

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA BIOMÉDICA

DANIEL ANDRADE AZEVEDO DE VASCONCELOS

**CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICA DO FLUORETO DE
CÁLCIO DOPADO COM TÚLIO PRODUZIDO POR
COMBUSTÃO**

Recife - PE

2015

DANIEL ANDRADE AZEVEDO DE VASCONCELOS

**CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICA DO FLUORETO DE CÁLCIO
DOPADO COM TÚLIO PRODUZIDO POR COMBUSTÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica.

Orientador: Vinícius Saito Monteiro de Barros

Recife

2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicea Alves, CRB-4 / 1260

V331m	Vasconcelos, Daniel Andrade Azevedo de. Caracterização dosimétrica do fluoreto de Cálcio dopado com túlio produzido por Combustão/Daniel Andrade Azevedo de. Vasconcelos. - Recife: O Autor, 2015. 106folhas, Il., e Tabs. Orientador: Prof.º Dº Vinícius Saito Monteiro de Barros. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Biomédica, 2015. Inclui Referências e Apêndices. 1. Engenharia Biomédica. 2. Fluoreto de cálcio dopado com túlio. 3. Termoluminescência. 4. Combustão. 5. Dosimetria. I. Barros, Vinícius Saito Monteiro de. (Orientador). II. Título 610.28 CDD (22. ed.)
-------	---

UFPE
BCTG/2015-218

DANIEL ANDRADE AZEVEDO DE VASCONCELOS

CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICA DO FLUORETO DE CÁLCIO DOPADO COM TÚLIO PRODUZIDO POR COMBUSTÃO

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: _____

Prof. Dr. Vinicius Saito Monteiro de Barros, Doutor pela Universidade
Federal de Pernambuco – Recife, Brasil

Banca Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Helen Jamil Khoury (UFPE)

Doutora pela Pontifícia Universidade Católica de São Paulo – São Paulo, Brasil

Prof.^a. Dr.^a. Linda Viola Ehlin Caldas (IPEN/CNEN)

Doutora pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo – São Paulo, Brasil

Prof. Dr. Leonardo Bruno Ferreira de Souza (UNICAP)

Doutor pela Universidade Federal de Pernambuco – Recife, Brasil

Recife, Maio de 2015

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e irmã, pelo incansável suporte, em todos os sentidos.

Ao professor Dr. Vinícius Barros pela orientação serena, por se fazer disponível sempre que necessário, pela amizade sincera e respeitosa e principalmente por acreditar no meu potencial para concluir este trabalho.

À professora Dra. Helen Khoury pelas inúmeras sugestões construtivas e principalmente por fornecer e manter uma estrutura de trabalho impecável, sempre à custa de muito esforço.

Aos professores membros das bancas examinadoras pelos conselhos, críticas e sugestões, que contribuíram significativamente na elaboração deste trabalho.

Aos amigos e colegas membros do GDOIN e funcionários do DEN/UFPE, por estarem presentes tanto nos momentos de descontração, quanto nas horas difíceis, ajudando direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

Aos colegas do IPCM/UNIVASF e LTM/UFPE pelo auxílio e rápido e eficiente nas medidas de DRX e TGA/DTA, respectivamente.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco, pelo auxílio financeiro.

Aos amigos do *Nerd Soccer* por tornarem minhas noites de quarta-feira mais divertidas e minhas manhãs de quinta-feira, durante as aulas, uma desgraça.

Ao Monstro do Espaguete Voador, por sempre me guiar e proteger.

RESUMO

As radiações ionizantes são amplamente utilizadas em aplicações médicas e industriais, requerendo sempre o uso de dosímetros para a avaliação da dose recebida pelos trabalhadores e pacientes, bem como para o controle de qualidade dos processos. Dentre os materiais sensíveis utilizados para a dosimetria das radiações destaca-se o fluoreto de cálcio (CaF_2) que apresenta uma resposta termoluminescente sensível a baixas doses de radiação. Este trabalho tem por objetivo a síntese do CaF_2 dopado com túlio através do método de combustão e sua caracterização para aplicações dosimétricas das radiações ionizantes. A análise por difração de raios X mostrou que o material produzido era de fato CaF_2 e estudos do espectro de emissão TL mostraram a presença das linhas espectrais do Tm^{3+} , sendo as principais linhas centradas em 455 nm e 482 nm. Dentre os parâmetros de fabricação, observou-se que a melhor concentração do dopante foi de 0,20 mol% em relação ao cálcio; a condição de temperatura, tempo e atmosfera de sinterização que mais aumentou a intensidade TL foi 400 °C por 8 h no ar. A resposta em função da dose para a radiação gama do ^{137}Cs e ^{60}Co mostrou ser linear para a faixa entre 100 μGy e 100 Gy. A partir dos resultados pode-se concluir que o $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido pelo método de combustão tem potencial para ser utilizado como dosímetro em aplicações das radiações ionizantes.

Palavras-chave: fluoreto de cálcio dopado com túlio, termoluminescência, combustão, dosimetria.

ABSTRACT

Ionizing radiations are widely used for medical and industrial applications, always requiring the presence of dosimeters to evaluate the absorbed dose on workers and patients, as well as for quality control of processes. Among the materials available for radiation dosimetry, calcium fluoride (CaF_2) is one of the most sensitive thermoluminescent (TL), used in low radiation dosimetry. The aim of this work is to synthesize a thulium doped CaF_2 by the combustion method, and characterize it for dosimetric applications of ionizing radiations. The X-ray diffraction analysis showed that CaF_2 was in fact produced. Studies of TL emission spectrum, after irradiation with ^{60}Co , showed the presence of Tm^{3+} spectral lines, with larger intensities for 455 nm and 482 nm. The optimum fabrication parameters were: Tm concentration of 0.20 mol% in relation to calcium, with 400 °C post combustion sintering for 8 h, in air. The analysis of TL response a linear dose response in the range of 100 μGy to 100 Gy. Therefore, it was concluded that $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produced by the combustion method can be used as a dosimeter for ionizing radiation.

Keywords: thulium doped calcium fluoride, thermoluminescence, combustion, dosimetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – (a) Banda de valência parcialmente cheia para um metal a zero absoluto. A área sombreada representa os estados completamente ocupados. A comparação é feita com as bandas de valência completamente cheias para (b) um semicondutor e (c) um isolante. Em (b) e (c) as BC e BV são separadas pela BP que equivale à energia E_g . E_f é a posição da Energia de Fermi e E_v é o topo da banda de valência.17
- Figura 2 – Esquema das transições eletrônicas comuns em semicondutores e isolantes: (a) processo de ionização; (b) e (e) elétron e buraco armadilhados respectivamente; (c) e (f) liberação do elétron e buraco; (d) e (g) recombinação indireta; (h) recombinação direta. Elétrons e buracos são representados por círculos cheios e vazios, respectivamente.....18
- Figura 3 - Ilustração bidimensional de defeitos pontuais intrínsecos. Em (a) temos um par de Schottky, constituído por um par de vacâncias catiônica e aniônica. Em (b) temos pares de Frenkel, constituídos por pares de vacância e íon em posição intersticial na estrutura.19
- Figura 4 – Modelo de bandas simples com um tipo de armadilha e centro de recombinação. m , n e n_c representam as concentrações de elétrons no centro de recombinação (R), na armadilha (A) e na banda de condução, respectivamente. E_F é a Energia de Fermi.20
- Figura 5 – Esquema de uma armadilha para elétrons mostrando a energia de ativação E e o fator de frequência s21
- Figura 6 – Curvas TL simuladas que seguem as Equações de 1ª Ordem de Randall-Wilkins (a, b e c) e de 2ª Ordem de Garlick- Gibson (d, e e f) obtidas para diferentes taxas de aquecimento (a e d), diferentes valores de n_0 (b e e) e diferentes valores de energia de ativação (c e f). Curvas geradas usando o Software Mathcad 2000 (MathSoft Inc.).25
- Figura 7 – Rede cristalina do fluoreto de cálcio: (a) estrutura perfeita e (b) estrutura com impureza.27
- Figura 8 – Espectro FTIR do $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico e tratado a 400 °C por 2 h no vácuo, produzido por Zhi et al. (2011).28

Figura 9 – Variação da resposta TL do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido por Zahedifar e Sadegui (2012), irradiado com 10 Gy de ^{60}Co , em função da concentração do dopante (Tm^{3+}).	29
Figura 10 – (a) Deconvolução da curva de emissão TL do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido por Zahedifar et al. (2012) irradiado com 5 Gy, (b) comparação com a curva de emissão TL do TLD-300, ambos irradiados com 0,5 Gy.....	30
Figura 11 – Curva de resposta a dose para o $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido por Zahedifar et al. (2012).	30
Figura 12 – Esquema que mostra a variação do diâmetro e morfologia das partículas de CaF_2 , em função das concentrações de CaCl_2 e NH_4F . Cada letra é referente ao respectivo lote produzido naquelas condições.	31
Figura 13 – Curvas de emissão TL para dosímetros TLD-300 ($\text{CaF}_2\text{:Tm}$). Em preto, está a curva experimental; os picos coloridos e numerados foram obtidos a partir da deconvolução computadorizada.	35
Figura 14 – Diagrama simplificado das transições eletrônicas e dos níveis de energia do íon Tm^{3+}	37
Figura 15 – Espectros de emissão do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial (TLD-300) obtidos por (a) Wanwilairat et al. (2000) e (b) Vilaithong et al. (2002).	38
Figura 16 – Conceito de Repetibilidade e Reprodutibilidade.....	39
Figura 17 – Desvanecimento de cada pico do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300) ao longo de 28 dias, guardado longe da luz. P1 a P6 correspondem aos picos 1 ao 6, respectivamente.	40
Figura 18 – Representação esquemática de uma curva termoluminescente crescente mostrando as regiões linear, supralinear e sublinear.	41
Figura 19 – Curva de resposta à dose para o $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial (TLD-300).	41
Figura 20 – Curva de emissão TL de uma amostra produzida por síntese líquida e em vermelho a região de interesse (ROI) utilizada nas análises.	45
Figura 21 – Etapas da combustão: (a) evaporação, (b) combustão, (c) produto final.	46
Figura 22 – Foto de um conjunto de pastilhas de $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzidas pelo método de combustão com diâmetro de 6 mm e 1 mm de espessura.	46
Figura 23 - Curva de emissão TL de uma amostra produzida por síntese por combustão após pré-aquecimento. Em vermelho a região de interesse (ROI) utilizada nas análises.....	48

Figura 24 - Análise térmica TGA/DTA do fluoreto de cálcio pós-combustão. As setas vermelhas representam as temperaturas de sinterização escolhidas de acordo com a análise dos gráficos.	49
Figura 25 – Geometria de tratamento térmico, tanto no ar quanto sob fluxo de nitrogênio.	50
Figura 26 – DRX das partículas de $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzidas por síntese líquida.	54
Figura 27 – DRX das partículas do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido por Zahedifar e Sadeghi (2012) através do método hidrotérmico.	54
Figura 28 – Espectro de emissão TL de um dosímetro produzido por síntese líquida, irradiado com 1 kGy.	55
Figura 29 – Curva de emissão TL e deconvolução dos picos de uma amostra produzida por Síntese Líquida e irradiada com 20 Gy com radiação gama do ^{60}Co	56
Figura 30 - Curva de resposta TL das amostras produzidas por síntese líquida para a faixa de dose entre 0,5 e 40 Gy.	57
Figura 31 - Curva de resposta TL das amostras produzidas por síntese líquida, para a faixa de dose entre 100 Gy e 10 kGy. Medições realizadas com filtro na frente da fotomultiplicadora.	57
Figura 32 – Difratoograma de raios X do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido pelo método de combustão para as condições: sem tratamento térmico e tratado a 300, 400 e 550 °C por 8 h.	58
Figura 33 - DRX do xerogel mostrando a relação do crescimento cristalino do CaF_2 em função do tratamento térmico a diferentes temperaturas.	59
Figura 34 – Espectro de emissão TL de um dosímetro produzido por combustão irradiado com 500 Gy.	60
Figura 35 – Curva de eficiência do tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo R6094.	60
Figura 36 – Curva de emissão TL e deconvolução dos picos de amostra irradiada com 200 mGy, produzida por síntese por combustão.	61
Figura 37 – Resposta TL em função da concentração do dopante (Tm^{3+}).	62
Figura 38 – Curvas de emissão TL do CaF_2 com diferentes concentrações de Tm, produzido por Marczewska et al. (2001), para 200 mGy de ^{137}Cs	63

Figura 39 – Curvas de emissão TL, com pré-aquecimento, para dosímetros tratados termicamente a 300, 400, 550, 650 e 750 °C, (a) no ar e (b) sob fluxo contínuo de nitrogênio.	64
Figura 40 – Gráfico referente a médias das áreas sob os picos dosimétricos (ROI – 120 a 220 °C) em função de diferentes temperaturas de tratamento e atmosferas.	65
Figura 41 – (a) Curvas de emissão TL para diferentes tempos de tratamento térmico a 400 °C no ar, (b) intensidade TL média em função do tempo de tratamento. Ambas figuras também mostram os valores para amostras sem tratamento térmico.	65
Figura 42 – Curva de emissão TL média de cinco dosímetros para cada faixa granulométrica, após pré-aquecimento.	66
Figura 43 – Reprodutibilidade entre lotes. Cada ponto é referente à média e desvio padrão das leituras TL dos 5 dosímetros produzidos para cada lote.	68
Figura 44 – Reprodutibilidade da resposta TL de amostras produzidas de um mesmo lote, onde cada uma passou por 5 ciclos de tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura.	69
Figura 45 – Resposta TL em função do tempo de armazenamento na ausência de luz.	70
Figura 46 – Curva de resposta à dose para estudo da dose mínima detectável.	71
Figura 47 – Comparação entre as curvas de resposta em função da dose do LiF (TLD-100) e do CaF ₂ :Tm produzido por combustão, para a faixa de dose entre 0,1 e 10 mGy.	72
Figura 48 – Curvas de resposta doses (a) entre 10 mGy e 2 Gy e (b) entre 2 Gy e 50 Gy e entre 50 Gy e 100 Gy (supralinearidade). Medidas de (b) realizadas com filtro (93% de atenuação) na frente da fotomultiplicadora.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da energia de ativação (E), fator de frequência (s) e ordem da cinética ($b = 1$), para o $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300) determinados a partir da GCD.	36
Tabela 2 – Medição dos comprimentos de onda, largura e transições eletrônicas das principais linhas do espectro do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300), observadas por Wanwilairat et al. (2000) e Vilaithong et al. (2002).	38
Tabela 3 – Estudo de reprodutibilidade do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300) tendo a média das leituras TL e desvio padrão (DP) percentual para cada ciclo de medidas em função da dose.	39
Tabela 4 – Comparação entre os valores de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e energia de ativação (eV) dos picos do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido neste trabalho e dos picos do TLD-300 encontrados por Bos e Dielhof (1991).	62
Tabela 5 – Valores das médias e desvios padrão das áreas dos picos dosimétricos para cada faixa granulométrica.	67
Tabela 6 – Valores de cinco dosímetros submetidos à reprodutibilidade de ciclos de tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura.	69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Fundamentos da Teoria Termoluminescente.....	16
2.1.1 Modelo de Bandas para Cristais Perfeitos e Imperfeitos.....	16
2.1.2 Defeitos (ou Imperfeições) na Rede Cristalina.....	18
2.1.3 Modelo Simplificado para a Termoluminescência	20
2.1.4 Cinéticas de Primeira e Segunda Ordem	23
2.2 Fluoreto de Cálcio.....	26
2.2.1 Estrutura Cristalina	26
2.2.2 Métodos de Fabricação	27
a) Método de Síntese por Combustão.....	32
2.3 Propriedades Dosimétricas do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ Comercial	33
2.3.1 Curva de Emissão TL (<i>Glow Curve</i>)	33
a) Deconvolução da Curva de Emissão TL	35
2.3.2 Espectro de Emissão	36
2.3.3 Repetibilidade e Reprodutibilidade	38
2.3.4 Estabilidade da Resposta	40
2.3.5 Curva de Resposta à Dose	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Produção por Síntese Líquida	42
3.1.1 Preparação das Amostras.....	42
3.1.2 Caracterização das Amostras.....	43
a) Difração de Raios X (DRX)	43
b) Espectro de Emissão TL.....	43
c) Curva de Emissão TL (<i>Glow Curve</i>)	43
d) Curva de Resposta TL em Função da Dose	44
3.2 Produção por Síntese por Combustão	45
3.2.1 Preparação das Amostras.....	45
3.2.2 Caracterização das Amostras.....	46
a) Difração de Raios X (DRX)	46
b) Espectro de Emissão TL.....	47

c) Curva de Emissão TL (<i>Glow Curve</i>)	47
3.2.3 Estudo da influência dos parâmetros de fabricação na resposta TL	48
a) Concentração do Material Dopante	48
b) Condições de Sinterização	49
c) Análise Granulométrica	51
3.2.4 Caracterização das Propriedades Dosimétricas	51
a) Reprodutibilidade da Resposta TL	51
b) Avaliação da Estabilidade da Resposta	52
c) Curva de Resposta em Função da Dose	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Produção por Síntese Líquida	54
4.1.1 Caracterização das Amostras	54
a) Difração de Raios X (DRX)	54
b) Espectro de Emissão TL	55
c) Curva de Emissão TL (<i>Glow Curve</i>)	55
d) Curva de Resposta em Função da Dose	56
4.2 Produção por Síntese por Combustão	58
4.2.1 Caracterização da Amostra	58
a) Difração de Raios X (DRX)	58
b) Espectro de Emissão TL	59
c) Curva de Emissão TL (<i>Glow Curve</i>)	61
4.2.2 Influência dos Parâmetros de Fabricação na Resposta TL	62
a) Concentração do Dopante	62
b) Condições de Sinterização	63
c) Análise Granulométrica	66
4.2.3 Caracterização das Propriedades Dosimétricas	67
a) Reprodutibilidade da Resposta TL	67
b) Estabilidade da Resposta	70
c) Curva de Resposta em Função da Dose	71
5. CONCLUSÃO	73
REFERÊNCIAS	74
APÊNDICE A	80

1 INTRODUÇÃO

As técnicas nucleares são amplamente utilizadas em número considerável de indústrias, clínicas, hospitais e laboratórios de pesquisa que utilizam fontes radioativas ou equipamentos de raios X para o desenvolvimento de suas atividades. Segundo dados da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN, 2013), o Brasil possui distribuídas pelas cinco regiões do país, cerca de 14.800 instalações de radiologia médica e cerca de 39.500 instalações de radiologia odontológica, perfazendo um total de cerca de 60.000 equipamentos de diagnóstico por imagem radiológica, além de mais de 420 mil fontes radioativas seladas controladas, segundo Vicente (2002). De acordo com normas nacionais como CNEN (2005) e BRASIL (1998) é necessário efetuar a avaliação da dose de radiação recebida pelos trabalhadores e pelos pacientes submetidos à exames de diagnóstico que fazem uso da radiação ionizante.

Neste intuito, é de interesse do país o desenvolvimento e domínio da tecnologia de fabricação de materiais, sensores e equipamentos medidores de radiação, entre os quais podemos destacar o método dosimétrico que utiliza as propriedades termoluminescentes (TL) de certos materiais. A TL é um fenômeno físico caracterizado pela emissão de luz por efeito de um aquecimento, após a exposição do material à radiação ionizante. Desta forma, a informação sobre a dose de radiação recebida pelo paciente ou indivíduo ocupacionalmente exposto (IOE) pode ser obtida através da mensuração da quantidade de luz emitida.

Atualmente, existem vários materiais empregados como dosímetros termoluminescentes (TLD) no Brasil e no mundo, para aplicações médicas e/ou para dosimetria ocupacional e/ou ambiental, tendo como exemplo: LiF:Mg,Ti , LiF:Mg,Cu,P , $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, $\text{CaF}_2\text{:Dy}$, $\text{CaF}_2\text{:Tm}$, entre outros. Dentre eles, o fluoreto de cálcio (CaF_2) dopado destaca-se como um dos mais sensíveis e um dos primeiros materiais a ter suas propriedades termoluminescentes conhecidas e estudadas (OKUNO, 1971; SUNTA, 1984; SOHRABI et al., 1999).

Pesquisas desenvolvidas no Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) desde 2008, com interações entre o Departamento de Energia Nuclear (DEN) e o Departamento de Química Fundamental (DQF), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), vêm buscando rotas alternativas para a produção de novos materiais dosimétricos. Um dos métodos que vêm sendo estudados consiste na síntese por combustão, também conhecida como combustão auto-sustentada a alta temperatura (SHS – *Self-propagating High-temperature Synthesis*). Esta rota de síntese baseia-se na utilização do calor produzido pela

reação exotérmica de oxi-redução para a obtenção de materiais cristalinos, homogêneos e multicomponentes, podendo ter grãos com dimensões nanométricas. As temperaturas atingidas durante a combustão variam entre 1500 e 3500 °C, dependendo dos materiais envolvidos, o que possibilita a fabricação de compostos em fases cristalinas que só seriam obtidos com a utilização de fornos de altas temperaturas.

Tendo em vista o interesse nacional no domínio de tecnologias voltadas a medição de radiação e o potencial dosimétrico do fluoreto de cálcio dopado com túlio, é objetivo deste trabalho desenvolver e a caracterizar do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ como dosímetro, através da rota de síntese por combustão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para uma melhor compreensão deste trabalho, serão descritos os seguinte tópicos: (a) o princípio físico de funcionamento dos dosímetros termoluminescentes (TLD), (b) características do fluoreto de cálcio e diferentes métodos para sua fabricação, em particular, a síntese por combustão; e (c) as propriedades dosimétricas do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial.

2.1 Fundamentos da Teoria Termoluminescente

A luminescência é a emissão de luz por um material após ter absorvido energia de um estímulo externo, seja mecânico (triboluminescência) ou na forma de radiação ionizante ou luz ultravioleta. Dependendo do tempo decorrido entre a excitação e a emissão de luz, a luminescência pode ser caracterizada como *fluorescência*, quando o tempo é menor que 10^{-8} s, ou *fosforescência*, para valores de tempo da ordem de alguns segundos. (CHEN e MCKEEVER, 1997).

A termoluminescência (TL), por sua vez, é a propriedade que alguns materiais, previamente irradiados, têm de emitir luz ao serem aquecidos. Esse fenômeno foi descrito pela primeira vez no século XVII quando Robert Boyle, em 1663, reportou à *Royal Society of London* a existência da termoluminescência no diamante, quando notou um pequeno brilho ao segurá-lo, na escuridão, próximo ao corpo (McKEEVER, 1988). Ao longo dos séculos, o mesmo fenômeno foi encontrado em diversos outros materiais, como a fluorita, conforme descreveu Maria Curie em sua tese em 1904 (CURIE, 1961). Atualmente, entre milhares de materiais naturais ou sintéticos conhecidos, quase dois terços são sabidos que exibem um sinal TL (AYTA, 2000).

Materiais termoluminescentes são geralmente cristais não condutores que têm em sua estrutura cristalina impurezas ou defeitos, que atuam como armadilhas para os portadores de carga. A forma mais simples de compreender o papel das armadilhas é através do modelo de bandas, o qual será apresentado a seguir.

