UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS- FFCLRP

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

Estudo e desenvolvimento de materiais termoluminescentes para aplicações em dosimetria das radiações ionizantes

Laís Aparecida Forner

RIBEIRÃO PRETO -SP

2019

Laís Aparecida Forner

Estudo e desenvolvimento de materiais termoluminescentes para aplicações em dosimetria das radiações ionizantes

Dissertação apresentada ao Departamento de Física, Faculdade de Filosofia Ciência e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

Orientadora: Profª. Drª. Patrícia Nicolucci

Ribeirão Preto - SP

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação da Publicação

Departamento de Física

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da

Universidade de São Paulo

Forner, Lais Aparecida

Estudo e desenvolvimento de materiais termoluminescentes para aplicações em dosimetria das radiações ionizantes, 2019.

p.93:il; 30 cm

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Física Aplicada à Medicina e Biologia

Orientadora: Nicolucci, Patrícia .

PALAVRAS-CHAVE: Dosimetria termoluminescente, $CaSO_4$, radioproteção

Nome: FORNER, Lais Aparecida

Título: Estudo e desenvolvimento de materiais termoluminescentes para aplicações em dosimetria das radiações ionizantes

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Dedico esse trabalho à minha família, amigos e aos que me deram suporte.

Agradecimentos

Agradeço a professora Patrícia pela orientação, apoio e paciência, durante a realização deste trabalho, por me mostrar o quanto ainda tenho para aprender.

A CAPES pelo apoio no desenvolvimento dessa pesquisa através da bolsa concedida.

Agradeço aos meus pais e a minha irmã Larissa que fizeram de tudo para dar e suporte para que conseguisse realizar minha pesquisa.

Agradeço ao pessoal do CIDRA, Camila, Miriã, Fernanda, Vinicius, Ana que me sempre estiveram dispostos a ajudar , pelas sugestões e apoio .

Agradeço aos amigos Beatriz, José Renato, Aline e Paula que deram apoio e ajudaram desde da época da graduação até hoje em dia. As minhas amigas Fernanda, Mayara, Elise, Jade, Taty que fiz durante o tempo do mestrado, pelo conselhos, apoio e bons momentos de descontração durante esses anos de pesquisa principalmente na hora fut.

À Dra. Cassiana por toda a atenção, incentivo e a amizade.

Á todos os funcionários de departamento de Física, especialmente ao técnico Eldereis, pelo suporte técnico e amizade. Agradeço a empresa MRA por ter cedido espaço para a fabricação das pastilha e o funcionário Paulinho pelo auxilio durante a fabricação.

Resumo

Forner, L.A.: “Estudo e desenvolvimento de materiais termoluminescentes para aplicações em dosimetria das radiações ionizantes”. 2019, 93 f. Dissertação (mestrado). Departamento de Física, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2019.

O desenvolvimento tecnológico tem aumentado o uso das fontes de radiação, fazendo com que sejam estudados novos métodos, técnicas e materiais para quantificá-la. A dosimetria termoluminescente é uma das técnicas mais versáteis para a avaliação quantitativa de doses de radiações ionizantes, com destaque para aplicações em medicina, indústria, arqueologia e proteção radiológica. O sulfato de cálcio dopado com disprósio ($CaSO_4$:Dy), ou TLD-900, é a única pastilha termoluminescente produzida comercialmente para fins dosimétricos no Brasil, porém ainda com alto custo. O estudo de diferentes dopantes em pastilhas com base de $CaSO_4$ pode conferir características dosimétricas adequadas para diferentes usos e aplicações. O objetivo desse trabalho foi a produção e o estudo de caraterísticas dosimétricas de pastilhas termoluminescentes a base de $CaSO_4$ dopadas com disprósio, túlio, térbio e európio e suas combinações. Foram estudadas as curvas de emissão termoluminescente das pastilhas produzidas em comparação com pastilhas comerciais de TLD-900. Além disso, testes dosimétricos de resposta em função da dose, sensibilidade, dependência energética, reprodutibilidade, homogeneidade de grupo e desvanecimento de resposta foram estudados para feixes de fótons na faixa de 30 a 120 keV e ^{137}Cs. Todas as pastilhas produzidas apresentaram dependência energética, sendo esta maior para o feixe ISO N40 (até 14 vezes maior). Dentre os materiais produzidos, as pastilhas de $CaSO_4$:Tm foram as que produziram maiores intensidades de sinal para uma mesma dose de radiação, apresentando os melhores resultados de sensibilidade (154,8 nC/mGy para ^{137}Cs), homogeneidade (36,4%) e reprodutibilidade (7,2%). A facilidade do método de produção utilizado e as respostas obtidas em baixas doses fazem dos dosímetros de $CaSO_4$:Tm produzidos excelentes alternativas às pastilhas comerciais para o uso em aplicações diversas e em Radioproteção.

Palavras-chave: Dosimetria termoluminescente, $CaSO_4$, radioproteção.

Abstract

Forner, L.A.: “Study and development of thermoluminescent materials for ionizing radiation dosimetry applications”. 2019, 93 f. Dissertation (masters) Department of Physics, Faculty of Philosophy, Science and Letters of Ribeirão Preto, University of São Paulo, 2019.

Technological development has increased the use of radiation sources, leading to the study of new methods, techniques and materials to quantify these sources. Thermoluminescent dosimetry is one of the most versatile techniques for quantitative evaluation of ionizing radiation dose, with emphasis for medical and industrial applications, archeology and radiation protection. Calcium sulfate doped with dysprosium ($CaSO_4$:Dy), or TLD-900, is the only thermoluminescent pellets commercially produced for dosimetric purposes in Brazil, however it is still expensive. The study of different dopants in $CaSO_4$ based pellets can grant dosimetric characteristics suitable for different uses and applications. The goal of the present work was the production and study of the dosimetric characteristics of $CaSO_4$ based thermoluminescent pellets doped with dysprosium, thulium, terbium and europium, and their combinations. The thermoluminescent emission curve of the produced pellets was studied and compared with commercial TLD-900. Furthermore, dosimetric tests of dose-response, sensitivity, energetic dependence, reproducibility, group homogeneity and fading were performed for photon beams ranging from 30 to 120 keV and for ^{137}Cs. All of the produced pellets presented energetic dependence, the highest being for N40 ISO beam (up to 14 times higher). Among the produced materials, $CaSO_4$:Tm pellets produced the higher signal intensity for a same radiation dose, presenting the best results of sensitivity (154,8 nC/mGy for ^{137}Cs), homogeneity (36,4%) and reproducibility (7,2%). The easiness of the production method used and the response obtained in low doses make the produced $CaSO_4$:Tm dosimeter an excellent alternative to commercial pellets for many applications and radiation protection.

Key words: thermoluminescent dosimetry, $CaSO_4$, radiation protection.

Lista de Figuras

FIGURA 1- Esquema dos tipos de radiação e sua classificação 22
FIGURA 2- Esquema do efeito fotoelétrico 23
FIGURA 3- Esquema do efeito Compton 24
FIGURA 4- Esquema da produção de pares 24
FIGURA 5- Predominância dos efeitos de interação de fótons com a matéria. Fonte (YOSHIMURA, 2009) 25
FIGURA 6- Transições durante o fenômeno da termoluminescência. Adaptação de (CAMPOS, 1998) 26
FIGURA 7- Esquema de uma armadilha para elétrons mostrando a energia de ativação E e o fator de frequência s 28
FIGURA 8 -Sensibilidade dos cristais TL em função da energia; calculadas como a razão da energia depositada no cristal pela energia depositada no tecido: (1) $CaSO_4$; (2) CaF_2; (3)Al_2O_3; (4) LiF; (5) $CaCo_3$;(6) SiO_2 e (7) $Li_2B_4O_7$ 29
FIGURA 9- Curva de dose-resposta típica de um TLD. Fonte: (CAMPOS, 1998) 30
FIGURA 10 - Esquema de leitor TL 33
FIGURA 11 - Etapas da síntese dos cristais 34
Figura 12: Esquema do aparato utilizado para crescimento de cristais TL 35
Figura 13- Modelo utilizado para a prensagem (a) e pastilha produzida (b) 37
Figura 14- Posicionamento das pastilhas na fonte Césio 38
Figura 15- Leitor TL Thermo 3500 (a) e detalhe da gaveta de leitura (b) 40
FIGURA 16 – Intensidade termoluminescente em função da temperatura para uma pastilha de $CaSO_4$:Dy 42
FIGURA 17 - Intensidade TL em função da temperatura para as pastilhas produzidas neste trabalho 43
Figura 18- Intensidade TL em função do comprimento de onda para o TLD-900 (CaSO4:Dy) 46
FIGURA 19 - Intensidade TL em função do comprimento de onda para as pastilhas de CaSO4:Tm eCaSO4:Dy,Tm 46
FIGURA 20 - Intensidade TL em função do comprimento de onda para as pastilhas de CaSO4:Tb e CaSO4:Dy,Tb 47
FIGURA 21 - Intensidade TL em função do comprimento de onda para as pastilhas de $CaSO_4$:Eu e CaSO4:Dy,Eu 48
FIGURA 22- Energia de ativação em função da dose e feixe de radiação para $CaSO_4$:Dy 49

FIGURA 23- Energia de ativação em função da dose e feixe para CaSO4:Tm 51
Figura 24 - Energia de ativação em função da dose e feixe para $CaSO_4$:Dy,Tm 53
Figura 25 - Energia de ativação em função da dose e feixe para CaSO4:Dy,Tb 54
Figura 26- Energia de ativação em função da dose e feixe para pastilha de CaSO4:Dy,Eu 56
FIGURA 27 - Resposta TL normalizada pela resposta TL obtida logo após a irradiação em função do tempo para as pastilhas comerciais e as produzidas neste trabalho 58
Figura 28: Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para pastilhas $CaSO_4$:Dy irradiadas em ^{137}Cs 61
Figura 29: Leituras individual das pastilhas de $CaSO_4$:Dy irradiadas em ^{137}Cs 62
FIGURA 30 - Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Tm irradiadas em ^{137}Cs 63
FIGURA 31 – Intensidade TL em função da pastilhas de $CaSO_4$:Tm irradiadas em ^{137}Cs 64
FIGURA 32 - Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Tm irradiadas em ^{137}Cs 65
FIGURA 33 - ^{137}Cs Intensidade TL média em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Tm irradiadas em ^{137}Cs 66
FIGURA 34 - Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Tb irradiadas em ^{137}Cs 67
FIGURA 35 - Intensidade TL média em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Tb irradiadas em ^{137}Cs 68
FIGURA 36 - Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Eu irradiadas em ^{137}Cs 69
FIGURA 37 - Intensidade TL em função da pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu irradiadas em ^{137}Cs70
FIGURA 38 - Intensidade média da resposta TL do grupo em função da calibração para as todas pastilhas 71
FIGURA 39 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Dy irradiada em ^{137}Cs 72
FIGURA 40- Frequência de pastilha por intervalos de coeficientes de reprodutibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Dy 73
FIGURA 41 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Tm irradiada em ^{137}Cs 74
FIGURA 42- Frequência de pastilhas por valor de coeficiente de reprodutibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Tm irradiadas com ^{137}Cs 74
FIGURA 43 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm irradiada em ^{137}Cs 75
FIGURA 44 - Frequência de pastilhas por valor de coeficiente de reprodutibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm irradiadas em ^{137}Cs 76

