podem recombinar diretamente (transição 9), embora esse processo seja menos provável. Se os mecanismos de recombinação forem acompanhados de emissão de luz, então temos como resultado a termoluminescência ou luminescência opticamente estimulada (LOE).

Observa-se, portanto, que a presença de impurezas ou defeitos na estrutura cristalina são fundamentais para o fenômeno TL e podem ser de dois tipos: armadilhas para portadores de carga (elétrons ou buracos); e centros de recombinação. As armadilhas são quase sempre desconhecidas, porém o centro de recombinação pode ser estudado através da medida da espectrometria TL.

A presença desses defeitos pode formar armadilhas capazes de aprisionar lacunas ou elétrons. Caso ocorra vacância de um íon negativo na rede cristalina, será criada uma região capaz de aprisionar elétrons livres, isso acontece em decorrência da força de atração coulombiana. Para libertar o elétron desta armadilha, seria preciso uma energia menor que a energia necessária para ionizar um átomo, sendo assim, a vacância do íon negativo está associada a um nível de energia discreto entre as bandas de valência e condução (KITTEL, 1995).

Analogamente, a vacância de um cátion gera uma região em que a energia necessária para libertar os elétrons dos íons negativos vizinhos também é inferior à energia da região entre as bandas de valência e condução. Porém, para vacâncias catiônicas, os níveis de energia criados encontram-se abaixo da *Energia de Fermi* ϵ_F . Na distribuição de Fermi-Dirac,

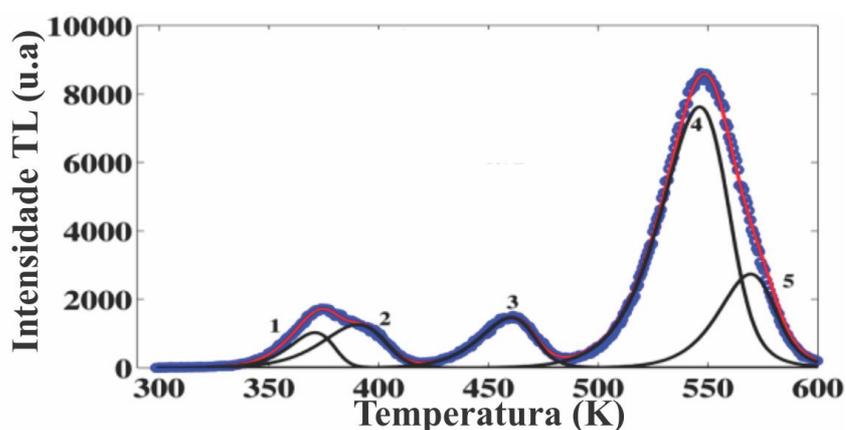
em um sistema em equilíbrio termodinâmico (e a 0 K), os níveis de energia abaixo da Energia de Fermi estão completamente preenchidos por elétrons e acima desta energia estão vazios (CHEN; MCKEEVER, 1997).

Quando o aquecimento do material ocorre de forma linear, as transições relacionadas ao desarmadilhamento dos elétrons (e analogamente, das lacunas) e recombinação, correspondentes àquelas indicadas por 5 e 8 na Figura 8 (ou 6 e 8, para os buracos) são registradas e quantificadas, dá-se origem a uma curva de emissão TL. A sua descrição matemática foi inicialmente dada por Randall e Wilkins (1945) e é fundamental para uma compreensão do fenômeno e para a separação de um sinal TL em seus componentes (deconvolução). A curva de emissão e o modelo de Randall e Wilkins são portanto apresentados a seguir.

2.2.2 Curva de intensidade termoluminescente em função da temperatura

A intensidade da luz emitida pelo material em função da temperatura (ou tempo de aquecimento) é representada pela curva de intensidade TL (*glow curve*), como ilustrado na Figura 9, correspondente a uma amostra de CaF_2 natural, irradiado com fonte beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. A *glow curve* apresenta um ou mais pico(s) de emissão e, cada pico está associado a uma determinada armadilha de profundidade E , que corresponde à energia (térmica) necessária para desarmadilhar os portadores de carga. Esta energia é denominada Energia de Ativação. Logo, a curva de emissão TL do CaF_2 natural mostrado na Figura 9 pode ser representado por 5 componentes, cada uma com um valor de energia de ativação.

Figura 9 – Curva de intensidade TL de uma amostra de fluorita natural. As diversas componentes também são mostradas e numeradas (SADEK et al, 2015).



Fonte: Adaptado de SADEK et al. (2015).

A forma de cada uma das componentes TL apresentadas na Figura 9 pode ser descrita por equações de cinética de 1ª ordem (Randal-Wilkins), 2ª ordem (Garlick-Gibson) ou ordem intermediária. Entretanto, a utilização de cinéticas de 1ª ordem é mais comum, sendo a equação matemática que descreve a curva de emissão TL a seguinte:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n_0 \cdot s \cdot e^{-E/k_B T} \cdot \exp\left(-\frac{s}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T e^{-E/k_B T} \cdot dT\right) \quad (2)$$

onde n_0 é a densidade de elétrons ou lacunas capturados na armadilha dosimétrica; s o fator de frequência, em que o valor varia entre 10^{12} a 10^{14} s^{-1} , relacionado com o número de interações por segundo do elétron com a rede cristalina; E é a energia de ativação; k_B é a constante de Boltzmann ($8,618 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$); e T é a temperatura; β é a taxa de aquecimento da bandeja; e T_0 é a temperatura inicial (CHEN; MCKEEVER, 1997).

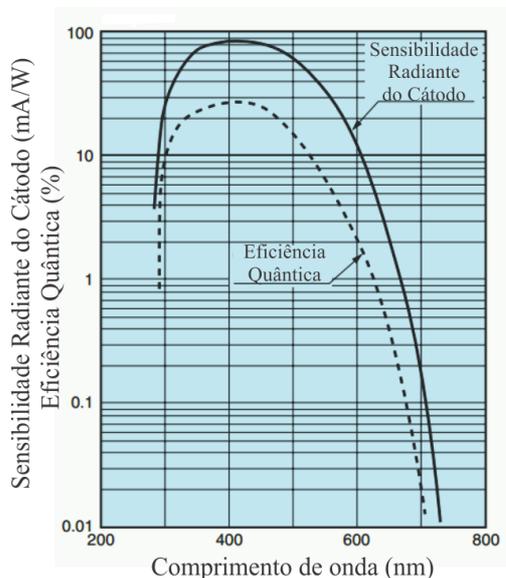
A área sob cada pico (ou integral da Equação 2) é proporcional à população dos elétrons ou lacunas capturados na correspondente armadilha. A dose absorvida pelo material pode ser então determinada utilizando a área do pico.

A curva de intensidade TL, no entanto, não traz informação sobre o comprimento de onda da luz emitida pelo centro de recombinação, uma vez que a fotomultiplicadora (PMT) apenas opera como um contador, registrando os fótons com energia dentro da sua faixa sensível. Esta faixa pode ser quantificada em termos da eficiência quântica. Como exemplo, a Figura 10 mostra a curva de eficiência quântica para a PMT utilizada da leitora TL da marca Harshaw-Bicron, modelo 3500.

Por outro lado, o equipamento usado para a medição do espectro de luz registra os comprimentos separadamente o que, por um lado, o faz menos sensível que a PMT, porém fornece mais informação sobre os centros de recombinação no material.

A seguir, na seção 2.2.4, é feita uma descrição sobre o espectro de emissão TL e, por fim uma descrição das principais diferenças entre a PMT e o sensor de luz utilizado nos mini espectrômetros, que realizam a medição.

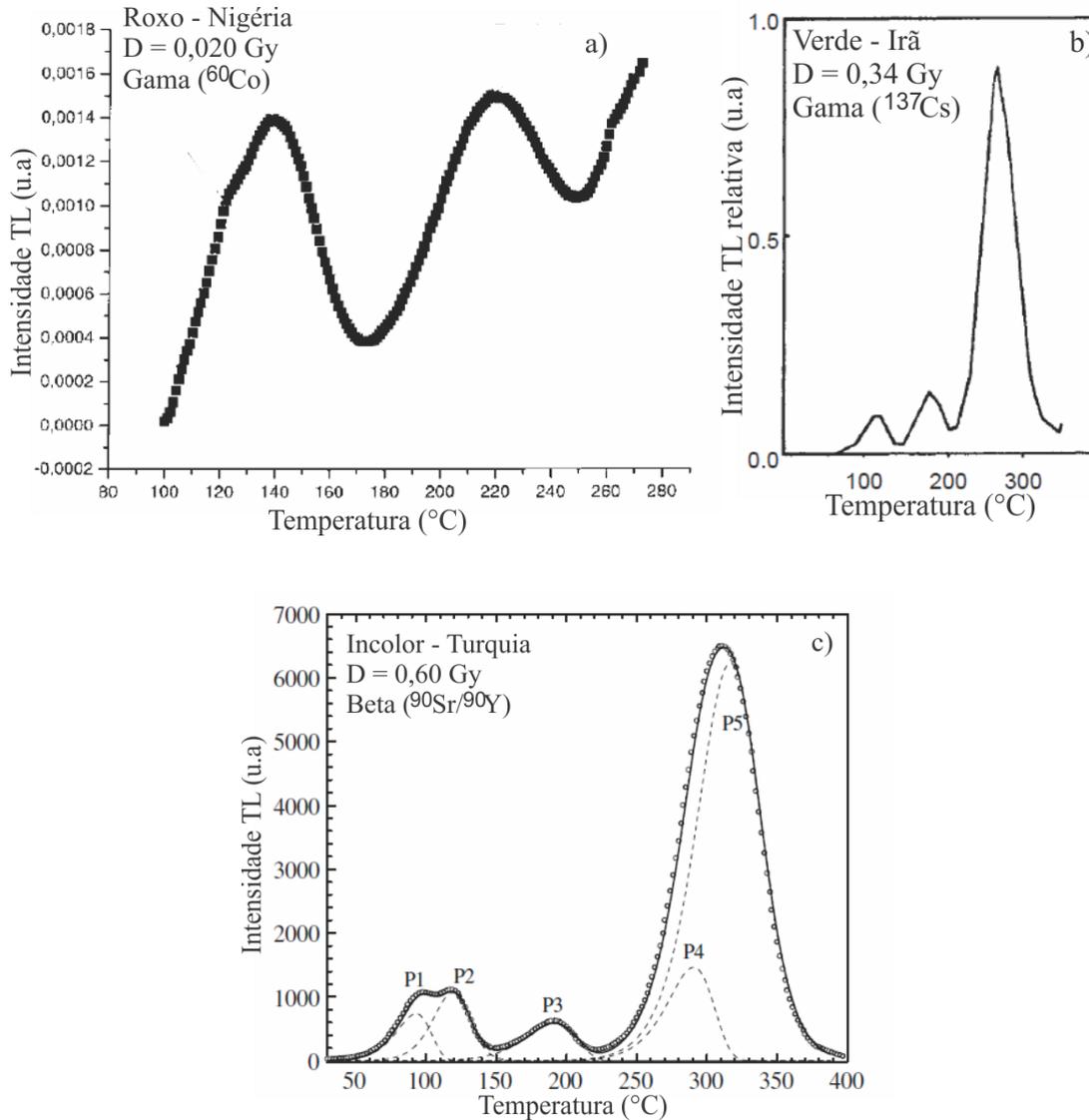
Figura 10 – Curva de eficiência da fotomultiplicadora Hamamatsu R331, utilizada nas leitoras TL Harshaw 3500.



Fonte: Adaptado de HAMAMATSU PHOTONICS K.K. (2014a).

O fluoreto de cálcio natural apresenta múltiplos picos em sua curva de emissão termoluminescente, com alguns destes sobrepostos. Dependendo da procedência do mineral e do tipo de impurezas em sua estrutura cristalina, o formato das curvas de emissão TL varia, fortalecendo o fato de que a constituição da rede cristalina com diferentes elementos resulta em diferentes respostas à interação com a radiação. Algumas curvas de emissão TL de diferentes tipos de fluorita natural são apresentadas na Figura 11. A Figura 11a mostra a curva TL de uma alíquota de fluorita natural roxa procedente da Nigéria, obtida após irradiação com dose de 0,020 Gy com fonte de radiação gama (^{60}Co). Na Figura 11b é apresentada a curva TL de uma alíquota de fluorita natural verde do Irã após irradiação com dose de 0,34 Gy utilizando uma fonte gama (^{137}Cs), e apresentou três picos TL distintos, já a Figura 11c mostra a curva TL da fluorita natural incolor da Turquia irradiada com dose de 0,60 Gy com fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

Figura 11 – Diferentes curvas de emissão TL de amostras de fluorita natural: (a), da Nigéria, (b) procedente do Irã e (c) da Turquia.



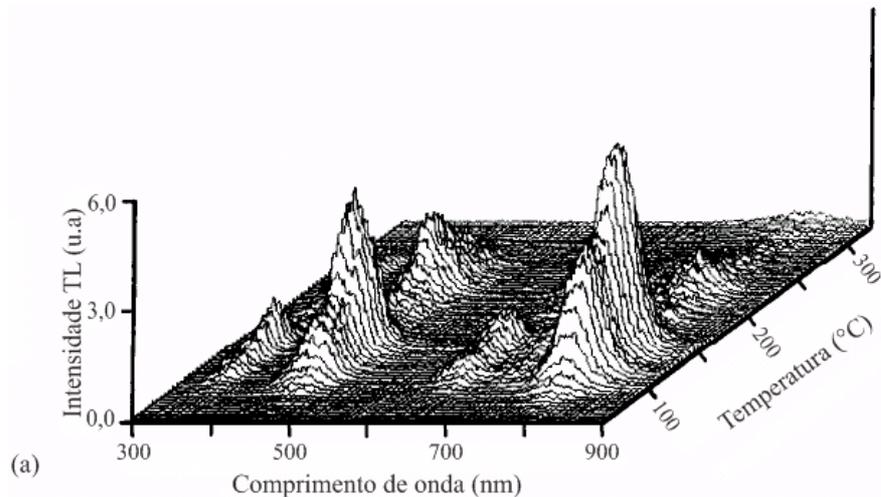
Fonte: Adaptado de a) BALOGUN et al. (1999); b) SOHRABI et al. (1999); c) TOPAKSU; YAZICI (2007).

2.2.3 Espectro de emissão termoluminescente

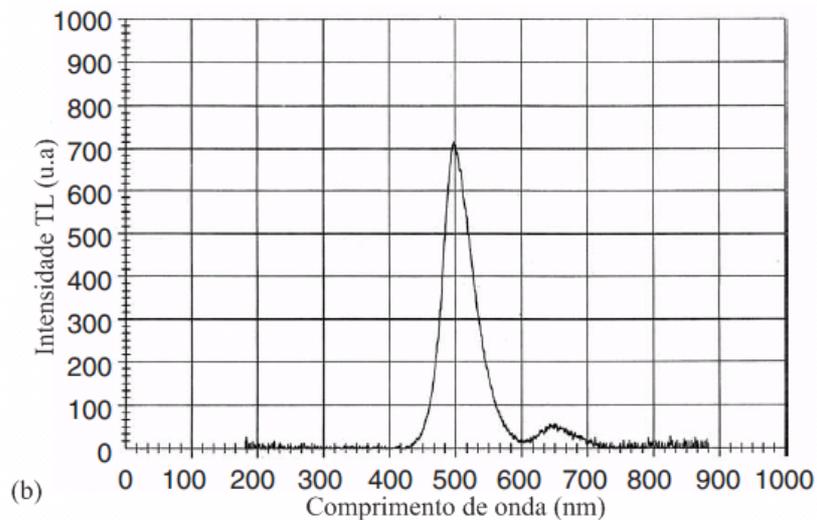
O espectro de emissão TL adiciona um terceiro eixo, à curva de emissão TL, o comprimento de onda. Duas representações dos espectros de emissão TL obtidos para (a) o $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ e (b) o $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ são apresentadas na Figura 13, sendo representado (a) o espectro de emissão em 3D e (b) o espectro com corte dos dados em 320 °C. Quando aplicado ao desenvolvimento de novos materiais TL, espectros como estes são uma demonstração de que

o material dopante (ex.: terra-rara) incorporou à rede cristalina do material e que a luz emitida não é um resultado, por exemplo, da emissão de defeitos intrínsecos (ex.: centros F).

Figura 12 – (a) Espectro do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial (TLD-300) irradiado com 73 Gy (^{60}Co); (b) corte em 320 °C para o $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ (TLD-400) irradiado com cerca de 50 Gy.



Fonte: RASHEEDY et al. (1991).

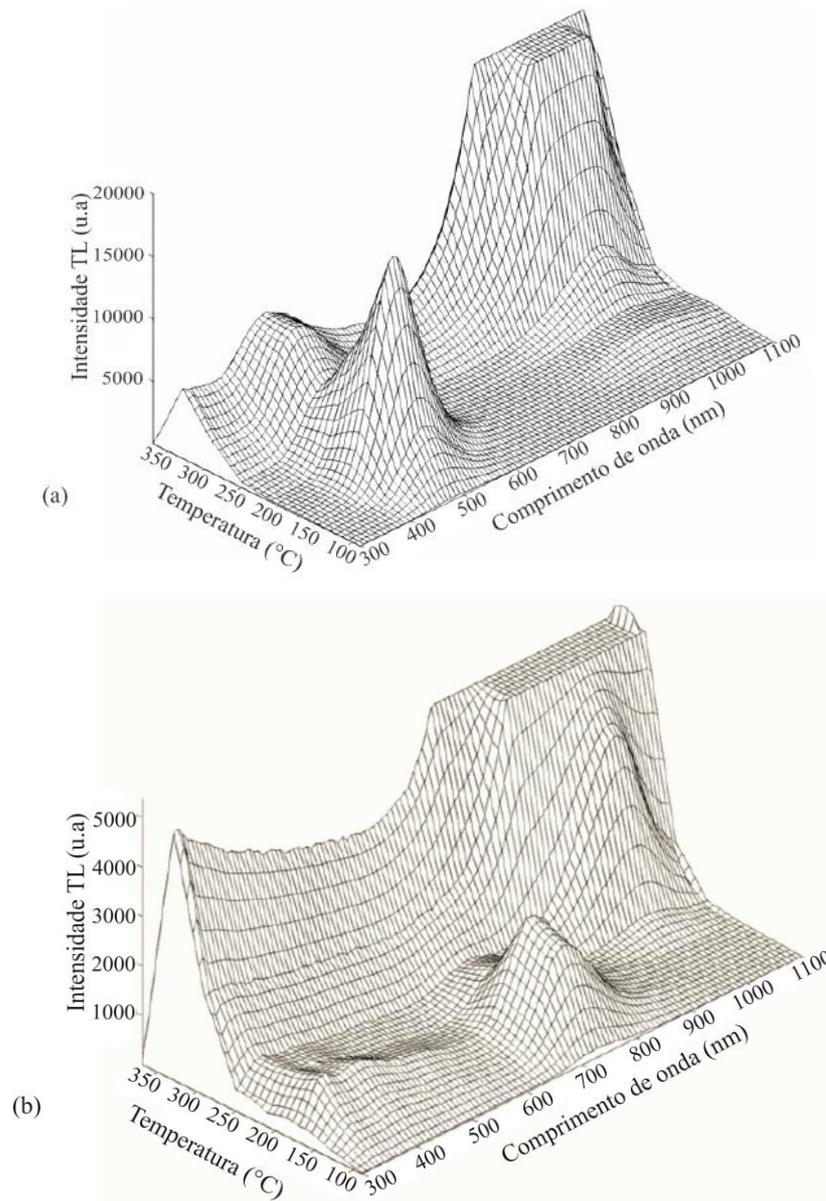


Fonte: VILAI THONG et al. (2002).

No estudo dos materiais naturais, TAN et al. (2009) realizaram uma análise comparativa entre diferentes quartzos de diferentes ambientes geológicos da região de Altay, China. Dois espectros de emissão são ilustrados na Figura 14, onde se observa uma diferença entre os picos de emissão TL para os dois ambientes. De fato, é conhecido que a presença de diferentes tipos de impurezas nos materiais naturais (equivalente aos dopantes, nos materiais sintéticos) conferem a cada material uma curva de emissão distinta. Estes resultados auxiliam

na determinação dos filtros de luz mais apropriados a serem utilizados nos equipamentos de leitura TL quando deseja-se separar as influências das diferentes componentes de emissão.

Figura 13 – Espectro de emissão TL de quartzo da região de Altay: (a) Quartzo na forma de sedimentos; (b) vulcânico.



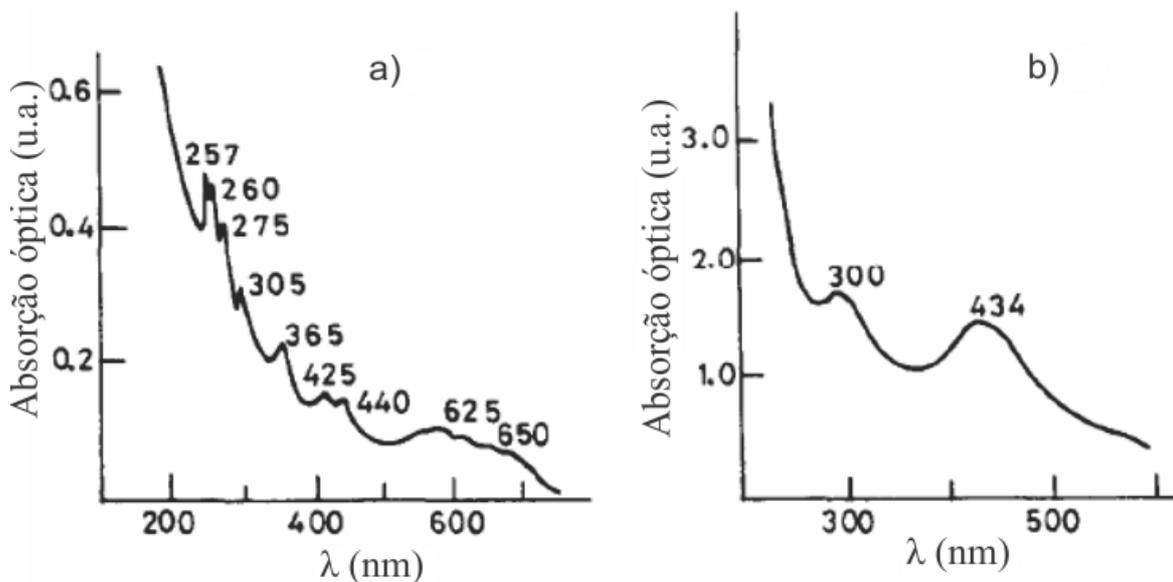
Fonte: TAN et al. (2009).