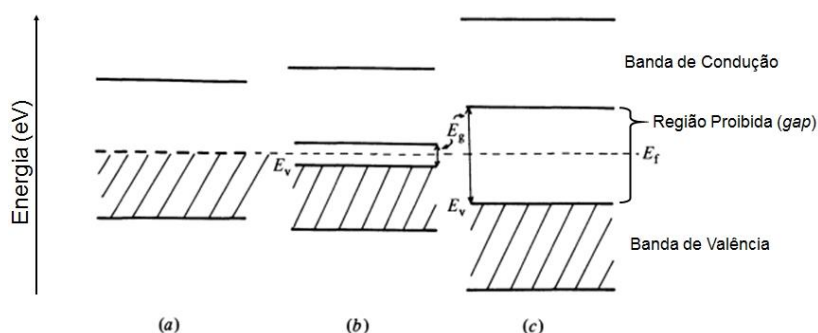
2.1.1 Modelo de Bandas para Cristais Perfeitos e Imperfeitos

As *bandas* são níveis de energia que podem ser ocupados por elétrons. Estes bandas são separadas por regiões proibidas chamadas *gaps* (KITTEL, 1996). O nível mais alto de energia preenchido por elétrons é chamado de *banda de valência* e o primeiro nível de energia

vazio, acima desse, é chamado de *banda de condução*, como pode ser observado na Figura 1. A existência dessas bandas em cristais é comprovada a partir da solução da equação de Schrödinger para elétrons submetidos a um potencial periódico ideal. Na prática, este potencial periódico é associado ao campo elétrico gerado pelo arranjo dos íons que formam o cristal (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

A distância entre a banda de valência e a banda de condução, ou seja, o tamanho do *gap*, define se o material é bom condutor de elétrons ou não. Em um material com bandas próximas (Figura 1a), a energia necessária para um elétron passar da banda de valência para a banda de condução é pequena, sendo assim, esse material é considerado um bom condutor. O inverso define o material isolante, ou seja, com uma distância grande entre as bandas (Figura 1c), a energia que um elétron deve ganhar para chegar à banda de condução é muito maior, dificultando o movimento de cargas (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). Quando um elétron é arrancado da banda de valência ele deixa para trás um *buraco*, este por sua vez se comporta como "um portador de carga positiva" (AYTA, 2000). Em um cristal perfeito, uma vez retirada a fonte de excitação, elétrons e buracos se recombinam e o cristal retorna para seu estado inicial (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

Figura 1 – (a) Banda de valência parcialmente cheia para um metal a zero absoluto. A área sombreada representa os estados completamente ocupados. A comparação é feita com as bandas de valência completamente cheias para (b) um semicondutor e (c) um isolante. Em (b) e (c) as BC e BV são separadas pela BP que equivale à energia E_g . E_f é a posição da Energia de Fermi e E_v é o topo da banda de valência.

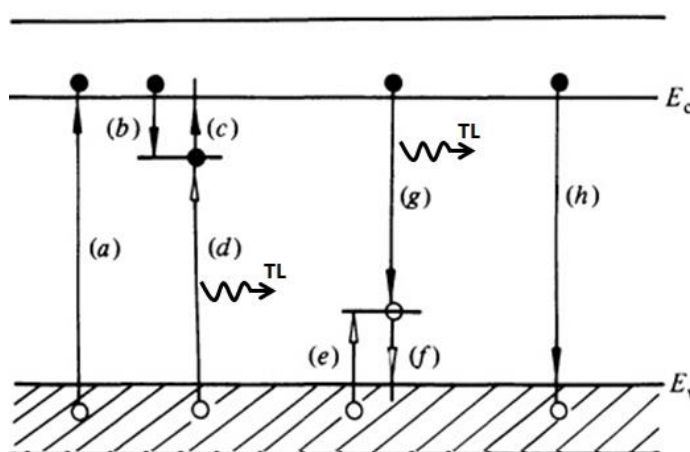


Fonte: Adaptado de McKeever (1988).

Para que ocorra a termoluminescência, são necessários impurezas ou dopantes que criam níveis de energia dentro da região proibida. Defeitos pontuais na estrutura do cristal são representados por níveis discretos de energia dentro da faixa proibida, os quais poderão ser preenchidos por elétrons ou buracos. No esquema da Figura 2 observa-se que, após serem submetidos à radiação ionizante, os elétrons da banda de valência (BV) são promovidos à

banda de condução (BC); este movimento é representado na Figura 2 pela letra (a), deixando buracos na BV. Assim, enquanto o elétron se move livremente na BC, o buraco se move na BV, até que ambos sejam capturados por um dos níveis de energia; os dois casos podem ser vistos na Figura 2 representados por (b) e (e), respectivamente (AYTA, 2000). Quando a fonte de excitação é retirada, os elétrons e buracos estão capturados; este momento é chamado de *equilíbrio metaestável*. A excitação térmica é uma das formas de liberar os elétrons ou os buracos de suas armadilhas, estes casos são representados na Figura 2 por (c) e (f), respectivamente. Uma vez livre, o elétron pode se recombinar com um buraco que está armadilhado ou com um buraco na banda de valência; ambos os movimentos estão representados nas letras (g) e (h), respectivamente. No caso dos buracos, estes podem se recombinar com elétrons armadilhados, como pode ser visto na Figura 2, letra (d). Após a liberação de energia necessária para as recombinações (d) e (g) há a produção de fótons, o que caracteriza o efeito da termoluminescência.

Figura 2 – Esquema das transições eletrônicas comuns em semicondutores e isolantes: (a) processo de ionização; (b) e (e) elétron e buraco armadilhados respectivamente; (c) e (f) liberação do elétron e buraco; (d) e (g) recombinação indireta; (h) recombinação direta. Elétrons e buracos são representados por círculos cheios e vazios, respectivamente.



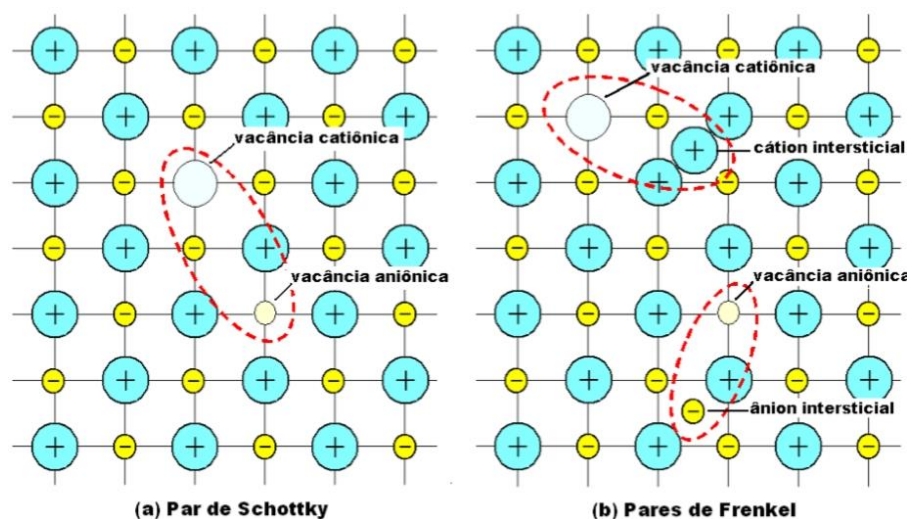
Fonte: Adaptado de McKeever (1988).

2.1.2 Defeitos (ou Imperfeições) na Rede Cristalina

A termoluminescência depende diretamente das imperfeições na rede cristalina. Na produção de dosímetros termoluminescentes os materiais são dopados com elementos que introduzem tais imperfeições na rede cristalina. Um exemplo comum de dopantes são os terras-raras (RE), sendo exemplos o $\text{CaF}_2\text{:Dy}$, o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e o $\text{CaF}_2\text{:Tm}$.

Defeitos em cristais atuam como armadilhas para elétrons ou buracos e são definidos como quaisquer variações que alterem a periodicidade da rede cristalina, podendo ser classificados entre defeitos pontuais ou defeitos extensos (YUKIHARA, 2001). Dentre os defeitos pontuais, dois se destacam: a) defeitos tipo Schottky que consistem de lacunas catiônicas ou aniônicas criadas pela difusão de íons para a superfície do cristal (Figura 3a); b) defeitos tipo Frenkel, ou seja, moléculas, átomos ou íons presentes em vacâncias intersticiais (Figura 3b) (McKEEVER, 1988).

Figura 3 - Ilustração bidimensional de defeitos pontuais intrínsecos. Em (a) temos um par de Schottky, constituído por um par de vacâncias catiônica e aniônica. Em (b) temos pares de Frenkel, constituídos por pares de vacância e íon em posição intersticial na estrutura.



Fonte: Santos (2006).

A quebra da periodicidade do cristal permite aos elétrons ocuparem níveis de energia que seriam proibidos no cristal perfeito. A presença de um defeito introduz, assim, níveis permitidos entre a banda de valência e a banda de condução.

Em um composto MX formado por elementos divalentes M^{2+} e N^{2-} , por exemplo, a substituição de um átomo M^{2+} divalente por um átomo N^+ monovalente resulta em deficiência local de carga positiva e consequentemente diminuição da energia necessária para liberar um elétron de um átomo X^{2-} adjacente, em comparação com um cristal perfeito. Isso equivale à introdução de um nível de energia logo acima da banda de valência. Além disso, a liberação de um elétron equivale à formação de um buraco. De forma análoga, a substituição do átomo M^{2+} por um átomo R^{3+} resulta em uma deficiência local de carga negativa, introduzindo um nível logo abaixo da banda de condução que pode capturar elétrons (YUKIHARA, 2001).

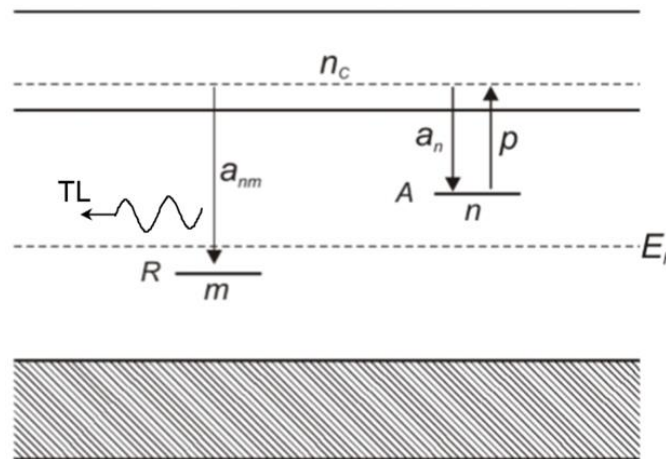
Os centros de elétrons e buracos podem ser classificados como *armadilhas* ou como *centros de recombinação*, dependendo das probabilidades envolvidas. Se o elétron em um determinado centro tem maior probabilidade de ser estimulado para a banda de condução do que se recombinar com um buraco, o centro é denominado armadilha de elétrons, caso contrário é denominado centro de recombinação (CHEN e McKEEVER, 1997).

2.1.3 Modelo Simplificado para a Termoluminescência

O modelo mais simples para explicar o fenômeno da termoluminescência foi criado por Randall e Wilkins em 1945, nele há apenas um único tipo de armadilha e centro de recombinação (Figura 4) (CHEN e McKEEVER, 1997). Neste modelo a conservação de carga impõe a seguinte relação:

$$n + n_c = m \quad [1]$$

Figura 4 – Modelo de bandas simples com um tipo de armadilha e centro de recombinação. m , n e n_c representam as concentrações de elétrons no centro de recombinação (R), na armadilha (A) e na banda de condução, respectivamente. E_F é a Energia de Fermi.



Fonte: Adaptado de Barros (2008).

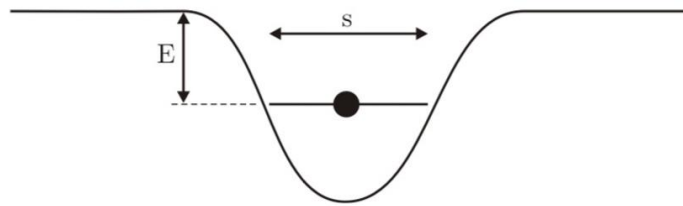
onde n e n_c são definidos como a concentração de elétrons nas armadilhas e na banda de condução, respectivamente, m como a concentração de buracos nos centros de recombinação, a_{nm} é a probabilidade de captura dos elétrons pelos centros de recombinação e a_n a probabilidade do elétron ser recapturado pela armadilha. A concentração total de armadilhas é definida como N .

A probabilidade p por unidade de tempo de um elétron escapar da armadilha é descrita pela equação:

$$p = s \cdot e^{-E/k_B T} \quad [2]$$

onde E é a energia de ativação (diferença de energia entre a armadilha e a banda de condução); s é o fator de frequência, está relacionado com o número de vezes que o elétron interage com a rede cristalina (varia entre 10^{12} e 10^{14} s^{-1}); k_B é a constante de Boltzmann (8,618 eV/K); e T é a temperatura (K). O esquema na Figura 5 ilustra o significado de E e s no aprisionamento de um elétron em uma armadilha. Quando $E \gg k_B T$, o tempo médio que o elétron permanece aprisionado (p^{-1}) é bastante longo. Por exemplo, se $E = 1,5 \text{ eV}$, $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e $T = 298 \text{ K}$, então $p^{-1} = 7,3 \times 10^5 \text{ anos}$ (CHEN e MCKEEVER, 1997).

Figura 5 – Esquema de uma armadilha para elétrons mostrando a energia de ativação E e o fator de frequência s .



Fonte: Barros (2008).

Considerando que somente elétrons aprisionados são liberados durante a excitação térmica, o fluxo de carga passando pela banda de condução pode ser descrito através da seguinte equação:

$$\frac{dn_c}{dt} = n s e^{-E/k_B T} - n_c (N - n) a_n - n_c m a_{nm} \quad [3]$$

onde os termos guardam suas definições anteriores, ressaltando que se N é a concentração de armadilhas e n a concentração de elétrons na armadilha, logo $N - n$ corresponde à concentração de armadilhas vazias.

A concentração de buracos m decresce com as transições dos elétrons da banda de condução para os centros de recombinação. A taxa de variação em m é, portanto:

$$\frac{dm}{dt} = -n_c m a_{nm} \quad [4]$$

A seguinte equação, derivada da equação de conservação de carga [1], completa o sistema de equações:

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad [5]$$

Como a intensidade TL deve ser proporcional à recombinação na armadilha, pode-se escrever a seguinte equação para a intensidade I_{TL} :

$$I_{TL} = \eta(T) \frac{dm}{dt} \quad [6]$$

onde $\eta(T)$ é a eficiência radiativa, que corresponde ao número de fótons produzidos em relação ao número de recombinações.

O conjunto de equações diferenciais [3], [4] e [5] não possui solução analítica, exceto em casos aproximados. A simplificação mais importante é a de quase-equilíbrio (QE), cuja aplicação resulta no chamado modelo Genérico de Armadilha Única (*General One-Trap*). Além desta, outras condições de contorno, tais como a maior ou menor probabilidade de reaprisionamento, resultam nos modelos termoluminescentes de primeira ordem (Randall-Wilkins) e de segunda ordem (Garlick-Gibson), respectivamente, como será visto a seguir.

A condição de QE estabelece que a concentração de elétrons na banda de condução, inicialmente zero, não varia significativamente durante o estímulo térmico, ou seja, os elétrons não se acumulam na banda de condução, já que, após saírem das armadilhas, são rapidamente capturados por centros de recombinação ou recapturados nas armadilhas, como representado na equação:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right| \quad [7]$$

Aplicando a condição da Equação [7] às Equações [3], [4], [5] e [6], definindo a eficiência na produção da luz nos centros de recombinação η igual a 1, temos que:

$$-\frac{dn}{dt} \cong -\frac{dm}{dt} = I_{TL} \quad [8]$$

Logo, a seguinte equação para emissão TL pode ser obtida:

$$I_{TL} = nse^{-E/k_B T} \left[1 - \frac{(N-n)a_n}{(N-n)a_n + ma_{nm}} \right] \quad [9]$$

2.1.4 Cinéticas de Primeira e Segunda Ordem

O modelo Randall-Wilkins assume que a probabilidade de re-armadilhamento é desprezível quando comparada com a probabilidade de recombinação ($m\sigma_{nm} \gg (N-n)\sigma_n$), de tal forma que a seguinte equação simplificada pode ser obtida:

$$I_{TL} - \frac{dn}{dt} = nse^{-E/k_B T} \quad [10]$$

Considerando uma taxa de aquecimento constante β ($^{\circ}\text{C/s}$), então, $dT = \beta dt$, a partir de uma temperatura $T = T_0$. Sendo assim, a Equação [10] pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{s}{\beta} nse^{-E/k_B T} dT \quad [11]$$

cuja solução é dada pela seguinte equação:

$$n = n_0 \exp \left[- \int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta} \right) e^{-E/k_B \theta} d\theta \right] \quad [12]$$

onde n_0 é a concentração inicial de elétrons na armadilha A, θ é a temperatura e os demais termos guardam seus significados definidos anteriormente. A intensidade da termoluminescência (I_{TL}) é proporcional à taxa de preenchimento dos centros de recombinação que, por sua vez, é igual à taxa de esvaziamento das armadilhas. Por meio deste modelo, a intensidade TL pode ser descrita pela seguinte equação:

$$I_{TL} = n_0 s e^{-E/k_B T} \exp \left[- \left(\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-E/k_B \theta} d\theta \right] \quad [13]$$

O modelo de segunda ordem, proposto em 1948 por Garlick e Gibson, considera a possibilidade do re-aprisionamento ($m\sigma_{nm} \ll (N - n)\sigma_n$), ou seja, os elétrons liberados de suas armadilhas, durante o aquecimento térmico podem ser novamente aprisionados. Sendo assim, a equação que descreve a intensidade TL pode ser reescrita da seguinte forma:

$$I_{TL} = n_0^2 s' e^{-E/k_B T} \left[1 + \frac{n_0}{\beta} s' \cdot \int_{T_0}^T e^{-E/k_B \theta} d\theta \right]^{-2} \quad [14]$$

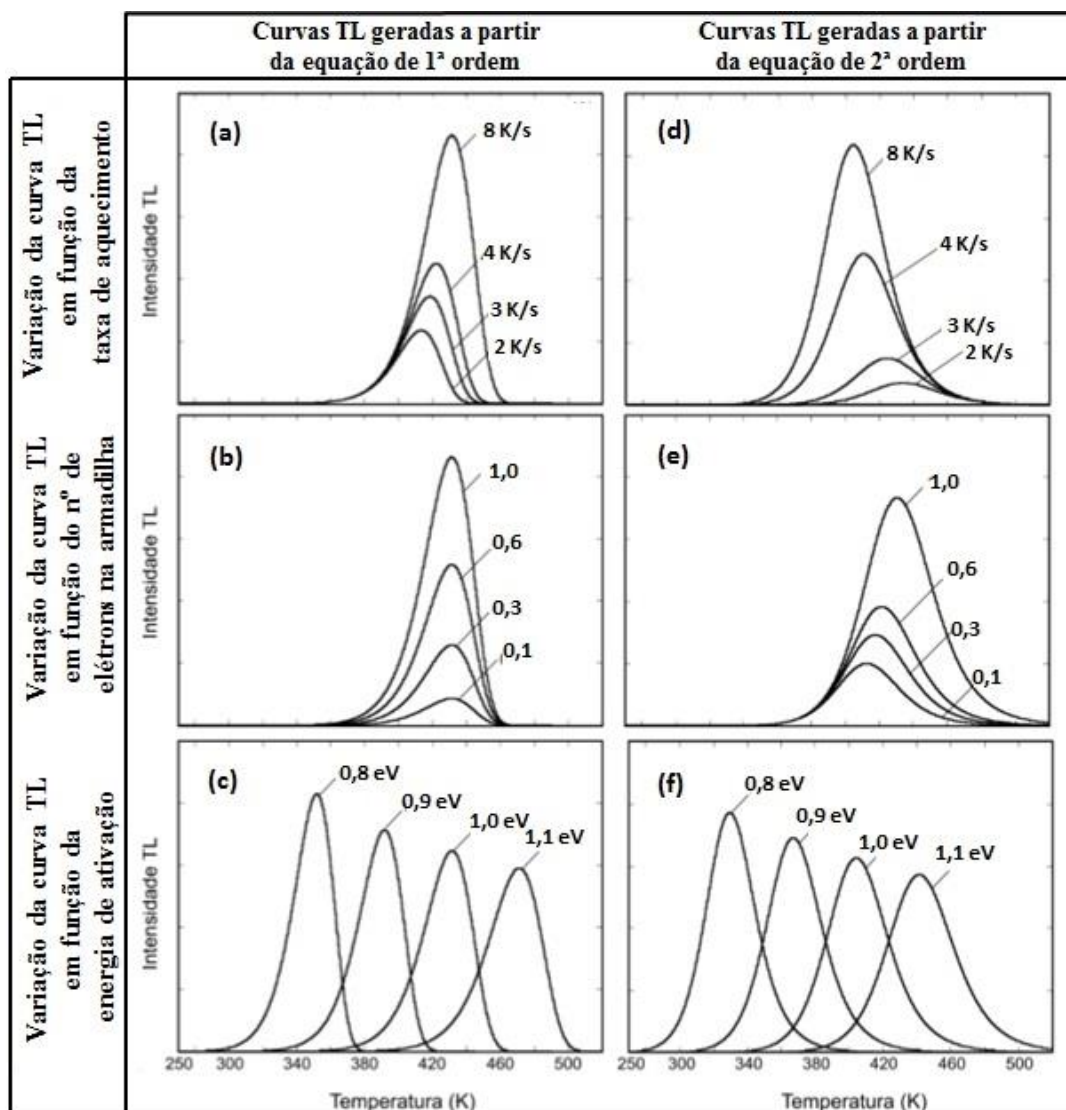
onde o único novo termo é o fator de frequência para cinética de segunda ordem $s' = s\sigma_{nm}/N\sigma_n$ (CHEN e McKEEVER, 1997).

Estas equações fornecem modelos matemáticos bem sucedidos que elucidam como a Curva de Emissão TL (ou *Glow Curve*) varia em função dos parâmetros: concentração de elétrons armazenados (proporcional à dose absorvida no material); taxa de aquecimento da rampa de temperatura; energia de ativação; e fator de frequência (relacionado ao defeito). Além disso, como materiais reais apresentam quase sempre mais de um pico sobreposto, a equação pode ser utilizada para deconvoluir a curva de emissão TL em seus diversos componentes. A Figura 6 apresenta as curvas TL em função da temperatura para as equações de primeira e segunda ordem, obtidas com diferentes valores de taxa de aquecimento, número de elétrons nas armadilhas e energias de ativação.

A primeira característica importante está associada à simetria, onde no modelo de 1ª ordem o pico é mais largo do lado de menor temperatura que do lado de maior temperatura, o que o torna mais assimétrico quando comparado aos picos de 2ª ordem. Com relação à variação do pico TL em função da taxa de aquecimento, observa-se pela Figura 6a que no modelo de 1ª ordem a elevação da taxa de aquecimento acarreta no aumento do pico acompanhado do seu deslocamento para temperaturas mais altas. No caso do modelo de 2ª ordem, com o aumento da taxa de aquecimento β , o pico também cresce, contudo, é deslocado para temperaturas mais baixas, como pode ser visto na Figura 6d. Quando a variação acontece em função do número de elétrons na armadilha n_0 , a principal diferença entre os dois modelos é que no de 1ª ordem a temperatura máxima do pico não varia (Figura 6b), enquanto que no modelo de 2ª ordem, com o aumento do número de elétrons, o pico se desloca para temperaturas mais altas, como pode ser observado na Figura 6e. Com o aumento da energia de ativação E , os picos são deslocados para temperaturas mais altas e têm sua largura aumentada, isto acontece tanto para o modelo de 1ª quanto de 2ª ordem, como pode ser visto na Figura 6c e Figura 6f, respectivamente (CHEN e McKEEVER, 1997).

Para o $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ sabe-se que os picos das curvas TL têm cinética de primeira ordem (BOS e DIELHOF, 1991; KAFADAR et al, 2013).

Figura 6 – Curvas TL simuladas que seguem as Equações de 1ª Ordem de Randall-Wilkins (a, b e c) e de 2ª Ordem de Garlick- Gibson (d, e e f) obtidas para diferentes taxas de aquecimento (a e d), diferentes valores de n_0 (b e e) e diferentes valores de energia de ativação (c e f). Curvas geradas usando o Software Mathcad 2000 (MathSoft Inc.).



Fonte: Adaptado de Barros (2008).

Em dosimetria das radiações ionizantes, é usual utilizar a área sob as curvas de emissão TL como o resultado da medição de um material irradiado. Porém, antes de descrever as propriedades necessárias para caracterizar um dosímetro termoluminescente e, em particular o $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, faz-se necessário descrever a estrutura do material fluoreto de cálcio e os métodos para sua obtenção, que será feita a seguir.