FIGURA 45 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb irradiada em ^{137}Cs 76
FIGURA 46 - Frequência de pastilhas por valor de coeficiente de reprodutibilidade das pastilhas de CaSO4:Dy,Tb irradiadas em ^{137}Cs 77
FIGURA 47 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu irradiada em ^{137}Cs 78
FIGURA 48- Frequência de pastilhas por valor de coeficiente de reprodutibilidade das pastilhas de CaSO4:Dy,Eu irradiadas em ^{137}Cs 78
FIGURA 49- Resposta TL normaliza em função da energia do feixe para todas pastilhas 80
Figura 50- -Resposta TL em função da dose da pastilhas de $CaSO_4$:Dy 83
FIGURA 51 - Resposta TL em função da dose das pastilhas de $CaSO_4$:Tm 85
FIGURA 52 - Resposta TL em função da dose para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm 86
FIGURA 53 - Resposta TL em função da dose para pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb 88
Figura 54- Resposta TL em função da dose para pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu 89

Lista de Tabelas

Tabela 1- Características desejáveis para material TL em dosimetria 27
Tabela 2 - Principais características dos TLDs comerciais (adaptado de MCKEEVER, 1985) 32
Tabela 3 – Cristais TL produzidos e informações de dopantes utilizados 36
Tabela 4 – Padronização dos feixes de raios-X utilizados neste trabalho 39
Tabela 5 Protocolo de tratamento térmico utilizado neste trabalho 40
Tabela 6 - Testes de luminescência e dosimétricos realizados 41
Tabela 7 – Variações na energia de ativação para diferentes feixes para $CaSO_4$:Dy 50
Tabela 8- Variações percentuais da energia de ativação para diferentes feixes para $CaSO_4$:Tm 52
Tabela 9- Variações da energia de ativação para diferentes feixes para $CaSO_4$:Dy,Tm 54
Tabela 10 - Variação da energia de ativação para diferentes feixes para a pastilha de $CaSO_4$:DyTb 55
Tabela 11 - Variação da energia de ativação para diferentes feixes para $CaSO_4$:Dy,Eu 57
Tabela 12 - Coeficiente de calibração e sensibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Dy irradiadas em feixe de ^{137}Cs 61
Tabela 13 - Coeficiente de calibração e sensibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Tm irradiadas em ^{137}Cs 63
Tabela 14 - Coeficientes de calibração e sensibilidade para pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm irradiadas em ^{137}Cs 65
Tabela 15 - Coeficiente de calibração e sensibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb irradiadas com ^{137}Cs 67
Tabela 16 - Coeficientes de calibração e sensibilidade para pastilhas de CaSO4:Dy,Eu irradiadas em 137Cs 69
Tabela 17-Coeficientes de calibração, sensibilidades e variações percentuais da sensibilidade, em relação ao CaSO4:Dy, para todas as pastilhas estudadas 71
Tabela 18 - Coeficientes de homogeneidade, desvio padrão da média de leituras do grupo e o valor médio do coeficiente de reprodutibilidade 79
Tabela 19 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de CaSO4;Dy 81
Tabela 20 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de $CaSO_4$:Tm 81
Tabela 21 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm 81
Tabela 22 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb 82

Tabela 23 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu.....82
Tabela 24 – Sensibilidade e sensibilidade relativa das pastilhas de $CaSO_4$:Dy para diferentes feixes.....84
Tabela 25 - Sensibilidade e sensibilidade relativa das pastilhas de $CaSO_4$:Tm para diferentes feixes.....85
Tabela 26 - Sensibilidade e sensibilidade relativa das pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm para diferentes feixes.....87
Tabela 27- Sensibilidade e sensibilidade relativa para pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb em diferentes feixes.....88
Tabela 28 - Sensibilidade e sensibilidade relativa das pastilhas de CaSO4:Dy,Eu para diferentes feixes.....89

Lista de abreviaturas

Al	Alumínio
Be	Berílio
$CaSO_4$	Sulfato de cálcio
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
CIDRA	Centro de Instrumentação, Dosimetria e Radioproteção
DF	Departamento de Física
Dy	Dispróposio
Dy_2O_3	Óxido de disprósio
Eu	Európio
Eu_2O_3	Óxido de európio
FFCLRP	Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
Tb	Terbio
Tb_4O_7	Óxido de térbio
TLD	Dosímetro termoluminescente
TL	Termoluminescente
Tm	Túlio
Tm_2O_3	Óxido de túlio
USP	Universidade de São Paulo

Sumário

Introdução 19

2. Fundamentos teóricos 22

2.1 Radiação 22

2.2 Interação da radiação ionizante com a matéria 22

2.2.1 Radiação eletromagnética 22

2.3 Luminescência e termoluminescência 25

2.3.1 Teoria de Bandas 25

2.4 Dosimetria Termoluminescente 26

2.4.1 Características dosimétricas dos TLDs 26

2.4.2 Sistema da Leitura TL 32

3. Materiais e Métodos 34

3.1 Síntese dos cristais termoluminescentes 34

3.1.1 Crescimento dos cristais de $CaSO_4$ 34

3.1.2 Lavagem e secagem 36

3.1.3 Moagem e refino 36

3.1.4 Lavagem e calcinação 36

3.1.5 Mistura dos cristais TL com teflon 37

3.1.6 Prensagem das pastilhas dosimétricas 37

3.2 Feixes de radiação 38

3.2.1 Fonte de ^{137}Cs 38

3.2.2 Feixes de raios-X 38

3.3 Tratamento térmico dos TLDs 39

3.4 Leitura 40

3.5 Análises de resposta termoluminescente e dosimétrica 40

4.Respostas termoluminescentes 42

4.1 Curva de emissão luminescente 42

4.1.1 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy 42

4.1.2 Pastilhas dosimétricas produzidas 43

4.3 Radioluminescência 45

4.3.1 Pastilha de $CaSO_4$:Dy 45

4.3.2 Pastilhas de $CaSO_4$:Tm e $CaSO_4$:Dy,Tm 46
4.3.3 Pastilhas de $CaSO_4$:Tb e $CaSO_4$:Dy,Tb..... 47
4.3.4 Pastilhas de $CaSO_4$:Eu e $CaSO_4$:Dy,Eu..... 48
4.4 Energia de ativação 48
4.4.1 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy 49
4.4.2 Pastilhas de $CaSO_4$:Tm 50
4.4 3 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm..... 52
4.4.4 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb 54
4.4.5 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu 55
4.5 Desvanecimento 57
5.Resposta dosimétrica 60
5.1 Sensibilidade e coeficiente de calibração 60
5.1.1 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy 60
5.1.2 Pastilha de $CaSO_4$:Tm 62
5.1.3 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm..... 64
5.1.4 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb 66
5.1.5 Pastilha de $CaSo_4$:Dy,Eu 68
5.1.6 Comparação entre todas pastilhas 70
5.2 Reprodutibilidade e Homogeneidade 72
5.2.1 Pastilha de $CaSO_4$:Dy..... 72
5.2.2 Pastilha de $CaSO_4$:Tm 73
5.2.3 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm 75
5.2.4 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb 76
5.2.5 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu 77
5.3 Dependência Energética 79
5.4 Curva dose-resposta 82
5.4.1 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy 83
5.4.2 Pastilha de $CaSO_4$:Tm 84
5.4.3 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm 86
5.4.4 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb 87
5.4.5 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu 89
6 Conclusões 90
Bibliografia 91

Introdução

Com o avanço da tecnologia tem aumentado o uso de fontes de radiação, fazendo com que sejam estudados novos métodos, técnicas e materiais para quantificá-la. A dosimetria termoluminescente (TL) é um dos métodos mais bem conhecidos para quantificar doses de radiações, com destaque para aplicações em medicina, indústria, arqueologia e proteção radiológica (NURAENI, ISKANDAR, *et al.*, 2017).

O fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio (LiF:Mg,Ti), ou TLD-100, é um dos materiais termoluminescentes mais utilizados devido à sua característica de número atômico efetivo (Zef = 8,2) ser próximo ao do tecido humano. Entretanto, esse material apresenta uma baixa resposta para baixas doses e baixas energias em comparação com outros materiais (OLIVEIRA, MAIA, *et al.*, 2010) (FERNÁNDEZ, GARCÍA-SALCEDO, *et al.*, 2016), além de apresentar um espectro de emissão termoluminescente complexo. Além disso, esse dosímetro não é fabricado no Brasil, fazendo com que seu custo seja elevado.

Diferentes materiais termoluminescentes têm sido estudados, cada um apresentando características dosimétricas diferentes e adequadas para aplicações específicas, como $Sr_2B_5O_9Cl:Dy^{3+}$, $Na_6Mg(SO_4)_4$ e $BaSO_4$:Eu (OZA, DHOBLE, *et al.*, 2015; KORE, PARDHI, *et al.*, 2017; SHARMA, BAHL, *et al.*, 2018).

No Brasil, a única pastilha termoluminescente produzida para fins dosimétricos é a de sulfato de cálcio dopado com disprósio (CaSO4: Dy), ou TLD-900, prensada com teflon (CAMPOS, 1988). O TLD-900 apresenta número atômico efetivo (Zef = 15,3) maior quando comparado ao TLD-100, fazendo com que apresente uma resposta maior para baixas doses e que haja uma dependência energética maior para raios-X de baixa energia (ÁVILA, RAMÍREZ-BARBOSA e GAMBOA-DEBUEN, 2014). Dessa forma, esse material faz-se mais utilizado em proteção radiológica, em que normalmente se tem baixas doses (FERNÁNDEZ, GARCÍA-SALCEDO, *et al.*, 2016; SOL, GARCIA, *et al.*, 2017).

Estudos recentes mostram que outros dopantes podem ser combinados com o disprósio para modificação da resposta de pastilhas de sulfato de cálcio. Pastilhas com a combinação com manganês ($CaSO_4$:Dy:Mn), por exemplo, podem resultar em dosímetros que apresentam sensibilidade duas vezes maior que o TLD-900 para feixes de fótons de altas energias (BAHL, LOCHAB e KUMAR, 2016). Já a combinação com fósforo ($CaSO_4$:Dy:P) faz com que o pico

de emissão termoluminescente ocorra em altas temperaturas, direcionando esse material para leitura em altas temperaturas (NAIR, MADHUKUMAR, *et al.*, 2018).