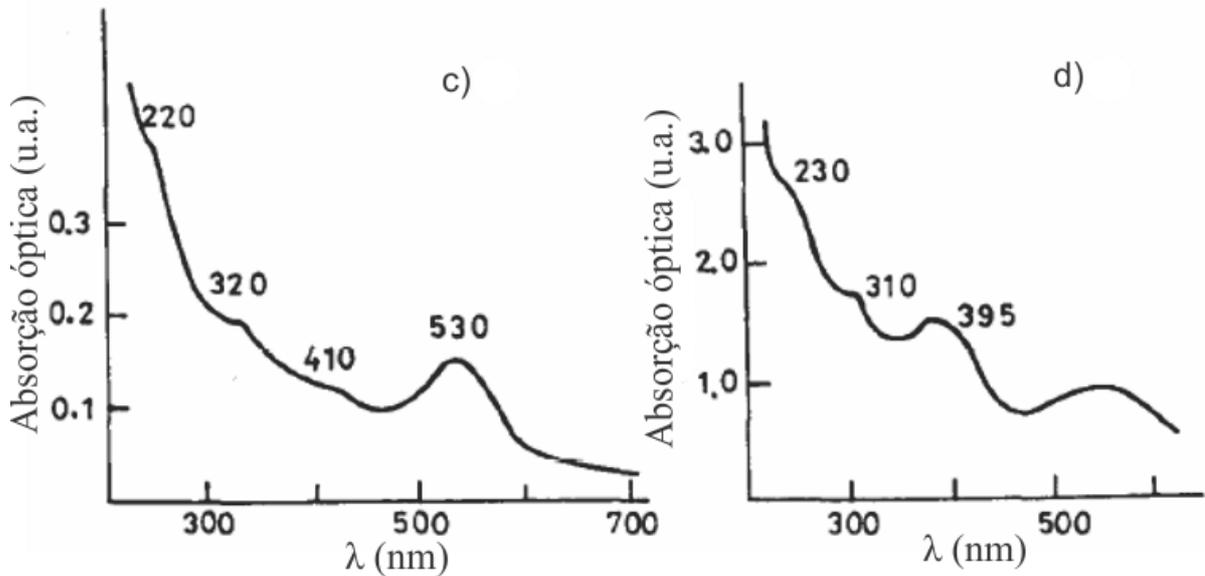
Calderon et al. (1992) verificaram o espectro de emissão e absorção da fluorita natural e buscaram correlacionar com as impurezas presentes. A Figura 15 apresenta os espectros de absorção óptica obtidos na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. As linhas do espectro de absorção obtidas com a fluorita verde (Figura 15a) correspondem às transições entre $4f^6$ e $4f^5$ para o nível $5d^1$ da configuração eletrônica do átomo de Sm^{2+} (KAISER et al.,

1961; VAGIN et al., 1969). Trabalhos posteriores desenvolvidos por Bill e Galas (1978) também apresentaram resultados que fortalecem a importância de Sm^{+2} na coloração verde em fluoritas naturais. O espectro de absorção da fluorita amarela (Figura 15b) é composto por duas faixas em 300 e 434 nm. Bill et al. (1967) em seu trabalho relataram a presença da molécula iônica O^{3-} substituindo dois íons adjacentes de F^- (conhecido como banda YC ou “Yellow Centre”, centro amarelo). Na análise da amostra de fluorita rósea (figura 15c), foram obtidas bandas de absorção em 220, 320, 410 e 530 nm. Resultados similares foram encontrados por Hayes (1974) e Ehrlich et al. (1979) e estão relacionados à presença de $\text{Y}^{3+}\text{-F}$, com o átomo de ítrio substituindo o átomo de cálcio. O espectro de absorção da fluorita azul escura (Figura 15d) é composto por faixas estreitas entre 310 e 395 nm e uma ampla faixa entre 560 e 580 nm, relacionadas ao agregado coloidal de átomos de cálcio (CALDERON et al., 1992).

Com relação ao espectro de emissão dessas fluoritas, produzidos a partir da fotoluminescência do cristal, o resultado foi semelhante aos do espectro de absorção. Onde, a fluorita verde apresentou leituras na região de 421 nm, assim relacionada com a presença de Eu^{2+} , estando esse átomo também relacionado à coloração do material (CALDERON et al., 1992).

Figura 14 - Espectros de absorção óptica de diferentes cristais de fluorita de diferentes colorações procedentes da Espanha e dos Estados Unidos.





Fonte: Adaptado de CALDERON et al. (1992).

A análise de espectros de emissão e absorção de fluorita natural mostrou que as cores verdes devem-se às impurezas de Sm^{2+} e Eu^{2+} ; as amarelas apresentam Ce^{3+} e defeitos “YC”; a de coloração rosa contém o $\text{Y}^{3+}\cdot\text{F}$ e as azuis escuras apresentam agregados coloidais de Ca^{2+} . A presença desses centros de cor no cristal de fluorita possibilita seu uso em dosimetria das radiações, por apresentarem propriedades luminescentes, (CALDERON et al., 1992).

Para obter os espectros de emissão TL é necessário a utilização de um espectrômetro para registro da luz emitida na termoluminescência, este deve ser acoplado ao um sistema de aquecimento. O funcionamento do espectrômetro é descrito a seguir.

2.3 Instrumentação para leitura do espectro TL

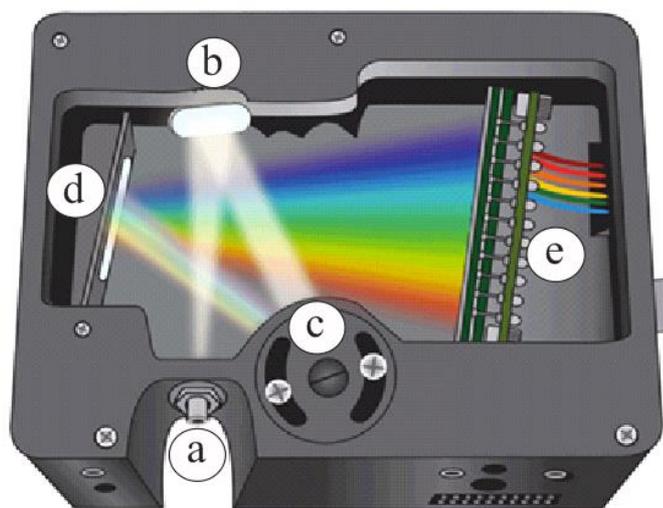
O fenômeno da decomposição da luz é observado na natureza desde a antiguidade. A partir dos estudos de Isaac Newton sobre a decomposição da luz solar por meio de um prisma, publicados em 1672, foi possível concluir que a luz branca é uma mistura de diferentes componentes luminosos. Estes componentes refratados em ângulos ligeiramente diferentes produzem uma cor espectral diferentes. Em 1800, William Herschel descobre a região infravermelha, primeira região do espectro eletromagnético além da luz visível. Herschel percebeu em seu experimento utilizando um prisma e termômetros, que a região espectral acima da cor vermelha fornecia uma grande potência calorífica (HERSCHEL, 1800). No ano seguinte, estudos com a outra extremidade do espectro foram realizados por Johann Wilhelm Ritter, percebendo que a existência de raios de luz invisíveis capazes de provocar reações

químicas, chamado por ele na época de “raios químicos”. Estes raios possuíam comportamento semelhante aos raios violetas visíveis, porém se encontravam além deles no espectro, recebendo posteriormente o nome de radiação ultravioleta (FRERCKS et al., 2009) Neste mesmo ano, Thomas Young com sua teoria ondulatória da luz calculou o comprimento de onda para diversas cores reconhecidas por Newton. Em 1802 William H. Wollaston observou a existência de linhas escuras no espectro da luz solar, aspecto que contribuiu para o desenvolvimento da espectroscopia. Cerca de 20 anos mais tarde, Joseph Von Fraunhofer, assim como Wollaston observou as linhas escuras no espectro solar e, descreveu mais de 500 destas. Fraunhofer produziu o primeiro elemento difrativo utilizado para fins espectroscópicos, constituído por fios metálicos finos alinhados paralelamente e igualmente espaçados, posteriormente conhecidos como rede de difração (AZEVEDO; NUNES 2008).

O primeiro espectroscópio foi desenvolvido em 1859 por Gustav Kirchhoff e Robert Bunsen e foi utilizado para observar as linhas espectrais de diferentes vapores químicos e perceber que todas as substâncias puras possuem espectro característico (BURNS, 1988).

A função básica de um espectrômetro é registrar a luz, dividi-la em seus componentes espectrais, digitalizar o sinal em função do comprimento de onda e exibi-lo em um computador. A Figura 16 apresenta um esquema do funcionamento de um espectrômetro com seus componentes.

Figura 15 - Principais componentes de um espectrômetro: (a) fenda; (b) espelho colimador; (c) grade de difração; (d) espelho focalizador; (e) Sensor semicondutor.

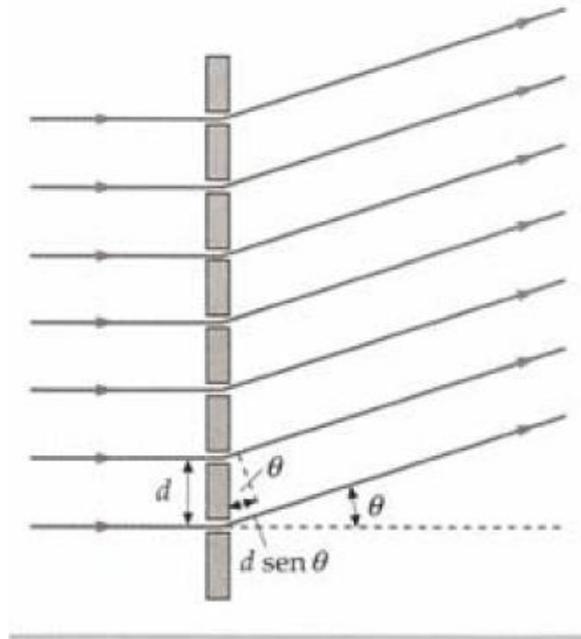


Fonte: Adaptado de OCEAN OPTICS (2015).

2.3.1 Componentes de um espectrômetro

- a) Fenda: é um dos componentes principais para o desempenho do espectrômetro, determina a quantidade de luz (fluxo de fótons) que entra no banco óptico influenciando diretamente na resolução espectral. A luz entra no banco óptico de um espectrômetro através da fenda direcionada por uma fibra óptica ou lente. A fenda controla o ângulo da luz que entra no espectrômetro. A função da fenda de entrada é permitir que apenas um feixe de luz entre no banco óptico. Seu tamanho influencia diretamente na resolução do equipamento podendo variar na maioria dos espectrômetros comerciais entre 10 e 200 μm .
- b) Espelho colimador: depois de entrar no banco óptico através da fenda, a luz é projetada no espelho colimador. O espelho colimador é responsável pelo processo de alinhamento dos raios luminosos incidentes da fenda para a grade de difração.
- c) Grade de difração: instrumento óptico que possui uma estrutura periódica que separa e difrata a luz em diversos feixes que se propagam em diferentes direções. A direção de propagação dos feixes depende da periodicidade do padrão da grade e do comprimento de onda da luz, agindo a grade como um elemento dispersivo. De acordo com o princípio de Huygens-Fresnel, cada ponto de uma frente de onda no espaço se comporta como uma fonte pontual, sendo possível obter a frente de onda em qualquer ponto subsequente somando-se a contribuição de cada uma dessas fontes pontuais. Uma grade ideal seria composta por pequenas e infinitas fendas separadas por uma distância d . Quando uma onda de comprimento de onda λ incide normalmente sobre a grade, cada fenda funcionará como uma fonte pontual, propagando a luz em todas as direções. A intensidade da luz em uma dada direção θ é resultante da interferência das ondas oriundas de cada fenda (princípio de Huygens-Fresnel). Tal interferência pode ser construtiva (máximo de intensidade) ou destrutiva (mínimo de intensidade), quando a diferença do caminho resultante é um múltiplo do comprimento de onda ou em um múltiplo de um semi-inteiro do comprimento de onda, respectivamente. A Figura 17 ilustra a diferença de fase na propagação da luz. (TIPLER; MOSCA, 2009).

Figura 16 – Representação da propagação da luz após incidir numa rede de difração.



Fonte: TIPLER; MOSCA (2009).

Podemos expressar essas condições matematicamente como:

$d \sin \theta = m \lambda$ para interferência construtiva;

$d \sin \theta = \left(m + \frac{1}{2} \right) \lambda$ para interferência destrutiva.

Quando um feixe de luz com ângulo θ_i incide sobre a grade a equação de difração para a interferência construtiva assume a forma da chamada equação das grades.

$$d(\sin \theta + \sin \theta_i) = m \lambda$$

Onde:

d : é a distância entre uma ranhura e outra;

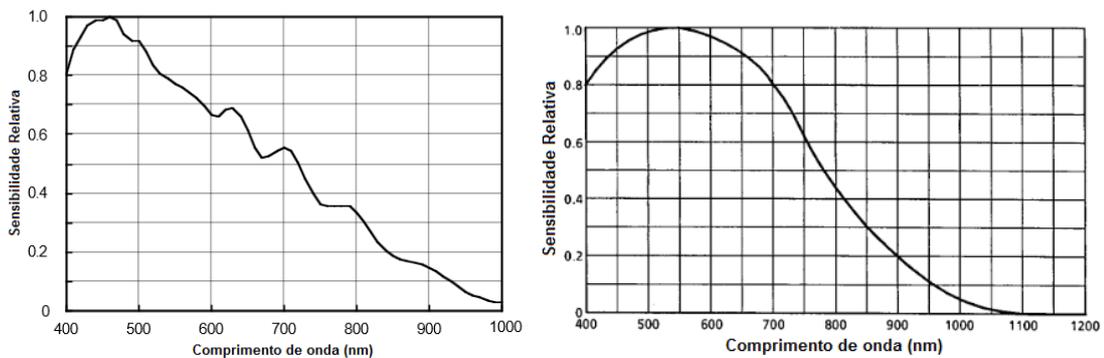
θ : representa o ângulo de incidência luminosa;

m : é a ordem do espectro

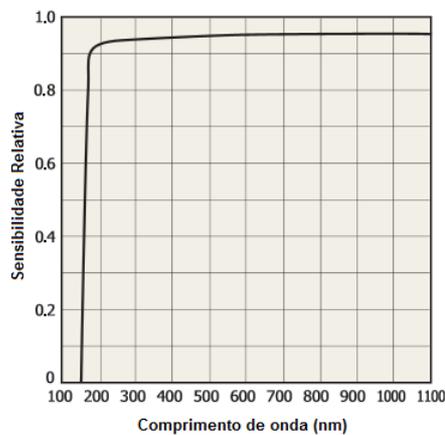
- d) Espelho focalizador: após a luz ser separada em seus componentes espectrais pela grade de difração, é direcionada para que seja feita a aquisição do espectro de pelo menos uma das faixas de interesse pelo detector.

e) Sensor semicondutor (CCD): Os sinais ópticos que foram dispersos em diferentes comprimentos de onda pela grade de difração, são convertidos em sinais elétricos pelo CCD. Em seguida, esses sinais são enviados para serem analisados por meio de *software* em um computador. Um fator importante em sensores CCD é a sensibilidade espectral, que possibilita que o equipamento capte diferentes comprimentos de onda com resoluções distintas. Desta forma, diferentes sensores podem apresentar maior sensibilidade para certas regiões do espectro do que para outras. A informação da faixa do espectro que o sensor possui maior sensibilidade é dada a partir de sua curva de eficiência (eficiência quântica), que relaciona a resposta do sensor expressa como sensibilidade relativa com o comprimento de onda emitido. A eficiência quântica é a relação entre o número de elétrons que se deslocam no circuito e o número de fótons incidentes no sensor. A Figura 18, a seguir, apresenta a faixa sensível de três tipos distintos de sensores CCD (FRANÇA, 1989; HAMAMATSU, 2014a).

Figura 17 – Eficiência quântica dos sensores CCD modelo a) ILX511B (Sony), b) TCD1304AP (Toshiba) e c) S11071 (Hamamatsu).



Fonte: adaptado de DATASHEET CATALOG. (2014a; 2014b).



Fonte: Adaptado de HAMAMATSU PHOTONICS K.K. (2014b).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi analisada a resposta luminescente de 77 cristais de fluorita, com coloração amarela, azul, incolor, verde claro e escuro, marrom, roxa e preta, procedentes de diversos países das Américas do Norte e do Sul, África, Ásia e Europa. Foi feita a limpeza dos cristais que apresentavam algum tipo de sujeira ou incrustação sólida de outros materiais utilizando um micromotor acoplado com uma serra de corte e lavados com água destilada. Em seguida, fragmentos das fluoritas foram pulverizados com um almofariz e pistilo de ágata, para a análise do espectro de emissão TL e produção das pastilhas utilizadas neste estudo.

3.1 Caracterização do material

Os cristais de fluorita estudados foram adquiridos pelo grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e a relação da sua procedência, coloração e depósito de origem está apresentada nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Procedência e coloração das amostras de fluorita da América do Sul estudadas neste trabalho.

Coloração	Depósito	Região/Estado	País
Amarelo	La Nueva	Córdoba	Argentina
Azul			Bolívia
Roxo		Bahia	Brasil
Verde Claro		Minas Gerais	Brasil
Verde Claro	Salgadinho	Paraíba	Brasil
Roxo	Salgadinho	Paraíba	Brasil
Verde Claro		Rio Grande do Norte	Brasil
Roxo		Rio Grande do Norte	Brasil
Verde Claro		Santa Catarina	Brasil
Verde Escuro		Santa Catarina	Brasil
Incolor	Huanzala	Ancash	Peru

Tabela 3 – Procedência e coloração de fluorita estudados neste trabalho e procedentes da América do Norte.

Coloração	Depósito	Região/Estado	País
Azul claro	Hardin	Illinois	Estados Unidos
Roxo	Esperanza	Coahuila	México
Roxo	Navidad	Durango	México
Incolor	Ojuela	Durango	México
Incolor			México

As fluoritas oriundas da Europa são descritas na Tabela 4, enquanto as procedentes da África e Ásia são mostradas nas Tabela 5 e 6, respetivamente.

Tabela 4 – Procedência e coloração dos cristais de fluorita oriundos do continente Europeu.

Coloração	Depósito	Região/Estado	País
Amarelo	Moscona	Astúrias	Espanha
Amarelo	Villabona	Astúrias	Espanha
Roxo	La Cabana	Astúrias	Espanha
Roxo	La Viesca	Astúrias	Espanha
Branco	Muris		Espanha
Verde claro	Berta	Barcelona	Espanha
Amarelo	Pedreira Birriry	Aquitânia	França
Roxo	Pedreira Birriry	Aquitânia	França
Verde Escuro	Rogerley	Durham	Inglaterra
Roxo	Comissinone	Lombardia	Itália
Roxo		Bohemia	República Tcheca
Roxo	Barbora	Krupka	República Tcheca
Verde claro	Barbora	Krupka	República Tcheca
Amarelo		Vrchoslav	República Tcheca

Tabela 5 – Procedência e coloração dos cristais de fluorita estudados neste trabalho e provenientes da África.

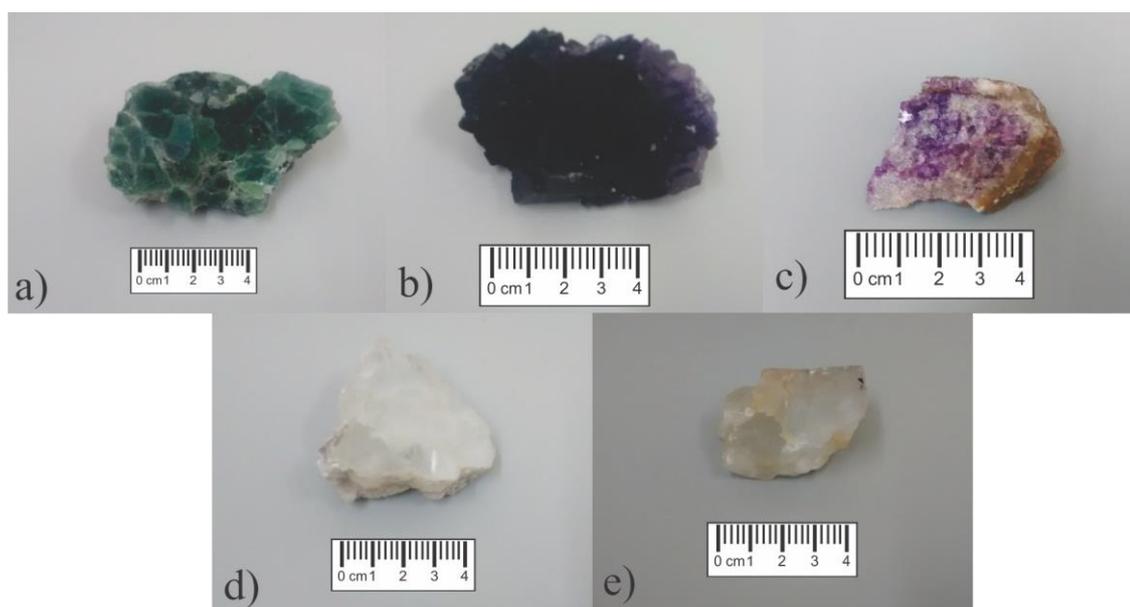
Coloração	Depósito	Região/Estado	País
Verde claro	Riemvasmaak	Cabo Setentrional	África do Sul
Roxo	Buffalo	Limpopo	África do Sul
Amarelo		El Hamman	Marrocos
Roxo	Tounfit	Meknès-Tafilalet	Marrocos
Incolor	Okorusu	Otijozonejupa	Namíbia
Marrom	Okorusu	Otijozonejupa	Namíbia
Verde Claro	Okorusu	Otijozonejupa	Namíbia
Verde Escuro	Okorusu	Otijozonejupa	Namíbia
Roxo	Okorusu	Otijozonejupa	Namíbia
Preto	Okorusu	Otijozonejupa	Namíbia

Tabela 6 – Procedência e coloração dos cristais de fluorita estudados neste trabalho e provenientes da Ásia.

Coloração	Depósito	Região/Estado	País
Verde escuro	Kara-oba	Karagandy	Cazaquistão
Incolor		Hunan	China
Verde claro		Hunan	China
Azul escuro	De'an	Jiangxi	China
Verde escuro	De'an	Jiangxi	China
Azul escuro		Próximo à Mongólia	China
Roxo		Próximo à Mongólia	China
Verde claro			China
Roxo		Zhejiang	China
Incolor	Huanggang	Chifeng	Mongólia
Azul	Huanggang	Chifeng	Mongólia
Cinza		Baluquistão	Paquistão
Incolor		Baluquistão	Paquistão
Marron		Baluquistão	Paquistão
Verde claro		Skardu	Paquistão
Verde claro			Paquistão
Incolor	Nikolaiivskiy	Dalnegorsk	Rússia
Verde claro	Nikolaiivskiy	Dalnegorsk	Rússia

A Figura 18 apresenta as fotos de fluoritas de diferentes cores e procedências. Dentre elas, a) fluorita verde da Namíbia, b) roxa do México, c) rosa do Brasil, d) incolor da China e e) incolor da Espanha.

Figura 18 – Cristais de fluorita de diferentes colorações procedentes da (a) Namíbia, (b) do México, (c) do Brasil, (d) da China e (e) da Espanha.



Antes de iniciar os estudos foi necessário limpar as amostras com auxílio de um micromotor acoplado com serra, uma vez que em alguns cristais de fluorita, haviam incrustações de cristais de quartzo, pirita e galena, como apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Cristais de fluorita com incrustações de (a) quartzo, (b) pirita e (c) galena.



Na maior parte dos cristais não foi percebido incrustações de barro ou terra. Para os que apresentaram galena, quartzo e pirita, foi utilizado um micromotor modelo Marathon H37SN, da marca Saeyang Microtech, acoplado com serras para corte, com intuito de retirar os demais materiais e manter apenas a fluorita. Em seguida, foi realizado teste de dureza e densidade, afim de certificar que os cristais eram realmente de fluorita.