2.2 Fluoreto de Cálcio

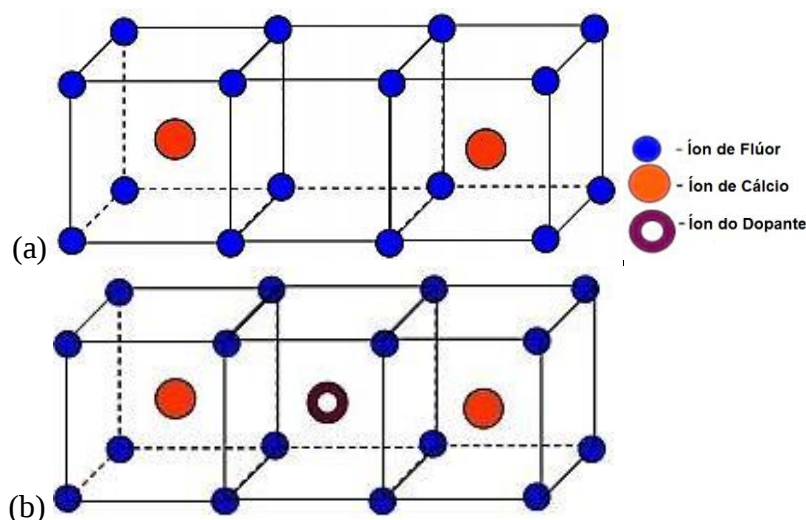
2.2.1 Estrutura Cristalina

A rede cristalina da fluorita é composta por íons Ca^{+2} e F^- ordenados de forma cúbica, estrutura que é possível devido aos valores dos raios iônicos serem próximos ($R_{\text{Ca}^{2+}}/R_{\text{F}^-} = 1,12\text{\AA}/1,31\text{\AA} = 0,855$) (KLEIN e DUTROW, 2008). A forma mais simples de descrever a célula unitária do material é como uma rede cristalina cúbica formada por íons F^- , onde um íon Ca^{+2} aparece no centro dos cubos de forma alternada, como pode ser visto na Figura 7a. Os cubos vazios não podem ser todos preenchidos com o íon Ca^{+2} porque isso violaria a neutralidade elétrica, já que o íon de cálcio tem o dobro da carga do íon de flúor. Consequentemente, apenas metade dos cubos vazios são preenchidos com Ca^{+2} , o que resulta numa proporção de 2:1 entre F^- e Ca^{+2} , no material. Os cubos vazios são também chamados de sítios intersticiais, e têm papel importante na difusão, formação de defeitos e acomodação de impurezas como íons terra-rara e dopantes (Figura 7b) (HUISINGA, 1998). O valor da região proibida no fluoreto de cálcio é de 11,6 eV de acordo com Barth et al. (1990) e de 12,1 eV segundo trabalhos de Rubloff (1972).

O ponto de fusão do CaF_2 tem valores na literatura que variam entre 1350 °C (HUISINGA, 1998) e 1403 °C (BUDAVARI et al., 1996).

A fluorita é um mineral amplamente encontrado na natureza sob diferentes formas e cores, dentre elas o verde claro e escuro, roxo, violeta, azul, amarelo, rosa, marrom, branco e incolor. Essas diferenças devem-se, principalmente, às variações na composição química do mineral, ou seja, são definidas pelos seus defeitos estruturais, que podem ser gerados pelo excesso ou pela falta de elétrons e/ou pela presença de impurezas intersticiais (KLEIN; DUTROW, 2008). A fluorita foi um dos primeiros minerais a ter suas propriedades TL conhecidas e estudadas (OKUNO, 1971; SUNTA, 1984; SOHRABI et al., 1999) e devido a estas propriedades, diversas pesquisas vêm sendo realizadas para a produção sintética do material.

Figura 7 – Rede cristalina do fluoreto de cálcio: (a) estrutura perfeita e (b) estrutura com impureza.



Fonte: Adaptado de Huisinga (1998).

Dentre os dosímetros sintéticos a base de CaF_2 produzidos comercialmente pela *Harshaw Chemical Company* estão o TLD-200 ($\text{CaF}_2:\text{Dy}$) e o TLD-400 ($\text{CaF}_2:\text{Mn}$), por muito tempo o TLD-300 ($\text{CaF}_2:\text{Tm}$) também fez parte deste grupo, contudo há alguns anos teve sua produção cessada. A fabricação desse material pode ser feita a partir de diversas técnicas, as quais serão discutidas a seguir.

2.2.2 Métodos de Fabricação

Dentre os métodos de produção de fluorita sintética, não-necessariamente voltados para aplicações dosimétricas, destacam-se: (a) sol-gel (ZHOU et al., 2007), (b) coprecipitação (ZHI et al., 2011), (c) hidrotérmico (ZAHEDIFAR e SADEGHI, 2012), (d) síntese líquida (NANDIYANTO et al., 2011). Um detalhamento das etapas de fabricação destes métodos é apresentado no APÊNDICE A.

O método de sol-gel se caracteriza por uma reação em um meio homogêneo (“sol”) que desestabilize o meio de forma controlada formando partículas (“gel”). O CaF_2 pode ser produzido por esse método a partir da mistura de tetraetilortosilicato (TEOS), acetato de cálcio, ácido trifluoroacético (TFA), acetato de érbio, água destilada e álcool etílico numa proporção de 19:1:3:0,2:90:3, respectivamente. Após a mistura, o produto, chamado de xerogel, passa por um tratamento térmico responsável pelo crescimento dos cristais e formação do CaF_2 (ZHOU et al., 2007). Segundo os autores, a melhor condição de tratamento térmico encontrada foi de 900 °C. Este método vem sendo tratado como uma alternativa na

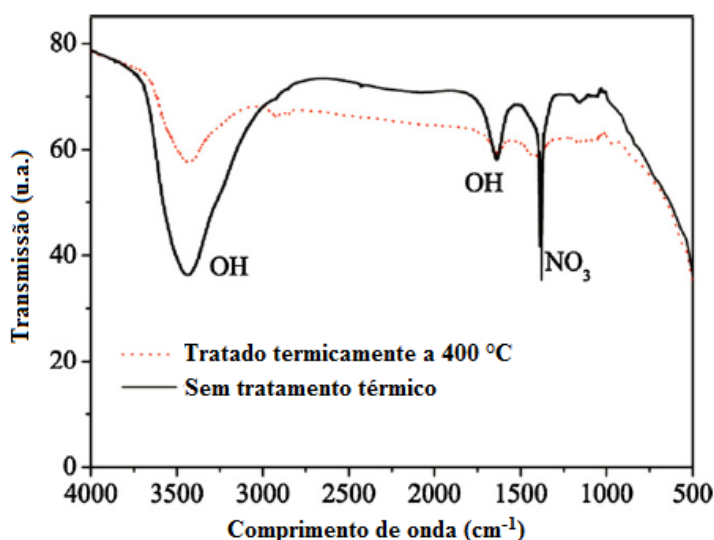
produção de materiais vitro-cerâmicos que, por terem um grau de transparência maior, aumentam a eficiência da emissão de luz, além da vantagem de uma boa homogeneidade química e estabilidade mecânica.

Outro método de fabricação do CaF_2 é o de coprecipitação que tem como principais vantagens a velocidade e simplicidade de sua preparação. Basicamente, as substâncias necessárias para a formação do material são dissolvidas em solução aquosa e após atingirem a homogeneidade, precipitam junto com a evaporação do solvente. Zhi e colaboradores (2011) obtiveram, a partir desse método, nanopartículas de CaF_2 (8-36 nm) dopado com Er^{3+} , visando aplicações de suas propriedades fluorescentes. As substâncias utilizadas foram: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KF , $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, seguindo a estequiometria:



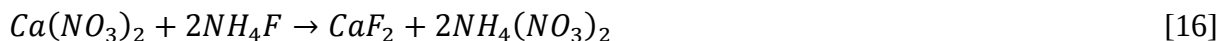
Em relação à fluorescência, a melhor concentração de Er^{3+} encontrada foi $X = 0,4$ mol%. Após o material ser produzido, foi submetido a um tratamento a 400°C por 2 h no vácuo a fim de remover os grupos hidroxila e NO_3^- . Para verificar a eficácia do tratamento térmico, foi realizada a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O resultado (Figura 8) foi uma significativa redução tanto dos grupos hidroxila quanto do NO_3^- , melhorando as propriedades óticas do material.

Figura 8 – Espectro FTIR do $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico e tratado a 400°C por 2 h no vácuo, produzido por Zhi et al. (2011).



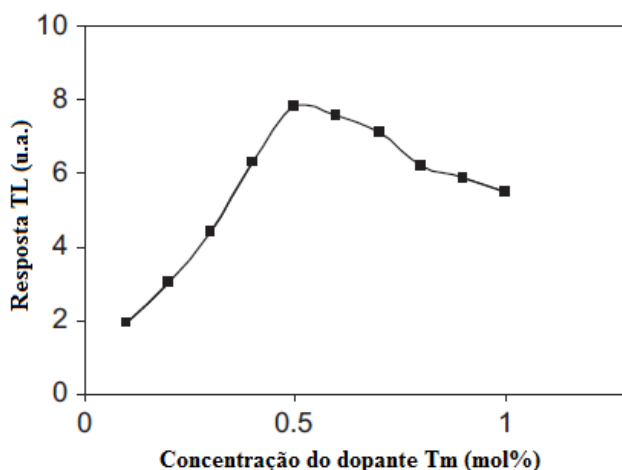
Fonte: Adaptado de Zhi et al. (2011).

No caso do método hidrotérmico, sua principal característica é o melhor controle do processo de formação de partículas, isto é possível devido ao sistema trabalhar sob pressão, o que permite que o solvente se mantenha em estado líquido em temperaturas maiores do que a do seu ponto de fusão. Este método foi utilizado por Zahedifar e SADEGHI (2012) para produzir o CaF_2 a partir da seguinte estequiometria:



Durante o processo de fabricação, o material foi submetido a um tratamento térmico em dois momentos distintos no primeiro: (a) por 12 h numa autoclave a 200 °C; (b) em seguida, num forno a 150 °C por 2 h. O CaF_2 foi produzido utilizando como dopante o Tm^{3+} . Os resultados do efeito da concentração do dopante na resposta TL do material, irradiado com 10 Gy de radiação gama do ^{60}Co , são mostrados na Figura 9. Observa-se pelos dados que uma concentração de 0,50 mol% resultou na produção de dosímetros com maior sensibilidade TL.

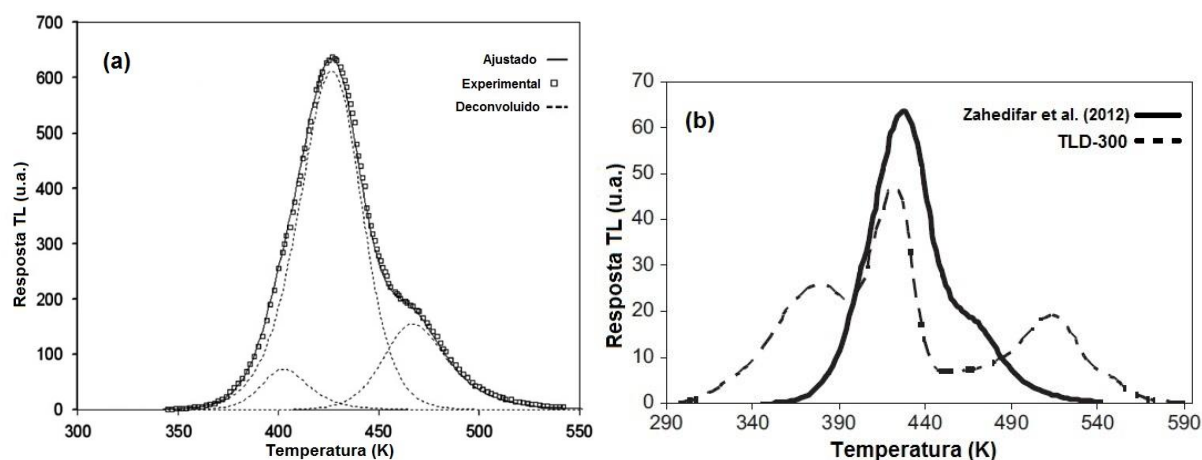
Figura 9 – Variação da resposta TL do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido por Zahedifar e Sadeghi (2012), irradiado com 10 Gy de ^{60}Co , em função da concentração do dopante (Tm^{3+}).



Fonte: Adaptado de Zahedifar e Sadeghi (2012).

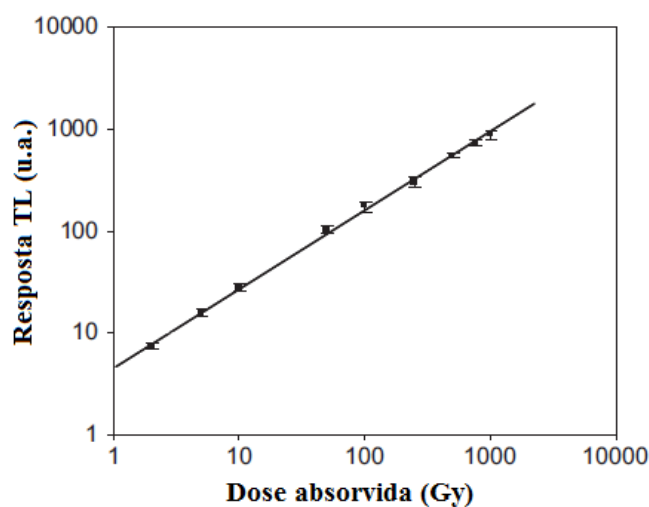
A Figura 10a mostra a deconvolução da curva de emissão TL de uma amostra irradiada com 5 Gy por uma fonte de ^{60}Co onde são observados três picos TL. A comparação com a curva TL do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial (TLD-300), ambos irradiados com 0,50 Gy usando a mesma fonte de ^{60}Co , pode ser vista na Figura 10b. A Figura 11 mostra variação da resposta TL em função da dose, pelos dados é possível observar que o dosímetro produzido por Zahedifar et al. (2012) é linear para uma faixa de dose entre 1 Gy e 1 kGy.

Figura 10 – (a) Deconvolução da curva de emissão TL do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido por Zahedifar et al. (2012) irradiado com 5 Gy, (b) comparação com a curva de emissão TL do TLD-300, ambos irradiados com 0,5 Gy.



Fonte: Adaptado de Zahedifar et al. (2012).

Figura 11 – Curva de resposta a dose para o $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido por Zahedifar et al. (2012).



Fonte: Adaptado de Zahedifar et al. (2012).

A produção do fluoreto de cálcio a partir do método de síntese líquida foi apresentada por Nandiyanto e colaboradores (2011) e tem por vantagens: utilização de substâncias de fácil manuseio, infraestrutura de laboratório acessível, tempo de produção relativamente curto (24 h) e condições controláveis de diâmetro e morfologia das partículas.

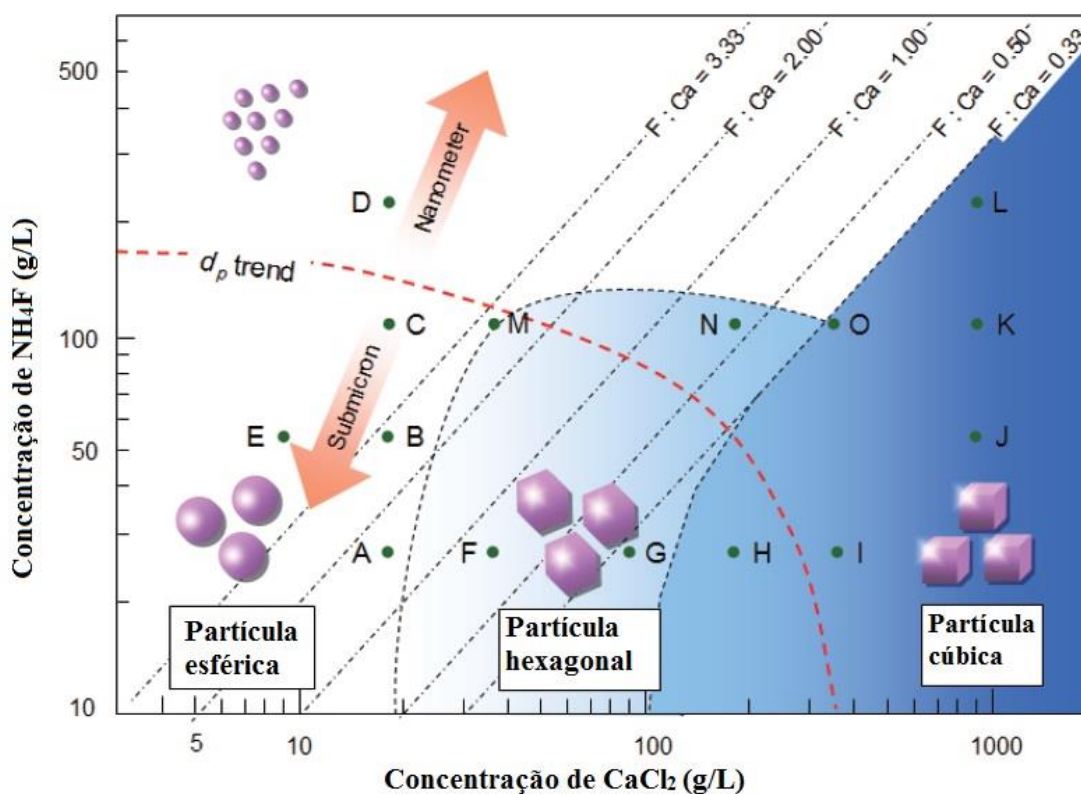
Neste método, o CaCl_2 e o NH_4F são diluídos em solução aquosa, em proporções de concentração diferentes, sendo cada valor associado a uma faixa específica de diâmetro e morfologia das partículas. A Figura 12 mostra a morfologia (esférica, hexagonal ou cúbica) e o diâmetro das partículas de CaF_2 produzidas em função da concentração de NH_4F e CaCl_2 ,

em g/L. Cada valor de concentração testado por Nandiyanto et al. (2011) está representado na Figura 12 pelas letras: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N e O. Independente das concentrações utilizadas, o método segue a estequiometria básica:



As soluções são colocadas em um sistema de reação composto por: um agitador magnético, uma manta de aquecimento (50 °C), um condensador e uma entrada de gás nitrogênio, sendo misturadas até atingir a homogeneidade, o que leva cerca de 4 h. Em seguida, o material é coletado e levado a uma centrífuga, onde passa 30 min a 15.000 rpm, sendo lavado com etanol.

Figura 12 – Esquema que mostra a variação do diâmetro e morfologia das partículas de CaF_2 , em função das concentrações de CaCl_2 e NH_4F . Cada letra é referente ao respectivo lote produzido naquelas condições.



Fonte: Adaptado de Nandiyanto et al. (2011).

a) Método de Síntese por Combustão

As reações químicas que liberam calor são conhecidas como reações exotérmicas. O termo combustão é aplicado naqueles casos onde as reações são fortemente exotérmicas e bastante rápidas. Uma vez iniciadas, muitas destas reações são auto-sustentáveis até que os reagentes que dela participam sejam totalmente consumidos (LEAL NETO, 1998), motivo pelo qual a síntese por combustão também é conhecida como combustão auto-sustentada a alta temperatura (SHS – *Self-propagating High-temperature Synthesis*).

Apesar de reações deste tipo fazerem parte do cotidiano da humanidade desde os seus primórdios (combustão da madeira), só começaram a ser empregadas para a síntese de materiais no início da década de 1970. Este processo faz uso de reações químicas redox altamente exotérmicas entre metais e não-metais, podendo atingir temperaturas entre 1500 e 3500 °C (MERZHANOV e BOROVINSKAYA, 1972). As principais vantagens do SHS como método de produção de materiais, são: (a) a capacidade de volatilizar impurezas de baixo ponto de ebulição, resultando em produtos de alta pureza (MOORE e FENG, 1995; MERZHANOV, 1997), (b) a natureza exotérmica simples das reações SHS evita o uso de equipamentos caros e sofisticados que atinjam altas temperaturas. Portanto, as principais vantagens são menor custo e tempo durante a produção do material (MOORE e FENG, 1995).

A partir do final da década de 1980, foram desenvolvidas técnicas de combustão para a preparação de óxidos que utilizavam soluções como reagentes iniciais, com maior uniformidade dos produtos finais já que os reagentes iniciais são misturados em nível molecular. Esse método utiliza metais na forma de nitrato como oxidante e um combustível como redutor, tais como a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), hidrazina (N_2H_4), tetraformato de triazina (TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$) e carbohidrazina ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$). Estes combustíveis diferem no seu poder redutor, o que obviamente afeta as características do produto da reação. A ureia destaca-se por ter ampla disponibilidade comercial, ser barata e ser o combustível que gera a mais alta temperatura no meio reacional (FUMO et al., 1996).

O cálculo da proporção entre a quantidade de material oxidante e combustível para haver uma máxima liberação de energia na reação é empírico, e estabelecido balanceando as valências do material oxidante (O) e combustível (C). Normalmente a reação exotérmica será máxima quando a razão O/C for igual a 1 (MINAMI, 2000, MUKASYAN et al., 2007).

Como exemplo, para calcular as quantidades necessárias de material oxidante e combustível para a reação de combustão do nitrato de cálcio com ureia, calculam-se as valências dos reagentes envolvidos:

$$Ca^{+2}(N^0O_3^{-2})_2 \left\{ \begin{array}{l} 1Ca^{+2} = +2 \\ 2N^0 = 0 \\ 6O^{-2} = -12 \\ Total = -10 \end{array} \right.$$

[18]

$$C^{+4}H_4^{+1}N_2^0O^{-2} \left\{ \begin{array}{l} 1C^{+4} = +4 \\ 4H^{+1} = +4 \\ 2N^0 = 0 \\ 1O^{-2} = -2 \\ Total = +6 \end{array} \right.$$

A razão entre o número de moles de nitrato de cálcio para o número de moles de ureia deverá ser igual a $10/6 \approx 1,7$. Portanto, são necessários 1,7 moles de ureia para cada mol de nitrato de cálcio para obter uma relação de máxima energia liberada na combustão.

Uma vez misturados os reagentes, deve ser feita uma ignição da reação. Para isso, geralmente os reagentes são colocados em um forno à “baixa” temperatura (<500°C) ou em um forno micro-ondas, à pressão atmosférica ambiente. A reação de combustão pode também ser iniciada por incidência de radiação laser, fluxo radiante, resistência elétrica, faísca, entre outras.

Uma vez produzidos os materiais, é necessário caracterizá-los como dosímetros para radiações ionizantes.

2.3 Propriedades Dosimétricas do $CaF_2:Tm$ Comercial

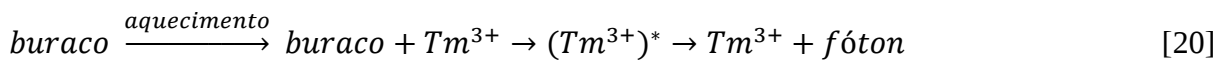
Dosímetros devem possuir certas propriedades desejáveis para sua resposta de forma a possibilitar seu uso em determinada área ou aplicação envolvendo radiações. Neste tópico, estas propriedades serão apresentadas e discutidas em relação às respostas do $CaF_2:Tm$ comercial (TLD-300). Embora nenhum material prático seja capaz de atender indistintamente à dosimetria em todas as faixas de dose e de energia, estas características definem para quais aplicações ele será mais apropriado.