Outra combinação de dopante do $CaSO_4$ é a prata (Ag) e túlio (Tm) formando o $CaSO_4$:Ag,Tm e apresentando características desejáveis, como alta sensibilidade, reposta linear em função da dose, estabilidade de resposta pós-irradiação, fácil preparação e pico dosimétrico em 365°C (MADHUSOODANAN, JOSE, *et al.*, 1999). Já a combinação de Ag no TLD-900, formando o $CaSO_4$:Dy,Ag, apresenta como característica o deslocamento do pico de emissão para alta temperatura (DHABEKAR, MENON, *et al.*, 2005).

Atualmente tem sido utilizada a combinação de diferentes elementos de terras raras como dopantes, como por exemplo a combinação de térbio (Tb) e Itérbio (Yb) em matriz de $CaSO_4$, formando o TLD de $CaSO_4$:Tb,Yb. Este apresenta dois picos de emissão, sendo que o segundo pico pode ser utilizado como pico dosimétrico, mesmo apresentando menor intensidade, devido à boa sensibilidade, reprodutibilidade e desvanecimento (JUNOT, SANTOS, *et al.*, 2014). Já a combinação do manganês (Mn) com alguns elementos das terras raras tem mostrado aumento da intensidade TL, quando utilizado como dopante (BAHL, LOCHAB e KUMAR, 2016; MENON, SANAYE, *et al.*, 2005).

As nanopartículas também têm sido estudadas para formação de sinal termoluminescente. Por exemplo, o uso de nanopartículas de Ag como dopante na matriz de $CaSO_4$ faz com que haja um aumento da intensidade TL quando comparada com a sua não utilização (JUNOT, VASCONCELOS, *et al.*, 2012).

Portanto, as características dosimétricas dos materiais termoluminescentes podem ser modificadas dependendo dos dopantes utilizados na sua síntese. A formação e estabilidade de armadilhas dosimétricas em diferentes profundidades (níveis de energia) determina não apenas a sensibilidade, dependência energética, linearidade e desvanecimento de resposta, mas os possíveis usos desses dosímetros em diferentes aplicações com radiação ionizante.

No Brasil a produção de materiais termoluminescentes para fins dosimétricos ainda é bastante limitada, de modo que o desenvolvimento de novos materiais pode possibilitar melhorias na qualidade das práticas que utilizam a radiações ionizantes e no controle das doses.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo o estudo e o desenvolvimento de materiais termoluminescentes para aplicação em dosimetria das radiações ionizantes.

Neste trabalho foi utilizada a matriz do $CaSO_4$ como base para o estudo e desenvolvimento de materiais termoluminescentes para aplicação em dosimetria. Pastilhas dosimétricas de $CaSO_4$ foram produzidos com diferentes dopantes das terras raras. Através das respostas obtidas dessas pastilhas foi realizada a caracterização desses materiais

termoluminescentes. As características de resposta encontradas foram comparadas com as do TLD-900 ($CaSO_4$:Dy).

O capítulo 2 deste trabalho descreve o fenômeno da luminescência e termoluminescência, bem como as características dos dosímetros termoluminescentes (TLDs).

O capítulo 3 apresenta a metodologia de sínteses do sulfato de cálcio com a utilização de alguns dopantes, descreve as fontes de radiação utilizadas nos testes realizados e o processo de leituras desses materiais.

No capítulo 4 desta dissertação são descritas as características de resposta termoluminescente dos materiais produzidos, como: curva de emissão, radioluminescência e a energia de ativação e o desvanecimento.

No capítulo 5 são apresentadas as respostas dosimétricas dos materiais termoluminescentes desenvolvidos, com discussões acerca dos resultados encontrados e das possíveis aplicações de cada dosímetro.

O capítulo 6 apresenta as conclusões dessa dissertação.

O capítulo 7 apresenta as referências bibliográficas utilizadas como base para o desenvolvimento do trabalho.

2. Fundamentos teóricos

2.1 Radiação

Radiação pode ser entendida como a energia transferida de um ponto a outro, seja no vácuo ou em qualquer outro material. Quando a radiação passa pela matéria pode provocar excitação atômica ou molecular, ionização ou ativação do núcleo. A radiação pode ser classificada em ionizante e não ionizante. Radiação ionizante é capaz de remover um elétron de um átomo ou molécula, ionizando-a.

A Comissão Internacional de Medidas e Unidades Radiológicas (ICRU -1971) recomenda a separação das radiações ionizantes em dois tipos distintos, enfatizando as diferenças entre as interações de partículas carregadas e não carregadas com matéria. Radiação indiretamente ionizante interage com o meio, transmitindo sua energia para partículas carregadas do mesmo, através de algumas poucas interações, havendo a possibilidade da radiação passar pelo meio sem que ocorra interação. Ela é composta por partículas que não possuem carga, ou seja, raios-X, gama e nêutrons. Já a radiação diretamente ionizante é composta por partículas carregadas, que interagem com o meio depositando sua energia através da interação com quase todos os átomos pelos quais passam (ATTIX, 1986).

FIGURA 1- Esquema dos tipos de radiação e sua classificação

2.2 Interação da radiação ionizante com a matéria

2.2.1 Radiação eletromagnética

A radiação eletromagnética ionizante é constituída pelos raios-x e raios-γ, que não apresentam massa de repouso e carga. Quando atravessam um meio material, estes podem sofrer ou não interação, sendo as três principais interações de interesse nas energias de algumas

dezenas de keV até algumas dezenas de MeV, o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares.

2.2.1.1 Efeito fotoelétrico

É a interação entre um fóton com energia *hv* e um átomo, no qual um elétron de uma camada eletrônica é ejetado com energia cinética E_c e o fóton é totalmente absorvido pelo átomo. Esse efeito é ilustrado na figura 2.

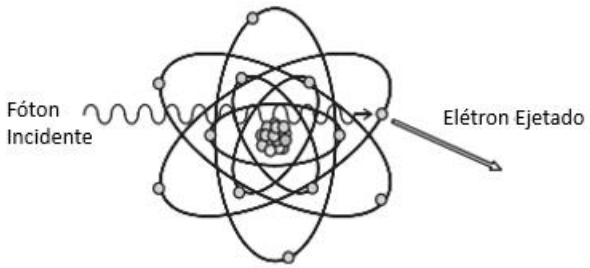


FIGURA 2- Esquema do efeito fotoelétrico

A energia cinética do elétron ejetado pode ser obtida pela equação 1.

$$E_c = h\nu - E_b \qquad (1)$$

onde E_b é a energia de ligação do elétron.

O efeito fotoelétrico depende da energia do fóton incidente e do número atômico do material absorvedor, sendo predominante para energias baixas e material absorvedor com elevado número atômico. Isso pode ser observado através de seu coeficiente de atenuação, dado pela equação 2,.

$$\tau \propto \frac{Z^3}{(hc)^3} \qquad (2)$$

2.2.1.2 Efeito Compton

Esta é a interação entre o fóton e o elétron orbital fracamente ligado do material absorvedor. O fóton transfere parte de sua energia ao elétron, o qual é ejetado, resultando em um fóton espalhado e um elétron, apresentado pela figura 3.

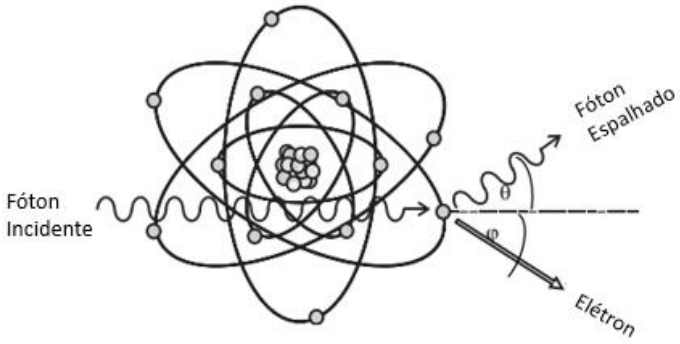


FIGURA 3- Esquema do efeito Compton

Para esse efeito o coeficiente de interação varia linearmente com o número atômico e com a energia (YOSHIMURA, 2009).

2.2.1.3 Produção de Pares

É a interação entre um fóton e o campo elétrico do núcleo do átomo, onde o fóton deve apresentar uma energia maior que 1,022 MeV para que o efeito ocorra. O fóton é totalmente absorvido, resultando na liberação de um elétron e pósitron, conforme figura 4.

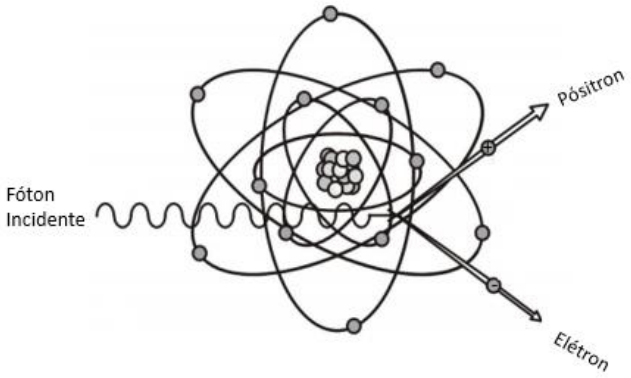


FIGURA 4- Esquema da produção de pares

Para esse efeito, o coeficiente de atenuação é proporcional ao número atômico do material e a energia, existindo um limiar inferior para energia.

A figura 5 mostra a predominância dos efeitos de interação quanto à energia do fóton e ao número atômico do material absorvedor.

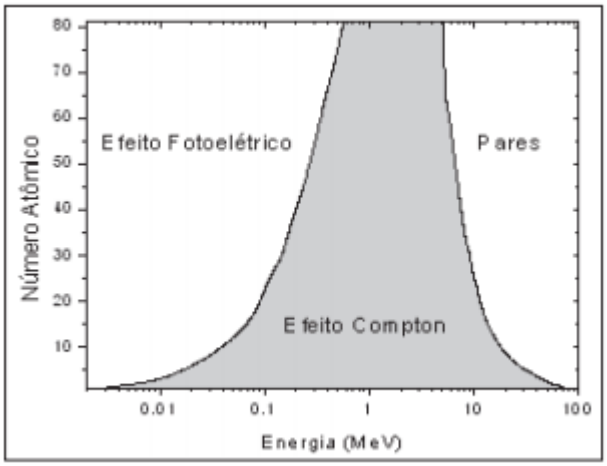


FIGURA 5- Predominância dos efeitos de interação de fótons com a matéria. Fonte (YOSHIMURA, 2009)

2.3 Luminescência e termoluminescência

Quando radiação incidente sobre um material, parte de sua energia é absorvida e pode ser reemitida sobre forma luz, sendo esse fenômeno chamado de luminescência. Essa luz emitida possui um comprimento de onda que é específico do material luminescente. Pode-se classificar esse fenômeno em dois grupos, devido ao tempo que a luz demora para ser emitida pelo material após a irradiação: fluorescência e fosforescência. Na fluorescência o tempo característico para emissão luminescente é menor que 10^{-8} segundos, e na fosforescência o tempo é maior que 10^{-8} segundos. (MCKEEVER, 1985).