3.1.1 Teste de dureza e densidade

Os testes de dureza e densidade foram realizados em parceria com o Laboratório de Tecnologia Mineral (Departamento de Engenharia de Minas, UFPE)

Para avaliar se as amostras utilizadas neste trabalho correspondem à fluorita, foi realizado o teste de dureza. Para tanto, utilizou-se uma amostra do mineral apatita (dureza 5) para riscar o cristal de fluorita e procurou-se riscar um mineral de grau de dureza 3 (calcita) com cada uma das amostras.

Na análise da densidade foi utilizado o método baseado no princípio de Arquimedes, onde todo corpo mergulhado em um fluido fica submetido à ação de uma força vertical orientada para cima, de módulo igual ao peso do fluido deslocado (SHINOHARA et al, 1986). Aplicando o princípio de Arquimedes, a densidade de sólidos irregulares pode ser medida através da imersão na água. A densidade do sólido é determinada pela razão entre o peso do corpo no ar pelo peso aparente do corpo imerso em água, multiplicado pela densidade da água, ou seja:

$$\rho = \frac{\text{Peso do corpo no ar}}{\text{Peso aparente do corpo imerso na água}} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3)$$

Foram utilizados na determinação da densidade dos cristais de fluorita, uma balança analítica de precisão da marca Shimadzu modelo AY220, com resolução de 0,0001 grama e campo de tara de 220 gramas, juntamente com acessório específico para determinação da densidade pelo método de Arquimedes.

Após tarar a balança, foi colocado o suporte para a haste que comporta a amostra e a balança foi novamente tarada. Em seguida, aferiu-se a massa da haste no ar sem amostra (H_1) e com amostra (M_1). Também foi aferida a massa da haste com e sem amostra parcialmente submersa em água. Para isso, foi colocado sobre o prato da balança e sem contato com ele,

um suporte para um béquer com água destilada, onde a haste e a amostra foram submersas. Então, a massa da haste parcialmente submersa com (M_2) e sem amostra (H_2) foram medidas.

Para a análise da densidade dos cristais de fluorita, foi utilizado além da balança analítica de precisão, um acessório composto por: a) suporte do béquer, b) suporte da haste, c) béquer e d) haste metálica para amostra.

$$\rho = \frac{(M_1 - H_1)}{(M_2 - H_2) - (M_1 - H_1)} \cdot \rho_{H_2O} \quad (4)$$

Onde: M_1 = massa da amostra + haste a seco;

H_1 = massa da haste;

M_2 = massa da amostra + haste mergulhada em água;

H_2 = massa da haste parcialmente mergulhada em água;

ρ_{H_2O} = densidade da água utilizada para realizar a medida (água destilada com $\rho = 0,9982 \text{ g.cm}^{-3}$).

3.2 Espectro de emissão TL

Para o estudo do espectro de emissão TL foram preparadas alíquotas com 30 mg de massa em forma de pó. Para isso, fragmentos das amostras foram pulverizados manualmente, utilizando almofariz e pistilo de ágata. Antes da irradiação, as amostras foram aquecidas até a temperatura de 400 °C, temperatura suficiente para que não fosse mais detectado o espectro de emissão TL pela irradiação natural dos cristais. Em seguida, as alíquotas de todas amostras foram irradiadas com dose de 500 Gy, utilizando irradiador de ^{60}Co do GammaLab do DEN/UFPE, dose suficientemente alta para detecção com o espectrômetro.

Os espectros de emissão TL das amostras de fluorita foram obtidos por meio de um espectrômetro da marca Hamamatsu, modelo C10083CA, e com um sistema de aquecimento desenvolvido pelo Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) do DEN/UFPE. Com auxílio desse sistema foi possível estimar os comprimentos de onda da radiação emitida pelas amostras de fluorita ao serem aquecidas após terem sido irradiadas. O intervalo de aquecimento das amostras foi de 50 a 350 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.s⁻¹. Também foram utilizadas pastilhas de CaF₂ sintético, dopado com Ce, Dy, Er, Mn, Nd e Tb, produzidos pelo GDOIN – DEN/UFPE.

3.3 Tratamento térmico para eliminar o sinal natural

Inicialmente, para fazer o estudo da resposta TL, foi necessário a preparação de pastilhas de fluorita. Foi preciso apagar todo o sinal TL devido à irradiação natural nas amostras, para tanto, foi realizado tratamento térmico utilizando alíquotas com 100 mg de CaF_2 natural, com temperatura de 600 °C, por 15 minutos. Para temperaturas acima de 400 °C é necessário um tratamento em atmosfera de nitrogênio para evitar a indução de danos à rede cristalina da fluorita e sua consequente destruição, como citado no trabalho de Sunta (1984). Logo após o tratamento térmico foi efetuada a leitura TL das amostras com a leitora Harshaw TLD-3500, com taxa de aquecimento constante de 2 °C.s⁻¹. Pela dificuldade do manuseio das amostras em forma de pó, foram preparadas pastilhas do material para realizar a caracterização da resposta luminescente.

3.4 Preparação das pastilhas de fluorita

Foram utilizadas amostras de fluorita particulada com aglutinante na confecção das pastilhas. Utilizou-se como aglutinante o polímero Teflon[®] na forma floculada (PTFE – politetrafluoretileno) da empresa DuPont. A escolha desse aglutinante se deu por não apresentar sinal TL para doses abaixo de 1 kGy, como descrito por D'AMORIM et al. (2012).

A melhor proporção de fluorita e aglutinante na preparação das pastilhas é de 70% de fluorita e 30% de Teflon[®] (70:30), como foi constatado por Bibiano (2015) em seu trabalho, onde após avaliar a integridade física das pastilhas com diferentes proporções, concluiu que essa proporção não apresentava perda de massa durante os testes vibracionais e de ultrassom. Mantendo ainda uma maior quantidade de fluorita, o que permite a obtenção de maior intensidade da resposta luminescente.

Para a preparação das pastilhas, foi utilizada a metodologia descrita por Carvalho Jr. et al. (2010). Sobre um vidro de relógio e utilizando uma espátula metálica, a fluorita particulada e o Teflon[®] foram homogeneizados durante 15 min. Após a homogeneização, 2 pastilhas com cerca de 1 mm de espessura e 6 mm de diâmetro foram compactadas utilizando uma prensa hidráulica e uma matriz de compactação confeccionada por usinagem convencional. Para a produção das pastilhas foi utilizada uma carga de 500 kgf. Em seguida,

as pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico para aumentar a coesão entre os grãos. O tratamento foi feito em um forno tipo mufla a 400 °C por 1 hora.

3.5 Curvas de intensidade TL

Foram utilizadas duas pastilhas de cada tipo de fluorita para o estudo das curvas de intensidade TL, irradiadas com 10 mGy em um feixe de radiação gama de uma fonte de ^{137}Cs com taxa de kerma no ar de 32,2 mGy/h. Em seguida, foi realizado um tratamento térmico a 100 °C durante 10 minutos, a fim de eliminar os picos TL de baixas temperaturas que são instáveis. Os dados foram obtidos por meio de uma leitora Harshaw TLD-3500, com taxa de aquecimento de 2 °C.s⁻¹ no intervalo de 50 a 400 °C. Também foi realizada a leitura de uma pastilha não irradiada, cuja leitura foi denominada de leitura do branco.

3.6 Respostas TL em função da dose de radiação

A análise da resposta da fluorita em função da dose, foi realizada efetuando irradiações com feixes de radiação gama utilizando uma fonte de ^{137}Cs do Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) do DEN/UFPE. Logo após a irradiação, as leituras foram realizadas utilizando uma leitora Harshaw TLD-3500, no modo de aquecimento rampa, com taxa de 2 °C.s⁻¹, no intervalo entre 50 e 400 °C. A área do pico dosimétrico foi selecionada para traçar gráficos relacionando a área do pico com a dose de radiação.

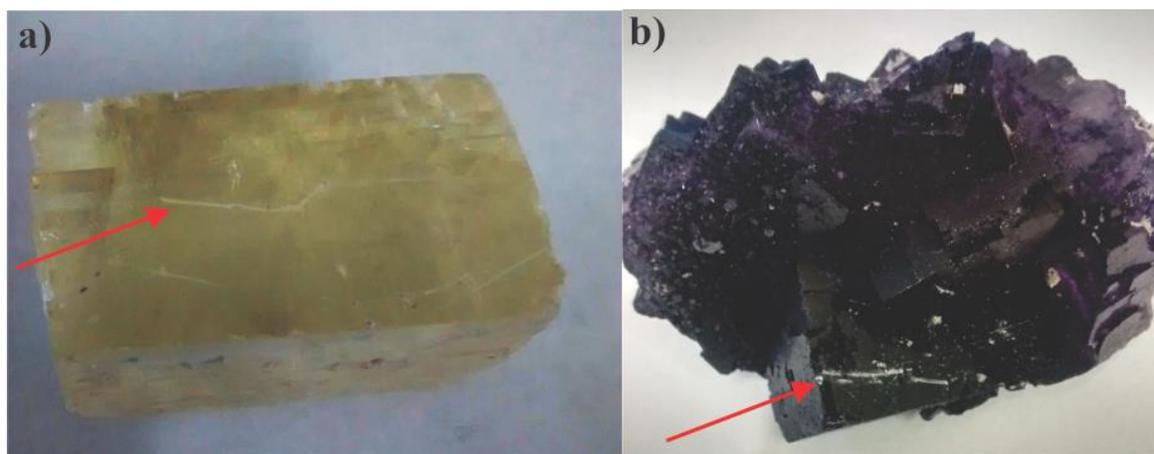
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho e a relação com outros autores.

4.1 Caracterização da dureza e densidade

Com exceção de uma amostra incolor, proveniente da Índia, todas as demais amostras utilizadas neste estudo apresentaram resultado satisfatório na análise de dureza. Ou seja, foi possível produzir um sulco nos cristais de calcita, que possui grau de dureza 3 com os cristais de fluorita, como também todas as amostras foram riscadas pela amostra de apatita, que apresenta grau de dureza 5. Contudo, a amostra incolor da Índia, foi capaz de produzir sulco na calcita e não foi sulcada pelo cristal de apatita, sugerindo possuir grau de dureza superior a 5. Devido a isto, a amostra procedente da Índia foi descartada do estudo. A Figura 20 apresenta o resultado do teste de dureza com uma amostra de fluorita roxa do México, as setas indicam o risco feito na calcita (Figura 20a) e o sulco feito pela apatita (Figura 20b). Com este resultado podemos dizer que os cristais apresentam dureza Mohs equivalente ao valor da fluorita.

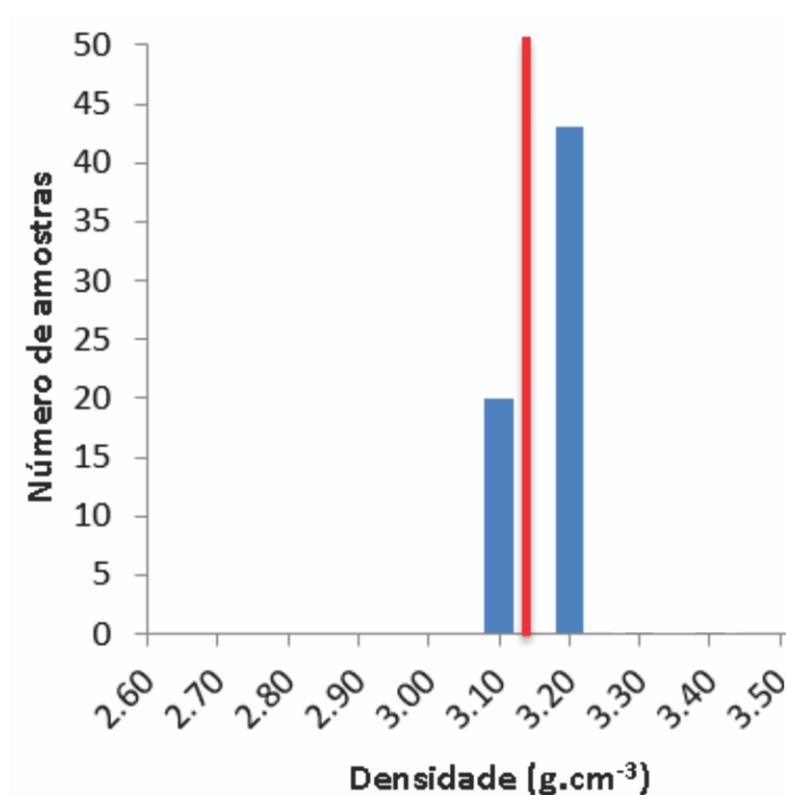
Figura 20 – Teste de dureza com exemplar do México a) sulco feito na amostra de calcita b) riscado pelo cristal de apatita.



Em relação à densidade, de forma semelhante à dureza, todas as amostras apresentaram valores na faixa de densidade calculada para a fluorita. A Figura 21 apresenta a relação entre a quantidade de amostras e sua respectiva faixa de densidade,

com valor médio indicado em vermelho ($3,140 \pm 0,060 \text{ g.cm}^{-3}$). Os resultados obtidos sugerem que as amostras são de fluorita.

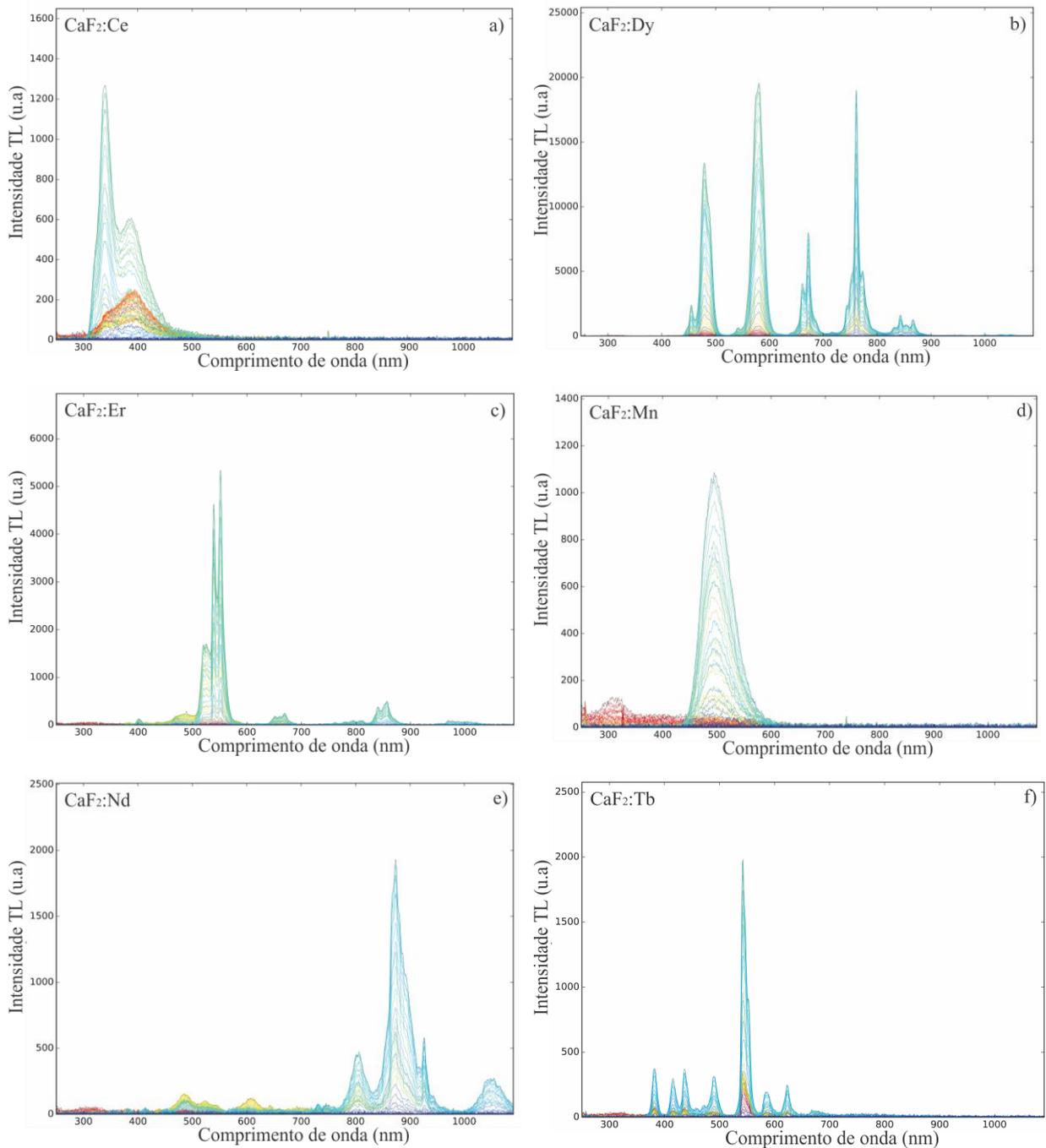
Figura 21 – Relação entre a quantidade de amostras de fluorita e a sua densidade, obtidas pelo método de Arquimedes.



4.2 Espectro de emissão TL

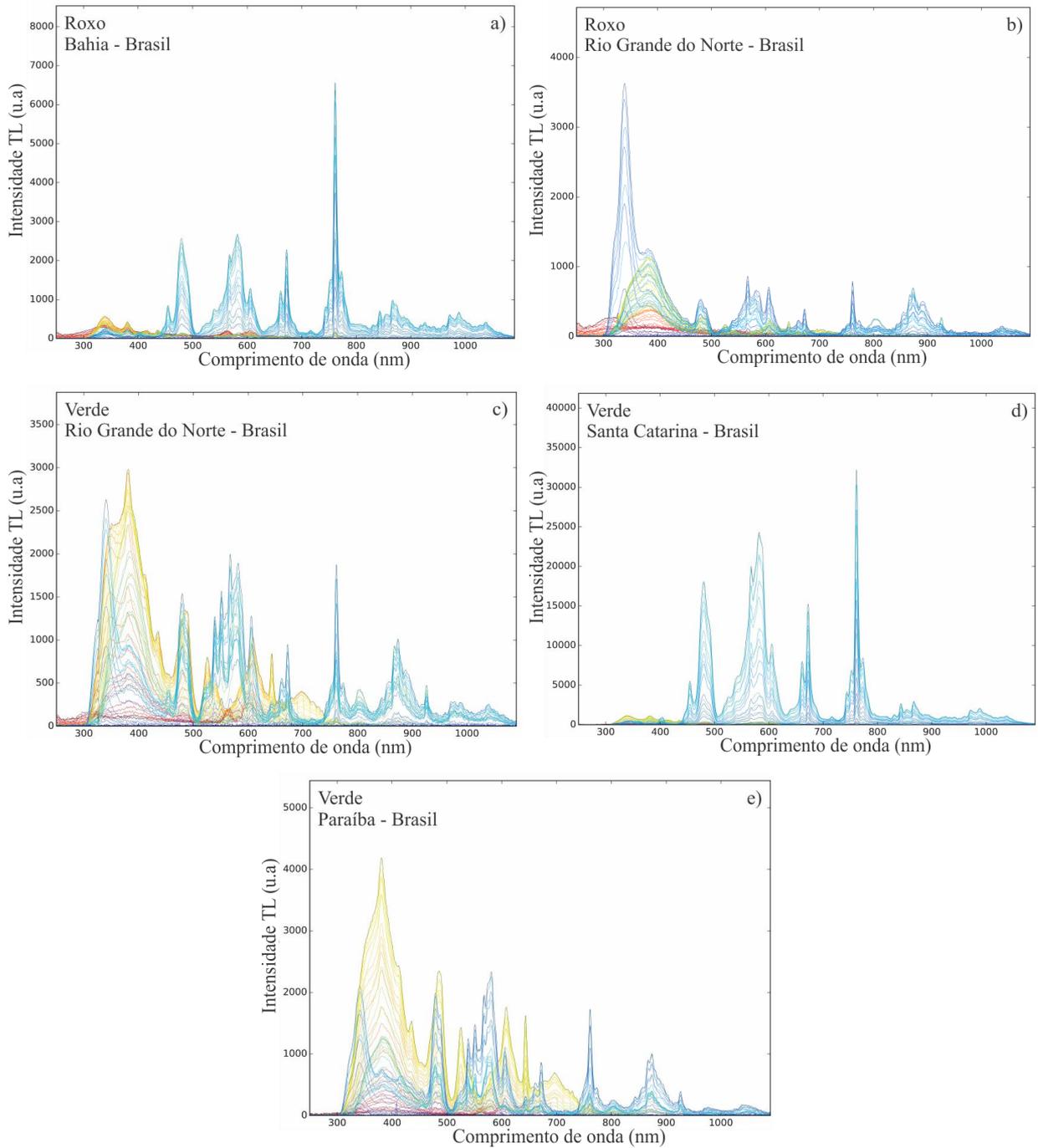
Inicialmente são apresentados os espectros de emissão TL de CaF_2 sintéticos, produzidos pelo GDOIN-DEN/UFPE dopados com diferentes impurezas, obtidos após irradiação com dose de 1kGy com uma fonte gama de ^{60}Co , (Figura 22).

Figura 22 – Espectro de emissão TL do CaF₂ sintético dopado com a) Ce, b) Dy, c) Er, d) Mn, e) Nd e f) Tb.



Os espectros de emissão TL obtidos a partir das amostras de fluoritas da América do Sul são apresentados nas Figura 23 e 24. Com exemplares do Brasil, de diferentes colorações e regiões como: 23a) roxa da Bahia, 23b) roxa e 23c) verde do Rio Grande do Norte, 23d) verde de Santa Catarina, 23e) verde da Paraíba.

Figura 23 – Espectros de emissão TL de alíquotas a) roxa da Bahia b) roxa e c) verde procedentes do Rio Grande do Norte d) verde de Santa Catarina e e) verde oriunda da Paraíba.



Alíquotas de cristais procedentes da Argentina, da Bolívia e do Peru também foram estudadas. A Figura 24 apresenta o espectro de emissão TL dos cristais de fluorita procedentes da Bolívia (Figura 24a) e do Peru (Figura 24b). Os comprimentos de onda dos picos de emissão TL dessas duas alíquotas foram aproximadamente os mesmos dos emitidos

pelas amostras do Brasil. Contudo, a alíquota da amostra amarela da Argentina (Figura 25), não apresentou espectro de emissão TL.

Figura 24 – Espectro de emissão TL de alíquotas procedentes a) da Bolívia e b) do Peru.