2.3.1 Curva de Emissão TL (*Glow Curve*)

A forma mais comum de apresentar o sinal TL de um material é através da sua curva de emissão TL (*glow curve*). Nesta curva, a intensidade da luz emitida é apresentada em

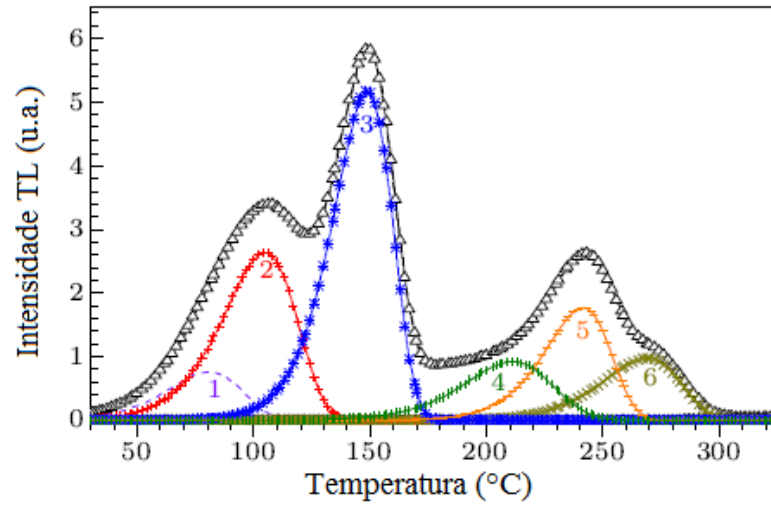
função da temperatura de aquecimento. Em medições onde o aquecimento é aplicado linearmente, esta curva apresenta-se em formato de pico(s). Cada pico está associado a uma armadilha, que pode ser de elétrons ou buracos, e é caracterizado pela temperatura onde ocorre o máximo de emissão de luz. A formação de um pico de emissão TL está relacionada com a probabilidade de escape do elétron, ou buraco, da armadilha correspondente. Quando se aquece o material, esta probabilidade de escape aumenta, causando um aumento na emissão de luz, que é máxima na temperatura do pico. Em seguida, a intensidade de luz decresce devido à redução de portadores de cargas aprisionados (CAMPOS, 1998). Quando elétrons, ou buracos, aprisionados têm uma maior probabilidade de escape à temperatura ambiente, considera-se que as armadilhas são *rasas*. No caso do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (TLD-300), os picos 1 e 2 (Figura 13), com temperaturas máximas de 80 °C e 100 °C, respectivamente, são derivados destas armadilhas instáveis à temperatura ambiente (KAFADAR et al., 2013). Uma descrição mais detalhada da influência das armadilhas rasas na estabilidade da resposta TL será feita no Item 2.3.3.

O mecanismo para a emissão TL do fluoreto de cálcio dopado com íons Tm^{3+} foi proposto por Bos et al. (1995): durante a exposição à radiação ionizante, alguns dos elétrons ionizados são capturados pelo terra-rara, reduzindo-o a Tm^{2+} (Equação 19). Os buracos formados são capturados pelos centros de buracos e após o aquecimento são gradativamente liberados de acordo com sua estabilidade térmica. No momento em que os buracos liberados se recombinaem com os íons Tm^{3+} , deixando-os num estado excitado, o relaxamento acontece com a dissipação da energia em forma de luz (Equação 20).



A Figura 13 mostra a curva de emissão TL para dosímetros comerciais de fluoreto de cálcio dopado com túlio (TLD-300). Após a análise da curva de emissão TL através do método de deconvolução computadorizada (CGCD), nota-se a presença de seis picos na região entre 30 e 320 °C (KAFADAR et al., 2013).

Figura 13 – Curvas de emissão TL para dosímetros TLD-300 (CaF₂:Tm). Em preto, está a curva experimental; os picos coloridos e numerados foram obtidos a partir da deconvolução computadorizada.



Fonte: Adaptado de Kafadar et al. (2013)

a) Deconvolução da Curva de Emissão TL

A técnica de deconvolução da curva de emissão TL (GCD – *Glow Curve Deconvolution*), utilizada para analisar individualmente os picos que compõem a curva de emissão TL, vem sendo aplicada desde a década de 1970, sendo a primeira função proposta por Podgorsak et al. (1971). A principal vantagem desta função é a possibilidade de se obter experimentalmente dois dos três parâmetros livres utilizados (I_m e T_m). No final da década de 1990, Kitis et al. (1998) apresentaram equações que, além de manter as características positivas da equação de Podgorsak et al. (1971), conseguem uma precisão tão boa quanto a equação básica de cinética TL.

Segundo Bos e Dielhof (1991) e Kafadar et al. (2013), todos os picos da curva de emissão TL do CaF₂:Tm têm cinética de primeira ordem (Tabela 1), por isso, apenas a equação de Kitis et al. (1998), que descreve cinéticas de primeira ordem, foi utilizada neste trabalho:

$$I(T) = I_m \exp \left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \times \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) (1 - \Delta) - \Delta_m \right] \quad [21]$$

onde $I(T)$ é a intensidade do pico I a uma temperatura T (K), I_m e T_m são, respectivamente, a intensidade e a temperatura no ponto máximo do pico, E (eV) é a energia de ativação, k (eV/K) é a constante de Boltzmann, Δ é $2kT/E$ e Δ_m é $2kT_m/E$.

Tabela 1 – Valores da energia de ativação (E), fator de frequência (s) e ordem da cinética ($b = 1$), para o $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300) determinados a partir da GCD.

Número do pico	E (eV)	$\ln(s)(s-1)$
1	0,646	18,37
2	0,749	20,22
3	1,187	30,08
4	1,091	23,21
5	1,591	33,21
6	1,495	29,17

Fonte: Adaptado de Kafadar et al. (2013)

A forma de avaliar a qualidade do ajuste aos pontos experimentais da deconvolução em relação à curva de emissão TL é através da figura de mérito (FOM - *figure of merit*). Este método foi proposto por Balian e Eddy (1977) como uma alternativa ao teste do chi-quadrado, que era sujeito a diversas incertezas e flutuações resultantes da variação das técnicas de leitura, tamanho e forma dos picos etc. O FOM, em percentual, é definido como:

$$FOM = \sum_{t_{start}}^{t_{stop}} \frac{|y_t - y(x_t)|}{A} \times 100 \quad [22]$$

onde t_{start} e t_{stop} são, respectivamente, a temperatura (ou tempo) inicial e final da região analisada; y_t é o mensurando em cada canal, que é a corrente da fotomultiplicadora a uma temperatura t ; $y(x_t)$ é o valor da função de ajuste no canal da temperatura t ; e A é a área sob o pico, ou seja, a integral entre t_{start} e t_{stop} (BOS et al., 1994). De forma geral, é considerado um bom ajuste valores quando o FOM está abaixo de 2,5 % (BALIAN e EDDY, 1977; HARVEY et al., 2011).

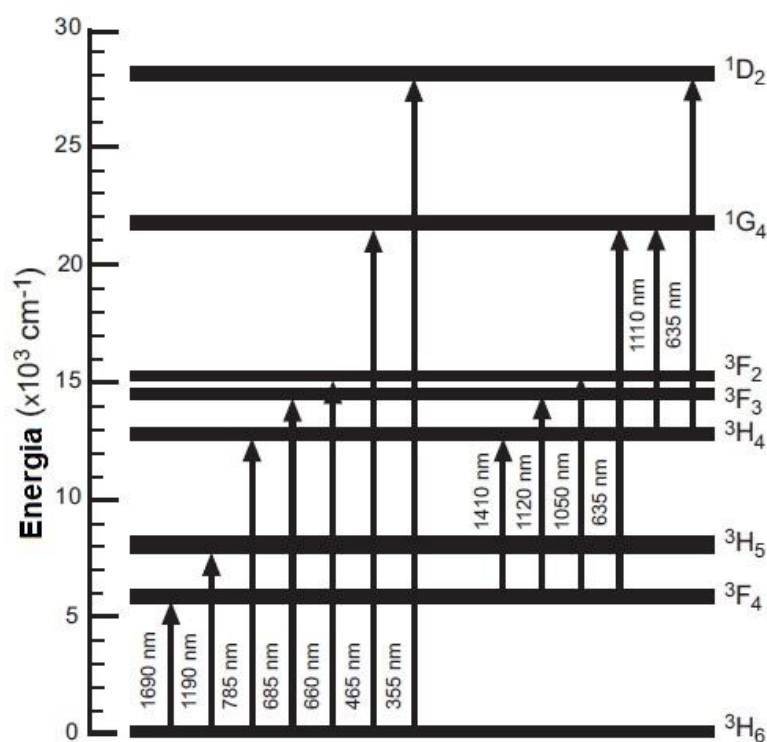
2.3.2 Espectro de Emissão

A emissão de luz de materiais TL durante o processo de aquecimento é normalmente atribuída à recombinação de elétrons armadilhados nas impurezas, além da possibilidade de processos de competição como a recombinação em diferentes centros TL. A fim de identificar os centros de recombinação TL é necessário medir a distribuição espectral da luz emitida em função da temperatura (VILAITHONG et al., 2002).

A utilização do íon Tm^{3+} como dopante de certos materiais torna possível algumas das suas transições eletrônicas entre determinados níveis de energia. A partir dessas transições são gerados os fótons que irão compor o espectro de emissão. Um diagrama simplificado das transições eletrônicas entre os níveis de energia do Tm^{3+} pode ser visto na Figura 14.

O método de obtenção de um espectro de alta resolução proposto por Wanwilairat et al. (2000) e Vilaithong et al. (2002) segue a seguinte metodologia: a amostra, previamente irradiada, é posicionada sobre uma bandeja ligada a um sistema de aquecimento controlado por computador, similar ao de uma leitora TL comercial. Sobre a amostra há um cabo de fibra óptica por onde a luz TL é transportada até um espectrômetro óptico. A partir daí, a luz é dispersa por uma “grade” de 600 linhas/mm em um arranjo de 2048 pixels (valores variam com o equipamento utilizado) de um detector CCD (*Charged Coupled Device*) conectado ao computador.

Figura 14 – Diagrama simplificado das transições eletrônicas e dos níveis de energia do íon Tm^{3+} .



Fonte: Adaptado de Simpson (2008).

O comprimento de onda, largura e transições eletrônicas do espectro de emissão do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial (TLD-300) podem ser observados na Tabela 2.

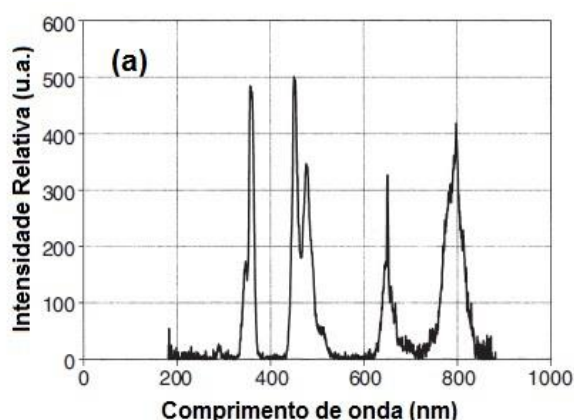
Tabela 2 – Medição dos comprimentos de onda, largura e transições eletrônicas das principais linhas do espectro do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (TLD-300), observadas por Wanwilairat et al. (2000) e Vilaithong et al. (2002).

Comprimento de onda (nm)	Largura (nm)	Transições eletrônicas do Tm^{3+} sugeridas por	
		Vilaithong et al. (2002)	Wanwilairat et al. (2000)
290	8,0	$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$	---
356	8,0	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$
455	9,5	$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$
482	17,0	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$
650	2,5	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$
799	18,0	$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$

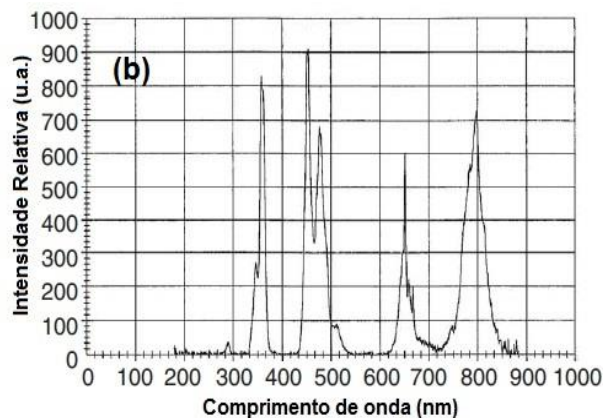
Fonte: Adaptado de Wanwilairat et al. (2000) e Vilaithong et al. (2002).

Espectros de emissão do TLD-300 obtidos por Wanwilairat et al. (2000) e Vilaithong et al. (2002) podem ser vistos, respectivamente, na Figura 15a e Figura 15b, onde é possível observar que as intensidades relativas entre os picos são as mesmas para ambos.

Figura 15 – Espectros de emissão do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial (TLD-300) obtidos por (a) Wanwilairat et al. (2000) e (b) Vilaithong et al. (2002).



Fonte: Wanwilairat et al. (2000)



Fonte: Vilaithong et al. (2002)

2.3.3 Repetibilidade e Reprodutibilidade

A repetibilidade e a reprodutibilidade são duas propriedades fundamentais que um dosímetro deve possuir. Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), a repetibilidade é caracterizada por uma mesma resposta sob um conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo (VIM, 2012).

A reprodutibilidade inclui ainda diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares (VIM, 2012). Ambas podem ser melhor compreendidas observando-se a Figura 16, onde cada curva (A, B e C) representa o conjunto de medições sob as condições de repetibilidade; a comparação das médias das curvas entre si, representa a reprodutibilidade.

A repetitividade e a reprodutibilidade de um processo de medição são uma estimativa da variação combinada da repetitividade e da reprodutibilidade, ou seja, é a variância resultante da combinação das variâncias decorrentes do erro de repetibilidade e do erro de reprodutibilidade.

Para este estudo, Furetta e Lee (1985) sugerem separar um lote com, por exemplo, 10 dosímetros e repetir as leituras TL de cada um por, pelo menos, cinco ciclos de medidas. A partir daí, é calculada a média e o desvio padrão percentual de cada ciclo, assim como entre eles. O resultado é mostrado na Tabela 3, onde o estudo da reprodutibilidade foi feito para o $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial (TLD-300).

Figura 16 – Conceito de Repetibilidade e Reprodutibilidade

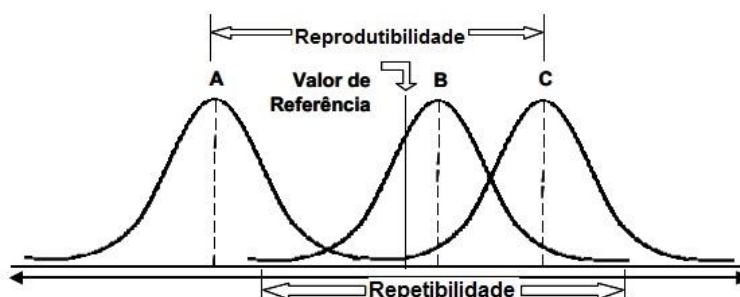


Tabela 3 – Estudo de reprodutibilidade do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300) tendo a média das leituras TL e desvio padrão (DP) percentual para cada ciclo de medidas em função da dose.

Dose Absorvida (mGy)		Número de ciclos					Média entre ciclos (nC)	DP (%)
		1	2	3	4	5		
65,0	Média de 10 Leituras (nC):	373,7	370,8	373,7	373,4	368,1	371,94	0,66
	DP (%)	1,1	1,3	1,1	0,8	1,1		
7,8	Média de 10 Leituras (nC):	3,09	3,11	3,06	3,07	3,06	3,08	0,70
	DP (%)	2,3	1,9	2,5	1,7	1,7		

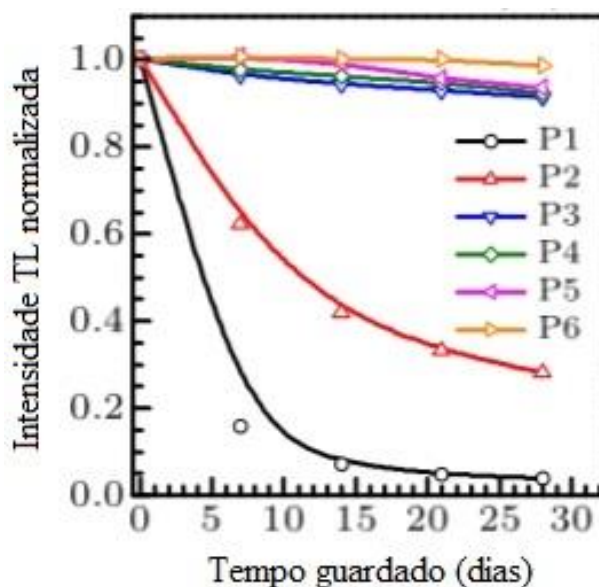
Fonte: Adaptado de Furetta e Lee (1985).

2.3.4 Estabilidade da Resposta

A perda de intensidade TL, ao longo do tempo, por um dosímetro previamente irradiado, é um fenômeno conhecido como desvanecimento ou *fading*. O desvanecimento pode ter várias causas, sendo necessário investigar se os portadores de carga armadilhados estão sendo liberados por calor (desvanecimento térmico) ou luz (desvanecimento óptico). Mesmo mantido fora do alcance da luz e em temperatura ambiente todo TLD perde parte do sinal.

O estudo é realizado separando-se um lote de dosímetros, irradiando-os com uma dose fixa e guardando-os longe da luz, à temperatura ambiente. A quantidade de dosímetros depende do tempo total do estudo, sendo que cada um deve ser avaliado em intervalos de tempo diferentes (horas, dias, meses, etc.). A Figura 17 mostra o resultado de Kafadar et al. (2013) para o desvanecimento da intensidade TL de cada pico do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial (TLD-300). As curvas mostram uma diminuição > 60 % do sinal em 15 dias após a irradiação, na intensidade TL dos picos de baixa temperatura (P1 e P2). Por outro lado, os picos de alta temperatura P3-P6 diminuem em menos de 10 % de sua intensidade TL após 28 dias, sendo portanto considerados estáveis (KAFADAR et al., 2013).

Figura 17 – Desvanecimento de cada pico do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300) ao longo de 28 dias, guardado longe da luz. P1 a P6 correspondem aos picos 1 ao 6, respectivamente.

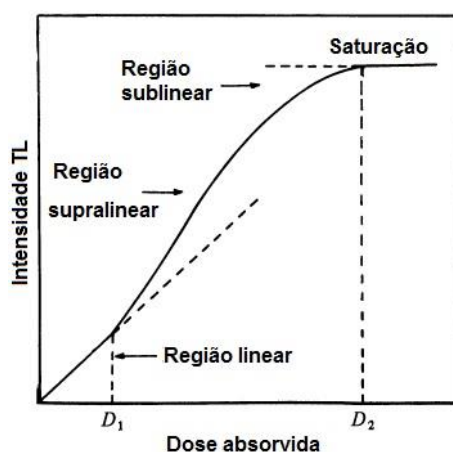


Fonte: Adaptado de Kafadar et al. (2013).

2.3.5 Curva de Resposta à Dose

No dosímetro ideal, a resposta TL deve variar linearmente no mais amplo intervalo de doses. Entretanto, muitos materiais apresentam relações não lineares, caracterizados por regiões de supralinearidade, sublinearidade e saturação, como mostrado na Figura 18.

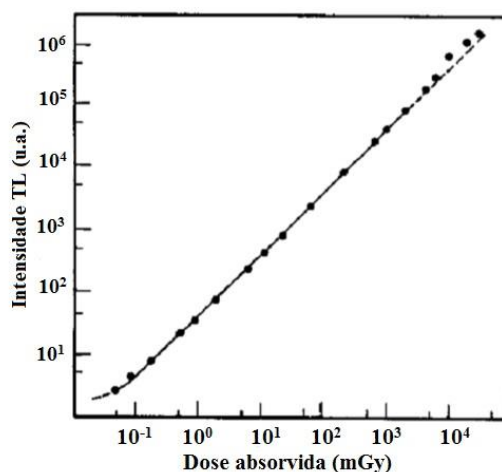
Figura 18 – Representação esquemática de uma curva termoluminescente crescente mostrando as regiões linear, supralinear e sublinear.



Fonte: Adaptado de McKeever (1988).

Na Figura 19 pode ser observada a curva de resposta à dose do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial (TLD-300). Cada ponto da reta corresponde à média de cinco leituras, onde foi utilizada a área total da curva de emissão TL, corrigida pela leitura do branco (curva de emissão TL de uma amostra não irradiada após tratamento térmico). A supralinearidade ocorre na faixa de 10 Gy (Furetta e Lee, 1985).

Figura 19 – Curva de resposta à dose para o $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial (TLD-300).



Fonte: Adaptado de Furetta e Lee (1985).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção de $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ foram utilizados dois métodos que se baseiam em: a) síntese líquida e b) combustão. A seguir é apresentada a metodologia utilizada para cada um destes métodos.

3.1 Produção por Síntese Líquida

3.1.1 Preparação das Amostras

Para a produção do fluoreto de cálcio dopado com íons Tm^{3+} através do método de síntese líquida foram utilizados os seguintes materiais de padrão analítico (PA): CaCl_2 (99 % de pureza, VETEC), NH_4F (98 % de pureza, VETEC), 0,1 mol% de $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ (99,9 % de pureza, SIGMA-ALDRICH) e CH_2Cl_2 (98 % de pureza, VETEC). O diclorometano foi utilizado porque a reação deve ser conduzida numa solução livre de oxigênio, já que este pode gerar impurezas como OH^- e O_2^- , que podem ser prejudiciais aos processos de luminescência (BELSARE et al., 2008). O método de síntese química utilizado neste trabalho foi adaptado de Nandiyanto et al. (2011), com a modificação de que não se utilizou atmosfera de nitrogênio. O método é baseado na seguinte equação:



Inicialmente os reagentes foram colocados em um Becker em 40 ml de diclorometano e misturados por um agitador magnético durante 1 h, em seguida foi secado durante 24 h a uma temperatura de 60 °C. O produto resultante foi levado a um forno e sinterizado a 800 °C por 1 h no ar.

O pó resultante foi macerado e foram preparadas, por compactação, pastilhas com massa de $(50,0 \pm 1,0)$ mg, e diâmetro de 6 mm e 1 mm de espessura. Não foram utilizados aglomerantes, pois as pastilhas obtidas apresentaram boa resistência ao manuseio. A força de compressão utilizada foi de 500 kgf durante 30 segundos. Após a preparação das pastilhas estas foram tratadas a 800 °C por 1 h no ar. Em seguida, foram utilizadas para diversos estudos visando à sua caracterização. Inicialmente foi realizado o estudo de difração de raios X para caracterizar se o material sintetizado é de fato $\text{CaF}_2\text{:Tm}$.

3.1.2 Caracterização das Amostras

a) Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina do material produzido pelo método de síntese líquida foi analisada pela técnica de difração de raios X. Para tanto, utilizado o difratômetro de raios X Equinox 1000 INEL do Instituto de Pesquisa em Ciências de Materiais (IPCM/UNIVASF), com radiação CuK_α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com tubo operando em 30 kV/30 mA, com varredura contínua de 5.000° até 80.000° , com passos de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, à temperatura ambiente. Após obtido o difratograma, os picos de difração foram indexados utilizando o aplicativo Bruker-AXS Diffrac.Eva[®] e o banco de dados COD2010:94715.

b) Espectro de Emissão TL

Para a medida do espectro de emissão TL, uma pastilha de $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzida pelo método de síntese líquida irradiada com 1 kGy no irradiador Gammacell 220-Nordion do Laboratório GamaLab (DEN/UFPE) cuja fonte de ^{60}Co tem a taxa de kerma no ar de 4,710 kGy/h, em outubro de 2014. Para a irradiação, a pastilha foi colocada em um invólucro de plástico opaco, para evitar o desvanecimento do sinal causado pela luz ou mudança na resposta TL devido à radiação UV, em um suporte de acrílico com aproximadamente 5 mm de espessura para garantir a condição de equilíbrio eletrônico. Logo após a irradiação, foi realizada a medida do espectro de emissão TL sem a realização de um pré-aquecimento a fim de não perder nenhuma informação. Para a realização das medições foi utilizado um mini espectrômetro da Hamamatsu, com resolução espectral máxima (FWHM) de 8 nm, equipado com um detector CCD (*Charged Coupled Device*) resfriado, sensível entre 320 e 1000 nm. O espectrômetro foi acoplado a um cadinho com sistema de aquecimento linear de 50 a 350 °C, o qual foi desenvolvido pelo Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

c) Curva de Emissão TL (*Glow Curve*)

Para uma análise preliminar da curva de emissão TL, 1 pastilha foi irradiada, em condição de equilíbrio eletrônico, com a dose de 20 Gy no irradiador Gammacell 220-Nordion com fonte de ^{60}Co . A leitura foi realizada utilizando a leitora TL Harshaw-Bicron

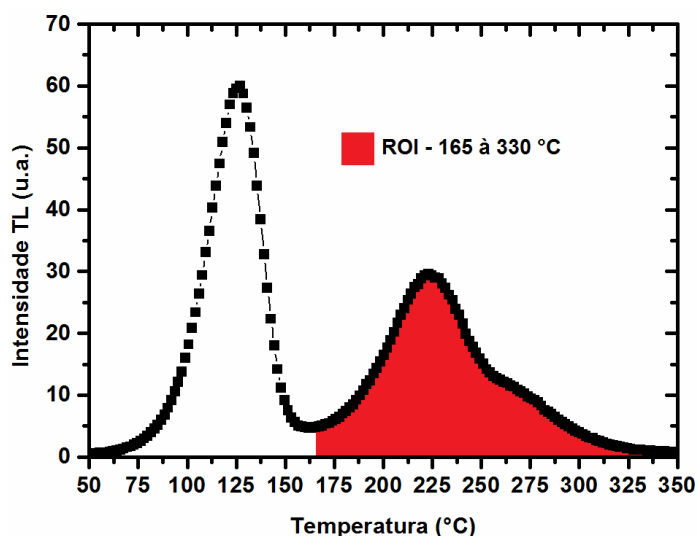
modelo 3500, para uma faixa de 50 a 350 °C, com uma rampa de aquecimento de 2 °C/s. Neste teste não foi realizado nenhum pré-aquecimento, já que o intuito era analisar a curva de emissão TL sem alterações. Após a leitura, foi feita a deconvolução computadorizada com objetivo de analisar individualmente os picos da curva de emissão TL.