Materiais termoluminescentes apresentam luminescência após serem excitados termicamente, o que pode ser explicado pela teoria de bandas do estado sólido. Para que ocorra a termoluminescência é necessário que o material seja dielétrico ou semicondutor.

2.3.1 Teoria de Bandas

Semicondutores apresentam 3 bandas de energia, sendo: banda de valência (BV), banda de condução (BC) e banda proibida. A banda de valência é repleta de elétrons enquanto que a banda de condução é idealmente vazia. Já a banda proibida, ou *gap*, separa as outras duas bandas.

Durante o crescimento de um cristal, o acréscimo de dopantes faz com que apareçam níveis de energia intermediários na banda proibida. Esses níveis são conhecidos como

armadilhas, podendo servir como centro de recombinação de cargas liberadas pela radiação ionizante durante a irradiação do material.

A figura 6 mostra as possíveis transições que podem ocorrer no fenômeno de luminescência. A radiação ionizante faz com que elétrons da BV migrem para a BC, deixando ‘buracos’ na BC. Os elétrons e buracos deslocam-se dentro das respectivas bandas até se recombinarem ou serem capturadas pelas armadilhas formadas pelos dopantes na banda proibida. Com o aquecimento do cristal após a irradiação é fornecida energia para que os elétrons e/ou buracos escapem das armadilhas, voltando para suas bandas e sendo recapturados ou se recombinando. No processo de recombinação ocorre a liberação de energia na forma de luz, ou seja, a termoluminescência. (MCKEEVER, 1985; CAMPOS, 1998).

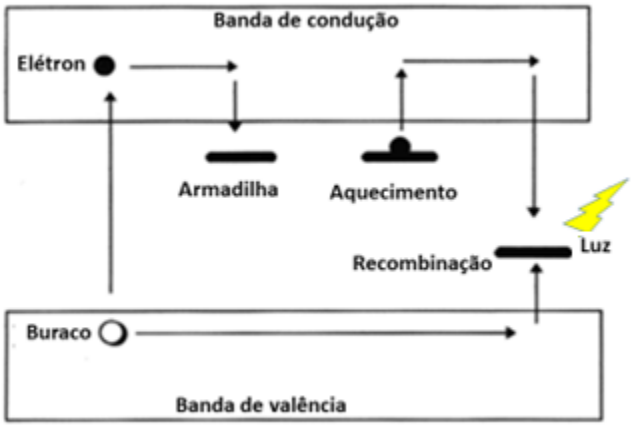


FIGURA 6- Transições durante o fenômeno da termoluminescência. Adaptação de (CAMPOS, 1998)

2.4 Dosimetria Termoluminescente

Ao interagir com matéria, a radiação pode depositar toda ou parte de sua energia no meio. Assim, a grandeza dose absorvida (D) é a razão entre a energia absorvida pelo meio e a massa do meio.

A luz emitida do fenômeno termoluminescente é proporcional a energia absorvida pelo cristal TL, que por sua vez é proporcional à dose.

2.4.1 Características dosimétricas dos TLDs

Nem todos os materiais TL são adequados para dosimetria termoluminescente. Para que um material seja adequado para aplicações em dosimetria TL, deve apresentar algumas características desejáveis, apresentadas na tabela 1 (CAMPOS, 1998):

Tabela 1- Características desejáveis para material TL em dosimetria

Características requeridas	Vantagem
Alta concentração de elétrons e buracos e alta eficiência de emissão de luz associada com o processo de recombinação	Alta intensidade TL
Estabilidade de armadilhamento dos elétrons, ou buracos, nas armadilhas à temperatura em que o material vai ser utilizado	Baixo desvanecimento
Espectro de emissão TL dentro da sensibilidade da fotomultiplicadora	Evita interferência da emissão incandescente, infravermelha, do próprio equipamento de medida.
Temperatura do pico principal entre 180 e 250°C	Informação TL não é perdida durante processo térmico
Curva de emissão simples, de preferência com um único pico	Facilita a análise do sinal TL
Resistência a diversos fatores ambientais, tais como: luz, umidade, solventes orgânicos, poluição e gases	Estabilidade do sinal TL
Resposta que varie linearmente para um amplo intervalo de dose absorvida	Facilidade de calibração
Fácil tratamento térmico	Facilita e agiliza a reutilização do material
Baixo custo e facilidade de obtenção	Incentiva a produção do material e seu uso

2.4.1.1 Curva de Emissão

Representa a emissão do sinal TL em função da temperatura (ou do tempo) de aquecimento do material TL, sendo uma característica do material TL. A curva de emissão TL pode apresentar vários picos, onde cada um está associado a uma determinada armadilha (nível de energia) e é caracterizado pela temperatura onde ocorre o máximo da emissão termoluminescente. Esse pico relaciona-se à probabilidade do elétron ou buraco escapar da armadilha. Com isso, quando a temperatura do material é menor que a do pico considerado a luz emitida é tem baixa intensidade devido aos poucos elétrons ou buracos sendo liberados.

A probabilidade de escape por unidade de tempo é dada pela equação 3:

$$p = s * exp(-E/KT) \quad (3)$$

onde E é a energia de ativação, ou profundidade da armadilha, e representa a energia necessária para levar o elétron da armadilha até a banda de condução; *s* é o fator de frequência, que 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 é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A figura 7 representa o significado de E e *s* de um elétron em uma armadilha. (MCKEEVER, 1985). Assim, aquecendo-se o material aumenta-se a probabilidade de escape e também a intensidade da luz, até a temperatura máxima do pico (CAMPOS, 1998).

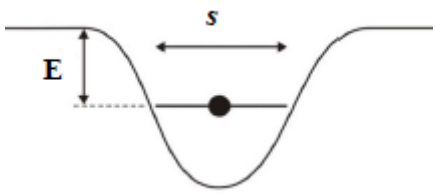


FIGURA 7- Esquema de uma armadilha para elétrons mostrando a energia de ativação E e o fator de frequência s (*BARROS, 2008.)*

A energia de ativação pode ser avaliada por diferentes métodos, sendo o método da sumida inicial do pico da curva de emissão TL um método de fácil implementação. Esse método sugere que, quando a intensidade TL tem não mais que 15% da intensidade máxima do pico TL, a depleção de portadores aprisionados não é significativa. Assim a intensidade relativa na parte inicial da curva de emissão pode ser representada por:

$$I \propto \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad 4$$

onde I é a intensidade TL, E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Assim, um gráfico de ln I versus 1/T produz uma reta com inclinação igual a –E/k, portanto a inclinação da reta multiplicada pela constante de Boltzmann corresponde à energia de ativação (SUNTA, 2015).

Um dos métodos para avaliar o sinal TL é pelo método da altura do pico de emissão no pico dosimétrico. Este método tem algumas desvantagens, por exemplo em doses baixas a altura do pico pode sofrer flutuações estatísticas muito maiores do que para o sinal integrado e no caso

de curvas de emissão complexas a altura de pico pode ser influenciada por sobreposição dos picos (KITIS, GOMEZ-ROS e TUYN, 1998).

Outro método da avaliação do sinal TL é da integração da curva do sinal, atenuando flutuações estatísticas sofridas pelo método da altura do pico.

A deconvolução da curva TL também é um método da avaliação do sinal TL, consistindo na separação dos picos TL de um material. Essa técnica utiliza-se de parâmetros independentes de cada um dos picos, como por exemplo, energia de ativação (E), intensidade máxima (Imax) do pico e a posição do mesmo em unidade de temperatura, sendo possível a discriminação dos picos TL sobrepostos.

2.4.1.2 Dependência Energética do material TL

Representa a variação da resposta TL, para uma dose fixa, em função da energia do feixe de radiação ionizante (ATTIX, 1986). A intensidade luminescente emitida por TLD é proporcional à energia absorvida por esse material. Assim, torna-se importante avaliar a variação no coeficiente de absorção do material com a energia de radiação. Os coeficientes de atenuação e de absorção de energia do material determinam a quantidade de energia do feixe que é absorvida no volume sensível do dosímetro para cada energia. Consequentes diferentes materiais apresentam diferentes dependência energética, conforme é apresentada pela figura 8.

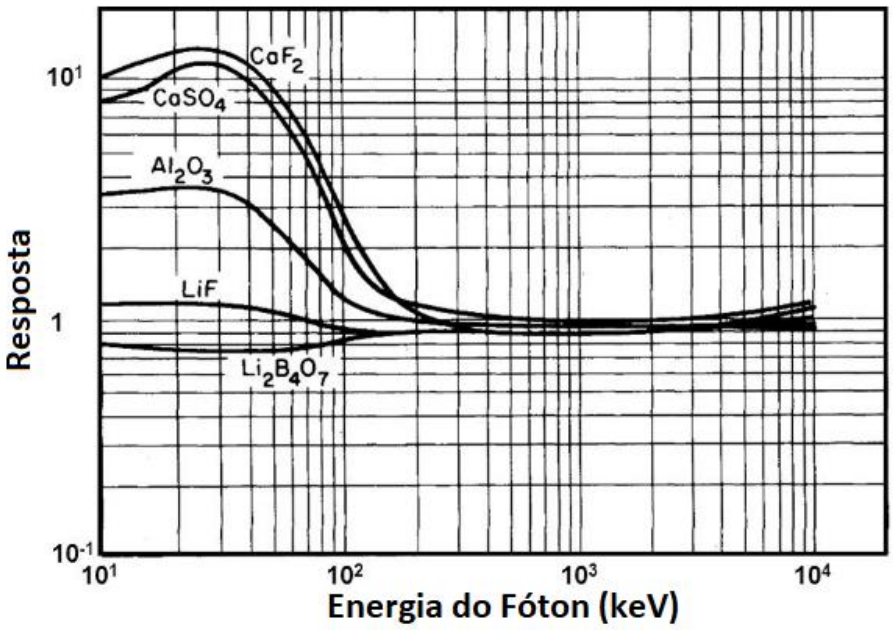


FIGURA 8 -Sensibilidade dos cristais TL em função da energia; calculadas como a razão da energia depositada no cristal pela energia depositada no tecido: $CaSO_4$; CaF_2; Al_2O_3 ; LiF; $CaCo_3$ e $Li_2B_4O_7$

A dependência energética de um TLD pode ser desejável, dependendo da aplicação específica. Em Proteção Radiológica, por exemplo, o uso de TLDs com dependência energética é interessante na área de dosimetria individual, com o propósito de identificação da energia do feixe a que um indivíduo foi exposto.

2.4.1.3 Dependência com Dose

A dependência da resposta TL de um material é avaliada através da curva de dose-resposta, que representa a resposta TL em função da dose de radiação. Normalmente, essa curva apresenta 3 regiões: linear, supralinear e saturação. Para a dosimetria, a região de interesse é a região linear, onde a resposta TL é linear com a dose, mas a região supralinear também pode ser utilizada utilizando-se fatores de correção para intervalos específicos de dose. A figura 9 representa a curva de dose-resposta típica de um TLD com as respectivas regiões.