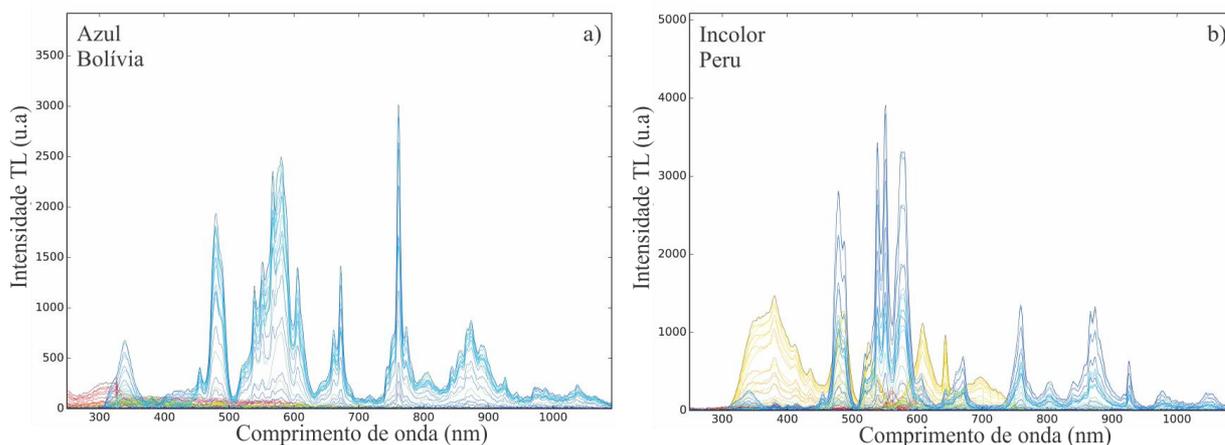
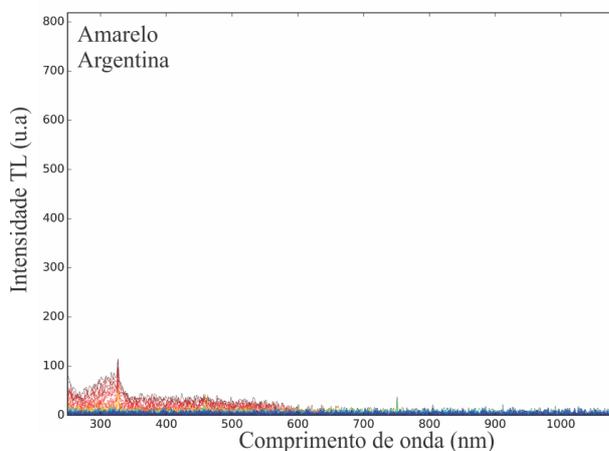


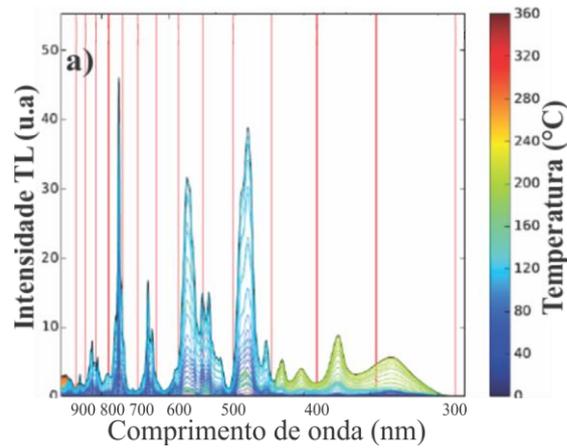
Figura 25 – Espectro da alíquota amarela da Argentina sem emissão TL.



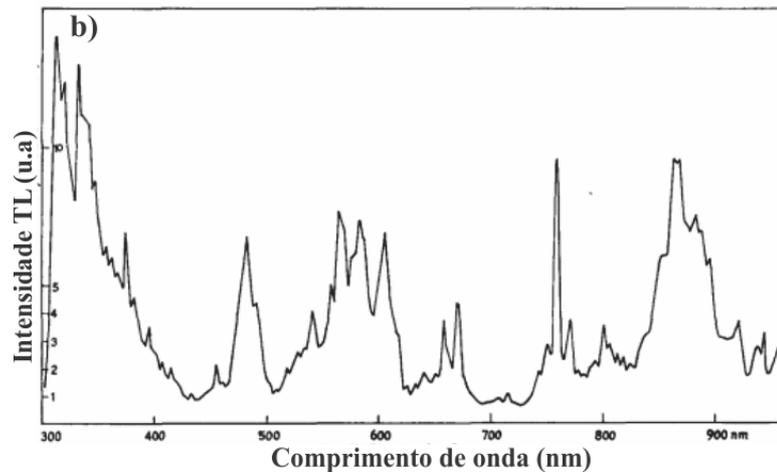
Os espectros TL das fluoritas do Brasil, da Bolívia e do Peru, apresentaram picos de emissão TL na faixa de 300 a 900 nm. Tais emissões ocorrem devido à presença de impurezas na rede cristalina, podendo ser comprovado comparando com o CaF_2 sintético produzido em nosso laboratório. Os picos são referentes aos átomos de cério, érbio e disprósio. Para a impureza cério, há dois picos na faixa do ultravioleta e do violeta, em 330 nm e 385 nm. Estas fluoritas apresentam espectro de emissão semelhante àquele encontrado por Bibiano (2015) e Nambi (1975), que relatam os mesmos picos em seus trabalhos, e também, quatro picos principais próximos a 480 nm, 590 nm, 680 nm e 770 nm, referentes ao disprósio, como

apresentado na Figura 26a (BIBIANO, 2015), Figura 26b (NAMBI, 1975). A Figura 27 mostra o espectro de emissão TL do a) $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ e b) $\text{CaF}_2:\text{Dy}$, produzidos pelo GDOIN-DEN/UFPE.

Figura 26 – Espectros de emissão de fluorita a) verde proveniente do Rio Grande do Norte e b) verde procedente da Espanha.

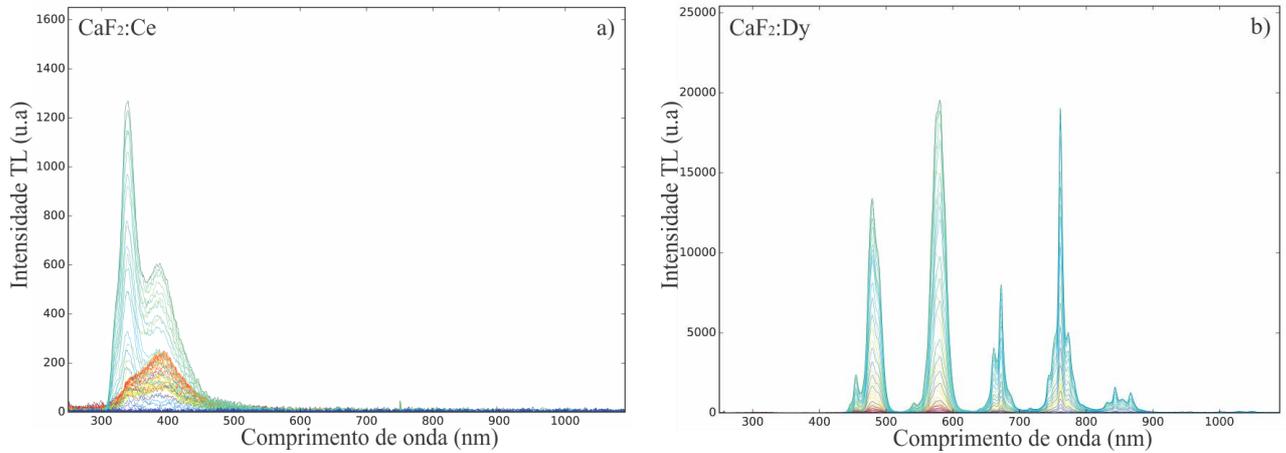


Fonte: a) BIBIANO, (2015).



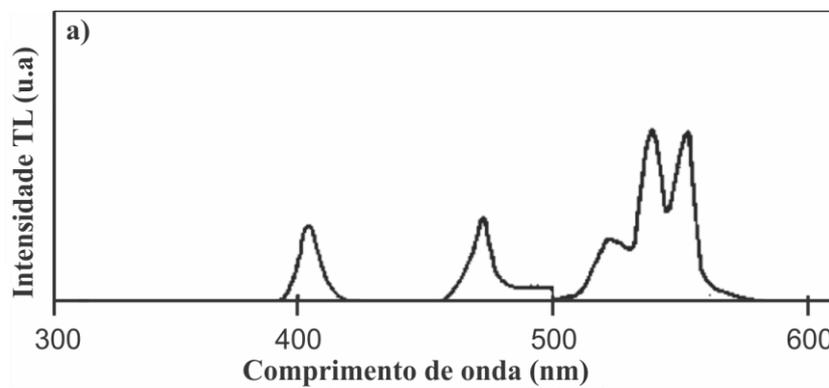
Fonte: b) Adaptado de NAMBI, (1975).

Figura 27 – Espectro de emissão TL do a) $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ e b) $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ produzidos no GDOIN – DEN/UFPE, com picos devido à presença do cério em 330 nm, 385 nm e ao disprosío próximos a 490 nm, 580 nm, 680 nm e 770 nm.

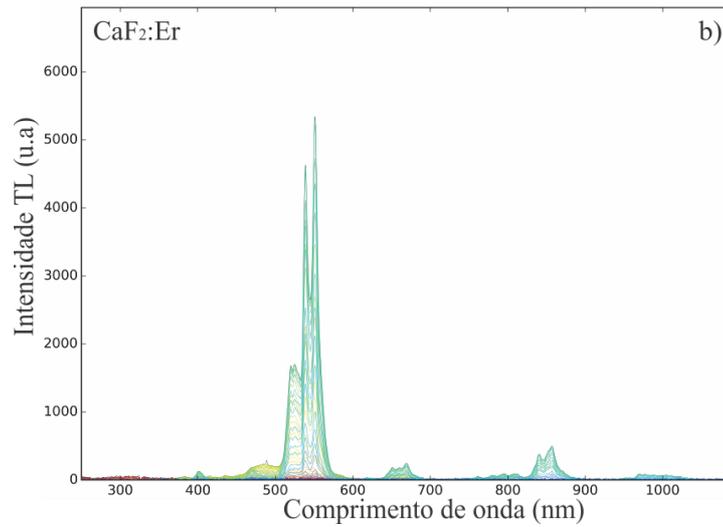


Além dos picos do Ce e do Dy, é possível perceber um pico duplo em torno de 550 nm, tal pico está associado ao Er. A Figura 28 exibe o espectro de emissão obtido por Otani (1979) com uma amostra de $\text{CaF}_2:\text{Er}$ sintético (Figura 28a). Já a Figura 28b apresenta o espectro de emissão TL do $\text{CaF}_2:\text{Er}$ produzido pelo GDOIN. Confirmando o comprimento de onda de emissão devido ao érbio.

Figura 28 – Espectro de emissão TL do $\text{CaF}_2:\text{Er}$ obtido por a) Otani e b) pelo GDOIN.

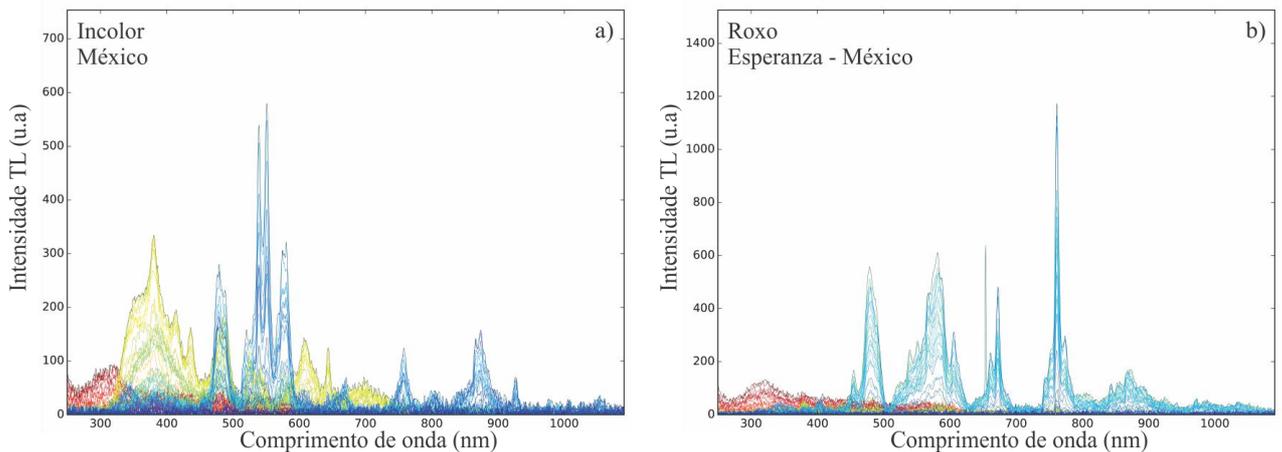


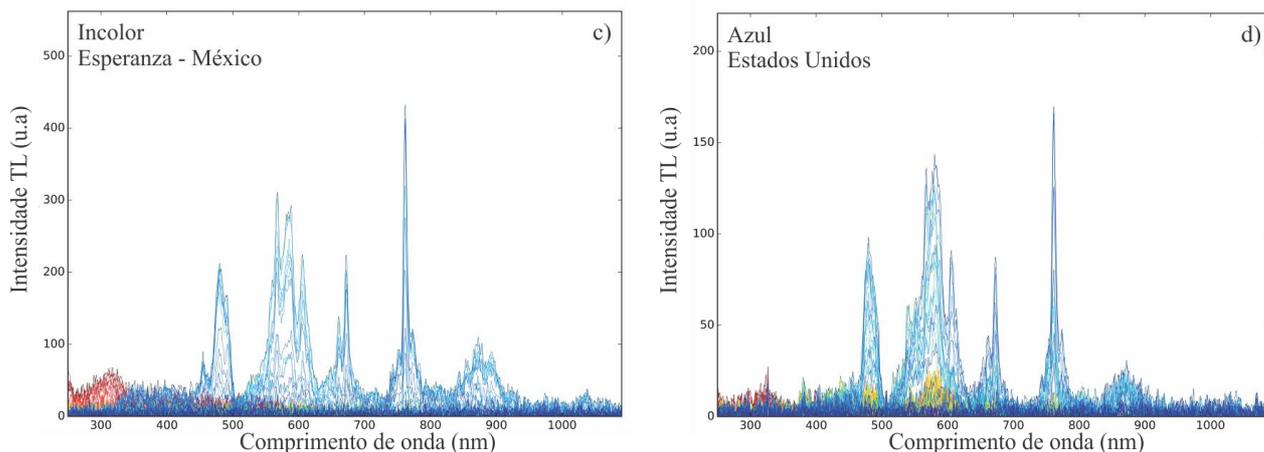
Fonte: a) Adptado de Otani (1979)



Por outro lado, as amostras provenientes da América do Norte, não apresentaram resultados com emissão nos mesmos comprimentos de onda, tal qual as fluoritas da América do Sul. Dos cinco cristais estudados, sendo quatro do México e um dos Estados Unidos, todos apresentaram impurezas diferentes, dentre elas, Ce, Dy, Er e Nd. Entretanto, uma das fluoritas, proveniente da mina de Ojuela, México, não apresentou emissão TL. Os espectros de emissão TL obtidos são apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Espectro de emissão TL de cristais de fluorita procedentes do México e Estados Unidos.

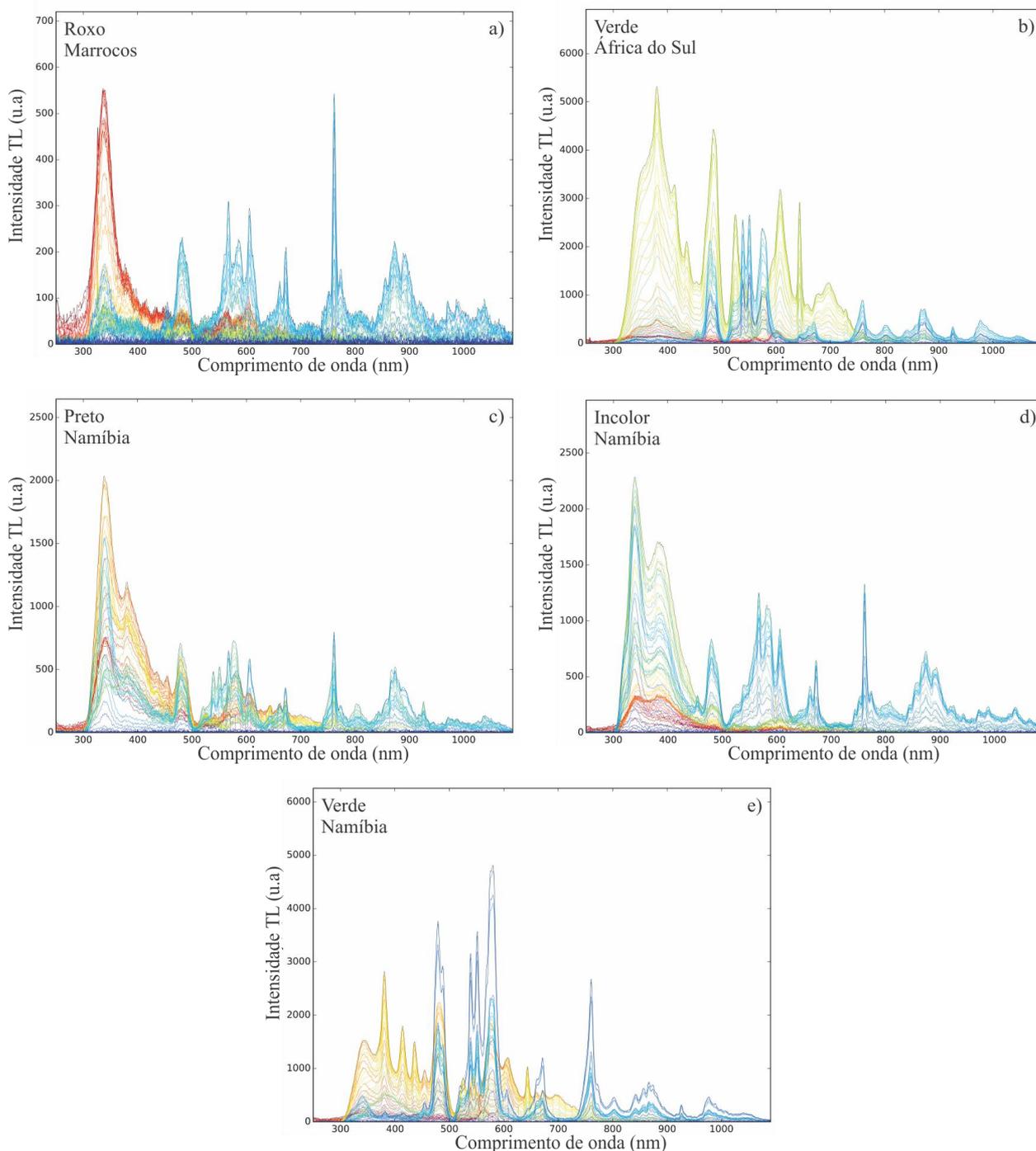




A fluorita incolor, proveniente do México (Figura 29a), apresentou um pico duplo em torno de 550 nm, característico do érbio e um pico na faixa do ultravioleta, comum na emissão TL do cério, em conjunto com os quatro picos de emissão do disprósio. Já as outras duas alíquotas provenientes do México, apresentaram os quatro picos principais do disprósio, em torno de 480 nm, 590 nm, 680 nm e 770 nm. Por outro lado, a amostra incolor procedente da mina Esperanza (Figura 29c), além dos picos do disprósio, apresentou o pico duplo em 550 nm devido à impureza érbio. O espectro TL da amostra dos Estados Unidos (Figura 29d), apresentou apenas os picos do disprósio, com baixa intensidade.

Quanto as fluoritas provenientes da África, também foram analisadas as impurezas em cristais diferentes da mesma mina. No total, foram 8 cristais, oriundos de 3 países e 5 minas diferentes. Todas as 8 amostras apresentaram os picos do cério e do disprósio. Contudo, algumas apresentaram também, érbio, manganês e térbio. O espectro de emissão TL de algumas das amostras são exibidos na Figura 30, composta por fluoritas de coloração a) roxa do Marrocos, b) verde da África do Sul, c) preta da Namíbia, d) incolor da Namíbia e e) verde da Namíbia.

Figura 30 – Emissão TL de amostras da África de diferentes colorações sendo a) roxo do Marrocos, b) verde da África do Sul, c) preta da Namíbia, d) incolor da Namíbia, e) verde da Namíbia.



Todas as fluoritas da Namíbia foram extraídas da mina de Okorosu, localizada no distrito de Otjiwarongo, nas colorações verde claro e escuro, preto, incolor e roxo. As cinco colorações apresentaram cério, disprósio e érbio em seu espectro TL. No entanto, nas fluoritas de coloração verde claro e escuro, também foram percebidos os picos de emissão do térbio.

As Figuras 31 e 32 apresentam o espectro de emissão TL da fluorita verde clara da Namíbia comparada com espectros de CaF_2 com diferentes dopantes.

Figura 31 – Relação do espectro de emissão TL da fluorita verde da Namíbia com o espectro do CaF_2 sintético dopado com disprósio e com térbio.