Apesar de bons resultados em relação à resposta TL, observou-se que as pastilhas de um mesmo lote apresentavam uma grande variação na sua sensibilidade TL e eram higroscópicas, mesmo depois de tratados termicamente. Por essa razão o método foi descontinuado, abrindo espaço para se testar a síntese por combustão.

d) Curva de Resposta TL em Função da Dose

Devido à falta de homogeneidade dentro de um mesmo lote, o estudo da resposta TL em função da dose foi feito utilizando apenas 1 pastilha. Antes de cada irradiação a amostra passou por um tratamento térmico de 300 °C por 30 min a fim de “apagar” qualquer sinal residual. As condições de tratamento térmico utilizadas correspondem aos valores encontrados nos trabalhos de Furetta e Lee (1983) para o $\text{CaF}_2\text{:Tm}$, que mostram que estas são as melhores condições de tratamento térmico para o $\text{CaF}_2\text{:Tm}$. Não foi feito nenhum tratamento térmico antes da leitura TL pois se desejava observar todos os possíveis picos TL. As medições foram feitas para doses entre 500 mGy e 20 kGy, sendo as irradiações de doses até 10 Gy realizadas no irradiador do Laboratório GamaLab (DEN/UFPE) com fonte de ^{60}Co e taxa de kerma no ar de 3,130 Gy/h; para doses maiores que 10 Gy, utilizou-se o irradiador Gammacell 220-Nordion do mesmo laboratório, cuja fonte de ^{60}Co tem taxa de kerma no ar de 4,710 kGy/h (ambas as taxas referentes a outubro de 2014). Todas as medições foram realizadas na leitora TL Harshaw-Bicron modelo 3500, para uma faixa de 50 a 350 °C, com uma rampa de aquecimento de 2 °C/s. A curva de calibração foi obtida a partir da relação entre a área da região dos picos TL (entre 165 e 330 °C) e o valor da dose com que o dosímetro foi irradiado. A região de interesse (ROI) citada pode ser vista na Figura 20.

Figura 20 – Curva de emissão TL de uma amostra produzida por síntese líquida e em vermelho a região de interesse (ROI) utilizada nas análises.



3.2 Produção por Síntese por Combustão

3.2.1 Preparação das Amostras

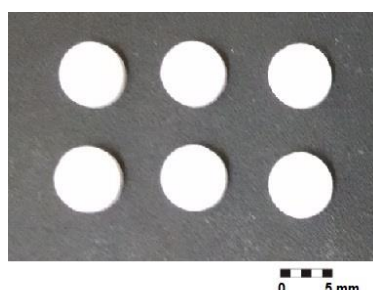
Utilizando o método de combustão foi produzido outro lote de fluoreto de cálcio dopado com íons Tm^{3+} . Para tanto, foram utilizados os seguintes materiais de padrão analítico (PA): $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (97 % de pureza, NUCLEAR), NH_4F (98 % de pureza, VETEC) (1Ca:2F em mol), 0,2 mol% de $\text{Tm}(\text{NO}_3)_5$ (99,9 % de pureza, SIGMA-ALDRICH), $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (99 % de pureza, F.MAIA) (1Ca:1,7 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ em mol) e água destilada. Os compostos químicos foram pesados e separados em beckers da seguinte forma: Solução A, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Tm}(\text{NO}_3)_5$; Solução B, NH_4F ; Solução C, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$; cada uma dissolvida em 10 ml de água destilada. A Solução A foi colocada sobre uma chapa aquecida a 350 °C onde passou a ser misturada por um agitador magnético. Logo em seguida adicionou-se as Soluções C e B, respectivamente. Após alguns minutos da solução evaporando, como mostra a Figura 21a, a mistura torna-se gelatinosa e neste momento o becker então é transferido para um forno tipo mufla a 550 °C onde ocorre a combustão (Figura 21b). A Figura 21c mostra o produto final obtido.

Figura 21 – Etapas da combustão: (a) evaporação, (b) combustão, (c) produto final.



O pó resultante foi macerado e a partir dele produzidas pastilhas com $(50,0 \pm 1,0)$ mg, diâmetro de 6 mm e 1 mm de espessura, cuja imagem é mostrada na Figura 22. Não foram utilizados aglomerantes, pois as pastilhas obtidas apresentaram boa resistência ao manuseio. A força de compressão utilizada foi de 500 kgf (aproximadamente 5.000 N) durante 30 segundos.

Figura 22 – Foto de um conjunto de pastilhas de $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzidas pelo método de combustão com diâmetro de 6 mm e 1 mm de espessura.



3.2.2 Caracterização das Amostras

a) Difração de Raios X (DRX)

Para a avaliação da estrutura cristalina do material produzido pelo método de combustão, foi realizada a difração de raios X em pastilhas dos cinco lotes que foram tratados com as temperaturas de 300, 400, 550 °C (estas temperaturas foram escolhidas a partir da análise do TGA/DTA deste material; os detalhes serão apresentados no item 3.2.3b). Para tanto, foi utilizado o difratômetro de raios X Equinox 1000 INEL do Instituto de Pesquisa em

Ciências de Materiais (IPCM/UNIVASF), com radiação CuK_α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com tubo operando em 30 kV/30 mA, com varredura contínua de 5.000° até 80.000° , com passos de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, à temperatura ambiente. Após obtido o difratograma, os picos de difração foram indexados utilizando o aplicativo Bruker-AXS Diffrac.Eva[®] e o banco de dados COD2010:94715. Os resultados foram analisados procurando verificar o efeito do tratamento térmico na estrutura cristalina do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido pelo método de combustão.

b) Espectro de Emissão TL

O espectro de emissão TL foi obtido usando-se 1 pastilha tratada a 400°C por 2 h no ar, retirada de um lote com concentração de 0,20 mol% de Tm^{3+} . Esta amostra foi irradiada no Laboratório GamaLab (DEN/UFPE) com 500 Gy, em condições de equilíbrio eletrônico, por uma fonte de ^{60}Co com taxa de kerma no ar de 4,710 kGy/h em outubro de 2014. Com o intuito de observar todo o espectro, nenhum pré-aquecimento foi feito. As medições foram realizadas num mini espectrômetro da Hamamatsu, com resolução espectral máxima (FWHM) de 8 nm, equipado com um detector CCD (*Charged Coupled Device*) resfriado, sensível à radiação com comprimento de onda entre 320 e 1000 nm. A amostra foi colocada em um cadinho com sistema de aquecimento linear de 50 a 350°C , desenvolvido no DEN/UFPE e sincronizado com o sistema do espectrômetro.

c) Curva de Emissão TL (*Glow Curve*)

Para caracterizar a curva de emissão TL foram utilizadas 5 amostras produzidas de um lote com concentração do dopante (Tm^{3+}) de 0,2 mol% e tratadas a uma temperatura de sinterização de 400°C por 8 h no ar. Os dosímetros foram irradiados com 200 mGy no Laboratório GamaLab (DEN/UFPE) por um fonte de ^{60}Co com taxa de kerma no ar de 3,130 Gy/h em outubro de 2014, em condições de equilíbrio eletrônico. A leitura foi realizada com a leitora TL Harshaw-Bicron modelo 3500, para uma faixa de 50 a 280°C e taxa de aquecimento de 2°C/s . Neste teste não foi realizado o pré-aquecimento, já que o intuito era analisar a curva de emissão TL sem alterações. Foram realizadas cinco leituras da mesma dose para cada dosímetro, sendo que após a leitura e antes de nova irradiação foi efetuado um tratamento térmico a 300°C por 30 min a fim de “apagar” qualquer sinal residual de irradiações anteriores. A curva de emissão TL foi analisada e foi realizada a deconvolução computadorizada da curva com objetivo de analisar individualmente os picos TL.

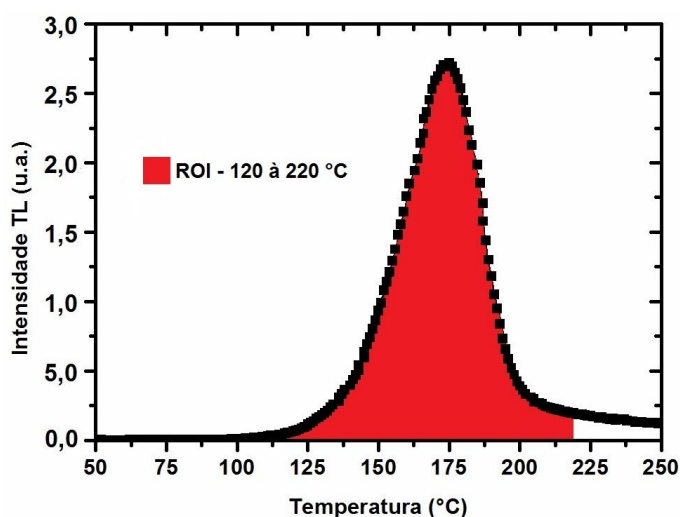
3.2.3 Estudo da influência dos parâmetros de fabricação na resposta TL

a) Concentração do Material Dopante

Para avaliar a influência da concentração do dopante (Tm^{3+}) na resposta TL do material, cinco pastilhas foram produzidas para os seguintes valores de concentração do dopante em relação ao cálcio: 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 1,00 e 2,00 mol%.

Após a combustão, as pastilhas foram produzidas e tratadas em um forno tipo mufla a 400 °C por 2 h. Os grupos foram irradiados simultaneamente com 10 mGy, por uma fonte de ^{137}Cs com taxa de kerma no ar de 33,3 mGy/h à 1 m, em outubro de 2014, localizada no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI-DEN/UFPE). Para a irradiação as amostras foram colocadas em um suporte de acrílico com aproximadamente 5 mm de espessura para garantir a condição de equilíbrio eletrônico e empacotada em plástico opaco, para evitar o desvanecimento do sinal causado pela luz. Em seguida, a fim de eliminar os picos de baixa temperatura que são instáveis à temperatura ambiente, foi feito um pré-aquecimento a 100 °C por 15 minutos. Este valor de pré-aquecimento foi adotado (após ser testado) por se tratar da melhor condição encontrada por Azorín e colaboradores (1989) para o $CaF_2:Tm$. As leituras foram realizadas numa leitora TL Harshaw-Bicron modelo 3500, para uma faixa de 50 a 350 °C e rampa de aquecimento de 2 °C/s. Os resultados foram analisados comparando as respostas, obtidas da área sob a curva entre 120 a 220 °C, referente ao pico dosimétrico, que pode ser vista em vermelho na Figura 23.

Figura 23 - Curva de emissão TL de uma amostra produzida por síntese por combustão após pré-aquecimento. Em vermelho a região de interesse (ROI) utilizada nas análises.

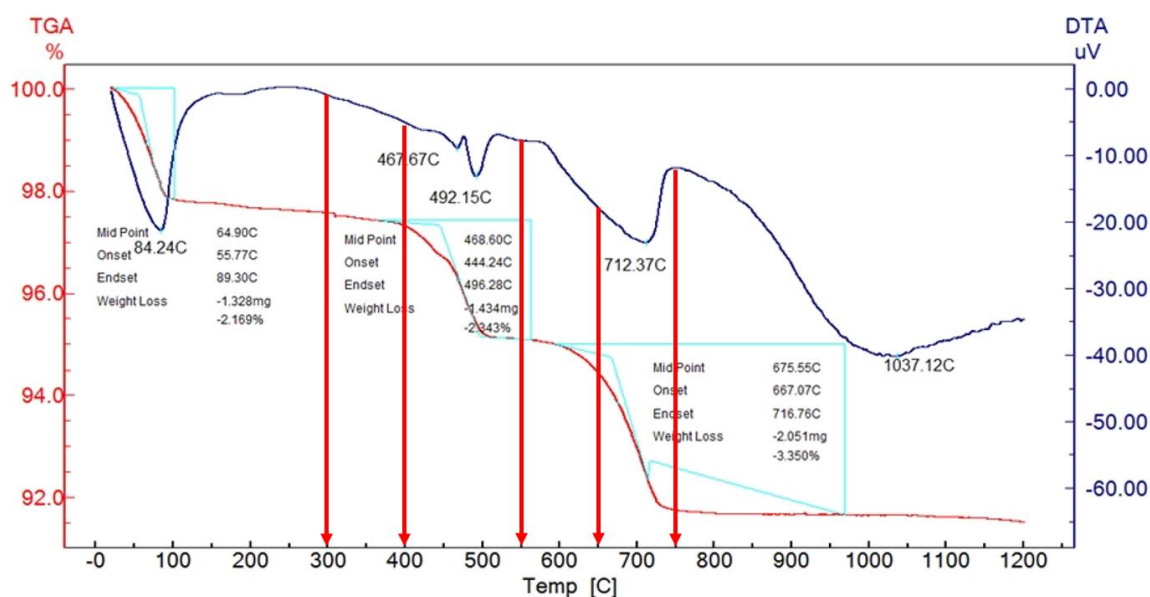


b) Condições de Sinterização

Foram estudados os parâmetros de tempo, temperatura e atmosfera de tratamento, conforme será descrito nesse item. Para definir quais temperaturas de sinterização seriam adotadas, foi feita a análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA).

O TGA determina a variação de massa em função do tempo, enquanto que o DTA define os momentos em que a amostra passou por um processo endotérmico ou exotérmico, através da comparação com uma amostra de referência inerte durante o aumento de temperatura à taxa constante. As medições foram realizadas no difratômetro DTG-60H – Shimadzu, com sistema simultâneo de TGA/DTA, no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM-UFPE). A Figura 24 mostra o resultado das análises. As temperaturas de sinterização 300, 400, 550, 650 e 750 °C, representadas pelas setas vermelhas, que intercalam as variações do DTA e acompanham pontos onde a massa está constante (TGA) foram escolhidas para o estudo da temperatura de tratamento na resposta TL.

Figura 24 - Análise térmica TGA/DTA do fluoreto de cálcio pós-combustão. As setas vermelhas representam as temperaturas de sinterização escolhidas de acordo com a análise dos gráficos.

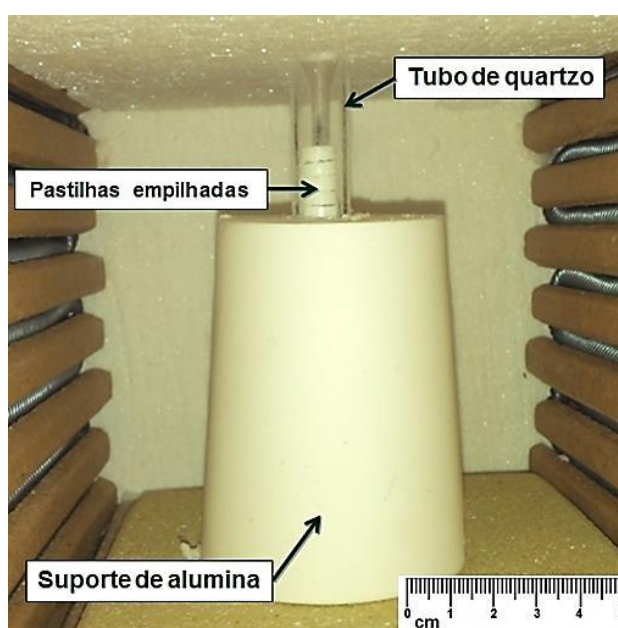


Para cada variável de tempo, temperatura e atmosfera de tratamento, foram produzidas cinco amostras, mantendo-se constante as concentrações dos reagentes e, inicialmente, o tempo de tratamento (de 2,0 h). Cada grupo de cinco amostras foi tratado termicamente nas

temperaturas de sinterização: 300, 400, 550, 650 e 750 °C, tanto no ar quanto sob fluxo contínuo de nitrogênio.

A geometria utilizada para o tratamento térmico pode ser observada na Figura 25, onde as pastilhas foram empilhadas sobre um suporte de alumina e colocadas dentro de um tubo de quartzo, por onde passava o fluxo de nitrogênio (5 L/min). No caso do tratamento sob atmosfera ambiente, ou seja, no ar, a mesma geometria foi mantida, porém, nenhum fluxo foi aplicado.

Figura 25 – Geometria de tratamento térmico, tanto no ar quanto sob fluxo de nitrogênio.



Posteriormente, as amostras foram irradiadas com 10 mGy pela fonte de ^{137}Cs do LMRI-DEN/UFPE, que tem taxa de kerma no ar de 33,3 mGy/h à 1 m (outubro de 2014), e passaram pelo pré-aquecimento de 100 °C por 15 minutos. Em seguida, as leituras foram realizadas numa leitora TL Harshaw-Bicron modelo 3500, para uma faixa de 50 a 350 °C e taxa de aquecimento de 2 °C/s. Uma vez encontrada a temperatura e a atmosfera que resultou em maior sensibilidade TL, estas foram fixadas e, a partir daí, a variável do tempo de tratamento passou a ser estudada para 1, 2, 4, 8 e 16 h. Novos grupos de cinco pastilhas foram produzidos, seguindo as condições já definidas, e utilizados para cada variável de tempo. Após a sinterização, estas amostras passaram pelo mesmo processo de irradiação-pré-aquecimento-leitura do teste anterior. Os resultados foram analisados comparando as respostas, obtidas da área sob a curva entre 120 a 220 °C, referente ao pico dosimétrico, além da comparação com amostras sem tratamento.

c) Análise Granulométrica

A fim de investigar a influência do tamanho dos grãos na resposta TL, foi produzido um lote com concentração do dopante (Tm^{3+}) de 0,20 mol%. Após a combustão o material foi separado utilizando-se três peneiras (BERTEL) de 80, 100 e 200 *mesh*, obtendo-se assim, três faixas de granulometrias: (a) o material mais fino com granulometria $< 75 \mu m$, (b) intermediário, entre 75 e 150 μm e (c) uma faixa grossa entre 150 e 180 μm . A partir desta separação, foram produzidas 5 pastilhas para cada faixa granulométrica, todas foram tratadas a 400 °C por 2 h no ar e, em seguida, irradiadas, em condição de equilíbrio eletrônico, com 10 mGy por uma fonte de ^{137}Cs com taxa de kerma no ar de 33,3 mGy/h à 1 m, em outubro de 2014, no LMRI-DEN/UFPE. As amostras passaram por um pré-aquecimento de 100 °C por 15 min, a fim de eliminar os picos instáveis e foram medidas por uma leitora TL Harshaw-Bicron modelo 3500, seguindo as condições de 50 a 300 °C e taxa de aquecimento de 2 °C/s. A análise foi feita tanto qualitativamente, através das curvas TL, quanto quantitativamente, pela média e desvio padrão das cinco amostras de cada faixa de grãos.

3.2.4 Caracterização das Propriedades Dosimétricas

a) Reprodutibilidade da Resposta TL

O estudo da reprodutibilidade foi feito para três casos, são eles: (a) reprodutibilidade do método da combustão; (b) reprodutibilidade entre dosímetros de um mesmo lote; (c) reprodutibilidade entre ciclos de tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura.

O estudo da reprodutibilidade do método da combustão foi realizado para avaliar se a síntese por combustão, quando realizada nas mesmas condições, produziria materiais com respostas equivalentes. Para isso foram feitas 5 combustões, todas com os mesmos parâmetros ótimos encontrados nos testes de fabricação. Do pó de cada combustão, 5 pastilhas foram produzidas e irradiadas no LMRI-DEN/UFPE. Após a irradiação foi realizado o pré-aquecimento a 100 °C por 15 min, e em seguida foram realizadas as leituras TL com a leitora TL Harshaw-Bicron modelo 3500 na faixa de 50 a 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/s. A partir das curvas TL líquidas e utilizando a área sob a curva entre 120 e 220 °C, foram calculados o valor médio das cinco leituras ($\bar{x}$) e os respectivos desvios padrão (s), para cada lote. As respostas TL foram normalizadas pelas massas dos respectivos dosímetros. O critério definido, para avaliar quantos lotes não tinham diferença significativa entre suas

respostas, foi o de que apenas aqueles lotes que tivessem seu valor médio menor ou igual a 5 % da média geral entre eles seriam considerados iguais.

Para o estudo da reprodutibilidade entre dosímetros de um mesmo lote, foram produzidas 24 pastilhas, que foram irradiadas com uma dose de 10 mGy com feixe de radiação gama de ^{137}Cs e em condições de equilíbrio eletrônico. Após a irradiação foi realizado um pré-aquecimento de 100 °C por 15 min e, em seguida, foram lidas na leitora TL Harshaw-Bicron modelo 3500, para uma faixa de 50 a 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/s. Após a leitura, os dosímetros passaram por um tratamento térmico de 300 °C por 30 min, a fim de eliminar qualquer resíduo da irradiação anterior. A sequência de tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura foi repetida cinco vezes e foram calculados o valor médio das leituras ($\bar{x}$) correspondente à área do pico dosimétrico (entre 120 e 220 °C) e os respectivos desvios padrão (s). Para avaliar a reprodutibilidade, foi analisado o desvio padrão das medições de cada dosímetro, assim como a variação da resposta de cada um em relação à média geral das 24 pastilhas. Aqueles dosímetros que apresentaram desvio padrão maior ou igual a 5 %, e/ou valor médio maior ou igual a 5 % da média geral, foram descartados. Os dosímetros que passaram pelos critérios de seleção foram utilizados no estudo das propriedades dosimétricas do material ($\text{CaF}_2:\text{Tm}$).

Dentre os dosímetros que passaram pelos critérios de seleção, cinco foram escolhidos para serem utilizados no estudo da reprodutibilidade entre ciclos de tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura. Foram realizados 5 ciclos, onde a medição de cada ciclo é calculada pela média ($\bar{x}$) e desvio padrão (s) das leituras dos 5 dosímetros, sendo que ao final, é obtida a média e desvio padrão gerais, dos cinco ciclos. Este teste visa verificar se as medidas dos ciclos seguem alguma tendência de aumento ou diminuição da resposta TL durante essa sequência de rotinas (tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura).

b) Avaliação da Estabilidade da Resposta

Para o estudo da estabilidade da resposta TL em função do tempo de estocagem um conjunto de 15 dosímetros foi tratado à temperatura de 300 °C por 30 min, a fim de “apagar” qualquer resíduo de irradiações anteriores, e em seguida foram irradiados no ar com ^{60}Co , sob condições de equilíbrio eletrônico, com a dose de 200mGy. Depois de irradiados, os dosímetros foram separados em 5 grupos de 3 dosímetros cada e armazenados na ausência de luz natural e artificial, em ambiente com temperatura de (24 ± 2) °C e umidade relativa do ar de (60 ± 20) %. Cada grupo passou pelo respectivo tempo de estocagem de 1, 10, 20, 30 e 60

dias, ao final deste tempo os dosímetros passaram por um pré-aquecimento de 100 °C por 15 min, em seguida, foram medidos com a leitora TL Harshaw-Bicron modelo 3500, para uma faixa de 50 a 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/s. Para identificar se houve perda de sinal, a média das leituras dos dosímetros estocados foi normalizada pela média de três dosímetros lidos imediatamente após a irradiação, quando se considera que o desvanecimento da resposta foi nulo.

c) Curva de Resposta em Função da Dose

Para o estudo da resposta TL em função da dose, os dosímetros que atenderam aos critérios de reprodutibilidade foram separados em grupos de 3. Antes de cada irradiação os dosímetros passaram por tratamento térmico de 300 °C por 30 min, a fim de eliminar qualquer resíduo de irradiações prévias. Em seguida, cada grupo foi irradiado com doses decrescentes, partindo de 10 mGy, até o encontro da dose mínima detectável. As irradiações com doses crescentes foram feitas até a dose de 100 Gy. Para este estudo, foram utilizadas três fontes radioativas, são elas: (1) ^{137}Cs com uma taxa de kerma no ar de 33,3 mGy/h a 1 m, para faixas de dose entre 0,010 e 100 mGy; (2) ^{60}Co com taxa de kerma no ar de 3,130 Gy/h, para faixas de dose entre 200 mGy e 10 Gy; (3) ^{60}Co com taxa de kerma no ar de 4,710 kGy/h, para faixas de dose maiores que 10 Gy (todas as taxas são de outubro de 2014). A fonte (1) é do Laboratório GamaLab (DEN/UFPE) e as fontes (2) e (3) do Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI-DEN/UFPE). Após as irradiações, os dosímetros passaram por um pré-aquecimento de 100 °C por 15 min e seguiram para serem medidos numa leitora TL Harshaw-Bicron modelo 3500, para uma faixa de 50 a 250 °C e taxa de aquecimento de 2 °C/s. No decorrer das medições, pouco antes das leituras atingirem o limite de detecção do equipamento, foi acrescentado um filtro na frente da fotomultiplicadora, capaz de atenuar 93 % da intensidade TL. Para cada grupo de 3 dosímetros foi obtida uma média e desvio padrão a partir da curta TL líquida e da área sob a curva do pico dosimétrico, ou seja, de 120 a 220 °C. As respostas TL foram normalizadas pelas massas dos respectivos dosímetros.