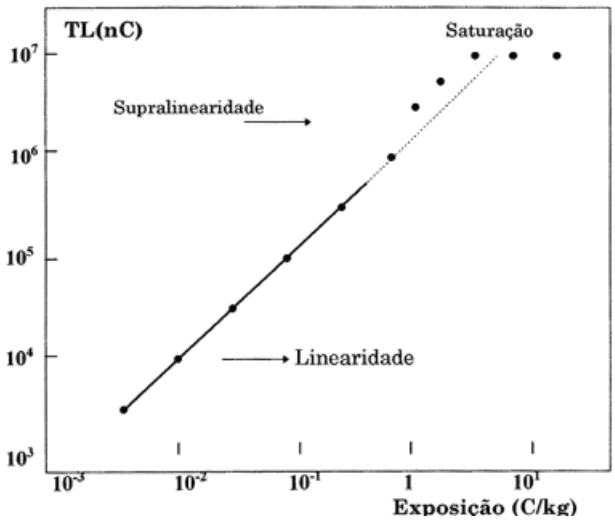


FIGURA 9- Curva de dose-resposta típica de um TLD. Fonte: (CAMPOS, 1998)

2.4.1.4 Homogeneidade de grupo e Reprodutibilidade do TLD

A homogeneidade do grupo de patilhas TL de um dado material e a reprodutibilidade de resposta individual de cada pastilha também são parâmetros importantes para caracterização dosimétrica de TLDs. Esses parâmetros representam, respectivamente, a repetição de resposta TL entre as medidas obtidas pelo grupo de pastilhas de um lote e por cada pastilha individualmente.

A homogeneidade do grupo é dada pelo coeficiente de variação da homogeneidade, sendo dado pela equação 5:

$$CVh = \frac{Lmax - Lmin}{L\,min}\ x\ 100\% \tag{5}$$

onde CVh é coeficiente de variação da homogeneidade; L_{max} é a maior leitura do grupo de TLDs e L_{min} é a menor leitura do grupo de TLDs.

A reprodutibilidade de resposta de uma pastilha individual é dada pelo coeficiente de variação de resposta, dado pela equação 6:

$$\mathrm{CVr} = \frac{\mathrm{S}_{li} - \mathrm{I}_{S}}{\mathrm{L}_{i}}\, x\ 100 \tag{6}$$

onde CVr é o coeficiente de variação da reprodutibilidade; S_{li} é o desvio padrão das leituras de uma determinada pastilha; I_s é o intervalo de confiança para o desvio padrão e L_i é a média das leituras de uma determinada pastilha.

Para ambos coeficientes, espera-se os menores valores possíveis, ou seja: quanto menor o coeficiente de variação da homogeneidade mais homogêneo é grupo de pastilhas, do mesmo modo que quanto menor for o coeficiente de variação da reprodutibilidade, mais reprodutível é a pastilha. Entretanto, não é estabelecido um limite aceitável para os valores desses coeficientes.

2.4.1.5 Desvanecimento

O desvanecimento é a perda de resposta TL do material ao longo do tempo, em condições normais de armazenagem; ou seja, é a liberação espontânea dos elétrons ou buracos de suas armadilhas, fazendo com que haja a recombinação.

O desvanecimento pode ser causado por variações de temperatura, luz ou umidade ambiente, bem como por atrito do material. Por esse motivo, os TLDs devem sem guardados em lugar onde esses fatores se mantenham controlados. Além disso, o tratamento térmico pré-leitura de TLDs e realizado para que o desvanecimento causado por temperatura ambiente seja eliminado da resposta, aumentando a reprodutibilidade.

A tabela 2 exibe as características de alguns dos principais dosímetros termoluminescentes utilizados comercialmente. Na tabela, a dependência energética é mostrada pela razão entre a resposta TL após irradiação com 30 keV e com ^{60}Co. A sensibilidade apresentada é normalizada em relação a reposta do LiF:Mg,Ti.

Tabela 2 - Principais características dos TLDs comerciais (adaptado de MCKEEVER, 1985)

Material	LiF:Mg,Ti	$CaSO_4$:Dy	$Li_2B_4O_7$:Mn	CaF_2:Dy	LiF:Mg,Cu,P
Pico de emissão (°C)	210	220	210	200 e 240	232
Número Atômico efetivo	8,14	15,3	7,4	16,3	8,14
Dependência energética 30 keV/ ^{60}Co	1,3	10-12	0,9	13-15	1,3
Sensibilidade Relativa	1	30	0,4	16	25
Desvanecimento Térmico	5-10% por ano	7-30% em 6 meses	5% em 2 meses	25% em 4 meses	Desprezível

2.4.2 Sistema da Leitura TL

A leitora termoluminescente que é o equipamento responsável pela leitura dos TLDs. Sendo um equipamento que possibilita o aquecimento controlado do material TL,transforma o sinal luminoso em um sinal elétrico, permitindo avaliar a dose em função da luz emitida. A figura 10 exibe esquematicamente o leitor TL.

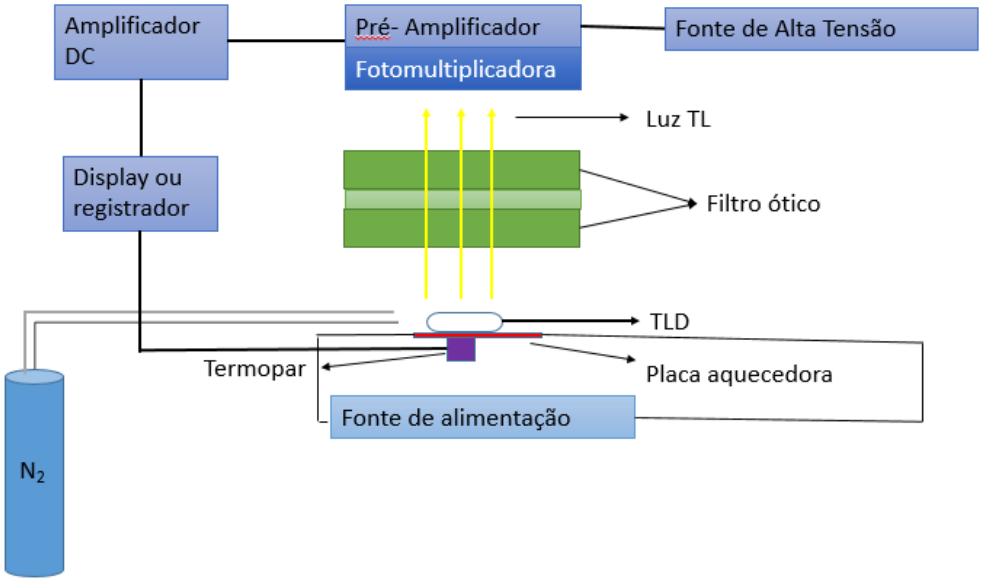


FIGURA 10 - Esquema de leitor TL

Os principais componentes da leitora podem ser divididos em três: sistema de aquecimento, sistema de detecção de luz e de conversão de sinais elétricos.

2.4.2.1 Sistema de aquecimento

O sistema de aquecimento da leitora TL é constituído por uma placa metálica, onde é posicionado o TLD para seu aquecimento. Desta forma, energia térmica é fornecida ao TLD para que ele emita luz devido à recombinação das cargas liberadas pela radiação. Esse aquecimento é realizado por taxa de aquecimento constante, que é monitorado pelo termopar.

Esse sistema faz o uso do nitrogênio para eliminar o oxigênio ao redor da placa, reduzindo os sinais não induzidos pela radiação e também evitando a oxidação devido aos sucessivos aquecimentos, consequentemente aumentando a vida útil do aparelho.

2.4.2.2 Sistema de detecção de luz

O sistema de detecção de luz é formado pelo filtro ótico, por onde passa a luz emitida do TLD, e pela fotomultiplicadora. O filtro tem a função de filtrar a radiação devida ao aquecimento da placa metálica em que o TLD é posicionado, consequentemente protegendo a fotomultiplicadora, que tem a função de transformar o sinal luminoso emitida pelo TLD em sinal elétrico proporcional à intensidade de luz emitida.

2.4.2.3 Sistema de conversão de sinal elétrico

O sinal elétrico gerado pela fotomultiplicadora passa por um sistema de amplificação e por um sistema de processamento e apresentação do sinal, que é dado em unidade de carga elétrica em função do tempo de aquisição (ou temperatura).

3. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram produzidas pastilhas TL para fins de dosimetria termoluminescente. Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos de produção das pastilhas, os feixes de radiação utilizados nos estudos de caracterização das pastilhas dosimétricas produzidas, o protocolo de tratamento térmico e de leitura para obtenção da resposta TL, e são descritos os métodos realizados para a caracterização da resposta das pastilhas dosimétricas.

3.1 Síntese dos cristais termoluminescentes

Neste trabalho foram produzidos cristais TL a base de $CaSO_4$ com diferentes dopantes. Em todos os materiais produzidos, foi utilizado o método de Yamashita para a produção e crescimento dos cristais TL ((YAMASHITA *et al*., 1968).

A síntese dos cristais pode ser subdividida nas etapas mostradas na figura 11.

FIGURA 11 - Etapas da síntese dos cristais

As etapas 1 a 2 foram realizadas na empresa MRA Indústria Ltda, enquanto que as outras etapas foram realizadas no Centro de Instrumentação, Dosimetria e Radioproteção (CIDRA), do Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP (DF-FFCLRP-USP).

3.1.1 Crescimento dos cristais de $CaSO_4$

Os cristais de $CaSO_4$ produzidos neste trabalho utilizaram o método de Yamashita (YAMASHITA *et al*., 1968), que consiste na mistura de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) com óxido do dopante utilizado e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Para a obtenção dos cristais TL, primeiramente as quantidades de soluto ($CaCO_3$ e os dopantes) são mensuradas em uma balança analítica. Em uma capela é realizada lentamente a

mistura do soluto com o ácido. A mistura é homogeneizada em agitador magnético por volta de 1 hora a 300ºC. Em seguida, essa mistura é introduzida em um balão volumétrico, ficando envolto em uma manta aquecedora em um sistema aquecido para que o ácido evapore. O sistema de crescimento é selado à vácuo através da utilização da bomba a vácuo, evitando que vapor residual não passe para o ambiente. O vapor do ácido passa por um condensador, onde voltam para forma líquida e são depositados em *erlenmeyer* com hidróxido de sódio para neutralização do ácido. Para o crescimento dos cristais, o processo leva em torno de 3 dias. A figura 12 exibe o arranjo experimental para o crescimento dos cristais.