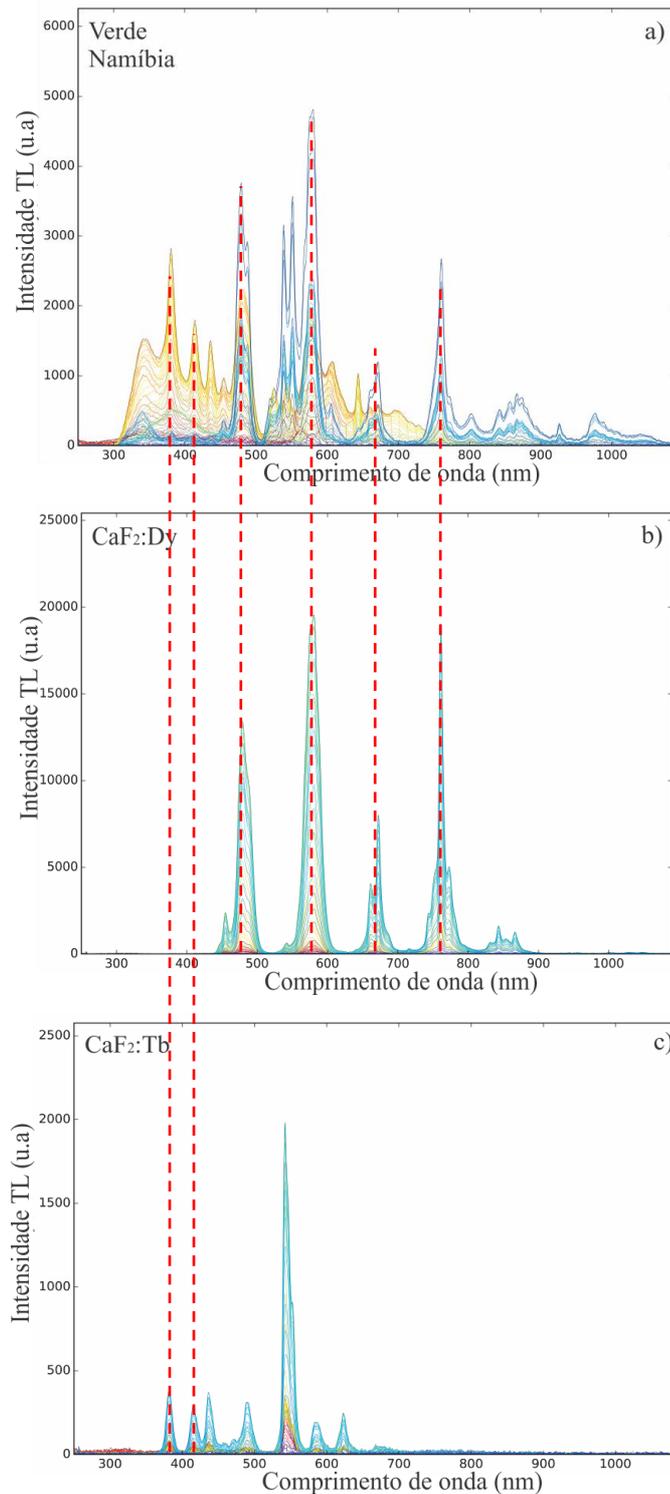
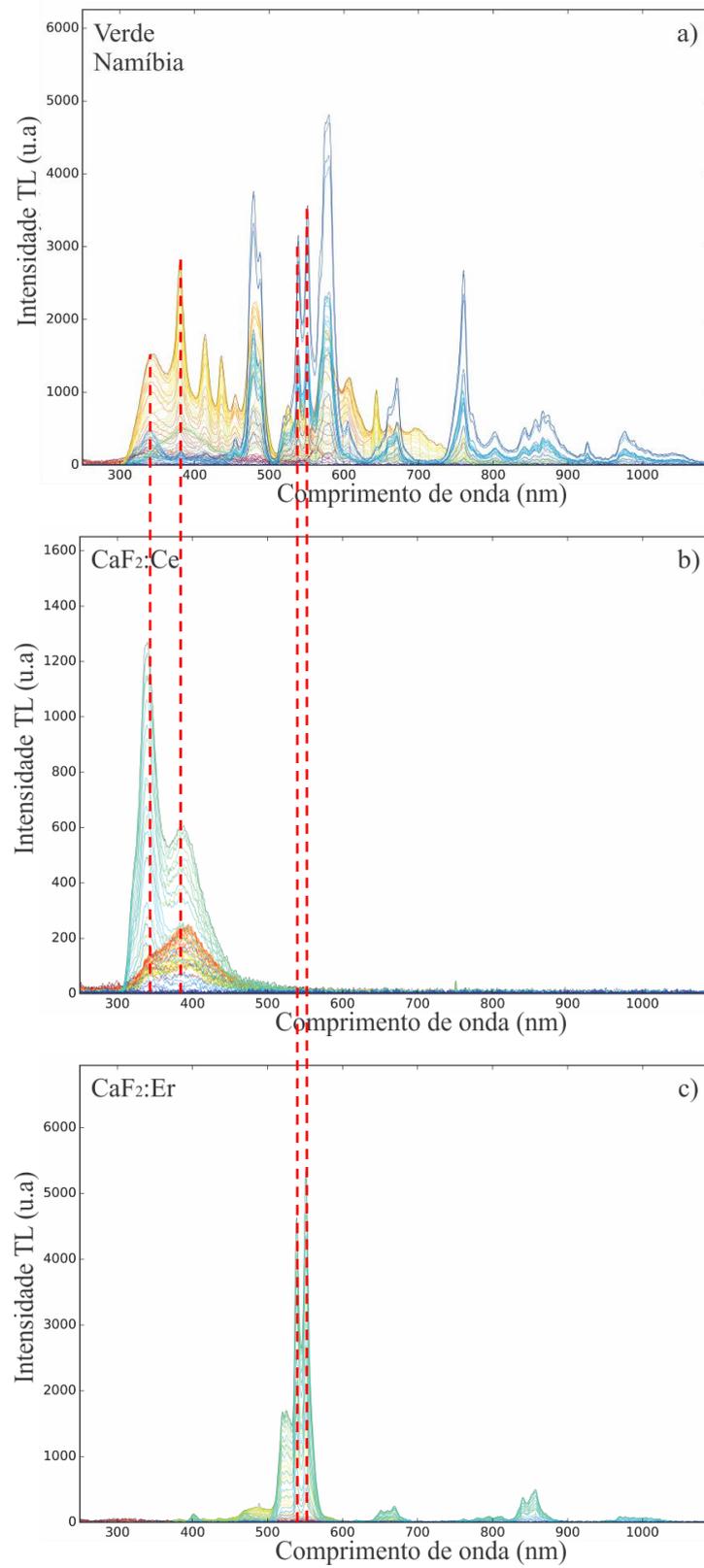
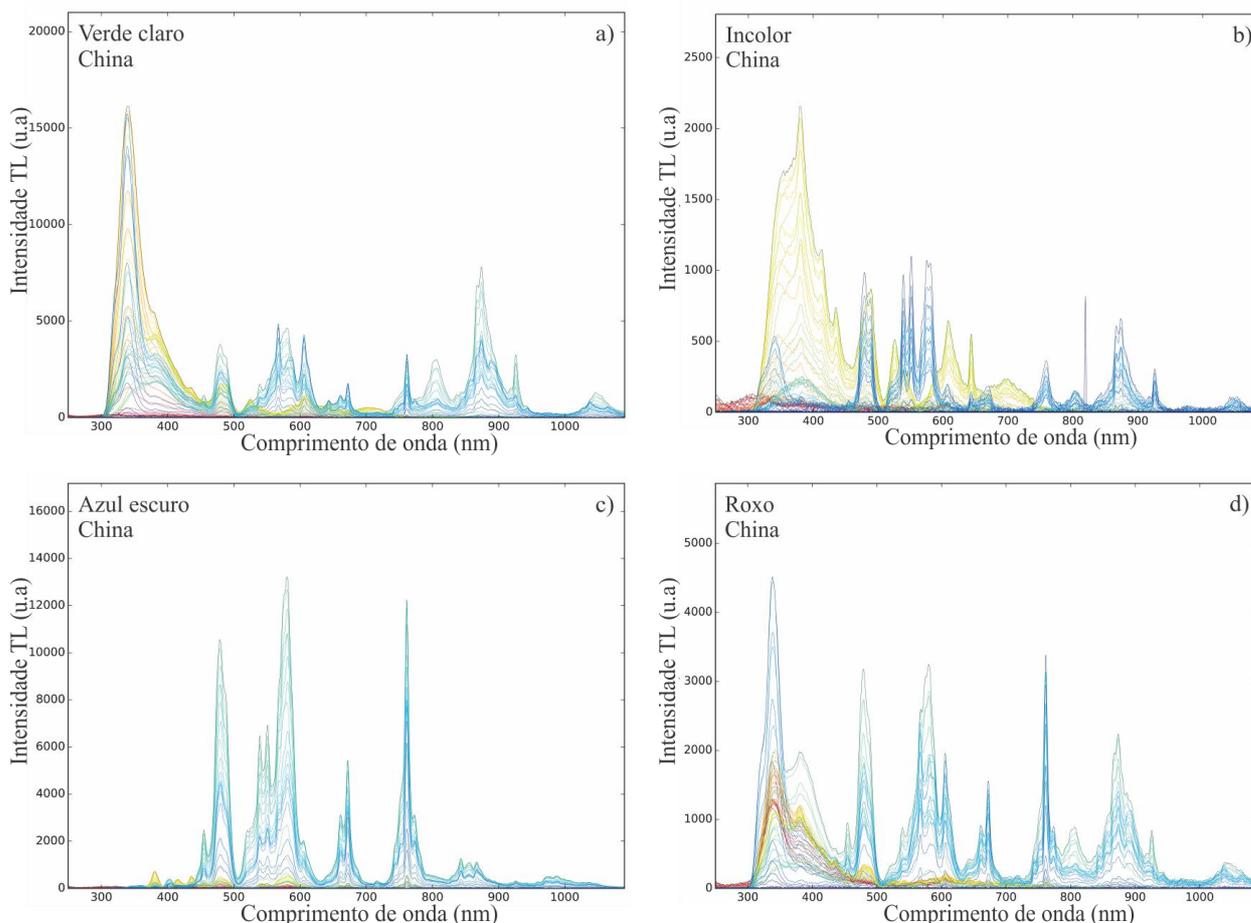


Figura 32 – Comparação do espectro de emissão TL da fluorita verde da Namíbia com o espectro do $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ e $\text{CaF}_2:\text{Er}$.



As amostras de fluorita da Ásia apresentaram espectro com uma maior variedade de impurezas, havendo impurezas comuns em minas localizadas no mesmo país. O espectro de emissão de quatro fluoritas de diferentes colorações e regiões são expostos na Figura 33.

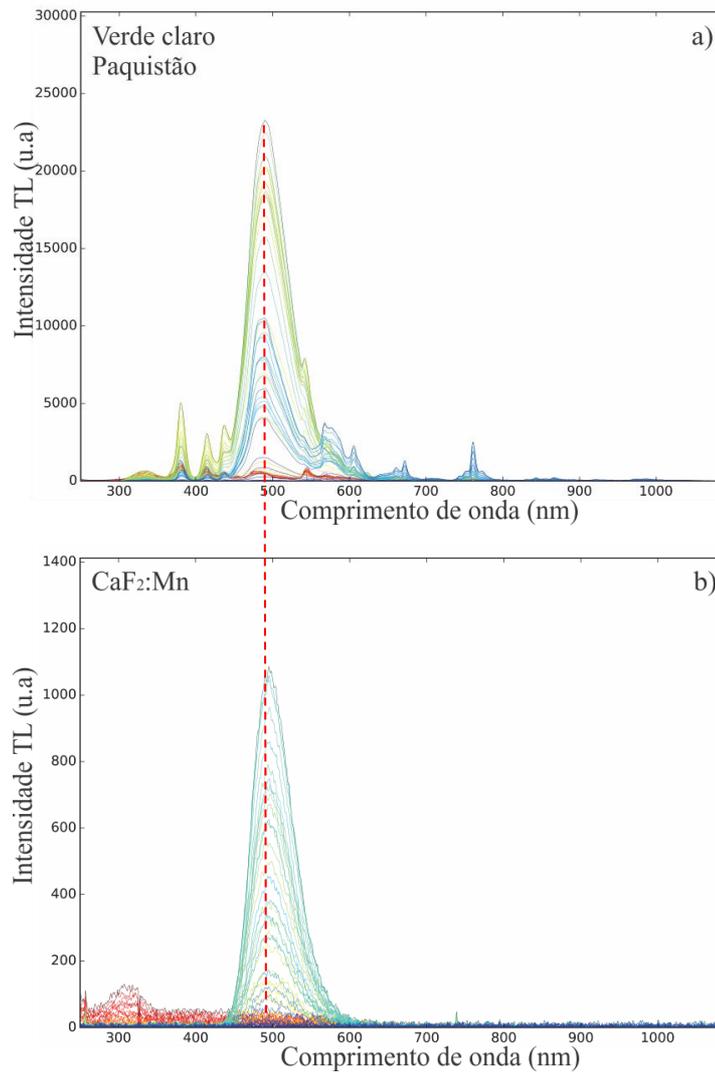
Figura 33 – Espectro de emissão TL de fluoritas (a) verde claro, (b) incolor, (c) azul escuro e (d) roxo da China.



As fluoritas de origem chinesa apresentaram múltiplas impurezas, dentre elas, o cério (em 330 e 385 nm), o disprósio, exibindo seus quatro picos característicos, e o pico do érbio, em torno de 550 nm.

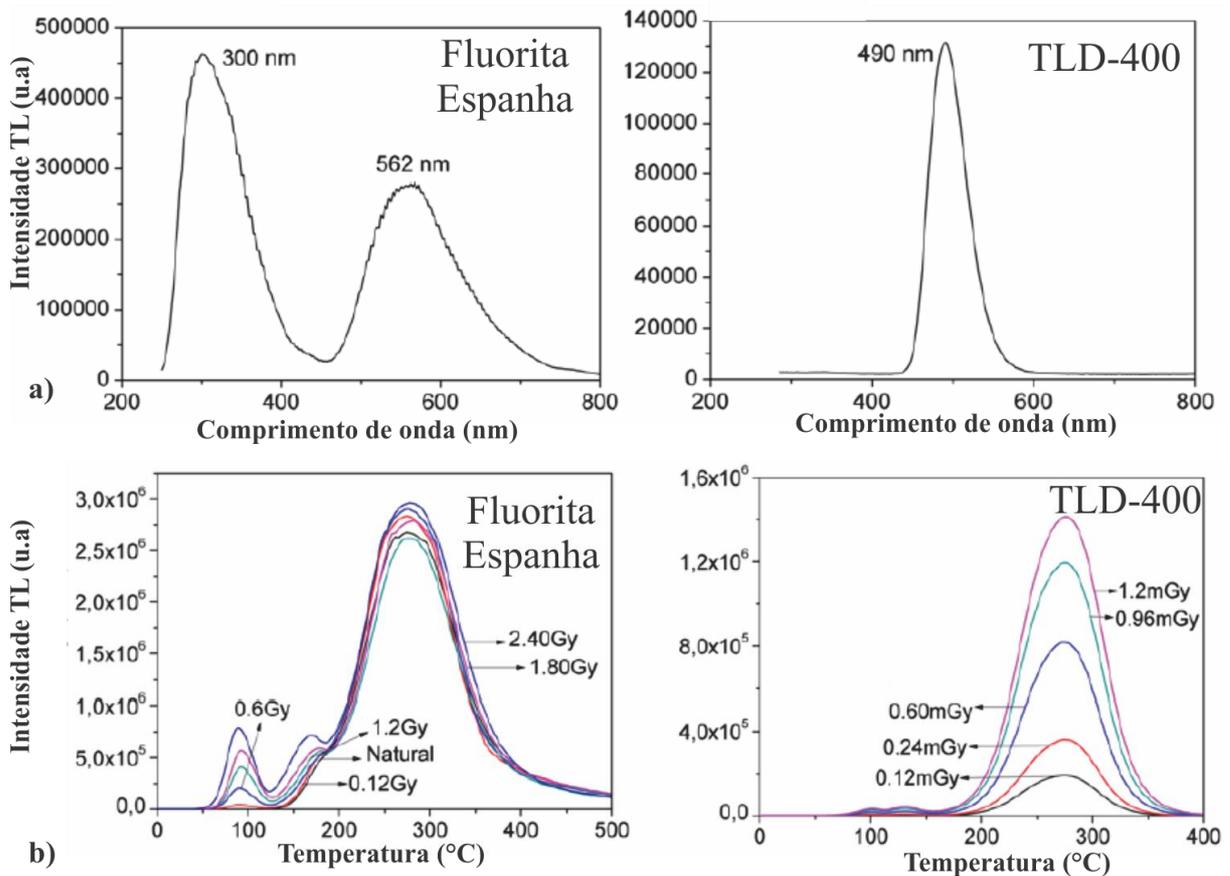
As amostras procedentes do Paquistão apresentaram picos na faixa do cério e do disprósio. No entanto, um dos cristais apresentou um pico bastante intenso em torno de 490 nm. Tal pico é característico do manganês. A Figura 34 apresenta o espectro de emissão da fluorita verde clara, do distrito de Skardu no Paquistão em comparação ao espectro do $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ produzido pelo GDOIN-DEN/UFPE.

Figura 34 – Comparação entre o espectro de missão (a) da fluorita verde claro do Paquistão e (b) do CaF₂:Mn sintético.



Topaksu et al. (2015), ao analisar fluorita natural branca, da Espanha e o dosímetro comercial TLD-400 (CaF₂:Mn), comparou o resultado das glow curves e o espectro de emissão TL dos dois materiais (Figura 35). Em relação as curvas TL, houve uma semelhança na forma e na temperatura do pico, já em relação ao espectro de emissão, apresentou respostas distintas, com emissões em diferentes comprimentos de onda, sugerindo que a forma da glow curve não está associada à impureza presente no material. A Figura 35a) mostra o espectro de emissão da fluorita da Espanha e do TLD-400, enquanto a Figura 35b) apresenta as glow curves em resposta à dose dos materiais.

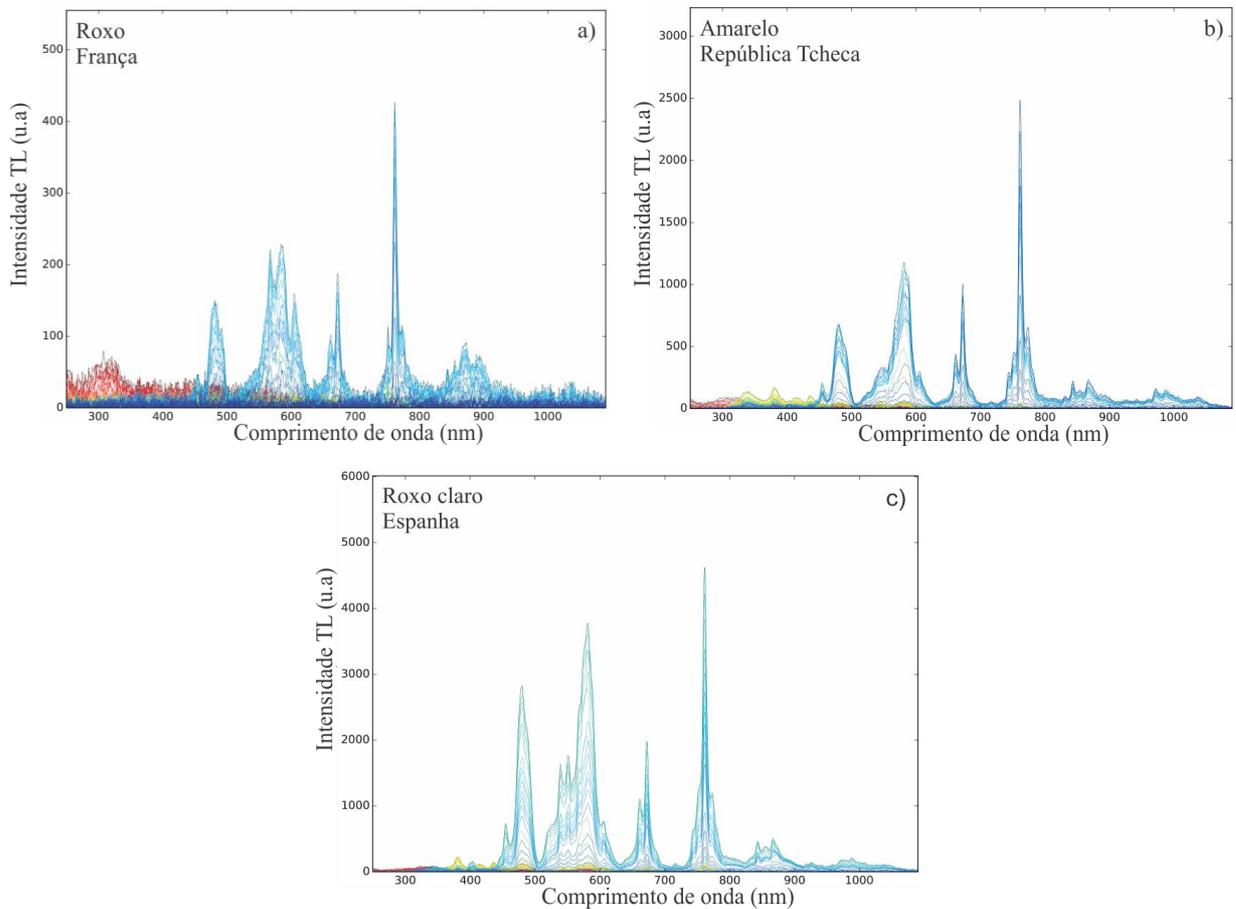
Figura 35 – Relação entre as resposta luminescentes de fluorita natural e $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ a) espectro de emissão e b) glow curve.



Fonte: Adaptado de Topaksu et al., (2015).

Por fim, o espectro de emissão TL de fluoritas da Europa também foi estudado. Um total de 14 amostras foi analisado, das quais, quatro, procedentes da Espanha e duas da República Tcheca, não apresentaram espectro TL. Com exceção da fluorita verde procedente da Inglaterra, que exibiu os picos referentes ao cério, em torno de 400 nm e alguns picos do térbio, em 436 nm, 471 nm, 490 nm, 623 nm, 670 nm e 762 nm, as demais apresentaram, mesmo que pouco intenso, os picos do disprósio em seu espectro de emissão TL. Alguns espectros destas amostras são ilustrados na Figura 36, onde temos os espectros de fluorita (a) roxo da pedreira Birrity, França, b) amarela da República Tcheca e c) roxo do depósito La Cabaña, Espanha.

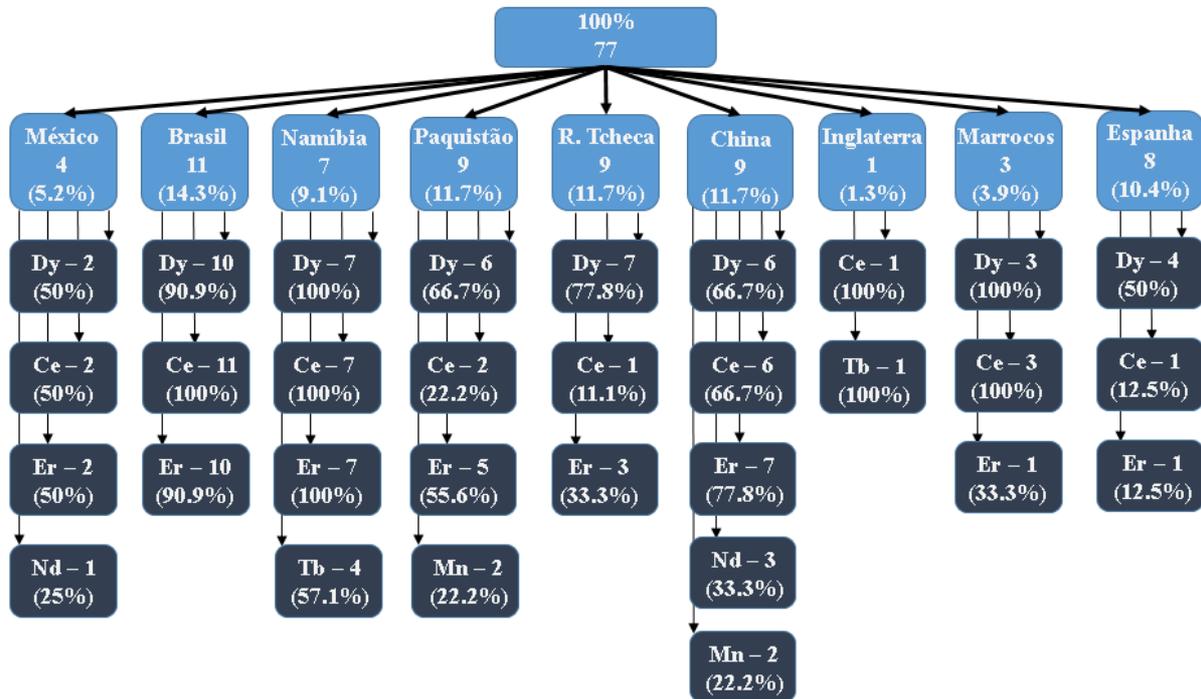
Figura 36 – Espectro de emissão de algumas fluoritas da Europa sendo a) da França, b) da República Tcheca e c) da Espanha.



Dentre as fluoritas procedentes da Europa, apesar de não haver emissão muito intensa, as amostras apresentaram os picos de emissão do disprosio. Contudo, a fluorita roxa procedente do depósito de fluorita de Vrchoslav, República Tcheca, também apresentou emissões nos comprimentos de onda referente ao cério. Além disso, o espectro de emissão TL de quatro cristais de fluorita amarela procedentes do depósito de Vrchoslav, Krupka, na República Tcheca também foram analisados. Tais cristais apresentaram os mesmos picos, nos comprimentos de onda do Dy^{3+} .