Paralelamente foi feita a curva de calibração do TLD-100 (LiF) para doses entre 0,5 e 10 mGy, utilizando-se 3 dosímetros que passaram pelo processo de tratamento térmico-irradiação-leitura TL para cada dose. Os resultados de ambos os materiais foram comparados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Produção por Síntese Líquida

4.1.1 Caracterização das Amostras

a) Difração de Raios X (DRX)

A Figura 26 mostra o difratograma da amostra de $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido por síntese líquida. A comparação da posição dos picos do material produzido com padrão de referência ICSD #82707 ratifica a formação do fluoreto de cálcio. Na Figura 27 é possível observar que os mesmos picos foram encontrados por Zahedifar e colaboradores (2012), para o $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido pelo método hidrotérmico.

Figura 26 – DRX das partículas de $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzidas por síntese líquida.

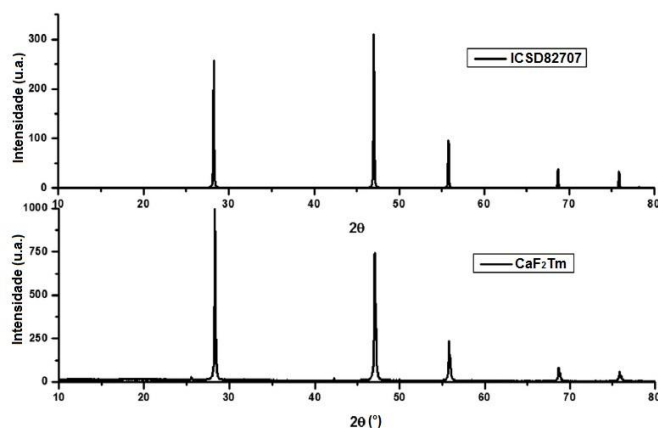
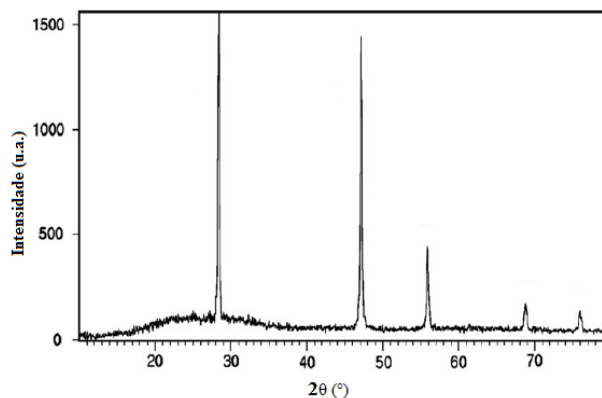


Figura 27 – DRX das partículas do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido por Zahedifar e Sadeghi (2012) através do método hidrotérmico.

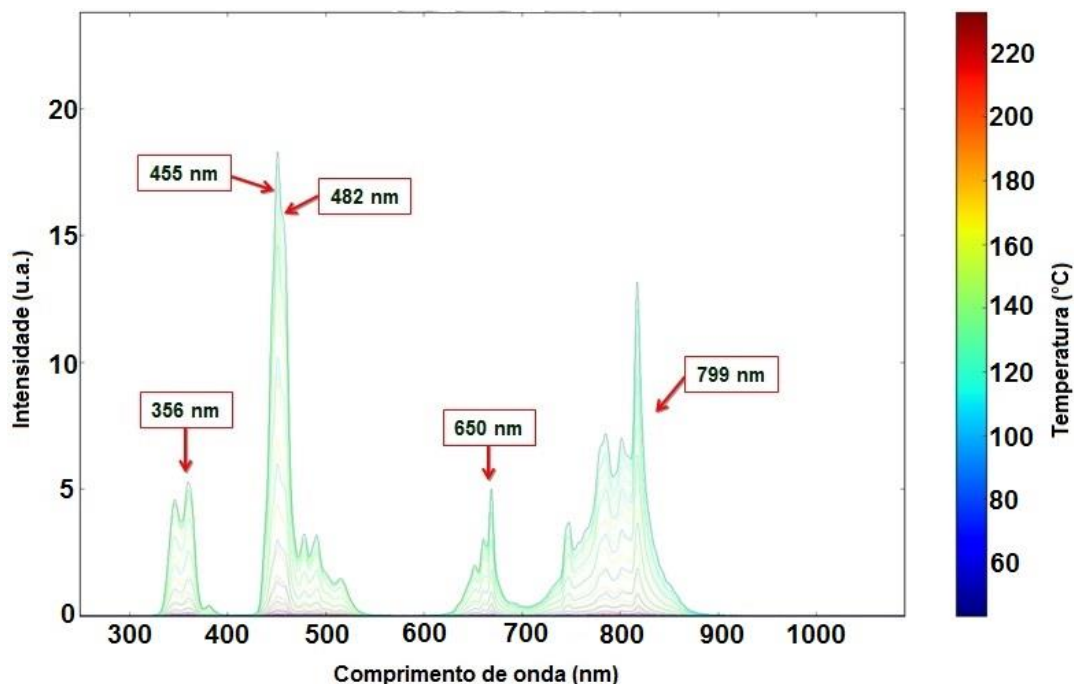


Fonte: Adaptado de Zahedifar e Sadeghi (2012).

b) Espectro de Emissão TL

A Figura 28 apresenta o espectro de emissão para o $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido por síntese líquida, irradiado com 1 kGy, após tratamento térmico a 800 °C por 1 h no ar. Os dados mostram emissões na faixa de 356, 455, 482, 650 e 799 nm, sendo os picos de maior intensidade na faixa entre 450 e 482 nm. Estes resultados são compatíveis com as linhas do espectro do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial, como pode ser visto na Figura 14. Vilaithong et al. (2002) e Wanwilairat et al. (2000) sugerem as mesmas transições eletrônicas para a formação dos picos em 356 e 482 nm, são elas $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectivamente. Contudo, discordam sobre as demais, para Vilaithong e colaboradores (2002), os picos em 455, 650 e 799 nm são originados das transições eletrônicas, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectivamente. Já Wanwilairat e colaboradores (2000) sugerem que estes mesmos picos se originam das transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 2.

Figura 28 – Espectro de emissão TL de um dosímetro produzido por síntese líquida, irradiado com 1 kGy.

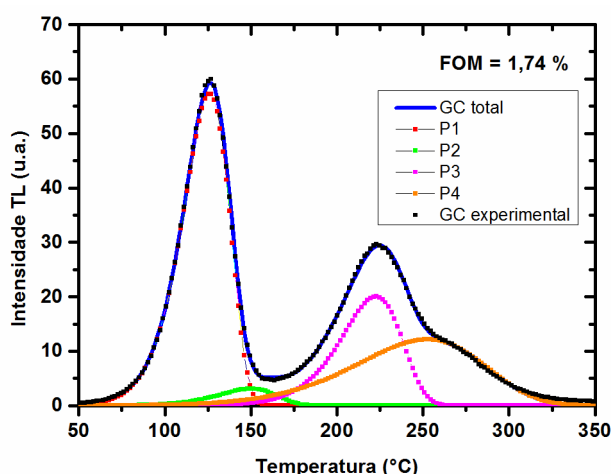


c) Curva de Emissão TL (*Glow Curve*)

Na Figura 29 é possível observar a curva emissão TL de uma amostra produzida por síntese líquida. Os resultados mostram que há dois picos TL, sendo um na faixa de 125 °C e o

outro na faixa de 220 °C. Ao se realizar a deconvolução deste segundo pico observa-se que ele é formado por três picos. Uma comparação da curva de emissão TL do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido pelo método líquido com a curva de emissão TL do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial (TLD-300), apresentada na Figura 13, permite mostrar que os picos P3, P4, P5 e P6 são equivalentes, respectivamente, aos picos P1, P2, P3 e P4 na Figura 29. Contudo, ao se comparar a posição dos picos entre as duas curvas TL, observa-se que os picos do TLD-300 estão numa temperatura mais alta, portanto, são mais estáveis. Na Figura 29 também pode ser visto o valor de 1,7 % da Figura de Mérito (FOM – *Figure of Merit*) (BALIAN, EDDY; 1977), que avalia a qualidade do ajuste aos pontos experimentais da deconvolução, sendo considerado adequado para valores menores que 2,5%.

Figura 29 – Curva de emissão TL e deconvolução dos picos de uma amostra produzida por Síntese Líquida e irradiada com 20 Gy com radiação gama do ^{60}Co .



Apesar de bons resultados em relação à resposta TL, a variação de sensibilidade de pastilhas do mesmo lote e a higroscopia que elas apresentavam, mesmo depois de tratadas termicamente, levaram à descontinuidade deste método.

d) Curva de Resposta em Função da Dose

As curvas de intensidade TL para as faixas entre 500 mGy a 40 Gy e 100 Gy a 20 kGy podem ser vistas nas Figura 30 e 31, respectivamente. Para doses acima de 100 Gy foi necessário utilizar um filtro na frente da fotomultiplicadora, que atenua a intensidade da radiação em 93 %. Este filtro foi utilizado uma vez que a intensidade luminosa emitida pela amostra era muito elevada, podendo danificar a fotomultiplicadora. A análise dos gráficos

mostra que a resposta do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido pelo método líquido é linear até 10 kGy, apresentando uma saturação a partir deste valor. Os dados mostram que o material produzido neste trabalho apresentou uma faixa de linearidade da resposta TL para doses mais elevadas do que as encontradas por Zahedifar e Sadeghi (2012) que produziram $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ pelo método hidrotérmico, a faixa de linearidade foi de 500 mGy a 1 kGy. No caso do TLD-300 o estudo de Furetta e Lee (1985) mostrou que a linearidade da resposta TL em função da dose ocorria para a faixa de 100 μGy a 10 Gy.

Figura 30 - Curva de resposta TL das amostras produzidas por síntese líquida para a faixa de dose entre 0,5 e 40 Gy.

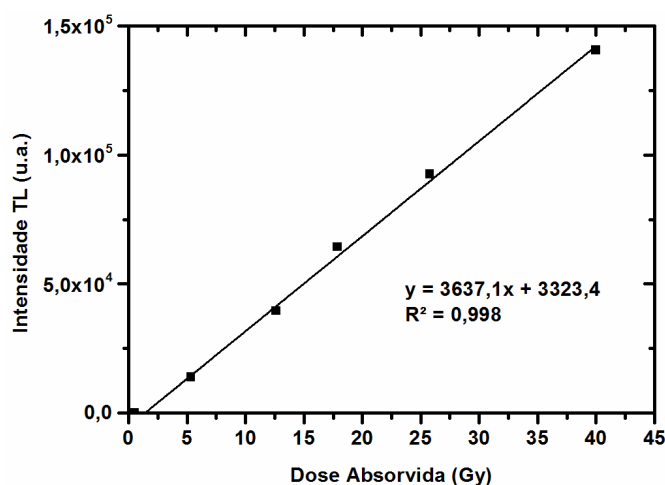
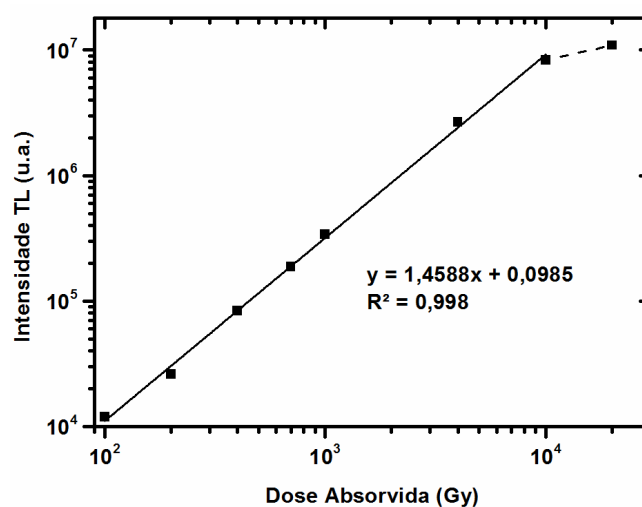


Figura 31 - Curva de resposta TL das amostras produzidas por síntese líquida, para a faixa de dose entre 100 Gy e 10 kGy. Medições realizadas com filtro na frente da fotomultiplicadora.



4.2 Produção por Síntese por Combustão

4.2.1 Caracterização da Amostra

a) Difração de Raios X (DRX)

A Figura 32 apresenta o difratograma da amostra de $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzida pelo método de combustão e com diferentes tratamentos térmicos. Os dados mostram os picos do padrão de referência ICSD #82707, que estão em vermelho e os picos referentes ao material tratado termicamente a 300, 400 e 550 por 8 h. Observa-se que de fato o material formado foi o fluoreto de cálcio e que não há diferença significativa entre as estruturas cristalinas após os tratamentos térmicos. Diferente de outros métodos, como o sol-gel, que precisam de tratamentos térmicos a altas temperaturas para a formação cristalina do CaF_2 , como foi estudado por Zhou et al. (2007), e pode ser visto na Figura 33. A melhor temperatura de tratamento encontrada por Zhou et al. (2007) foi de 900 °C, a partir daí o material perdia pureza com a formação da cristobalita (dióxido de silício), como pode ser visto no tratamento a 1000 °C, na Figura 33.

Figura 32 – Difratograma de raios X do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido pelo método de combustão para as condições: sem tratamento térmico e tratado a 300, 400 e 550 °C por 8 h.

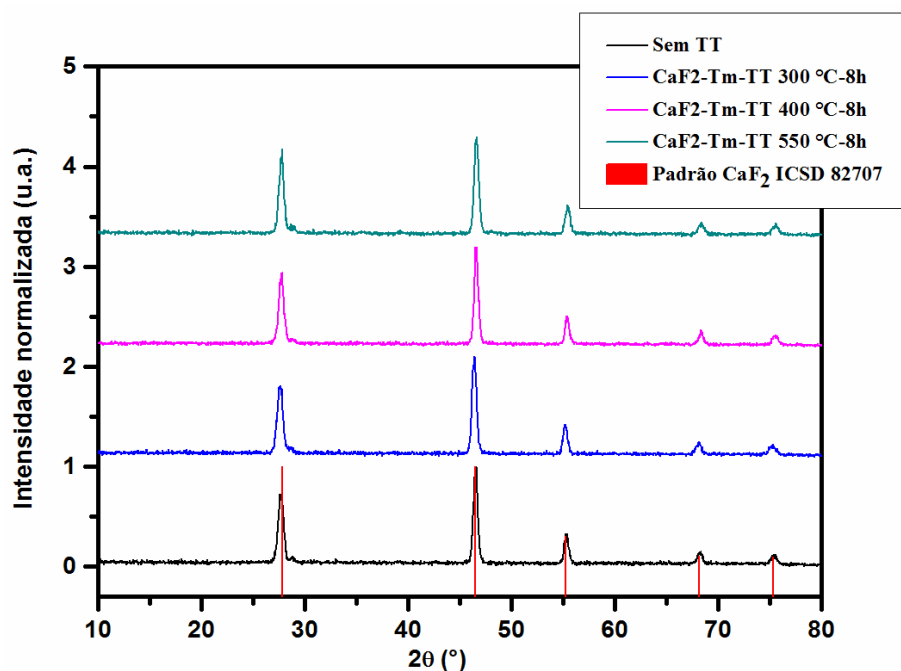
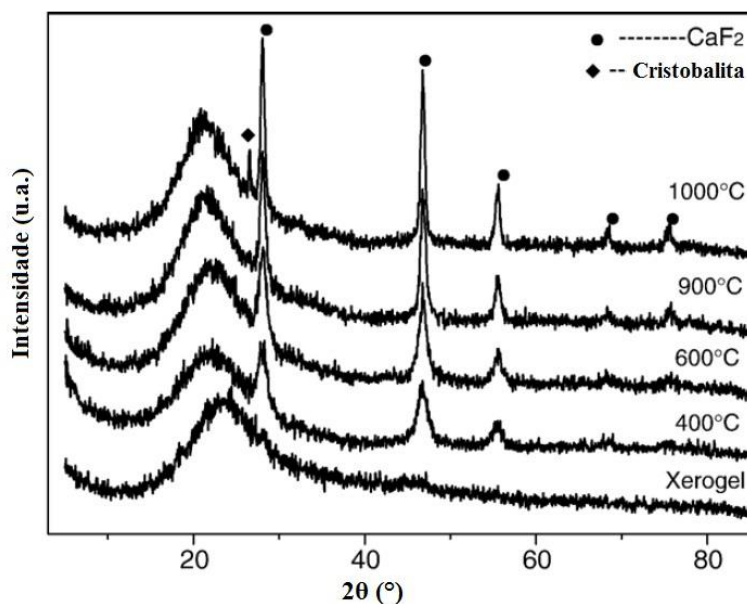


Figura 33 - DRX do xerogel mostrando a relação do crescimento cristalino do CaF_2 em função do tratamento térmico a diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de Zhou et al. (2007).

b) Espectro de Emissão TL

A Figura 34 mostra o espectro de emissão TL obtido a partir de uma amostra irradiada com 500 Gy com radiação gama de uma fonte de ^{60}Co . É possível observar os picos nos seguintes comprimentos de onda: 356, 455, 482, 650 e 799 nm, as mesmas linhas do espectro do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial, como pode ser visto na Tabela 2. Contudo, os comprimentos de onda de 455 nm e 482 nm, referentes às transições eletrônicas $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, segundo Vilaithong et al. (2002) e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ segundo Wanwilairat et al. (2000) respectivamente, se mostraram proporcionalmente mais intensas, quando comparadas ao espectro de emissão do TLD-300 que pode ser observado na Figura 15. A análise desses dados sugere que as leitoras de TLD comerciais, que são normalmente equipadas com fotomultiplicadoras de eficiência de detecção máxima na faixa de 420 nm, deverão ter alta eficiência de detecção da luz emitida por este material. A leitora TL modelo 3500 da Harshaw-Bicron, utilizada neste trabalho para as medidas, é equipada com um tubo fotomultiplicador da Hamamatsu modelo R6094, cuja curva de eficiência de detecção é apresentada na Figura 35, mostrando máxima eficiência de detecção na região de emissão do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$.

Outro ponto a ser observado é que, ao se comparar os picos de 356 nm e 799 nm entre os espectros de ambos os métodos de produção, é possível observar que no método de síntese por combustão (Figura 34) esses picos são proporcionalmente menores do que no de síntese líquida (Figura 28). Esta análise sugere a provável influência dos métodos de fabricação na relação proporcional entre a intensidade dos picos.

Figura 34 – Espectro de emissão TL de um dosímetro produzido por combustão irradiado com 500 Gy.

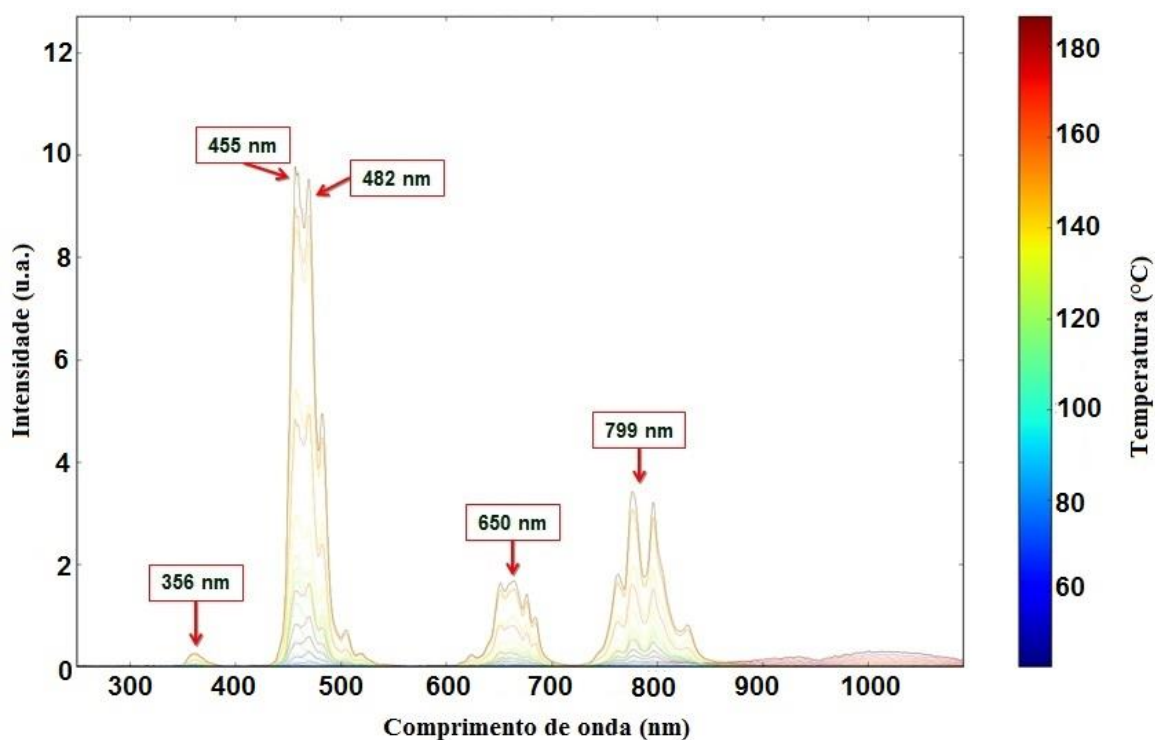
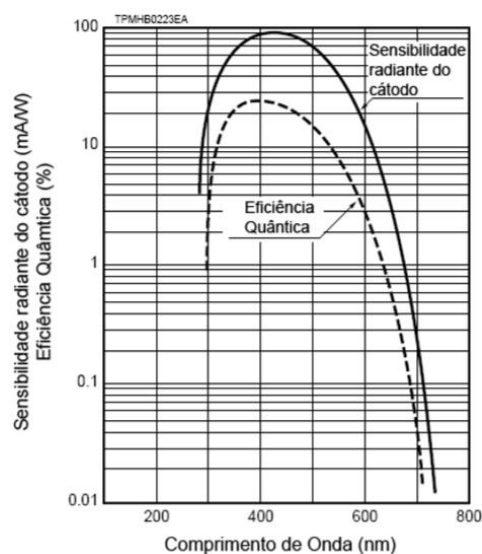


Figura 35 – Curva de eficiência do tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo R6094.