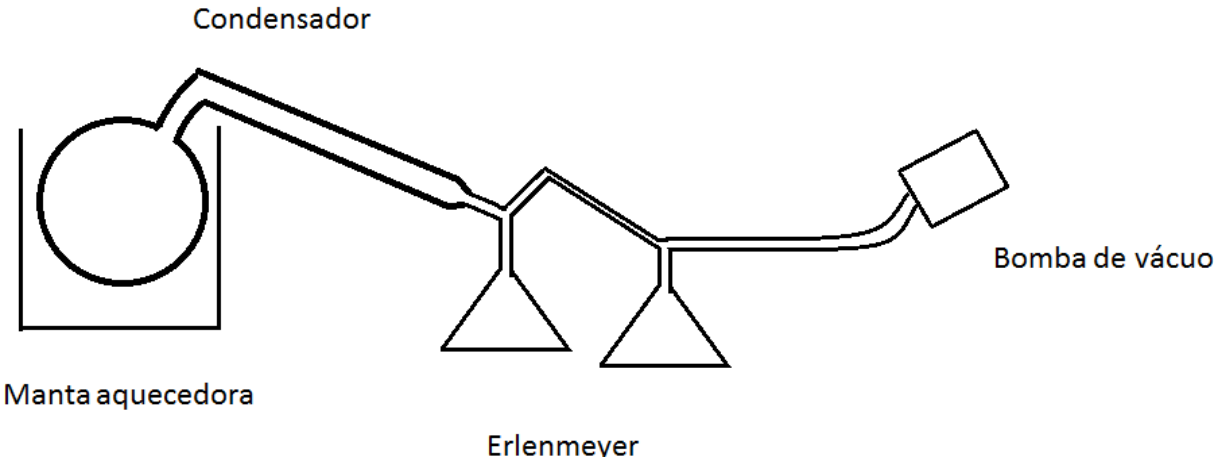


Figura 12: Esquema do aparato utilizado para crescimento de cristais TL

Nesse trabalho foram utilizados diferentes óxidos de terras raras como dopante do $CaSO_4$. Os materiais utilizados, bem como as proporções dos óxidos dos dopantes (dado em mol% da massa do $CaCO_3$) são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 – Cristais TL produzidos e informações de dopantes utilizados

Cristal TL	Massa de $CaCO_3$ (gramas)	Massa do dopante (gramas)	Proporção em relação $CaCO_3$ (mol %)	Volume H_2SO_4 (mililitro)
$CaSO_4$:Tm	10,0000 ± 0,0001	Tm_2O_3: 0,0180 ± 0,0001	0,05 mol%	250
$CaSO_4$:Dy,Tm	10,0000 ± 0,0001	Tm_2O_3 e Dy_2O_3 : 0,0090 ± 0,0001	Tm_2O_3: 0,02 mol% e Dy_2O_3: 0,03 mol%	250
$CaSO_4$:Tb	10,0000 ± 0,0001	Tb_4O_7: 0,0180 ± 0,0001	0,05 mol%	250
$CaSO_4$:Dy,Tb	10,0000 ± 0,0001	Tb_4O_7:: e Dy_2O_3: 0,0090 ± 0,0001	Tb_4O_7:: 0,02 mol% Dy_2O_3: 0,03 mol%	250
$CaSO_4$:Eu	10,0000 ± 0,0001	Eu_2O_3: 0,0180 ± 0,0001	0,05 mol%	250
$CaSO_4$:Dy,Eu	10,0000 ± 0,0001	Eu_2O_3 e Dy_2O_3: 0,0090 ± 0,0001	Eu_2O_3: 0,02 mol% Dy_2O_3: 0,03 mol%	250

3.1.2 Lavagem e secagem

Após o processo do crescimento dos cristais, tem-se o procedimento da lavagem de modo a retirar resquícios remanescentes do ácido nos cristais. Esse processo consiste em três lavagens em água fria e três lavagens em água quente, de modo alternado.

Após a lavagem dos cristais, a secagem consiste no aquecimento dos cristais em forno à temperatura de 300°C durante 30 minutos.

3.1.3 Moagem e refino

Após a secagem dos cristais, estes são moídos manualmente em cadinho cerâmico e peneirados para obtenção de cristais com granulometria máxima de 0,180 mm.

3.1.4 Lavagem e calcinação

Um segundo processo de lavagem dos cristais, agora em pó, é realizado para homogeneização dos tamanhos dos grãos. Esse processo consiste em três lavagens em água fria

e três em água quente, de forma alternada. Em seguida o pó é colocado em forno a 700°C durante uma hora. Um choque térmico é realizado colocando-se o material em peça de alumínio a 5°C logo após o tratamento térmico.

3.1.5 Mistura dos cristais TL com teflon

Para a formação de pastilhas dosimétricas, os cristais em pó são misturado com teflon em uma proporção de 2:1 em massa. A mistura é mantida em baixa temperatura (-10ºC) até a prensagem, de modo que o teflon não forme agregados.

3.1.6 Prensagem das pastilhas dosimétricas

Os TLDs produzidos neste trabalho são sob a forma de pastilhas dosimétricas produzidas a partir da prensagem da mistura do pó do cristal TL e de teflon. Cada pastilha tem 51 mg da mistura. Para prensagem, é utilizada prensa mecânica manual e o material é colocado em molde fabricado no DF – FFCLRP - USP, conferindo o mesmo formato, tamanho e peso para todas as pastilhas. O formato das pastilhas é cilíndrico, com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. A figura 13 mostra os moldes para prensagem das pastilhas (a) e uma pastilha produzida (b).

(a) (b)

Figura 13- Modelo utilizado para a prensagem (a) e pastilha produzida (b)

Após a prensagem das pastilhas passam por um processo de sinterização, em forno à 300°C durante trinta minutos e à 400°C durante uma hora. Esse processo é necessário para que não permaneçam bolhas na pastilha e para que se aumente sua rigidez mecânica (diminuição de esfarelamento).

3.2 Feixes de radiação

Neste trabalho foram utilizados feixes de fótons para a caracterização da resposta TL e dosimétricas dos TLDs produzidos.

3.2.1 Fonte de ^{137}Cs

A fonte utilizada para as irradiações de calibração dos TLDs foi de Césio-137 (^{137}Cs), não colimada, com energia média de 662 keV e taxa de dose de 1,37 µGy/s.

Para as irradiações nessa fonte, os TLDs foram posicionados no interior de suportes de acrílico, em um arranjo circular de 18 cm, conforme mostrado na figura 14. Essa com figuração foi escolhida para corresponder à calibração da fonte de ^{137}Cs do CIDRA, onde as irradiações foram realizadas.

Para a calibração dos TLDs, foi utilizada dose de 2,02 mGy.

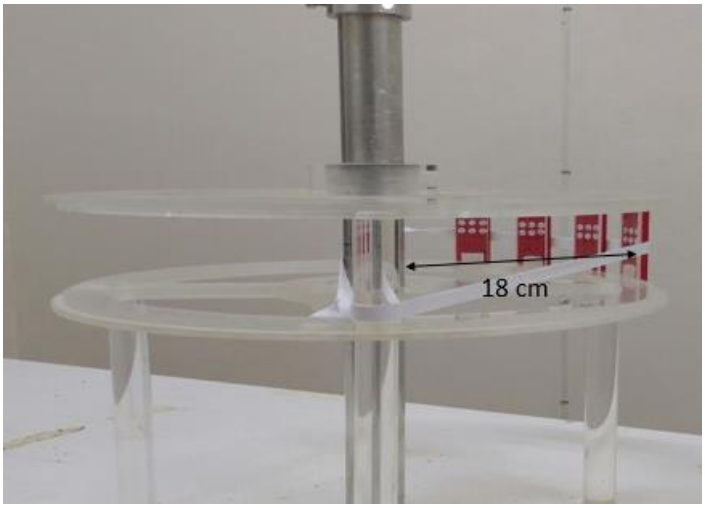


Figura 14- Posicionamento das pastilhas na fonte Césio

3.2.2 Feixes de raios-X

O equipamento de raios-X modelo Isovolt TitanH 160-GE, do CIDRA foi utilizado para as irradiações em feixes de baixas energias. Esse equipamento opera entre 20 e 160 kVp e possui uma filtração inerente de 0,8 mmBe e 2 mmAl.

Os feixes utilizados foram implementados conforme norma ISO 4037-1 e mostrados na tabela 4.

Tabela 4 – Padronização dos feixes de raios-X utilizados neste trabalho

	Tensão no Tubo (kV)	Energia Média (KeV)	Filtração adicional (mm)	1° CSR (mm)	Corrente (mA)
N 30	30	24	2 Al	1,15 Al	20
N 40	40	33	2 Al + 0,21 Cu	0,084 Cu	20
N 60	60	48	2 Al + 0,6 Cu	0,24 Cu	20
N 80	80	65	2 Al + 2 Cu	0,58 Cu	20
N 100	100	83	2 Al + 5 Cu	1,11 Cu	16
N 120	120	100	2 Al + 5 Cu + 1 Sn	1,71 Cu	13

Para todas as irradiações, os TLDs foram posicionados a 1 m do ponto focal do equipamento e posicionados em suporte de papel (sem material retroespalhador).

3.3 Tratamento térmico dos TLDs

O protocolo adotado neste trabalho para tratamento térmico de todos os TLDs produzidos foi o mesmo que o protocolo padrão utilizado pelo CIDRA para o TLD-900. Desta forma, foram utilizados tratamentos térmicos pré-irradiação e pré-leitura. Todos os tratamentos térmicos das pastilhas foram realizados no CIDRA.

O tratamento térmico pré-irradiação foi realizado antes das irradiações dos TLDs com o intuito de limpar qualquer informação dosimétrica ainda contida nas pastilhas devido a irradiações anteriores ou a armadilhamentos de cargas devidos a condições ambientais e de armazenagem dos dosímetros. O tratamento é realizado em um forno Bravac modelo M3, com a temperatura de 300°C durante vinte minutos.

O tratamento térmico pré-leitura foi realizado sempre antes das leituras com o intuito de eliminar respostas dosimétricas de armadilhas de baixas energias (baixas temperaturas), que são instáveis e podem prejudicar a reprodutibilidade de leitura dos dosímetros. O processo é

realizado em uma estufa de secagem Quimis, modelo Q317M-23, com a temperatura de 100°C durante trinta minutos.

A tabela 5 apresenta o protocolo de tratamento térmico dos TLDs.

Tabela 5 Protocolo de tratamento térmico utilizado neste trabalho

Tratamento	Temperatura	Duração
Pré-Irradiação	300°C	20 minutos
Pré-Leitura	100°C	30 minutos

3.4 Leitura

A leitora termoluminescentes utilizada foi marca Thermo, modelo QS 3500, com o programa de aquisição de dados WinREMS. O protocolo de leitura para o TLD-900 apresenta intervalo de temperatura para aquisição do sinal TL de 50°C a 310°C, com a curva de aquecimento de 5 °C/s. Utilizou-se, ainda, sistema de condicionamento de ar na câmara de leitura com nitrogênio.

A figura 15 mostra a leitora TL utilizada, com o detalhe da gaveta de leitura.