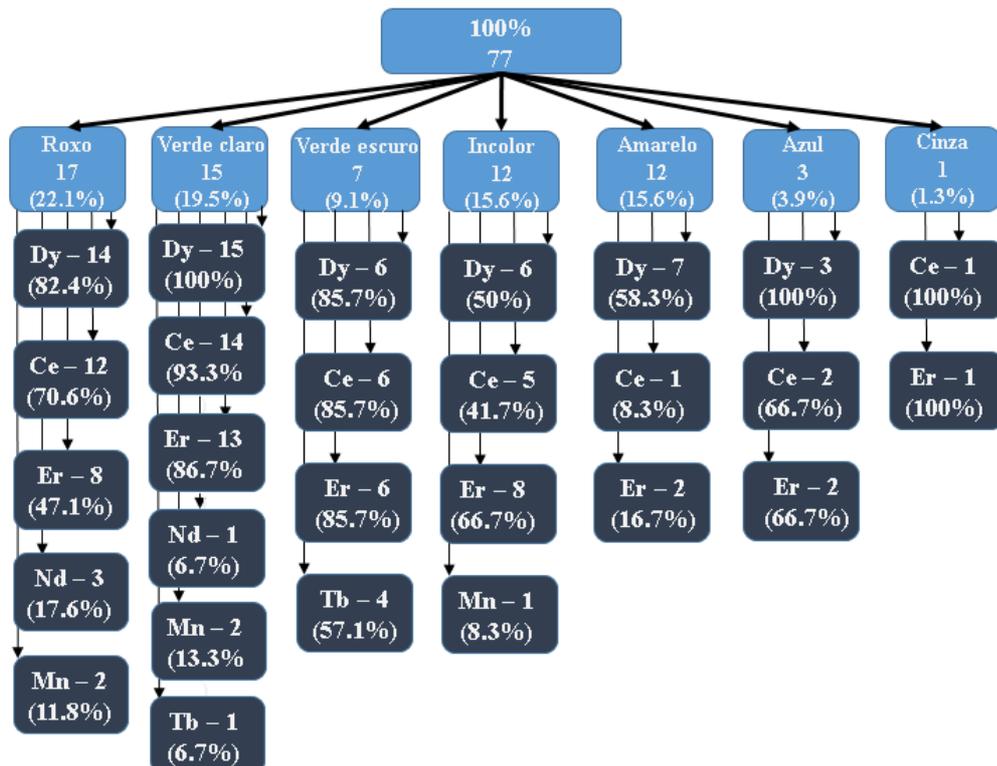
A relação de algumas regiões analisadas neste estudo com as impurezas associadas é apresentada na Figura 37. Nota-se que as fluoritas procedentes da China, apresentaram, a maior variedade de impurezas, enquanto que a de origem inglesa apresentou apenas a impureza cério e térbio. A notação percentual leva em conta o fato de que um mesmo cristal pode apresentar impurezas distintas.

Figura 37 – Relação das impurezas presentes em algumas regiões estudadas.



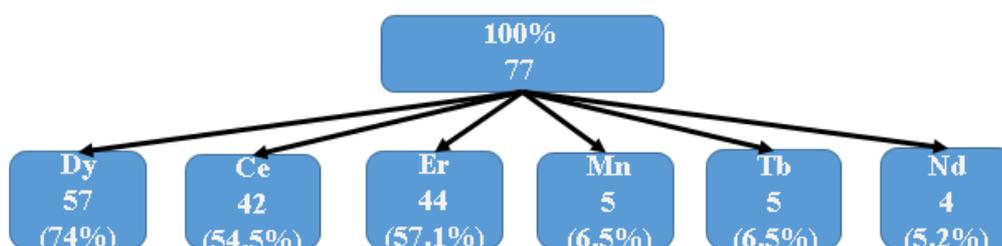
Na Figura 38 é mostrada a relação das impurezas observadas de acordo com a coloração das fluoritas

Figura 38 – Relação entre a coloração da fluorita natural e as impurezas observadas, a partir do espectro de emissão TL.



A maior diversidade de impurezas foi observada nas fluoritas de coloração verde claro, sendo Dy (100%), Ce (93.3%), Er (86.7%), Mn (13.3%), Nd (6.7%) e Tb (6.7%). As fluoritas azul e amarelo, apresentaram exclusivamente as impurezas Dy, Ce, Er. Tais impurezas também aparecem em todas as outras cores de fluorita presentes neste estudo, exceto para a fluorita de coloração cinza. Uma relação entre o total de fluoritas analisadas e as impurezas encontradas são apresentadas na Figura 39.

Figura 39 – Relação da quantidade de impureza presente nos cristais estudados neste trabalho.



Das fluoritas estudadas, a maior parte apresentou as impurezas Dy (74%), Ce (54.5%) e Er (57,1%), apenas 5 (6.5%) apresentaram Mn e Tb e 5.2%, enquanto que a impureza Nd foi percebida em apenas 4 amostras, o equivalente a 5.2% do total de fluoritas estudadas neste trabalho.

Calderon et al. (1992), associa a coloração da fluorita a impurezas presentes em sua rede cristalina, a de coloração verde, estaria associada as impurezas samário (Sm) e európio (Eu) e Ce para as fluoritas amarelas. Neste estudo não foi observado o espectro de emissão do Eu e nem do Sm. As fluoritas verdes, apresentaram principalmente Dy, Ce, Er, havendo alguns exemplares com as impurezas Mn, Nd e Tb. Os resultados sugerem não haver relação da coloração com as impurezas responsáveis pelo espectro de emissão, uma vez que fluoritas de diferentes colorações e até mesmo incolor, apresenta as mesmas impurezas.

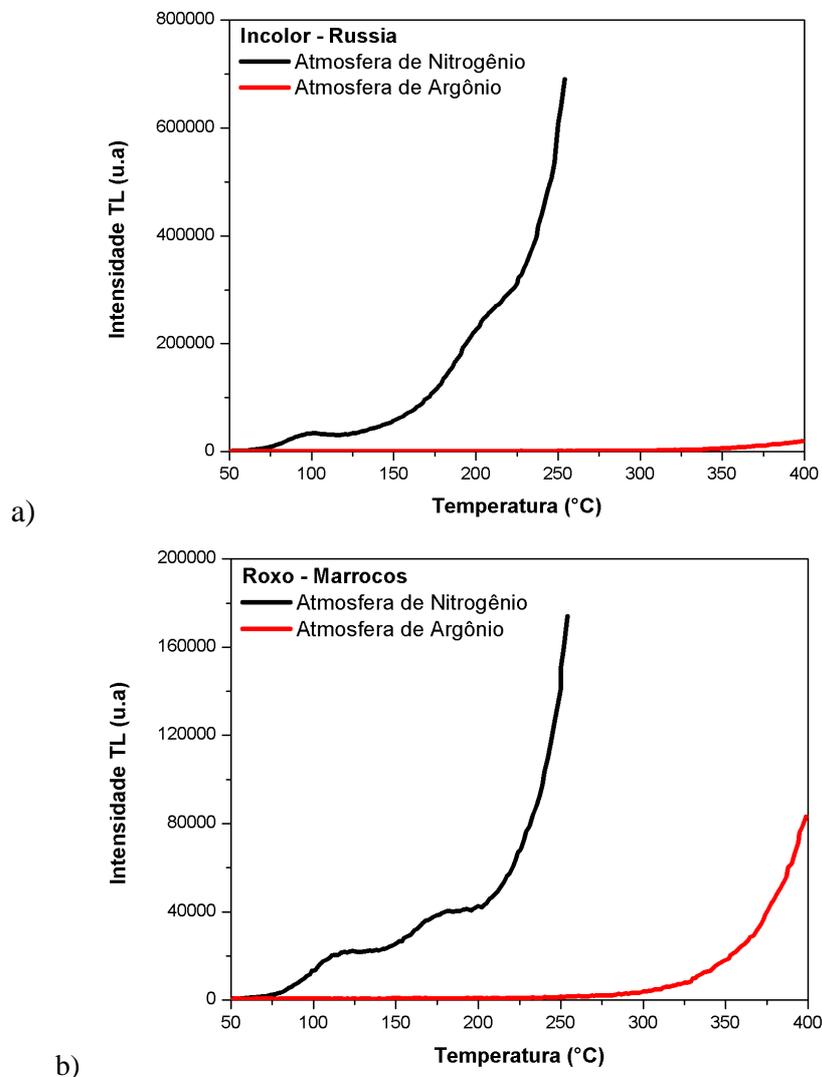
4.3 Tratamento térmico para eliminar o sinal natural

As amostras de fluorita foram inicialmente tratadas a 600 °C durante 15 minutos em atmosfera de Nitrogênio, com fluxo igual a 50 ml/min como proposto por Sunta (1984) e Bibiano (2015), ao analisarem cristais de fluorita natural. A figura 40 mostra o resultado das leituras TL realizadas com a leitora Harshaw TLD-3500 com taxa de 2 °C.s⁻¹ em duas

amostras de fluorita, uma procedente da Rússia (Figura 40a) e outra do Marrocos (Figura 40b).

A metodologia adotada por Bibiano (2015) e Sunta (1984), se mostrou inadequada para eliminar o sinal natural das amostras utilizadas neste trabalho. Mesmo abrigadas da luz, nota-se que, nas duas leituras, que o sinal natural não foi eliminado e que a leitura precisou ser interrompida, uma vez que a resposta luminescente foi muito intensa, ameaçando a integridade da fotomultiplicadora. Na tentativa de solucionar o problema, foi substituído o gás gerador da atmosfera inerte, utilizando o gás nobre Argônio.

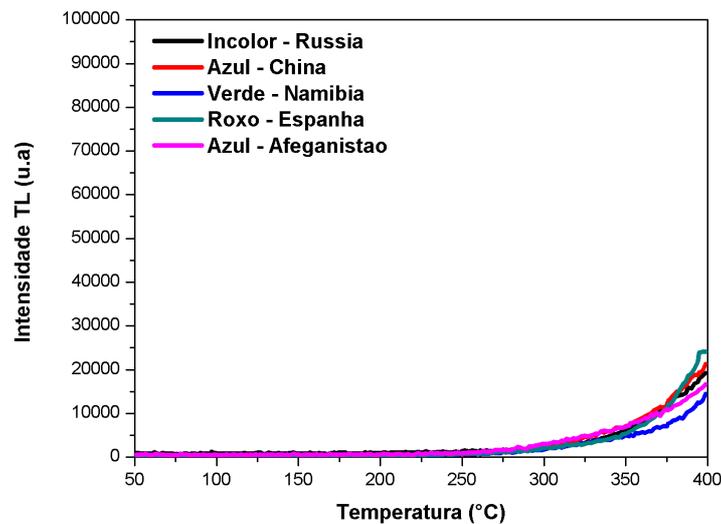
Figura 40 – Leitura das alíquotas de fluorita (a) da Rússia e (b) do Marrocos após tratamento térmico em atmosfera de Nitrogênio e Argônio.



Após a substituição do gás e mantendo as características de tempo e temperatura, o tratamento se mostrou eficiente para apagar a dose natural, pois os picos luminescentes não

são mais registrados na leitura TL, e foi adotado para as fluoritas de outras colorações e procedências. Os resultados apresentados na Figura 41, para o tratamento térmico de cinco amostras de diferentes procedências, mostram um aumento na intensidade TL, na região acima de 300 °C para todas amostras, indicando que devido ao aquecimento da bandeja, há uma emissão de raios infravermelhos, e não devido à fluorita.

Figura 41 – TL após tratamento térmico para eliminar o sinal natural de fluoritas de diferentes colorações e procedências.



4.4 Preparação das pastilhas de fluorita

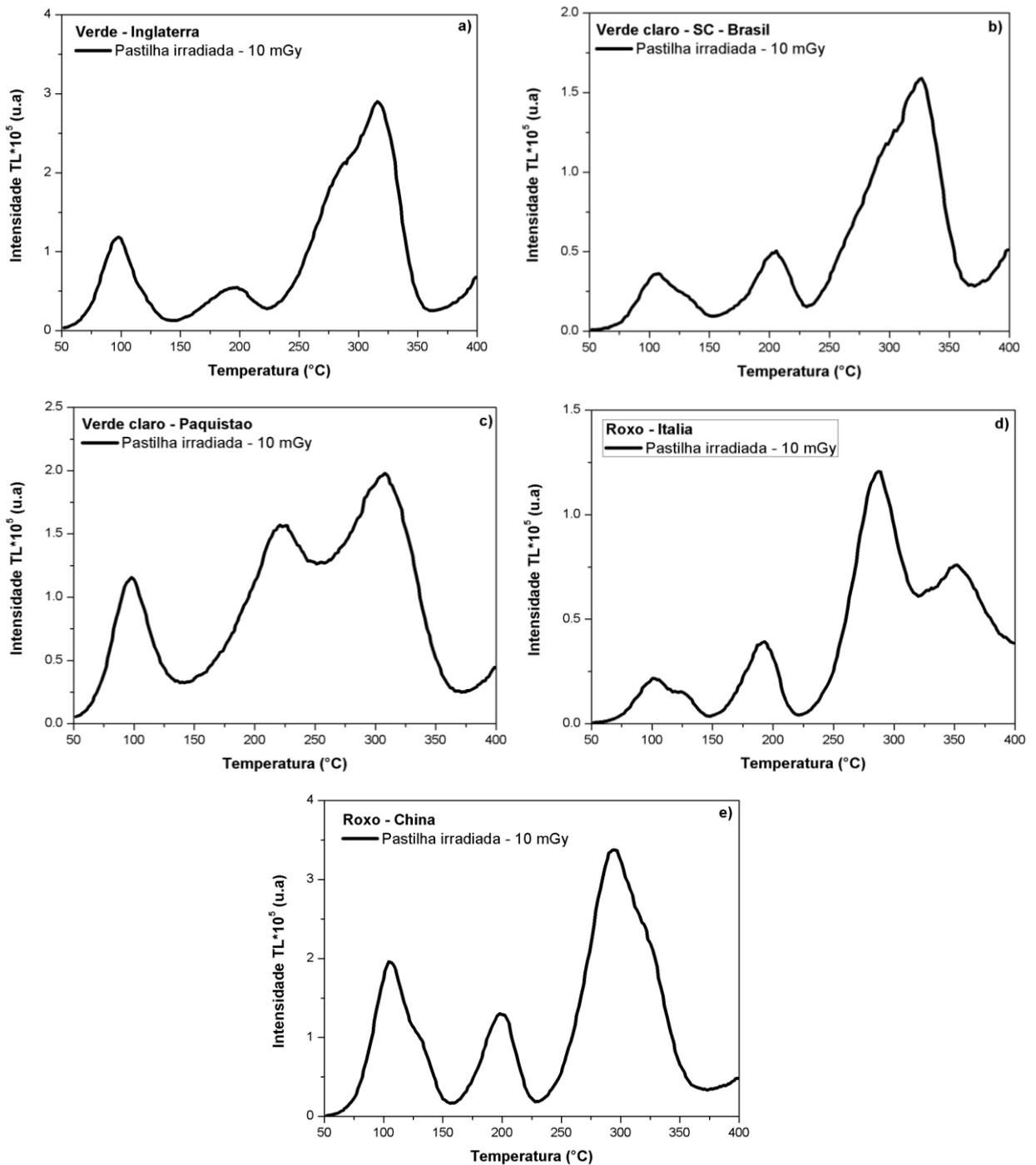
Para a produção das pastilhas de fluorita natural, foi utilizado o Teflon® como aglomerante junto à fluorita particulada. Bibiano (2015) mostrou com seu trabalho que a melhor proporção de fluorita e aglomerante era 70% de fluorita e 30% de Teflon®, pela maior estabilidade e não apresentar variação na massa em ensaios vibratórios. Foram produzidas duas pastilhas de cada amostra. Depois de prontas, as pastilhas apresentaram 1 mm de espessura e 6 mm de diâmetro e a proporção permitiu que a resposta luminescente ainda se apresentasse intensamente.

4.5 Curvas de intensidade TL

A Figura 42 apresenta as curvas de intensidade TL em função da temperatura, obtidas com dose de irradiação de 10 mGy utilizando fonte de radiação gama de ^{137}Cs . São

apresentadas, respectivamente, as fluoritas verde escuro da mina de Rogerley, Inglaterra, verde claro de Santa Catarina, Brasil, verde claro da mina de Skardu, Paquistão, roxo da mina de Zogno, Itália, e roxa procedente de Zhejiang, China. As leituras foram realizadas no intervalo de temperatura entre 50 e 400 °C, utilizando taxa de aquecimento de 2 °C.s⁻¹.

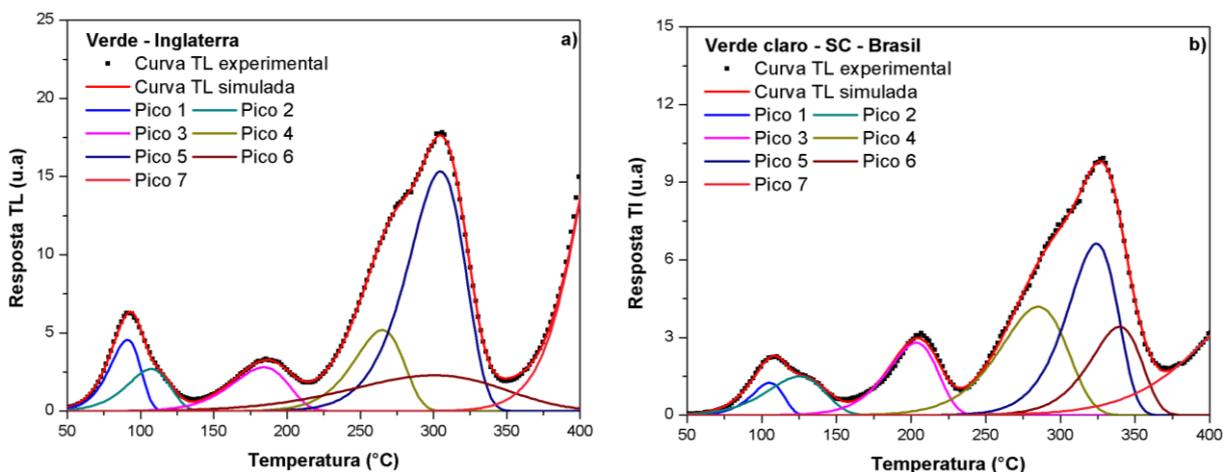
Figura 42 – Curva de emissão TL de fluoritas (a) verde da Inglaterra, (b) verde claro de Santa Catarina no Brasil, (c) verde claro do Paquistão, (d) roxo da mina de Zogno, Itália e (e) roxo da China.



As pastilhas de fluorita natural apresentaram alguns picos TL em comum, nas mesmas regiões, em torno de 200 e 300 °C. Todos os tipos de fluoritas estudados, mostraram curvas TL complexas, com picos sobrepostos. Além do mais, percebe-se que os picos de maior temperatura são aproximadamente nas mesmas regiões. Foi realizada a deconvolução computadorizada destes picos, com interesse de separar os picos sobrepostos. Para tal fim, foi empregado o método computacional utilizando software desenvolvido pelo grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN – DEN/UFPE), escrito em linguagem Python, baseada em cinética de primeira ordem (KITIS/ GOMEZ-ROS; TUYN, 1998; PAGONIS et al., 2002).

A Figura 43 mostra as curvas TL dos tipos de fluorita anteriormente apresentados com emissão TL, após deconvolução computadorizada e a Tabela 7 e Tabela 8 apresentam os valores de temperatura e energia de ativação de todos os picos de cada uma das fluorita verdes e roxas, respectivamente, acima apresentadas. Yegingil et al. (2012) encontraram resultados semelhantes ao analisarem fluorita natural de coloração verde, procedente de Akcakent, Turquia. Os valores de energia de ativação obtidos para as fluoritas estudadas neste trabalho, são baseados em valores encontrados por outros autores que também trabalharam com fluorita natural (YEGINGIL et al., 2012) e artificial (BOS; DIELHOF, 1991).

Figura 43 – Deconvolução das curvas de emissão TL das fluoritas a) verde escuro da Inglaterra, b) verde claro do Brasil e c) do Paquistão, d) roxa da mina de Zogno, Itália e e) da mina de Zhejiang, China.



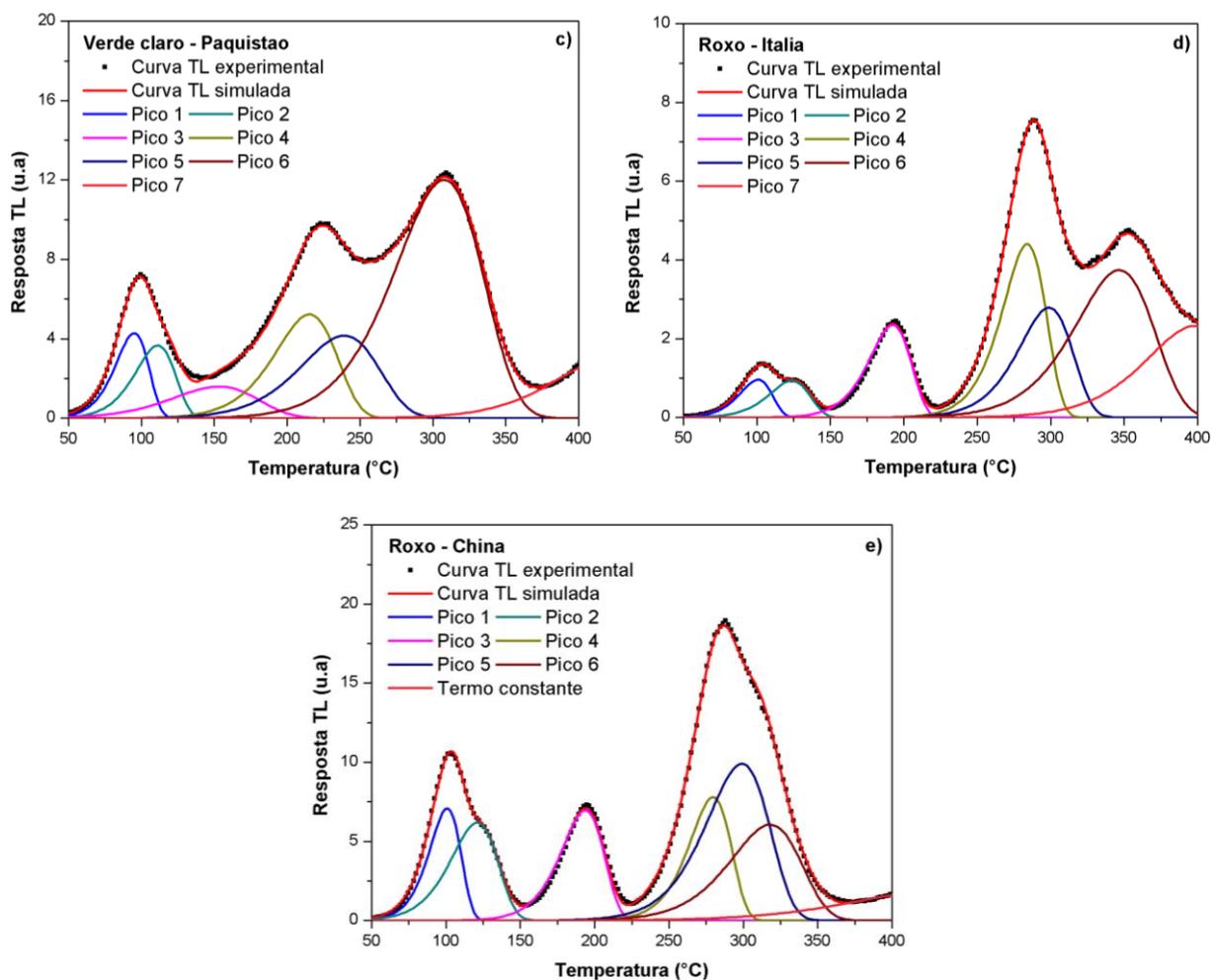


Tabela 7 – Temperaturas e energia de ativação obtidas para as curvas de intensidade TL das fluoritas de coloração verde, procedentes da Inglaterra, Brasil e Paquistão.