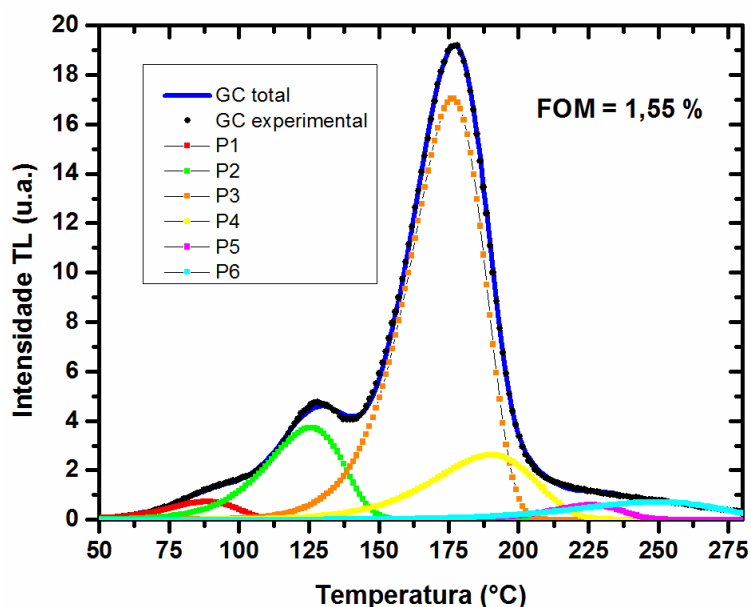


Fonte: Hamamatsu (1996).

c) Curva de Emissão TL (*Glow Curve*)

A Figura 36 mostra a curva de emissão TL média para cinco dosímetros produzidos com 0,20 mol% de Tm^{3+} , tratados a 400 °C por oito horas no ar, irradiados com 200 mGy (^{60}Co) e lidos na Harshaw modelo 3500, para uma faixa de temperatura entre 50 e 280 °C à uma taxa de 2 °C/s. Nesta figura observa-se que após a deconvolução dos picos há a presença de seis picos, todos em posições coincidentes aos picos do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial (TLD-300) que podem ser vistos na Figura 13. Comparando-se pico a pico, é possível observar que o pico 3 (P3) na Figura 36 é proporcionalmente mais intenso quando comparado ao mesmo pico do TLD-300, além de ter seu ponto máximo numa temperatura mais alta (~175 °C) o que o torna mais estável. Outro fato a ser observado é que os picos 4, 5 e 6 do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial são proporcionalmente mais intensos que os respectivos picos das amostras produzidas por combustão.

Figura 36 – Curva de emissão TL e deconvolução dos picos de amostra irradiada com 200 mGy, produzida por síntese por combustão.



Na Tabela 4 são apresentados os valores de temperatura, energia de ativação e do FOM. Os dados mostram uma concordância entre as temperaturas e as energias de ativação entre os picos do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido neste trabalho e os picos do TLD-300 encontrados por Bos e Dielhof (1991).

Tabela 4 – Comparação entre os valores de temperatura (°C) e energia de ativação (eV) dos picos do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ produzido neste trabalho e dos picos do TLD-300 encontrados por Bos e Dielhof (1991).

Picos	Este Trabalho		Bos e Dielhof (1991)	
	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)
1	89	0,9	85	1,0
2	126	1,0	102	0,7
3	176	1,3	151	1,6
4	190	1,0	190	1,2
5	226	1,7	236	1,5
6	250	0,9	260	1,1
FOM (%)	1,55		2,30	

4.2.2 Influência dos Parâmetros de Fabricação na Resposta TL

a) Concentração do Dopante

A Figura 37 mostra a intensidade TL em função da concentração do dopante (Tm^{3+}). Cada ponto do gráfico representa a média da área do pico dosimétrico (entre 120 e 220 °C) de cinco amostras irradiadas com 10 mGy (^{137}Cs). Antes de cada leitura, os dosímetros passaram por um pré-aquecimento de 100 °C por 15 min, a fim de eliminar os picos instáveis de baixa temperatura. Pode-se observar que a condição que mais favorece a intensidade TL é a concentração de Tm^{3+} de 0,20 mol%. Este valor é menor do que os 0,50 mol% (Figura 9) e 0,60 mol% (Figura 38) encontrados por Zahedifar e Sadeghi (2012) e Marczewska et al. (2001), respectivamente.

Figura 37 – Resposta TL em função da concentração do dopante (Tm^{3+}).

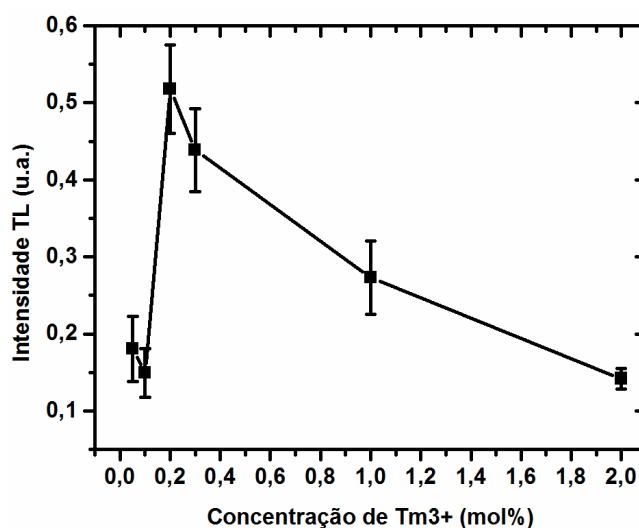
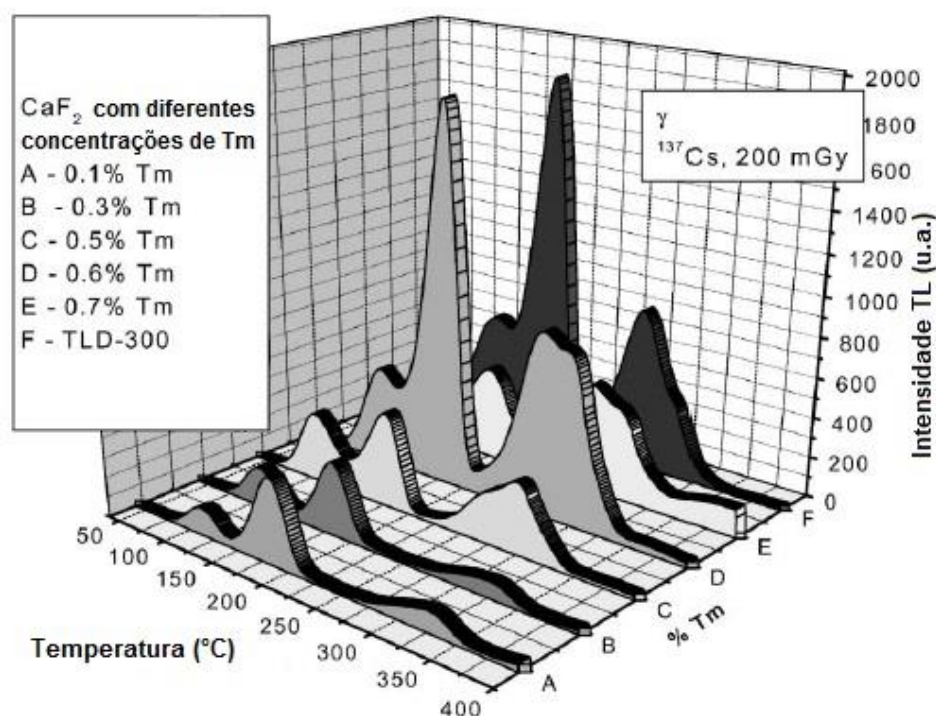


Figura 38 – Curvas de emissão TL do CaF_2 com diferentes concentrações de Tm, produzido por Marczevska et al. (2001), para 200 mGy de ^{137}Cs .

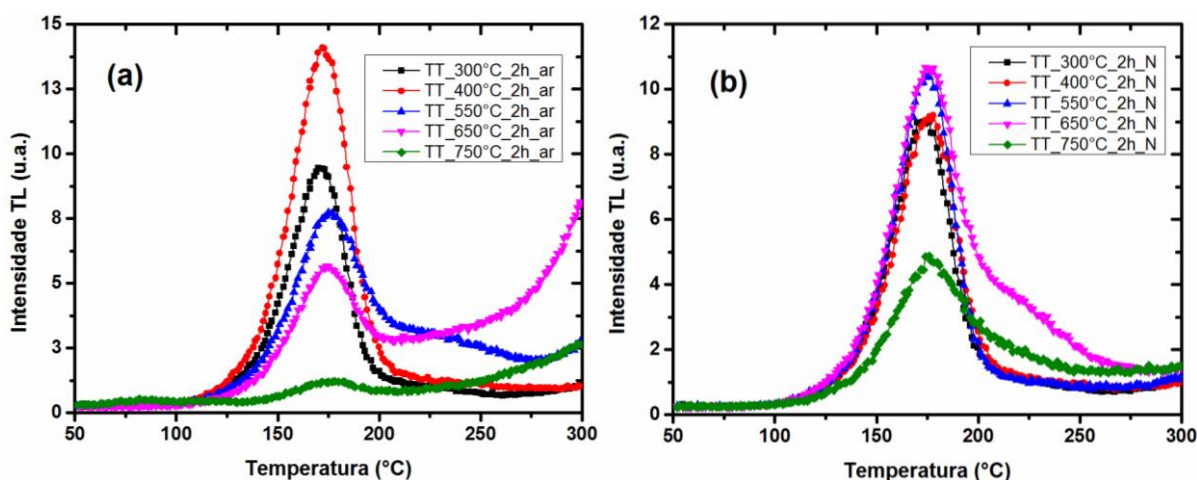


Fonte: Adaptado de Marczevska et al. (2001).

b) Condições de Sinterização

A Figura 39a mostra as curvas TL para cada temperatura de sinterização (300, 400, 550, 650 e 750 °C) de tratamentos feitos no ar, enquanto que na Figura 39b observa-se as curvas TL dos dosímetros tratados sob fluxo contínuo de nitrogênio (5 L/min). Cada curva de emissão TL representa a média das leituras de cinco dosímetros que, após tratados nas respectivas condições, foram irradiados com 10 mGy com radiação gama da fonte de ^{137}Cs , passaram por um pré-aquecimento de 100 °C por 15 min e, em seguida, foram lidos. Na Figura 39a observa-se que a partir da temperatura de tratamento térmico de 550 °C, além do pico dosimétrico (~175 °C), há o crescimento de picos de mais alta temperatura, o que, na Figura 39b, só ocorre na faixa dos 225 °C e para os picos tratados a 650 e 750 °C. Para os picos que começaram surgir em torno de 300 °C na Figura 39a, sugere-se que estejam relacionados às armadilhas baseadas no oxigênio, já que estes mesmos picos não aparecem nos dosímetros tratados sob atmosfera de nitrogênio.

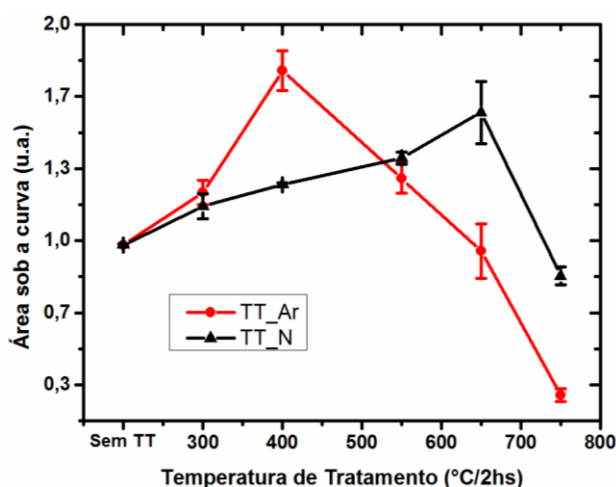
Figura 39 – Curvas de emissão TL, com pré-aquecimento, para dosímetros tratados termicamente a 300, 400, 550, 650 e 750 °C, (a) no ar e (b) sob fluxo contínuo de nitrogênio.



Na Figura 40 é possível observar a variação da intensidade TL em função do tratamento térmico a partir dos valores das médias e desvios padrão dos cinco dosímetros utilizados para cada tratamento. Cada média foi calculada pela área sob o pico dosimétrico, ou seja, a soma dos canais entre 120 e 220 °C. Através da análise dos dados constatou-se que a melhor condição de tratamento térmico é a de 400 °C no ar, que além de ocorrer um pico com maior intensidade, não há picos de alta temperatura desenvolvidos o suficiente para ter influência significativa no cálculo da ROI.

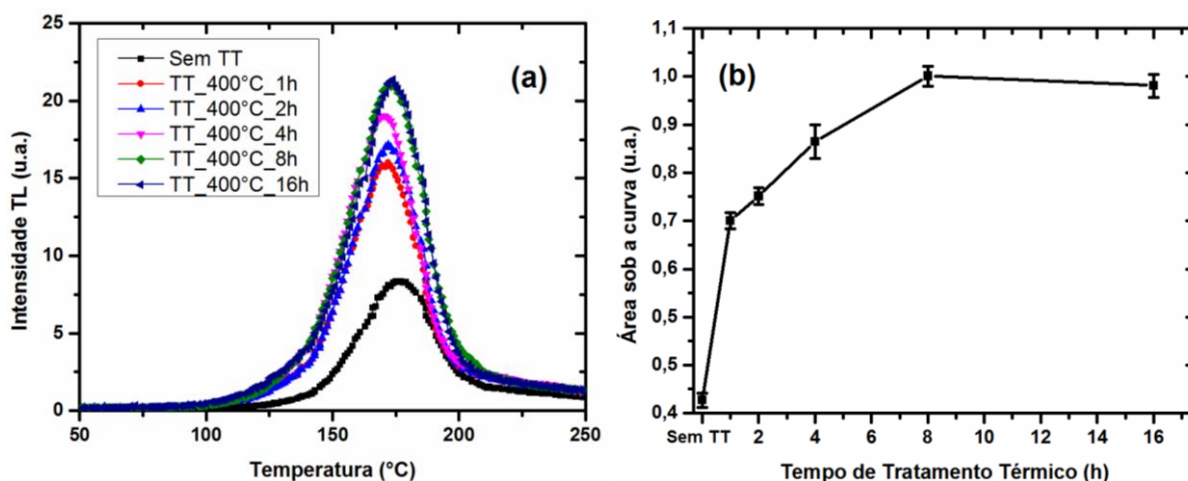
Levando em conta que os tratamentos térmicos não geraram alterações significativas na estrutura cristalina do fluoreto de cálcio (como pôde ser visto na Figura 32), a melhoria da intensidade TL após o tratamento térmico a 400 °C deve estar associada à redução dos grupos hidroxila e NO_3^- , como constataram Zhi et al. (2011) através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), que pode ser vista na Figura 8.

Figura 40 – Gráfico referente a médias das áreas sob os picos dosimétricos (ROI – 120 a 220 °C) em função de diferentes temperaturas de tratamento e atmosferas.



Após a identificação das melhores condições de temperatura e atmosfera de tratamento, foi estudada a variável do tempo. Foram analisadas amostras sem tratamento e tratadas a 400 °C por 1, 2, 4, 8 e 16 h, os resultados dos formatos das curvas de emissão TL podem ser vistos na Figura 41a e não apresentam nenhuma alteração além da variação da intensidade TL do pico dosimétrico. Na Figura 41b podem ser observados os valores médios das áreas sob os picos dosimétricos em função do tempo de tratamento térmico; através desses dados, constata-se o tempo de tratamento térmico que mais favorece a resposta TL do material, 8 h. Neste ponto, conclui-se que os parâmetros ótimos em relação à temperatura, tempo e atmosfera de tratamento são: 400 °C por 8 h no ar.

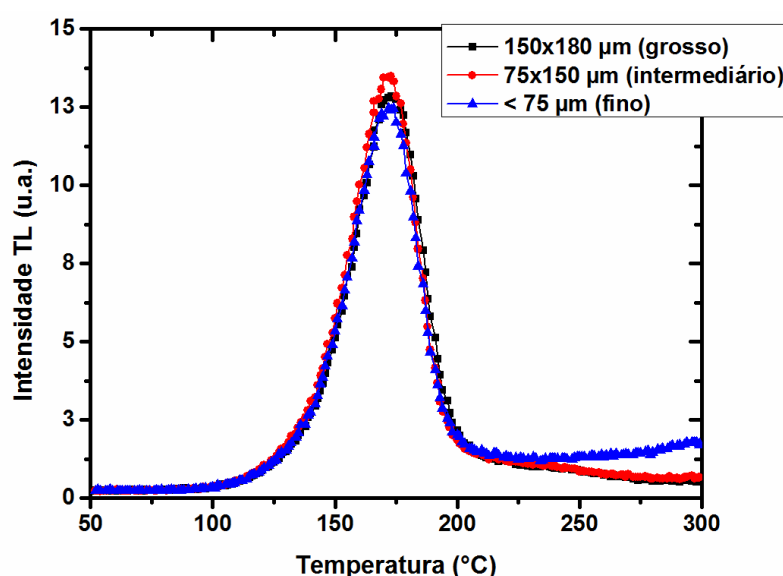
Figura 41 – (a) Curvas de emissão TL para diferentes tempos de tratamento térmico a 400 °C no ar, (b) intensidade TL média em função do tempo de tratamento. Ambas figuras também mostram os valores para amostras sem tratamento térmico.



c) Análise Granulométrica

A influência do tamanho dos grãos na resposta TL foi investigada para três faixas de grãos (a) o material mais fino com granulometria $< 75 \mu\text{m}$, (b) intermediário, entre 75 e 150 μm e (c) uma faixa grossa entre 150 e 180 μm . Uma análise qualitativa pode ser feita a partir da Figura 42, onde podem ser vistas as curvas de emissão TL médias das cinco pastilhas utilizadas para cada faixa granulométrica. Nota-se que o grão intermediário produz um pico TL levemente maior e que o menor grão apresenta uma variação na curva de emissão TL a partir da temperatura de 250 °C.

Figura 42 – Curva de emissão TL média de cinco dosímetros para cada faixa granulométrica, após pré-aquecimento.



A análise quantitativa pode ser feita observando-se a Tabela 5, onde as médias foram obtidas a partir da área sob a curva entre 120 a 220 °C, referente ao pico dosimétrico. Os dados mostram que não há diferença significativa entre as médias de cada faixa granulométrica, contudo, devido à alteração na curva de emissão TL para temperaturas acima de 250 °C, a menor granulometria foi descartada.

Sendo assim, todos os testes relacionados à caracterização das propriedades dosimétricas foram feitos a partir da fabricação do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ dentro dos melhores parâmetros encontrados, são eles: concentração do dopante (Tm^{3+}) a 0,20 mol%, temperatura de tratamento de 400 °C por 8 h no ar e a utilização de grãos com diâmetro médio entre 75 e 180 μm , para a produção dos dosímetros.

Tabela 5 – Valores das médias e desvios padrão das áreas dos picos dosimétricos para cada faixa granulométrica.

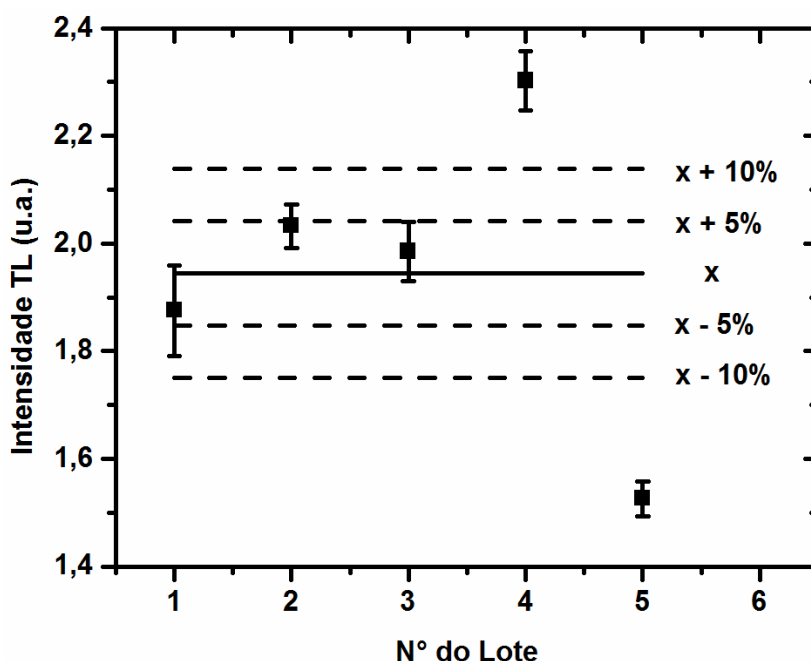
		Intensidade TL (u.a.)		
		Média	Desvio Padrão	Desvio P. (%)
Granulometria	150x180 µm (grosso)	0,50	0,007	1,5
	75x150 µm (intermediário)	0,52	0,018	3,4
	< 75 µm (pequeno)	0,50	0,043	8,6
Média		0,50		
Desvio Padrão		0,010		
Desvio Padrão (%)		1,9		

4.2.3 Caracterização das Propriedades Dosimétricas

a) Reprodutibilidade da Resposta TL

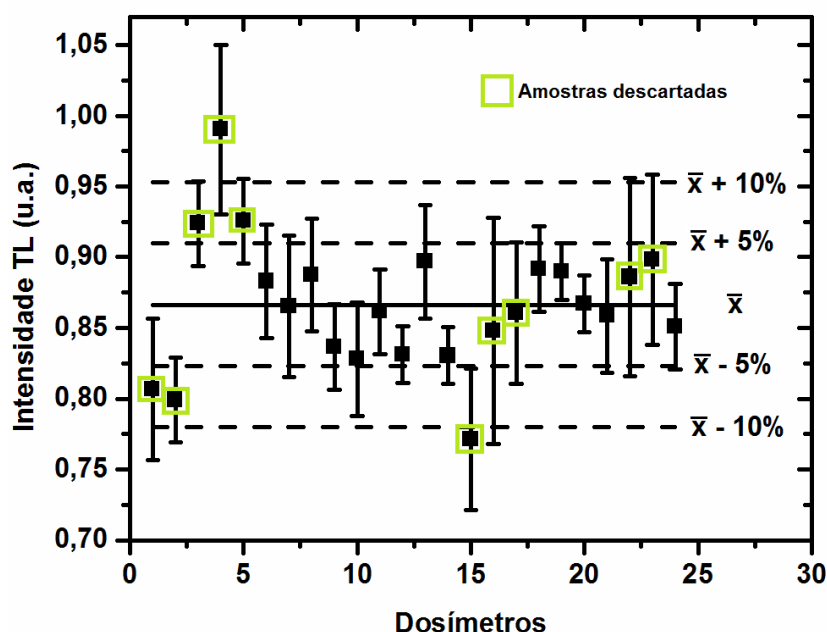
Este estudo realizado para três casos, são eles: (a) reprodutibilidade do método da combustão; (b) reprodutibilidade entre dosímetros de um mesmo lote; (c) reprodutibilidade entre ciclos de tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura. Para a reprodutibilidade do método de combustão, foram realizadas 5 sínteses por combustão seguindo as mesmas condições ótimas de fabricação (concentração do dopante de 0,20 mol% em relação ao cálcio e tratamento térmico a 400 °C por 8 h no ar). Do pó de cada combustão foram produzidos 5 dosímetros que, após tratamento térmico de 300 °C por 30 min, foram irradiados com 10 mGy (^{137}Cs) e medidos na leitora TL. Na Figura 43 é possível observar a média, com os respectivos desvios padrão (todos a baixo de 3 %), a média geral ($\bar{x}$), a média mais ou menos 5 % [$(\bar{x} \pm 5)\%$] e mais ou menos 10 % [$(\bar{x} \pm 10)\%$]. A análise dos dados mostra que não há diferença significativa entre os três primeiros lotes, já que todos estão dentro de uma faixa de $(\bar{x} \pm 5)\%$ em relação à média geral. O quarto e o quinto lotes têm diferenças acima de 15 % em relação à média geral; isso pode ter ocorrido durante a pesagem dos materiais devido à incerteza da balança, já que as massas das substâncias utilizadas, principalmente a do dopante, foram muito pequenas. Contudo, este fato não impossibilita o uso destes lotes, já que um fator de calibração pode ser calculado, normalizando as respostas.

Figura 43 – Reprodutibilidade entre lotes. Cada ponto é referente à média e desvio padrão das leituras TL dos 5 dosímetros produzidos para cada lote.