Verde escuro - Inglaterra		
Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
1	90	1,06
2	105	0,79
3	182	0,92
4	263	1,48
5	296	0,50
6	303	1,43
7	416	2,44
FOM (%)		1,88

Verde claro – SC – Brasil

Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
1	104	1,14
2	124	0,64
3	203	1,19
4	284	1,15
5	324	1,77
6	342	1,83
7	432	1,19
FOM(%)		2,47

Verde Claro - Paquistão

Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
1	95	0,96
2	111	0,85
3	150	0,50
4	214	0,90
5	239	0,79
6	306	0,91
7	418	1,17
FOM(%)		1,49

Os valores de temperatura e energia de ativação para os picos das fluoritas de coloração roxa procedentes da Itália e China são apresentados na Tabela 8.

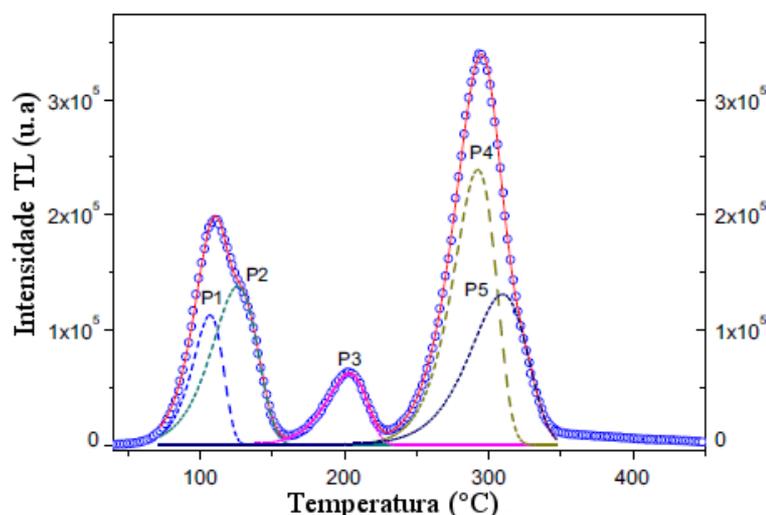
Tabela 8 – Valores de temperatura e energia de ativação obtidos para as curvas de intensidade TL das fluoritas roxa da Itália e da China.

Roxo - Itália		
Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
1	99	1,05
2	123	0,96
3	192	1,33
4	282	1,73
5	299	1,55
6	345	1,20
7	396	1,30
FOM(%)		1,88

Roxo - China		
Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
1	99	1,13
2	119	0,78
3	194	1,32
4	280	1,80
5	301	1,24
6	318	1,17
7	429	0,71
FOM(%)	2,54	

A curva TL descrita por Yegingil et al, analisando fluorita natural, obtida pela deconvolução computadorizada é apresentada na Figura 44

Figura 44 – Curva de emissão TL da fluorita natural da Turquia irradiada com 2 Gy e medida com taxa de aquecimento de 2 °C.s⁻¹.



Fonte: Adaptado de Yegingil et al., 2012.

A tabela 9 mostra os valores do parâmetro que demonstra a qualidade da deconvolução realizada (do inglês, *Figure of Merit* ou FOM). Um indicativo que a deconvolução foi adequada e os picos TL encontrados estão ajustados à curva de intensidade TL experimental são valores baixos de FOM (Balian; Eddy, 1977; Bos et al., 1994), como os encontrados, de 2,3% para as curvas de emissão TL do CaF₂ sintético dopado com túlio (TLD-300) e de 1,7% para a fluorita natural de coloração verde clara da Turquia.

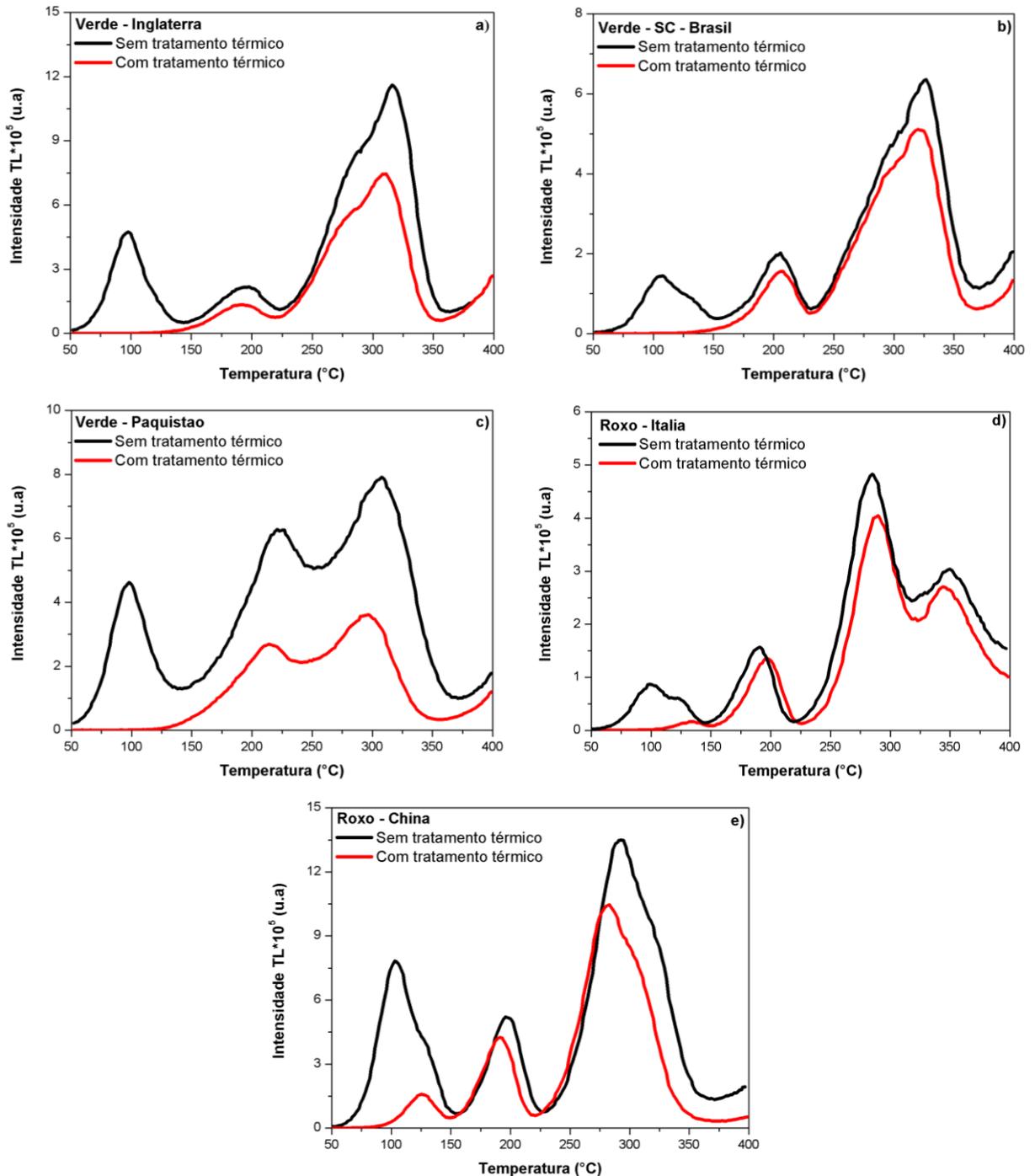
Tabela 9 – Temperaturas de máximo e energia de ativação para os picos TL do CaF₂:Tm (TLD-300) determinados por Bos; Dielhof (1991) e da fluorita verde clara da Turquia. Também são apresentados os valores de FOM.

	Bos; Dielhof, 1991		Yegingil et al, 2012	
	Temperatura de máximo (°C)	Energia de Ativação (eV)	Temperatura de máximo (°C)	Energia de Ativação (eV)
Pico 1	85	1,04	110	
Pico 2	102	0,66	130	1,16
Pico 3	164	1,15	205	0,85
Pico 4	203	1,23	295	1,38
Pico 5	249	1,15	310	1,83
Pico 6	272	1,14	-	1,44
FOM(%)	2,30		1,73	

Fonte: Adaptado de Bos; Dielhof, 1991 e Yegingil et al, 2012.

A análise das curvas de emissão TL das pastilhas de fluorita, mostra a existência de picos TL na região entre 100 e 150 °C. Tais picos estão associados a armadilhas rasas que conseqüentemente são instáveis, contribuindo para a ocorrência de desvanecimento (*fading*) espontâneo do sinal TL nesta região. Para eliminar a interferência destes picos, foi realizado um pré-aquecimento após a irradiação das amostras, antes da leitura TL. O aquecimento das amostras de irradiadas de fluorita foi realizado durante 10 minutos em forno, a uma temperatura de 100 °C e em seguida foi efetuada a leitura TL. A Figura 46 apresenta as curvas TL obtidas com as pastilhas de fluorita irradiadas com dose de 10 mGy utilizando uma fonte de ¹³⁷Cs, com e sem o tratamento térmico antes da leitura TL. Nota-se que, para as fluoritas procedentes da Inglaterra, Brasil e Paquistão, os picos de baixa temperatura desaparecem completamente, enquanto que para as pastilhas de fluorita da Itália e China, o pico não desaparece por completo, pois este é formado por outros dois picos. Após o tratamento, um dos picos desaparece, restando um com 35% da área anterior para a fluorita da Itália e 40% para a fluorita da China. Indicando que o pré-aquecimento foi suficiente para eliminar os picos instáveis das fluoritas da Inglaterra, Brasil e Paquistão, mas não para as fluoritas procedentes da Itália e da China. As curvas TL obtidas com as pastilhas irradiadas com dose de 10 mGy, com e sem o tratamento térmico são apresentadas na Figura 45.

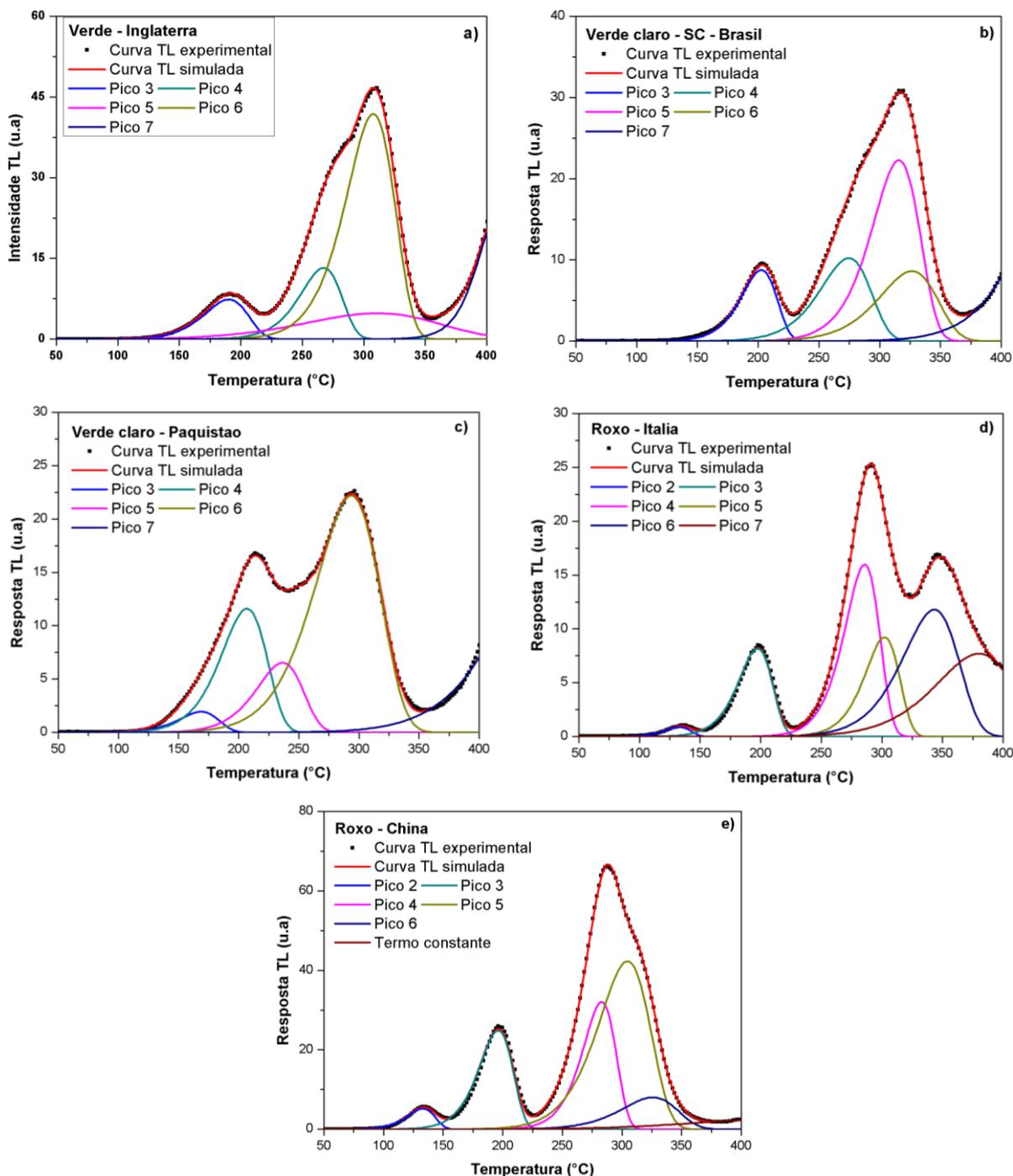
Figura 45 – Curvas de intensidade TL das pastilhas de fluorita a) da Inglaterra, b) Brasil, c) Paquistão, d) Itália e e) da China, irradiadas com 10 mGy, com e sem pré-aquecimento a 100 °C durante 10 minutos.



A Figura 46 apresenta o resultado das deconvoluções computadorizadas após a realização do aquecimento antes das leituras TL nas pastilhas de fluorita a) verde da

Inglaterra, b) verde claro de Santa Catarina, Brasil, c) verde claro do Paquistão, d) roxo da mina de Zogno, Itália e e) roxo procedente da China.

Figura 46 – Deconvolução computadorizada das curvas de emissão TL após o pré-aquecimento para eliminar os picos TL instáveis.



A deconvolução computadorizada mostra a eliminação dos picos 1 e 2, para as fluoritas verde escuro da Inglaterra e verde clara do Brasil e Paquistão, devido ao tratamento térmico. Já para as fluoritas procedentes da Itália e China, ocorre a eliminação do pico 1,

porém, não do pico 2, sugerindo que haja a necessidade de se realizar um tratamento térmico a uma maior temperatura. A Tabela 10 apresenta as temperaturas em que há o ocorrência dos picos e suas respectivas energias de ativação.

Tabela 10 – Valores de temperaturas e energia de ativação dos picos TL das pastilhas de fluorita verde da Inglaterra, verde claro do Brasil e Paquistão, roxo da Itália e China.

Verde - Inglaterra		
Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
3	189	1,00
4	267	1,42
5	307	0,50
6	308	1,48
7	405	2,88
FOM(%)		1.74

Verde claro – SC - Brasil		
Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
3	201	1,29
4	277	1,17
5	318	1,52
6	324	1,20
7	428	1,49
FOM(%)		1,44

Verde claro - Paquistão		
Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
3	170	0,94
4	207	1,05
5	236	1,17
6	292	0,98
7	478	1,16
FOM(%)		1.71

Roxo – Itália		
Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
2	133	1,29
3	197	1,39
4	284	1,82
5	301	1,97
6	341	1,38
7	278	1,15
FOM(%)		1,87

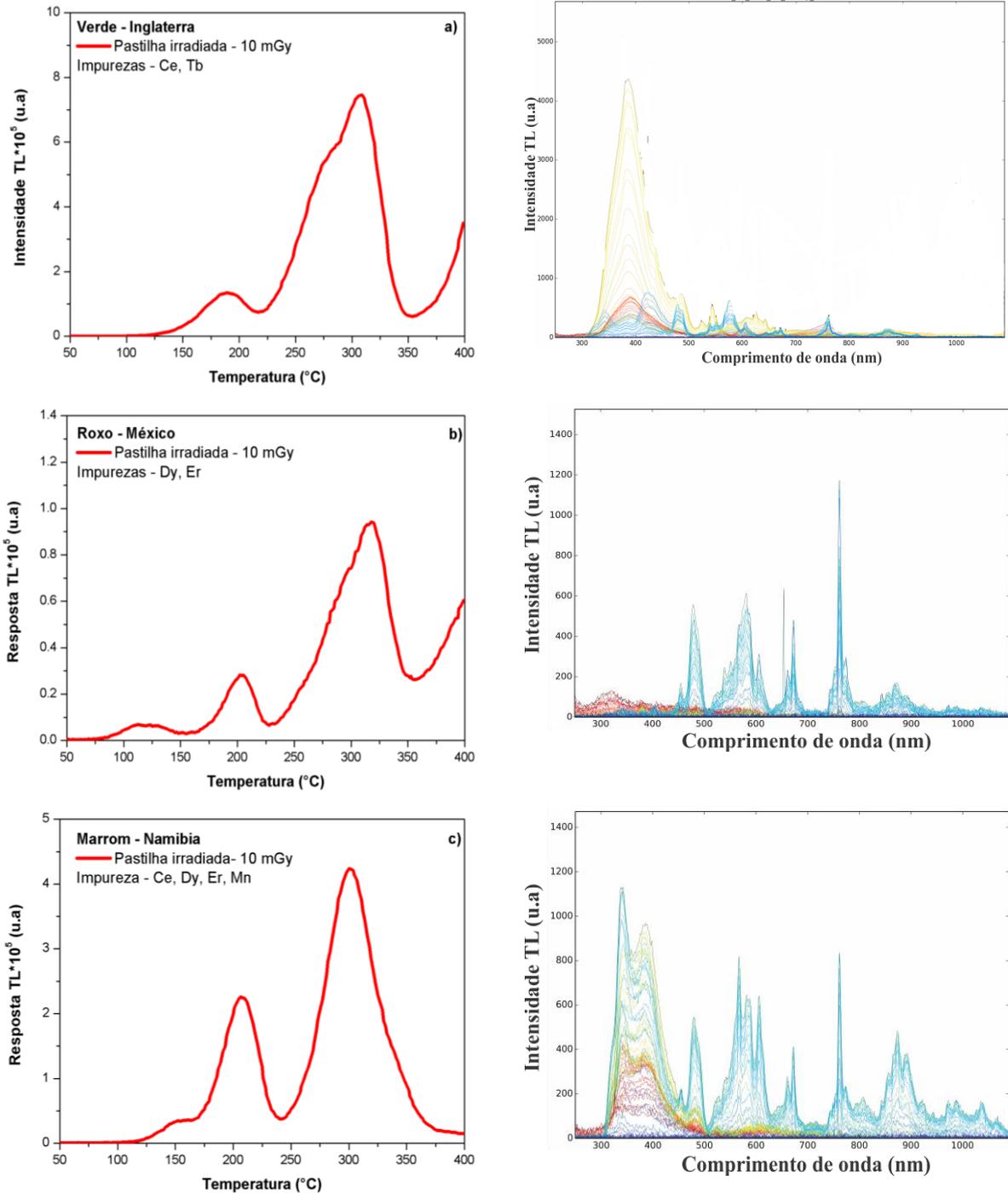
Roxo - China		
Picos	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
2	133	1,19
3	196	1,36
4	281	1,82
5	304	1,31
6	326	1,33
7	420	0,67
FOM(%)		2,26

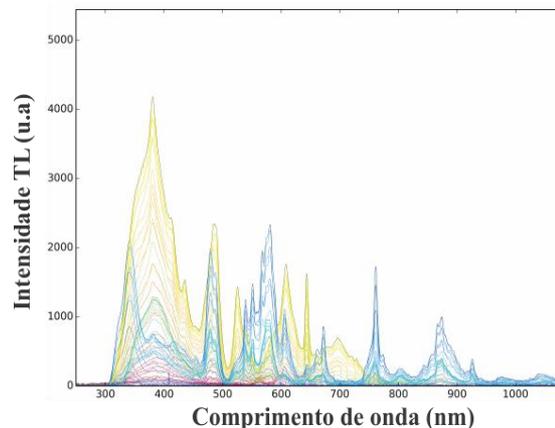
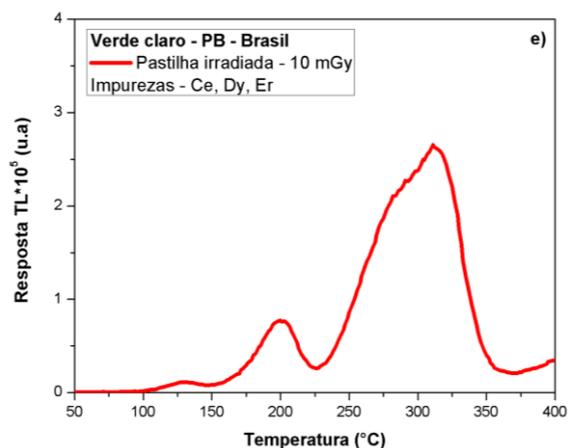
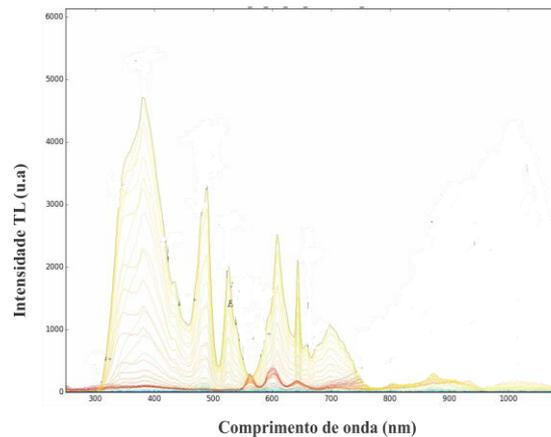
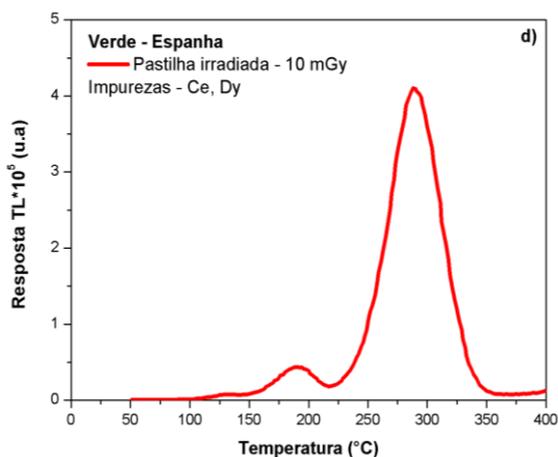
Os valores de energia de ativação obtidos para as fluoritas verde escuro da mina de Rogerley, Inglaterra, verde claro de Santa Catarina, Brasil, verde claro de Skardu, Paquistão, roxa da mina de Zogno, na Itália e roxa de Zhejiang, China, estudados neste trabalho, assim como as curvas de emissão TL sem pré-aquecimento, se baseiam em valores determinados por outros autores que também trabalharam com fluorita natural (YEGINGIL et al., 2012; BIDYASAGAR et al., 2015) e artificial (CaF₂:Tm ou TLD-300) (BOS; DIELHOF, 1991).

As pastilhas de fluoritas de diferentes colorações e procedências, apresentaram picos TL em torno da mesma temperatura. Apesar de apresentarem espectro diferente, por conter diferentes impurezas, as amostras exibiram picos TL em torno de 200 e 300 °C. A Figura 47 mostra a curva de emissão TL da fluorita verde da Inglaterra, roxa da mina Esperanza, México, marrom da mina Okorusu, Namíbia, verde da Espanha e verde claro da Paraíba, Brasil, acompanhadas de seus respectivos espectros e informação sobre as impurezas presentes no cristal. Indicando que haver relação da impureza com a curva de intensidade TL,

pois diferentes impurezas emitem resposta luminescente nos comprimentos de onda que são sensíveis à fotomultiplicadora. Esta não dependência da impureza sugere que esses picos de armadilhamento são intrínsecos do CaF_2 , como uma vacância F^- que captura elétrons.

Figura 47 – Curvas de intensidade TL com taxa de $5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ e espectro de emissão das fluoritas a) verde da Inglaterra, b) roxo do México, c) marrom da Namíbia, d) verde da Espanha e e) verde claro da mina de Salgadinho, na Paraíba, Brasil.

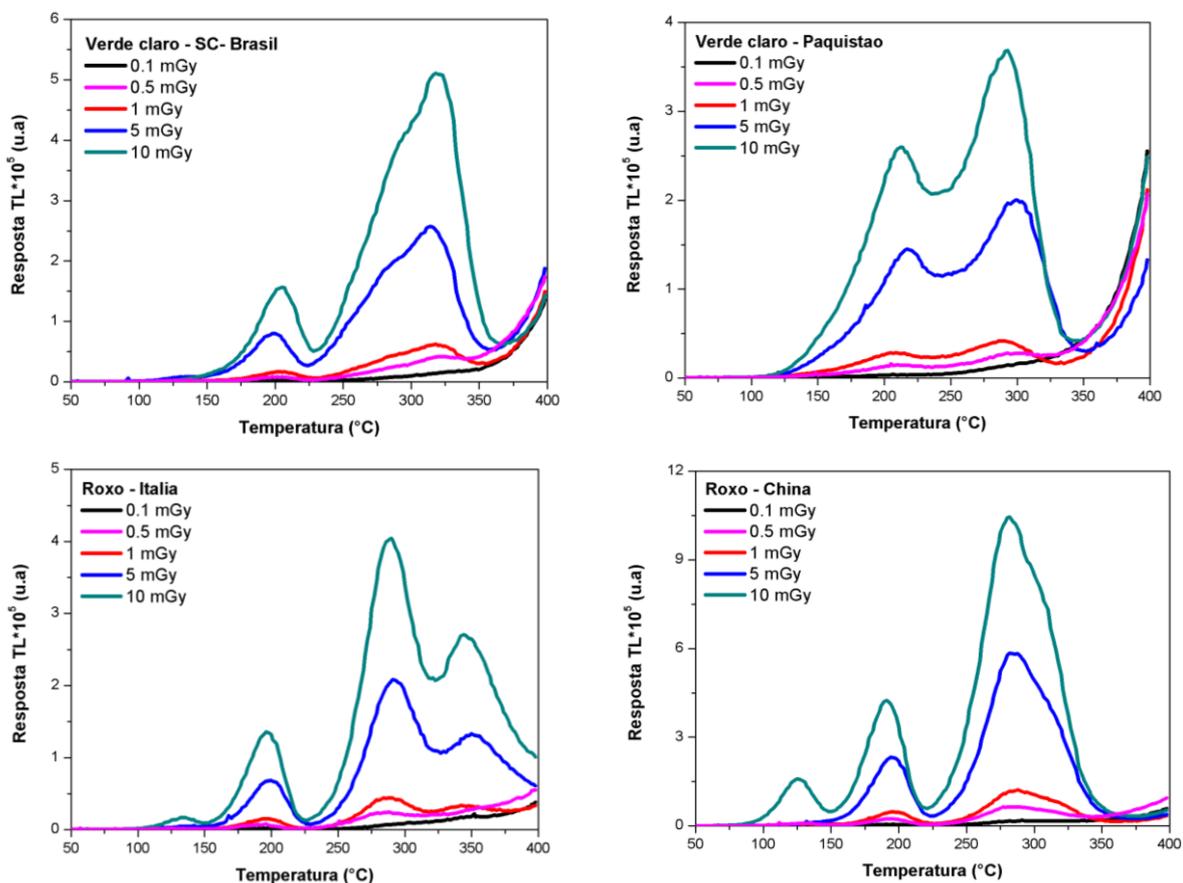




4.6 Resposta TL em função da dose de radiação

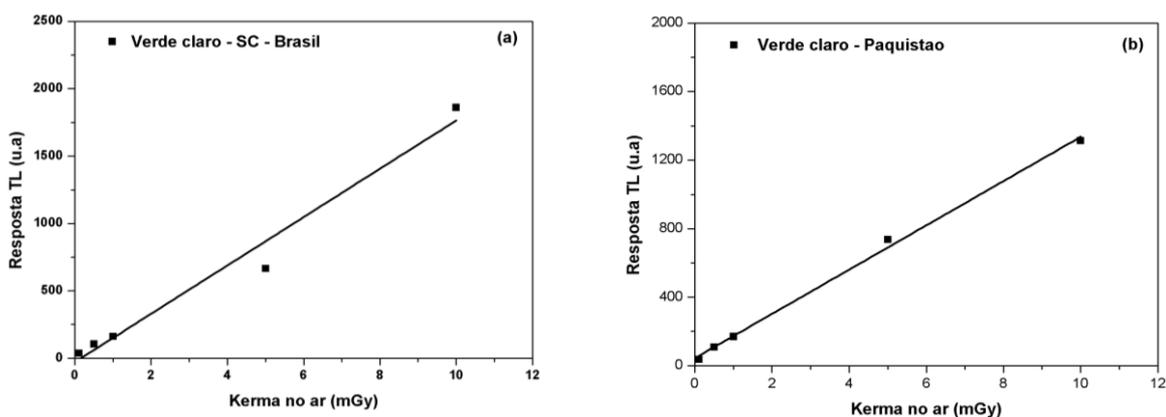
As curvas de resposta-dose foram obtidas utilizando 4 tipos de fluoritas, verde clara de Santa Catarina, Brasil, verde clara do Paquistão, roxo da mina de Zogno, Itália e roxo procedente da China, com doses de radiação variando no intervalo de 0,1 a 10 mGy. As pastilhas foram irradiadas com feixe gama do ^{137}Cs , no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes do DEN/UFPE. A Figura 48 mostra as curvas de emissão TL obtidas para as amostras citadas.

Figura 48 – Curvas de emissão TL de fluoritas verde claro do Brasil, verde claro do Paquistão, roxo da Itália e roxo procedente da China com doses de 0.1 a 10 mGy.



A partir da área do pico dosimétrico, em torno de 225 a 350 °C, foi possível traçar a reta de resposta à dose de radiação, de acordo com a área do pico (Figura 49). A Tabela 11 descreve os valores dos coeficientes angulares (α) e os coeficientes de correlação (R^2) obtidos a partir das retas, para cada tipo de fluorita acima descrito.

Figura 49 – Curvas de resposta TL em função da dose de radiação para as fluoritas procedentes do Brasil (a), Paquistão (b), Itália (c) e China(d).



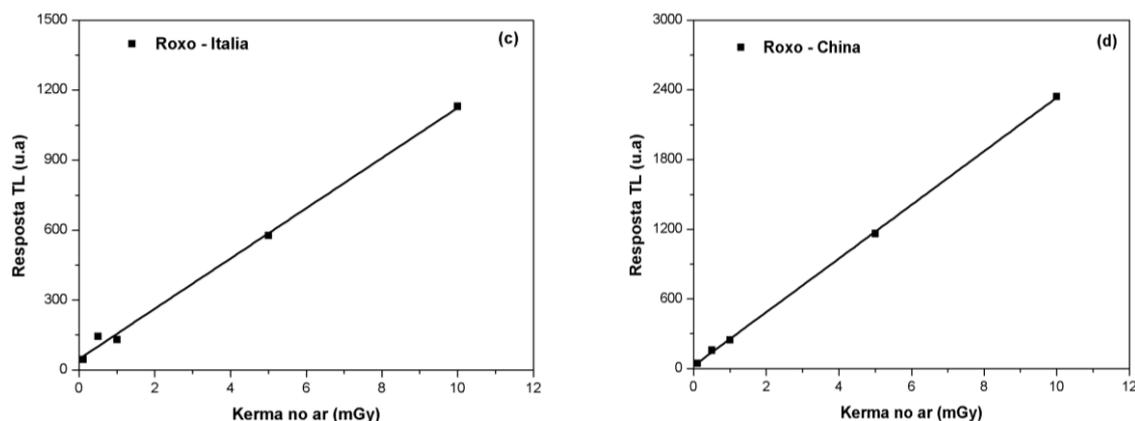


Tabela 11 – Valores de α e do R^2 obtidos para as retas de resposta TL em função da dose de radiação para as fluoritas verde do Brasil e do Paquistão, e roxa da Itália e da China irradiadas com feixe de ^{137}Cs .

Amostra	α	R^2
Verde claro do Brasil	179 ± 15	0,977
Verde claro do Paquistão	$129,1 \pm 3,8$	0,997
Roxo da Itália	$107,7 \pm 3,5$	0,997
Roxo da China	$231,0 \pm 1,9$	0,999

Os resultados indicam que a fluorita roxa procedente da China, possui maior sensibilidade à radiação gama do ^{137}Cs do que as demais fluoritas estudadas. Sendo 1,3 vezes mais intensa que a fluorita verde clara do Brasil, 1,8 vezes mais intensa que a fluorita verde clara do Paquistão e 2,1 vezes mais intensa que a fluorita roxa da mina de Zogno, Itália. Por outro lado, a fluorita roxa da Itália, apresentou o menor valor de coeficiente angular, e conseqüentemente menor sensibilidade à radiação na faixa de dose estudada.

Todas as amostras apresentaram resposta TL linear com a faixa de dose estudada. Contudo, para a fluorita verde claro de Santa Catarina, Brasil, o valor do coeficiente de linearidade (R^2) mostra que esta amostra apresenta menor linearidade com a dose em relação as demais fluoritas estudadas, dentre as que melhor respondem.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que os cristais de fluorita natural normalmente apresentam várias impurezas em sua estrutura, estando o disprósio presente em quase todas as amostras.

As impurezas Ce^{3+} , Dy^{3+} e Er^{3+} são comuns para fluoritas provenientes de todas as regiões estudadas, cerca de 60% exemplares apresentaram essas impurezas. Para as amostras da África e da Ásia, alguns cristais apresentaram as impurezas Tb^{3+} e Mn^{3+} .

As curvas de intensidade TL em função da temperatura das pastilhas produzidas com fluorita natural de diferentes regiões, apresentam curvas complexas, com vários picos sobrepostos, em geral, 5, 6 ou 7 picos. No entanto, mesmo havendo um número variável de picos, a região do pico termoluminescente normalmente é formada por 3 picos, entre 250 e 350 °C. Observou-se que esta região, apresenta comportamento linear da resposta TL em função da dose de radiação, para doses entre 0.1 e 10 mGy. Além disso, as curvas de intensidade TL, em geral, apresentam a mesma forma, com picos próximos a 200 e 300 °C, independente das impurezas. Isto se dá, pela variedades de impurezas que possibilitam emissão de resposta luminescente no comprimento de onda sensível à fotomultiplicadora, como é o caso do cério, érbio, disprósio e manganês. A não dependência da impureza sugere que esses picos de armadilhamento são intrínsecos do CaF_2 , como uma vacância F^- que captura elétrons. Por outro lado, o espectro de emissão termoluminescente depende das impurezas presentes na fluorita, apresentando-se em diferentes comprimentos de onda.

Não foi percebido relação entre as impurezas presentes nos cristais de fluorita e sua coloração. Mesmo com diferentes colorações, as fluoritas estudadas neste trabalho, contém, em sua maioria, as impurezas disprósio, cério e érbio, que correspondem a 74%, 54.5% e 57.1%, respectivamente.

REFERÊNCIAS

ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. **Solid state physics**. Saunders, Philadelphia, v. 293, 1976.

AYTA, W. E. F. **Modelo de armadilhas e centros de recombinação interativos de termoluminescência face a condições teóricas e dados experimentais**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BARROS, V. S. M. **Síntese e caracterização da Alumina para dosimetria termoluminescente**. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2008.

BIBIANO, J. A. **Estudo das propriedades luminescentes da fluorita natural brasileira**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2015.

BILL, H.; GALAS, G. Color centers, associated rare-earth ions and the origin of coloration in natural fluorites. **Physics and Chemistry of Minerals**, n.3, p.117-131, 1978.

BILL, H.; SIERRA, J.; LACROIX, R.. Origin of coloration in some fluorites. **American Mineralogist**, v. 52, n. 10, p. 1003-1008, 1967.

BILSKI, P.; MARCZEWSKA, B.; TWARDAK, A.; MANDOWSKA, E.; MANDOWSKI, A. OSL signal of lithium fluoride and its relationship with TL glow-curves. **Radiation Measurements**, vol. 71, P. 61-64, 2014.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Sumário Mineral 2012**. Brasília, DF, v.32, 121p. 2012. Disponível em: <https://sistemas.dnmp.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7366> Acesso em: 25 ago. 2015.

BOS, A.J.J.; DIEHOLF, J.B. The analysis of thermoluminescent glow peaks in CaF₂: Tm (TLD-300). **Radiation Protection Dosimetry**, v.37, n.4, p.231-239, 1991.

BOTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S.W.S.; WINTLE, A.G. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. 1. ed. **Elsevier Science**, Amsterdam, 2003.

BULL, R. K. Thermoluminescence and its applications: an introduction. **International Journal of Radiation Applied Instrumentation part D**, v.11, n.1/2, p.105-113, 1986.

BURNS, T. D. Towards a Definitive History of Optical Spectroscopy Part II. Introduction of slits and collimator lens. Spectroscopes available before and just after Kirchoff and Bunsen's studies. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.3, p. 285-291, 1988.

CALDERON, T.; KHANLARY, M.-R.; RENDELL, H.M.; TOWNSEND, P.D. Luminescence from natural fluorite crystals. **International Journal Radiation Applied Instrumentation, part D**, v.20, n.3, p.475-485, 1992.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CARVALHO JR, A.B. **Preparação e Caracterização de Quartzo Particulado e Discos Quartzo-Teflon para Dosimetria Termoluminescente das Radiações Ionizantes**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010

CHEN, R.; MCKEEVER, S.W.S. **Theory of thermoluminescence and related phenomena**. Singapura: World Scientific Publishing Co, 1997.

CLARK, Robin JH; CURRI, M. Lucia. The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments. **Journal of Molecular Structure**, v. 440, n. 1, p. 105-111, 1998.

CRUZ, M. T. **Propriedades Termoluminescentes da fluorita Brasileira de coloração violeta**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972.

DATASHEET CATALOG. 2014a. **Datasheet do sensor de imagem CCD Toshiba TCD1304AP.** Disponível em: <http://www.datasheetcatalog.com/datasheets_pdf/T/C/D/1/TCD1304AP.shtml>. Acesso em: 13 fev. 2015.

DATASHEET CATALOG. 2014b. **Datasheet do sensor de imagem CCD Sony ILX511B 2048-pixel CCD Linear Image Sensor (B/W).** Disponível em: <<http://pdf.datasheetcatalog.com/datasheet/sony/a6800099.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2015.

EHRlich, D.J.; MOULTON, P.F.; OSGOOD, R.M. Ultraviolet solid state Ce:YLF laser at 325 nm. **Optics Letters**, v.4, p.184-186, 1979.

FRERCKS, J.; WEBER, H., WIESENFELDT, G. Reception and discovery: the nature of Johann Wilhelm Ritter's invisible rays. **Studies in History and Philosophy of Science Part A**, v. 40, p. 143-156, 2009.

GONG, G.; XIA, B.; LIU, S. Study on feldspar thermoluminescence spectra and its luminescence dating implication. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 251, n. 1, p. 143-147, 2006.

HALL, Lawrence; VLACK, Van. **Princípios de Ciências dos Materiais**. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 2000.

HAYES, W. **Crystals with the Fluorite Structure**. Oxford University Press, Oxford, 1974.

HAMAMATSU PHOTONICS K.K. 2014a. **Datasheet do tubo fotomultiplicador R331-05.** Disponível em: <http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/R331_TPMH1209E.pdf> Acesso em: 17 fev. 2015.

HAMAMATSU PHOTONICS K.K 2014b. **Datasheet do sensor de imagem CCD S11071, S104200-1.** Disponível em: <http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/s11071-1004_etc_kmpd1120e.pdf> Acesso em: 20 dez. 2014.

HERSCHEL, W. **Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun.** Philosophical Transactions of the Royal Society of London, v. 90, p284-292, 1800. Disponível em: http://www-jstor-org.ez16.periodicos.capes.gov.br/stable/107057?seq=2#page_scan_tab_contents. Acesso em: 26 out. 2015.

FRANÇA, E, J. **Determinação da eficiência quântica de luminescência do LiYF₄:Nd³⁺ utilizando a espectroscopia fotoacústica.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

KAISER, W.; GARRET, C.G.B.; WOOD, D.L.; Fluorescence and optical maser effects in CaF₂:Sm⁺⁺. **Physical Review**, v.123, n.3, p766-776, 1961.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics.** John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual of Mineral Science (After James D. Dana).** John Wiley & Sons Inc. 23 ed., New York, 2008.

MAHESH, K., WENG P.S., FURETTA C. **Thermoluminescence in Solids and its Applications.** Nuclear Technology Publishing, Ashford, 1989.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids.** Reino Unido: Cambridge University Press, v 3, 1985.

MCKEEVER, S.W.S. Optically stimulated luminescence dosimetry. **Physics Research B**, v.184, p.29-54, 2001.

MINDAT, **mindat.org e Hudson Institute of Mineralogy**, 2015. Disponível em: <http://www.mindat.org/min-1576.html> Acesso em: 22 dez. 2015.

MOHS, Friedrich. **Grund-riss der Mineralogie.** Arnold, 1822. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=HSRaAAAAYAAJ&oi=fnd&pg=PP7&dq=mohs+1822&ots=81_2SLKivZ&sig

=fWaU3cPs_RafAjCPSvreLmIz7uU#v=onepage&q=hardness&f=false>. Acesso em: 17 fev. 2016.

NAMBI, K. S. V. Evaluation of the absolute TL emission spectrum and intrinsic efficiency for CaSO₄ (Dy) and CaF₂ (natural) phosphors. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 130, n. 1, p. 239-243, 1975.

OBRYK, B.; KHOURY, H. J.; BARROS, V. S.; GUZZO, P. L.; BILSKI, P. LiF:Mg,Cu,P and LiF:Mg,Ti phosphors high & ultra-high dose features. **Radiation Measurements**, p. 16. 2014.

OCEAN OPTICS, 2015. **Descrição do mini espectrômetro USB2000+**. Disponível em: <<http://oceanoptics.com/product-details/usb2000-optical-bench-options/>> Acesso em: 13 fev. 2015.

O'DONOGHUE, MICHAEL, **Gems**. 6. Ed. Taylor & Francis, 2006

OTANI, CHOYU. **Absorção óptica, fluorescência e termoluminescência de cristais de CaF₂ dopados com íons de terras raras da série dos lantanídeos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1979.

RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**. v. 184, n. 999, p. 365-389, 1945.

RASHEEDY, M. S.; NISHIMURA, F.; ICHIMORI, T. On the thermoluminescence emission spectra of CaF₂:Tm. **Nuclear Instruments and Methods Research**, p. 67-71. 1991.

RICHTER, A.; RICHTER, D.; DORNICH, K. **A variety of Optical Luminescence Stimulation sources for lexsyg devices**. Freiberg, Germany, 2014. Disponível em: <http://www.lexsyg.com/fileadmin/data/publications/A_variety_of_Optical_Luminescence_Stimulation_sources_for_lexsyg_TL_OSL_readers.pdf>. Acesso em: 27 set. 2014.

ROPP, R.C. **Luminescence and the Solid State**. Elsevier, Amsterdam, 2004.

SADEK, A. M.; EISSA, H. M.; BASHA, A. M.; CARINOU, E.; ASKOUNIS.; KITIS, G. The deconvolution of thermoluminescence glow-curves using general expressions derived from the one trap-one recombination (OTOR) level model. **Applied Radiation and Isotopes**, v.95, p.214-221, 2015.

SARIKAYA, C.K. **Optically Stimulated Luminescence Studies on Natural Fluorites**. Dissertação de Mestrado, Middle East Technical University, India, 2011.

SHINOHARA, A.H.; RANGEL, F.O.; IWASAKI, H.A.; HUMMEL, D.A.C. e SUZUKI C.K. 1986b. Caracterização ultrassônica de cristais de quartzo sintético e natural. **Cerâmica**, 32(202): 273-276, 1986.

SOHRABI, M.; ABBASISAR, F.; JAFARIZADEH, M. **Dosimetric characteristics of natural calcium fluoride of Iran**. Radiation Protection Dosimetry, v.84, n.1-4, p.277-280, 1999.

TABOR, DAVID. Moh's hardness scale – A physical interpretation, **Proc. Phys. Soc. London B**, v. 67, p. 249-57, 1954.

TAN, K.; LIU, Z.; ZENG, S.; LIU, Y.; XIE, Y.; RIESER, U. Three-dimensional thermoluminescence spectra of different origin quartz from Altay Orogenic belt, Xinjiang, China. **Radiation Measurements**, p. 529-533, 2009.

TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. **Física Moderna**, 3. Ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2001.

TRIGO, T. **Equipamento fotográfico: teoria e prática**. 2. Ed. São Paulo: Senac, 2003.

TUGAY, H.; YEGINGIL, Z.; DOGAN, T.; NUR, N.; YAZICI, N. The thermoluminescent properties of natural calcium fluoride for radiation dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.267, p.3640-3651, 2009.

VAGIN Y.S.; MARCHENKO, V.M.; PROKHOROV, A.M. Spectrum laser based on electron-vibrational transitions in a CaF₂:Sm crystal. **Soviet Physics JETP**, v.28, p.904-909, 1969.

VALERIO, M.E.G. **Defeitos em sólidos**. Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, 2011. Disponível em:<http://200.17.141.35/mvalerio/index_arquivos/Cursos/2011-1/DefSol/Capitulo1-defeitos-em-solidos.pdf> Acesso em: 10 de dez. 2015.

VILAITHONG, T.; WANWILAIRAT, S.; RHODES, M.; HOFFMANN, W.; MESSARIUS, T. High resolution emission spectra of TL materials. **Radiation Protection Desimetry**, vol 100, n° 1-4, p. 211-216. 2002.

YUKIHARA, E. G. **Desvendando a cor e a termoluminescência do topázio: um estudo dos defeitos e processos termicamente e opticamente estimulados no cristal natural**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, Stephen WS. **Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2011.