Para o estudo da reprodutibilidade da resposta de dosímetros de um mesmo lote, foi escolhido o Lote 2, que apresentou o menor desvio padrão e foram produzidos 24 dosímetros para o teste. O ciclo de tratamento térmico, irradiação, pré-aquecimento e leitura TL foi repetido 5 vezes para cada dosímetro, seguindo os parâmetros já mencionados. A média e desvio padrão de cada dosímetro podem ser vistos na Figura 44, assim como a média geral ($\bar{x}$), a média mais ou menos 5 % [$(\bar{x} \pm 5) \%$] e mais ou menos 10 % [$(\bar{x} \pm 10) \%$]. Através do critério de seleção, as amostras que apresentaram desvio padrão percentual maior ou igual a 5 % e valor médio maior ou igual a 5 % da média geral, foram excluídas. Estes são considerados critérios rigorosos, já que a ISO (2000) aceita coeficientes de variação de até 10 %. Ao todo foram excluídas 10 amostras que podem ser vistas na Figura 44 marcadas de verde.

Figura 44 – Reprodutibilidade da resposta TL de amostras produzidas de um mesmo lote, onde cada uma passou por 5 ciclos de tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura.



Das 14 amostras que passaram pelo critério de seleção, cinco foram escolhidas para o teste de reprodutibilidade entre ciclos de tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura. Este teste visa verificar se as medidas dos ciclos seguem alguma tendência de aumento ou diminuição da resposta TL durante essa sequência de rotinas. Para isso, o valor da média dos 5 dosímetros é obtido após cada ciclo. Os valores das respectivas médias e desvios padrão para cada ciclo podem ser vistos na Tabela 6. Através da análise dos dados é possível concluir que não há nenhuma tendência de aumento ou diminuição da resposta durante a realização dos ciclos. Além disso, pode-se observar que o desvio padrão das médias dos ciclos foi de 4,3 %, este valor é maior do que os 0,7 % encontrados por Furetta e Lee (1985) ao estudar o TLD-300, porém, ainda assim é um valor abaixo do exigido para a maioria das aplicações (ISO, 2000).

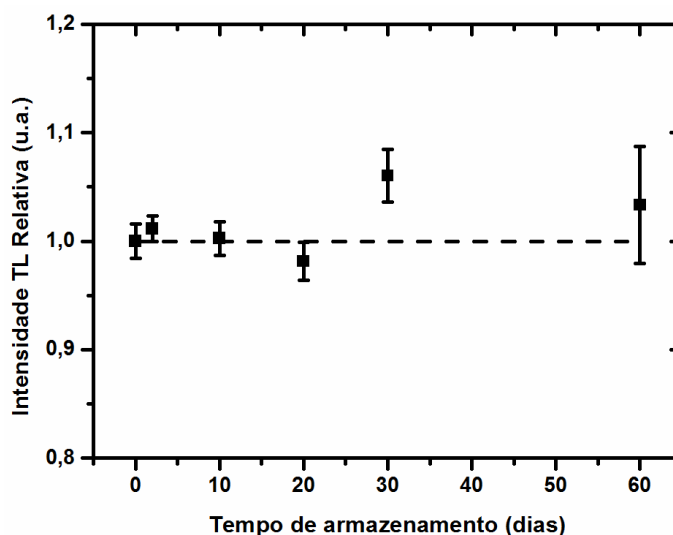
Tabela 6 – Valores de cinco dosímetros submetidos à reprodutibilidade de ciclos de tratamento térmico-irradiação-pré-aquecimento-leitura.

Nível de dose (mGy)	Média das Leituras (u.a.)	Número de ciclos					Média das Leituras (u.a.)	D.P. (%)
		1	2	3	4	5		
10,0	(u.a.)	0,54	0,57	0,60	0,56	0,60	0,57	4,3
	D.P. (%)	2,2	2,7	2,2	5,5	3,7		

b) Estabilidade da Resposta

A resposta TL em função do tempo de armazenamento na ausência de luz é apresentada na Figura 45. Cada ponto representa a média e desvio padrão de três amostras irradiadas com uma dose absorvida de 200 mGy com radiação gama de uma fonte de ^{137}Cs . Um pré-aquecimento de 100 °C por 15 min foi feito antes de cada leitura a fim de eliminar os picos instáveis à temperatura ambiente. Observando-se os primeiros 20 dias de estocagem, percebe-se uma resposta estável. No trigésimo dia armazenado ocorre um aumento de sinal de 6 %, que se mantém até os 60 dias de estocagem.

Figura 45 – Resposta TL em função do tempo de armazenamento na ausência de luz.

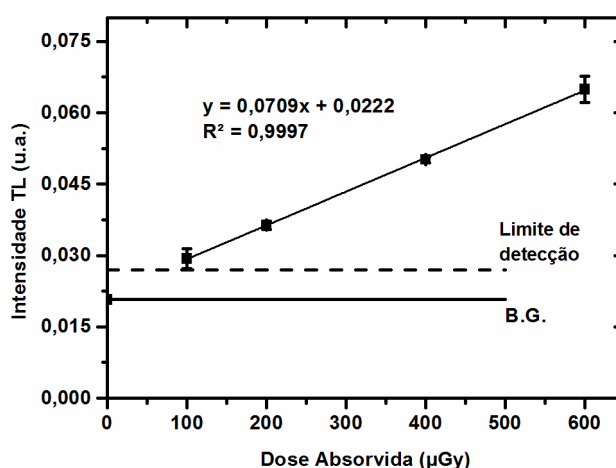


Como explicado anteriormente, este trabalho utilizou a integral da área entre 120 e 220 °C da curva de emissão TL do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, que equivale à área do pico 3, para analisar os experimentos. Assim, para fins de comparação, apenas o pico 3 do estudo de estabilidade da resposta do TLD-300 foi levado em conta. Segundo Kafadar et al. (2013), o pico 3 do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ comercial apresentou uma diminuição constante de intensidade TL, acumulando uma perda máxima de 10 % após os 28 dias do estudo (Figura 17). Este resultado é diferente do observado neste trabalho, onde a resposta TL se apresentou constante até os 20 dias de estocagem e mostrou um aumento de 6 % no trigésimo dia, mantendo-se constante até os 60 dias de estocagem. Este aumento pode ser atribuído ao esvaziamento das armadilhas rasas e consequente acúmulo de carga nas armadilhas dosimétricas. Outra causa seria a influência da radiação ambiental, já que o material é sensível o suficiente para absorvê-la.

c) Curva de Resposta em Função da Dose

A Figura 46 mostra a variação da resposta do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido pelo método de combustão para doses a partir de 100 μGy . Nesta curva também é indicado o valor da leitura do dosímetro branco, isto é o dosímetro que não foi irradiado. Como o valor do desvio padrão do branco foi 0,0021 u.a. e o valor correspondente ao branco foi 0,0207 u.a., a partir da análise desses dados, conclui-se que dose mínima, correspondente a três vezes o desvio padrão da leitura acima do valor do dosímetro branco é aproximadamente 70 μGy . Este valor é comparável ao valor de 100 μGy obtido por Furetta e Lee (1985) e menor do que o valor de 500 mGy encontrados por Zahedifar e Sadeghi (2012).

Figura 46 – Curva de resposta à dose para estudo da dose mínima detectável.



A linearidade da resposta do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido neste trabalho estende-se entre 100 μGy e 100 Gy, como pode ser visto na Figura 47 para a faixa de dose entre 0,1 e 10 mGy, na Figura 48a entre 10 mGy e 2 Gy e na Figura 48b para uma faixa entre 2 Gy e 100 Gy. Na Figura 47 pode se observar uma comparação com a curva de resposta à dose do LiF (TLD-100), um dos dosímetros termoluminescentes mais utilizados no mundo. Analisando-se os dados é possível concluir que o TLD-100 é mais sensível do que o $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ para a faixa de dose entre 0,1 e 10 mGy. Segundo Abdel-Kader e colaboradores (1991), a linearidade do TLD-100 se mantém até os 10 Gy. Para as leituras dos dosímetros irradiados com as doses mostradas na Figura 48b, foi colocado um filtro na frente da fotomultiplicadora para preservar o equipamento das altas intensidades luminosas emitidas pelo dosímetro. Sendo assim, para garantir o ajuste em relação às curvas feitas sem filtro, o primeiro ponto da curva da Figura

48b foi obtido a partir de dosímetros irradiados com 2 Gy, mesma dose do último ponto da Figura 48a. Na Figura 48b também é possível observar uma supralinearidade a partir dos 50 Gy.

A larga faixa de linearidade apresentada pelo $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido por combustão permite que sua aplicação se estenda por diversas área, desde a dosimetria clínica que trabalha com doses na ordem de mGy à 0,1 Gy até aplicações que empregam doses maiores até 10 Gy (desde que sejam utilizado filtros apropriados para proteção da fotomultiplicadora).

Figura 47 – Comparação entre as curvas de resposta em função da dose do LiF (TLD-100) e do $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ produzido por combustão, para a faixa de dose entre 0,1 e 10 mGy.

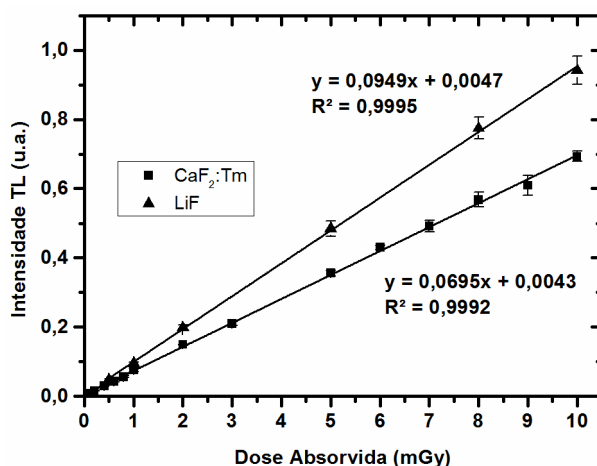
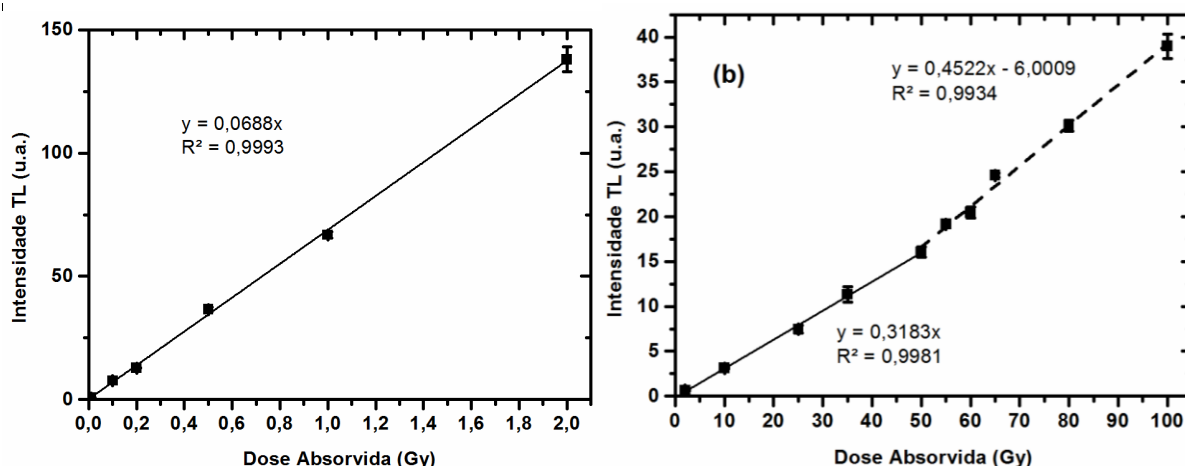


Figura 48 – Curvas de resposta doses (a) entre 10 mGy e 2 Gy e (b) entre 2 Gy e 50 Gy e entre 50 Gy e 100 Gy (supralinearidade). Medidas de (b) realizadas com filtro (93% de atenuação) na frente da fotomultiplicadora.



5. CONCLUSÃO

Com base nos dados apresentados, pode-se concluir que foi obtido o fluoreto de cálcio dopado com túlio através dos métodos da combustão e da síntese líquida.

Para as amostras produzidas por síntese líquida, foi observado um espectro de emissão TL com as mesmas intensidades e comprimentos de onda do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial: uma curva de emissão TL formada por seis picos e uma curva de resposta em função da dose linear para a faixa entre 500 mGy e 10 kGy. Contudo, apesar destes resultados, o método de produção por síntese líquida foi descontinuado devido à grande variação de sensibilidade TL entre as pastilhas de um mesmo lote e a higroscopia apresentada por elas, mesmo depois do tratamento térmico.

Para o método de síntese por combustão, apesar de se obter os mesmos comprimentos de onda do espectro de emissão TL do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ comercial, observou-se uma maior intensidade relativa dos picos em 455 nm e 482 nm, região de maior eficiência de detecção das fotomultiplicadoras equipadas na maioria das leitoras TL comerciais. Em síntese, as condições de fabricação do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ que mais favoreceram a resposta TL do material, foram: concentração do dopante (Tm^{3+}) de 0,2 mol%, temperatura, tempo e atmosfera de tratamento de 400 °C por 8 h no ar e faixa granulométrica entre 75 e 180 μm . Para os estudos dosimétricos de pastilhas produzidas nestas condições, os resultados se mostraram reprodutíveis (< 5%) e sua resposta TL foi estável após 60 dias de estocagem (< 6%). Além disso, as amostras apresentaram boa linearidade das curvas de resposta em função da dose para o intervalo de 100 μGy até 50 Gy, sendo observada uma supralinearidade entre 50 e 100 Gy.

Pode-se concluir que o método da combustão produziu $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ com potencial à sua utilização na dosimetria das radiações ionizantes.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-KADER, A.; FARAG, H.I.; TOLBA, A.R. Thermoluminescence and storage stability of TLD-100 dosimeter irradiated with Co-60 gamma-rays. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 2240-2244, 1991.
- 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.
- AZORÍN, J.; FURETTA, C.; GUTIÉRREZ, A. Evaluation of kinetic parameters of CaF₂:Tm (TLD-300) thermoluminescence dosimeters. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 22, p. 458-464, 1989.
- BALIAN, H.G.; EDDY, N.W. Figure-of-Merit (FOM), and improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 145, p. 389-395, 1977.
- 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.
- BARTH, J.; JOHNSON, R.L.; CARDONA, D.F.; BRADSHAW, A.M. Dielectric function of CaF₂ between 10 and 35 eV. **Physical Review B**, v. 41, p. 291, 1990.
- BELSARE, P.D.; JOSHI, C.P.; MOHARIL, S.V.; KONDAWAR, V.K.; MUTHAL, P.L.; DHOPTE, S.M. Luminescence of Eu²⁺ in some fluorides prepared by reactive atmosphere processing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 450, p. 468-472, 2008.
- BOS, A.J.J.; DIELHOF, J.B. The analysis of thermoluminescent glow peaks in CaF₂:Tm (TLD-300). **Radiation Protection Dosimetry**, v. 37, n° 4, p. 231-239, 1991.

BOS, A.J.J.; PITERS, T.M.; GOMEZ ROS, J.M., DELGADO, A. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: II. Measures flow curves. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 51, n. 4, p. 257-264, 1994.

BOS, A.J.J.; DE JONG, R.W.; MEIJVOGEL, K. Effects of type of radiation on glow curve and thermoluminescence emission spectrum of $\text{CaF}_2\text{:Tm}$. **Radiation Measurements**, v. 24, n. 4, p. 401-405, 1995.

BRASIL. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância Sanitária. **Diretrizes de proteção radiológica em radiodiagnóstico médico e odontológico (Portaria 453)**. Brasília: D.O.U. de Junho de 1998.

BUDAVARI, S.; O'NEIL, M.; SMITH, A.; HECKELMAN, P.; OBENCHAIN, J. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. CRC Press, 12 ed., USA, 1996.

CAMPOS, L.L. Termoluminescência em materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâmica**, v. 44, n.290, p.1-21, 1998.

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

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **NN 3.01 – Diretrizes básicas de proteção radiológica**. Brasília: D.O.U. de Janeiro de 2005.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Relatório de gestão do exercício de 2012**, 2013, 294 p.

CURIE, M. **Radioactive substances** (English translation of doctoral thesis presented to the Faculty of Science, Paris, 1904). Greenwood Press, Westpoint, 1961.

FUMO, D.A.; MORELLI, M.R.; SEGADÃES, A.M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1243-1255, 1996.

FURETTA, C. **Handbook of thermoluminescence**. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore. 2003. 461 p.

FURETTA, C.; LEE, Y.K. Annealing and Fading Properties of $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300). **Radiation Protection Dosimetry**, v. 5, n. 1, p. 57-63, 1983.

FURETTA, C.; LEE, Y.K. Further Studies of the Dosimetric Properties of $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300). **Radiation Protection Dosimetry**, v. 11, n. 2, p. 101-105, 1985.

HAMAMATSU PHOTONICS K.K. 1996. **Datasheet do tubo fotomultiplicador R6094, R6095**. Disponível em: <http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/parts_R/R6094.pdf> Acesso em: 1 out. 2014.

HARVEY, J.A.; RODRIGUES, M.L.; KEARFOTT, K.J. A computerized glow curve analysis (GCA) method for WinREMS thermoluminescent dosimeter data using MATLAB. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 69, p. 1282-1286, 2011.

HUISINGA, M. **Ultraviolet photoelectron spectroscopy and electron stimulated desorption from CaF_2** . Tese (Doutorado em Física) Universidade Livre de Berlim, Alemanha, 1998.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Individual Thermoluminescence Dosemeters for Extremities and Eyes. **ISO Report 12794**, 2000.

KAFADAR, E.V.; BEDIR, M.; YAZICI, A.N.; GÜNAL, T. The analysis of main dosimetric glow peaks in $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300). **Chinese Physical Society** v. 30, n. 5, 2013.

KITIS, G.; GOMEZ-ROS, J.M.; TUYN, J.W.N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. **Journal of Physics D: Applied Physics** v. 31, p. 2636-2641, 1998.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual of Mineral Science**. J. Wiley and Sons Inc. 23 ed., USA, 2008.

LEAL NETO, R.M. **Síntese por combustão do NbAl_3 e de ligas do sistema Nb-Ni-Al**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (autarquia associada à Universidade de São Paulo), São Paulo, 1998.

MARCZEWSKA, B.; BILSKI, P.; BUDZANOWSKI, M.; OLKO, P.; CHERNOV, V., Dosimetry Properties of Tm-doped Single CaF_2 Crystals. **Radiation Measurements**, v. 33, p. 571-576, 2001.

McKEEVER, S.W.S., Thermoluminescence of solids. **Cambridge University Press**, England, 376p, 1988.

MERZHANOV, A. G. Reviews - Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion. **Russian Chemical Bulletin**, v. 46, p. 1-27, 1997.

MERZHANOV, A.G.; BOROVINSKAYA, I.P. Self-propagated high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v. 204, p. 366, 1972.

MINAMI, T. Fire Synthesis: preparation of alumina products. **Resonance**, n.5, p. 50-57, 2000.

MOORE, J. J.; FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I, Reaction parameters. **Progress in Materials Science**, v. 39, p. 243-73, 1995.

MUKASYAN, A.S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. **Proceedings of the Combustion Institute** v.31, p. 1789–1795, 2007.

NANDIYANTO, A.B.D.; OGI, T.; OHMURA, A.; TANABE, E.; OKUYAMA, O. Liquid-phase Synthesis of CaF_2 Particles and Their Low Refractive Index Characterization. **KONA Powder and Particle Journal**, n. 29, p. 141, 2011.

OKUNO, E. **Propriedades termoluminescentes do fluoreto de cálcio natural**. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1971.

PODGORSK, E.B.; MORGAN, P.R.; CAMERON, J.R. **Proceedings of 3rd International Conference on Luminescence Dosimetry, Risø**, p. 1, 11-14 Outubro, 1971.

RUBLOFF, G.W. Far-ultraviolet reflectance spectra and the electronic structure of ionic crystals, **Physical Review B**, v. 5, p. 662, 1972.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. de; BALTAR, C. A. M. **Fluorita – Rochas e minerais industriais**. CETEM, 2005.

SANTOS, L.H.E. **Estudo das emissões termoluminescentes de uma amostra de albita em correlação com seus espectros de EPR e de absorção óptica**. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física, São Paulo, 2006.

SIMPSON, D.A. **Spectroscopy of thulium doped silica glass**. Tese (Doutorado em Filosofia) – Vitoria University, Australia, 2008.

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.

SUNTA, C.M. A review of thermoluminescence of calcium fluoride, calcium sulphate and calcium carbonate. **Radiation Protection Dosimetry**, v.8, n. 1/2, p. 25-44, 1984.

VICENTE, R. **Gestão de fontes radioativas seladas descartadas**. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.

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

VIM 2012, Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. Duque de Caxias, RJ : **INMETRO**, 2012. 94 p.

WANWILAIRAT, S.; VILAITHONG, T.; RHODES, M.; HOFFMANN, W. High resolution emission spectra of $\text{CaF}_2\text{:Tm}$. **Radiation Protection Dosimetry**, vol. 88, n. 4, p. 307–310, 2000.

YUKIHARA, E.G. **Desvendando a cor e 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, S.W. **Optically stimulated luminescence – fundamentals and applications**. Oklahoma: A John Wiley and Sons, Ltd., Publication, 2011.

ZAHEDIFAR, M.; SADEGHI, E. Synthesis and dosimetric properties of the Novel Thermoluminescent $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ Nanoparticles. **Radiation Physics and Chemistry** v. 81, p. 1856-1861, 2012.

ZHOU, L.; CHEN, D.; LUO, W.; WANG, L.; YU, U.; LIU, F. Transparent glass ceramic containing $\text{Er}^{3+}\text{:CaF}_2$ nano-crystals prepared by sol–gel method. **Materials Letters**, v. 61, p. 3988–3990, 2007.

ZHI, G.; SONG, J.; MEI, B.; ZHOU, W. Synthesis and characterization of Er^{3+} doped CaF_2 nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds** v. 509, p. 9133-9137, 2011.

APÊNDICE A

Tabela com o resumo das metodologias empregadas na fabricação do CaF_2 .

MÉTODO/ REFERÊNCIA	SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS	SOLUÇÕES	MISTURA	TRANSIÇÃO	CENTRÍFUGA	SECAGEM	TRATAMENTO TÉRMICO
SOL-GEL Zhou et al. (2007)	Tetraetilortosilicato (TEOS) Ácido trifluoroacético (TFA) $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ $\text{Er}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3$	a) O TEOS é diluído em etanol e hidrolisado com água b) Os acetatos de cálcio e érbio são dissolvidos em TFA	As soluções A e B são misturadas adicionando-se ácido acético como catalizador. Após 4 horas de mistura, forma-se o xerogel.	Não tem	Não utiliza	Não utiliza	O xerogel é tratado a diferentes temperaturas resultando na formação de cerâmicas de vidro.
COPRECIPITAÇÃO Zhi et al. (2011)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ KF $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 + 100 \text{ ml}$ água destilada (0,5 M) b) KF + 100 ml água destilada (1,3 M)	Enquanto a solução A está sendo misturada por um agitador magnético a 500 rpm por 5 min, a solução B é acrescentada lentamente.	12 h a temperatura ambiente	11.000 rpm por 30 min	80 °C (não especifica o tempo)	400 °C/2 h no vácuo.
SÍNTESE LÍQUIDA Nandiyanto et al. (2011)	CaCl_2 NH_4F	Ambos reagentes são diluídos em solução aquosa com 40 ml cada.	As soluções são colocadas em um sistema de reação composto por um agitador magnético, uma manta de aquecimento, um condensador e uma entrada de gás nitrogênio, sendo misturados até atingir a homogeneidade.	Aquecer a solução a 50 °C por até 4 horas sob atmosfera de nitrogênio.	15.000 rpm por 30 min lavando com etanol	Não utiliza	Não utiliza
HIDROTÉRMICO Zahedifar e Sadegui (2012)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ NH_4F $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ Brij 35 (solução detergente)	a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,3 g) + 15 ml de água deionizada + 15 ml de etanol b) NH_4F (0,094 g) + 20 ml de água destilada e deionizada + 40 ml de etanol c) Brij 35 + 30 ml de água deionizada	A solução C foi adicionada lentamente à solução A enquanto essa estava sendo misturada pelo agitador magnético. Em seguida, acrescentou-se diferentes quantidades de $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, por fim acrescentou-se a solução B, lentamente;	Autoclave a 200 °C por 12 h.	Sim. Lavado com água deionizada diversas vezes	Forno a 150 °C por 2 h	Não utiliza