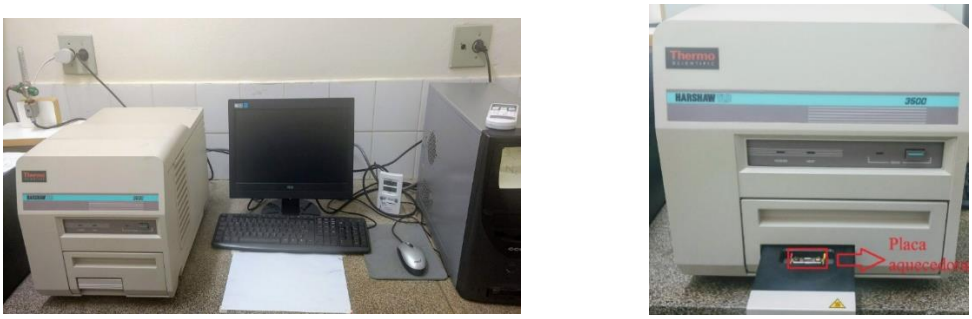


Figura 15- Leitor TL Thermo 3500 (a) e detalhe da gaveta de leitura (b)

3.5 Análises de resposta termoluminescente e dosimétrica

Para a caracterização dos materiais utilizados neste trabalho foram realizados testes de características termoluminescentes e dosimétricae. A tabela 6 apresenta esses testes.

Tabela 6 - Testes de luminescência e dosimétricos realizados

Tipo de Teste	Característica avaliada
Curva de emissão termoluminescentes	Teste TL
Dependência Energética	Teste Dosimétrico
Desvanecimento	Teste TL
Dose-Resposta	Teste Dosimétrico
Energia de ativação	Teste TL
Dependência Energética	Teste Dosimétrico
Sensibilidade	Teste Dosimétrico
Radioluminescência	Teste TL
Reprodutibilidade e Homogeneidade	Teste Dosimétricos

4.Respostas termoluminescentes

Neste capítulo serão apresentadas a curva de emissão luminescente dos TLDs produzidos, seu espectro de radioluminescência, a energia de ativação dos materiais e o desvanecimento para todas as pastilhas produzidas.

4.1 Curva de emissão luminescente

Para o estudo desse parâmetro, as pastilhas foram irradias na fonte de ^{137}Cs com uma dose de 2,02 mGy. Após a irradiação, as pastilhas não passaram pelo tratamento térmico pré-leitura estabelecido no protocolo deste estudo. Esse procedimento foi realizado de modo a verificar-se a curva de emissão luminescente de cada material sem eliminar os picos de emissão em baixa temperatura. Neste estudo, as leituras das pastilhas foram realizadas no intervalo de aquecimento de 50°C a 400 °C.

4.1.1 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy

A figura 16 exibe a curva de emissão termoluminescente de uma pastilha do grupo de $CaSO_4$:Dy. A figura apresenta, ainda, os picos de emissão individuais que formam o sinal dosimétrico. Esses picos foram obtidos a partir da deconvolução do sinal termoluminescente, realizado através de metodologia apresentada na literatura (A.HARVEY, MIESHERL.RODRIGUES e KIMBERLEEJ.KEARFOTT, 2011)

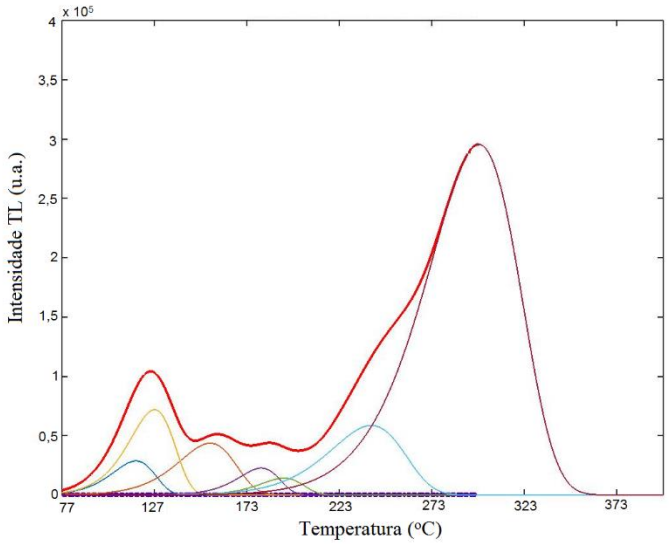


FIGURA 16 – Intensidade termoluminescente em função da temperatura para uma pastilha de $CaSO_4$:Dy

A figura mostra que a curva de emissão típica do $CaSO_4$:Dy apresenta vários picos de emissão que compõe os dois picos de emissão principais, sendo um pico de baixa intensidade por volta de 125°C e o segundo pico, de maior intensidade, por volta de 300°C. O pico de maior intensidade é relacionado à resposta dosimétrica do material, sendo este chamado de pico dosimétrico. O perfil da curva obtida dessa pastilha, com dois picos de emissão, condiz com os relatados pela literatura. (CAMPOS, 1998). Entretanto, a temperatura dos picos de maior intensidade apresenta um deslocamento de, aproximadamente, 80ºC na direção de mais altas temperaturas em relação à literatura. Deslocamentos do pico de emissão principal foram encontrados, também, em testes adicionais realizados com pastilhas de TLD-100.

4.1.2 Pastilhas dosimétricas produzidas

A figura 17 apresenta as curvas de luminescência das pastilhas fabricadas neste trabalho, sendo: $CaSO_4$:Dy,Tm; $CaSO_4$:Tm; $CaSO_4$:Dy,Tb; $CaSO_4$:Tb; $CaSO_4$:Dy,Eu e $CaSO_4$:Eu.

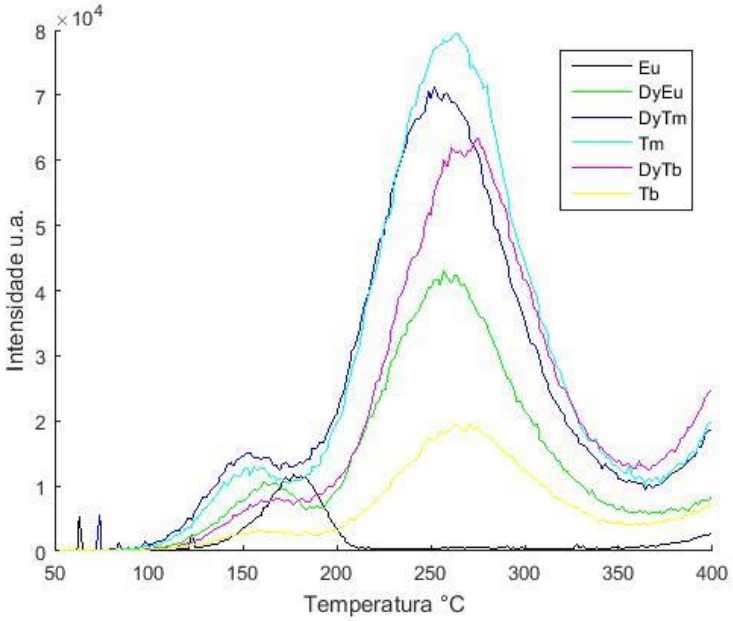


FIGURA 17 - Intensidade TL em função da temperatura para as pastilhas produzidas neste trabalho

A pastilha de $CaSO_4$:Eu é a única a apresentar um único pico em temperatura relativamente baixa (aproximadamente 180°C). Desta forma, o dopante európio fez com que não se criassem armadilhas profundas na matriz do cristal. Como a pastilha de $CaSO_4$:Eu apresenta seu pico de emissão em baixa temperatura, o tratamento térmico pré-leitura padrão utilizado neste trabalho consome uma parte significativa de sua resposta. Além disso, a intensidade de pico apresentada é baixa em relação aos outros materiais. Portanto, essas características fazem com que esse material não seja útil para dosimetria termoluminescente de

feixes de fótons nas doses e energias utilizadas e outros testes não foram realizados com essas pastilhas.

As pastilhas que apresentam o mesmo perfil da curva de emissão TL da pastilha de $CaSO_4$:Dy são: $CaSO_4$:Tm; $CaSO_4$:Dy,Tm; $CaSO_4$:Tb; $CaSO_4$:Dy,Tb e $CaSO_4$:Dy,Eu. Portanto os elementos disprósio, túlio e térbio, quando utilizado como material dopante na matriz de $CaSO_4$, produzem armadilhas rasas (baixa temperatura) e profundas (alta temperatura), assim como o disprósio.

A pastilha de $CaSO_4$:Tm produzida neste trabalho apresenta um pico de menor intensidade em aproximadamente 155°C e o pico dosimétrico por volta de 260°C. A literatura mostra que os picos de emissão desse material se apresentam em 120°C e 220°C (CHAGAS, NUNES, *et al.*, 2010), de modo que há uma diferença em torno de 30 a 40°C com as temperaturas encontradas. Como comentado anteriormente, essas diferenças podem ser devidas a erros de instrumentação e devem ser melhor investigadas. O $CaSO_4$:Tm é o material termoluminescente que apresentou a maior intensidade luminescente entre os materiais produzidos, quando considerada a área sob a curva do pico dosimétrico. Isto pode ser devido tanto à quantidade de armadilhas formadas no material ou à probabilidade de recombinação de íons em função da temperatura, quanto pela profundidade das armadilhas. A deconvolução do sinal TL poderia ser utilizada para avaliação das componentes do pico de emissão e, juntamente com as energias de ativação para o material, podem auxiliar no entendimento do sinal dosimétrico. Este trabalho, entretanto, não objetivou análises mais aprofundadas das componentes do sinal TL das pastilhas.

A pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm apresenta pico de emissão TL por volta de 155°C e o pico dosimétrico encontra-se em torno de 250°C. A literatura indica picos em 120°C e 220°C (DAHAB, KHAMIS e ARAFAH, 2017). A intensidade TL do primeiro pico de emissão desse material é ligeiramente superior à intensidade TL do $CaSO_4$:Tm para o mesmo pico. Entretanto, esse pico de emissão não contribui para o sinal dosimétrico devido ao tratamento térmico pré-leitura usualmente utilizado. Desta forma, o $CaSO_4$:Dy,Tm apresenta resposta TL menor que o $CaSO_4$:Tm devido à menor intensidade de emissão do seu pico dosimétrico.

O $CaSO_4$:Tb apresenta pico de emissão em 150°C e pico dosimétrico por volta de 270°C, sendo que a literatura apresenta esses mesmos picos em 150°C e 220 °C (SANAYE, DHABEKAR, *et al.*, 2003). De forma geral, há baixa intensidade de emissão TL e a diferença entre os picos é menos pronunciada do que para os outros materiais. A intensidade de sua resposta é baixa quando comparada com a pastilha de $CaSO_4$:Tm, sendo quase quatro vezes menor. Isto faz com que esse material não seja útil para a dosimetria termoluminescentes em

baixas doses, como as encontradas usualmente em dosimetria individual. Desta forma, não foram estudadas outras características dessas pastilhas nesse trabalho.

A pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb apresenta o pico de emissão em 165°C e pico dosimétrico por volta de 270°C. Nota-se um aumento de sua intensidade TL quando comparada com a pastilha com térbio como dopante único e uma intensidade TL menor que a pastilha de $CaSO_4$:Tm.

A combinação de dopantes nas pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu resultou em um aumento na intensidade TL, em comparação com o material dopado apenas com európio, além de resultar na apresentação de dois picos de emissão TL, ao contrário do $CaSO_4$:Eu, que apresentou um único pico de emissão. Os picos de emissão do $CaSO_4$:Dy,Eu se encontram em 165°C e 250°C. A literatura não apresenta esses picos de emissão para comparações.

De acordo com as curvas de emissão e intensidades TL dos picos dosimétricos dos materiais apresentados, as pastilhas de $CaSO_4$:Tm, $CaSO_4$:Dy,Tm, $CaSO_4$:Dy,Tb e $CaSO_4$:Dy,Eu foram as que apresentaram maiores potencialidades para aplicações em dosimetria nas condições estudadas, sendo o $CaSO_4$:Tm o material com a maior resposta dosimétrica entre os materiais produzidos. Estudos mais aprofundados acerca de tratamentos térmicos e parâmetros de leitura específicos para cada material ainda podem ser realizados para explorar as aplicações para cada material.

4.3 Radioluminescência

O estudo da radioluminescência foi realizada com espectrômetro TL-RL desenvolvido no DF-FFCLRP-USP (V.S.FRANÇA, C. OLIVEIRA e BAFFA, 2019). Foram analisados os espectros de radioluminescência com o objetivo de analisar a presença dos dopantes nas amostras, assim como suas emissões luminescentes. As medidas foram realizados para todas as amostra produzidas nesse trabalho, além da pastilha comercial de $CaSO_4$:Dy.

4.3.1 Pastilha de $CaSO_4$:Dy

A utilização de alguns materiais como dopante torna possível transições eletrônicas entre determinados níveis de energia. A partir dessas transições são gerados os fótons que irão compor o espectro de emissão.

A figura 18 apresenta o espectro de radioluminescência de uma pastilhas e $CaSO_4$:Dy

Pode-se notar através da figura que ocorre emissão TL em 480 nm e 570 nm,

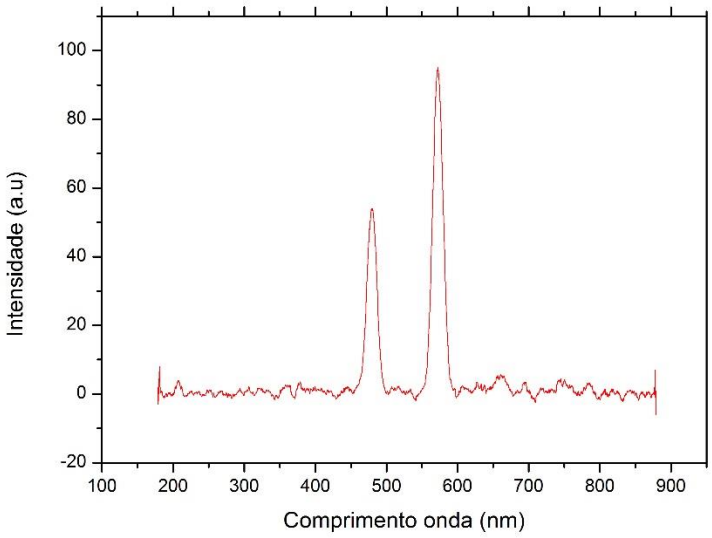


Figura 18- Intensidade TL em função do comprimento de onda para o TLD-900 (CaSO4:Dy)

demostrando a presença dos íons de Dy^{+3}, já que esse íons é caracterizado pelo pico em 480 nm, devido a transição entre os níveis $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4H_{9/2}$, e pelo segundo pico, devido à transição de $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (LAKSHMANAN, 2001) .

4.3.2 Pastilhas de $CaSO_4$:Tm e $CaSO_4$:Dy,Tm

Os espectros de radioluminescência das pastilhas de $CaSO_4$:Tm e $CaSO_4$:Dy,Tm são apresentados na figura 19.

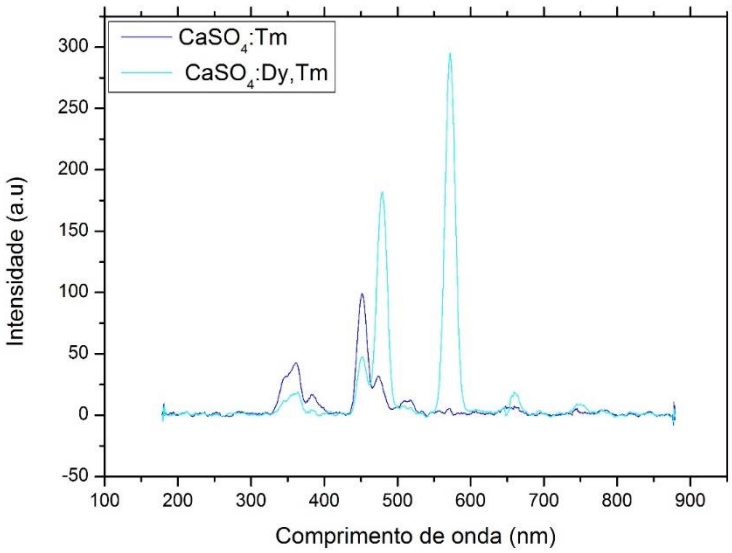


FIGURA 19 - Intensidade TL em função do comprimento de onda para as pastilhas de CaSO4:Tm eCaSO4:Dy,Tm

Na figura, os picos em 480 nm e 570 nm referem ao íon Dy^{+3}, conforme citado anteriormente. Os picos que referem-se ao íon Tm^{+3}, 360 nm, 452 nm e 480 nm, são devidos a transição entre os níveis $^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, respectivamente.

4.3.3 Pastilhas de $CaSO_4$:Tb e $CaSO_4$:Dy,Tb

A figura 20 exibe os espectros de radioluminescência obtidos para as pastilhas de $CaSO_4$:Tb e $CaSO_4$:Dy,Tb.

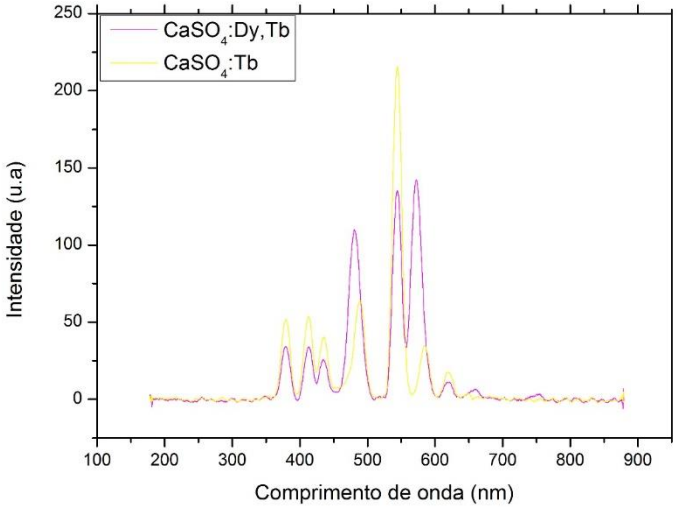


FIGURA 20 - Intensidade TL em função do comprimento de onda para as pastilhas de CaSO4:Tb e CaSO4:Dy,Tb

Excluindo-se os picos de emissão do Dy^{+3}, os picos restantes referem-se ao íon de Tb^{+3}. Esse íon é caracterizado pela emissão principal em 544 nm, que se refere a transição entre os níveis $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Pode-se observar na figura 20 que esse pico é o que apresenta maior intensidade para o material. Observa-se, ainda, outras emissões menos intensas em 412 nm ($^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$), 435 nm($^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$), 488 nm ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$), 586 nm ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$) e 620 nm ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$). (AYLA R. B. S. GALAÇOA)

4.3.4 Pastilhas de $CaSO_4$:Eu e $CaSO_4$:Dy,Eu

Os espectros de radioluminescência foram obtidos para as pastilhas de $CaSO_4$:Eu e $CaSO_4$:Dy,Eu, sendo mostrados na figura 21

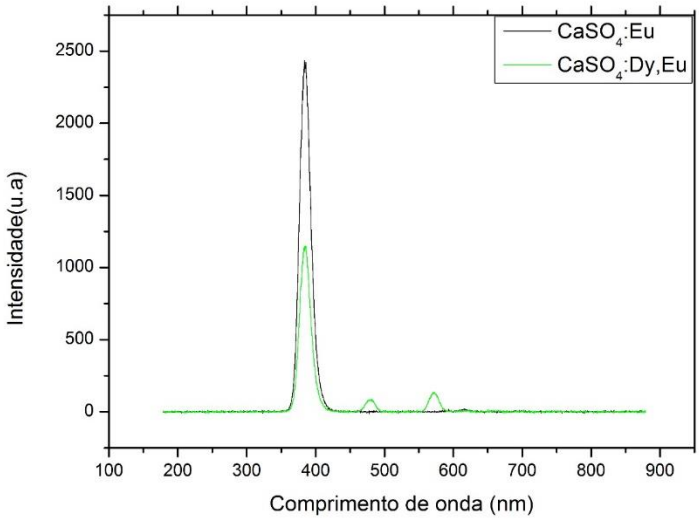


FIGURA 21 - Intensidade TL em função do comprimento de onda para as pastilhas de $CaSO_4$:Eu e CaSO4:Dy,Eu

Conforme a figura 21, a pastilha de $CaSO_4$:Eu apresenta somente um pico sendo este de alta intensidade. Já a pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu apresenta 3 picos, sendo o primeiro igual a pastilha $CaSO_4$:Eu e os dois últimos ocorrem em 480 nm e 570 nm (Dy^{+3}). O pico de alta intensidade em ambas pastilhas é devido ao íon de Eu^{+2} da transição f-d, permitida por dipolo elétrico, justificando essa alta intensidade (AYLA R. B. S. GALAÇOA).

A alta intensidade da emissão radioluminescente pode indicar a formação de armadilhas de rápido decaimento para os cristais dopados com európio, podendo explicar a baixa intensidade de sinal TL encontrada para esses TLDs.

4.4 Energia de ativação

Para o estudo da energia de ativação dos materiais, as pastilhas foram irradiadas em todos os feixes utilizados, com doses de 100 µGy a 50 mGy. Quando se utilizou o aparelho de raios-X, além da variação da dose também variou-se a tensão do tubo, mantendo-se a padronização dos feixes conforme a norma ISO 4037-1. Para a obtenção do valor da energia de ativação foi utilizado o método da subida inicial da curva de emissão, usando-se sempre o pico dosimétrico.

4.4.1 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy

A figura 22 apresenta os valores da energia de ativação para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy para as diferentes doses e feixes de radiação.

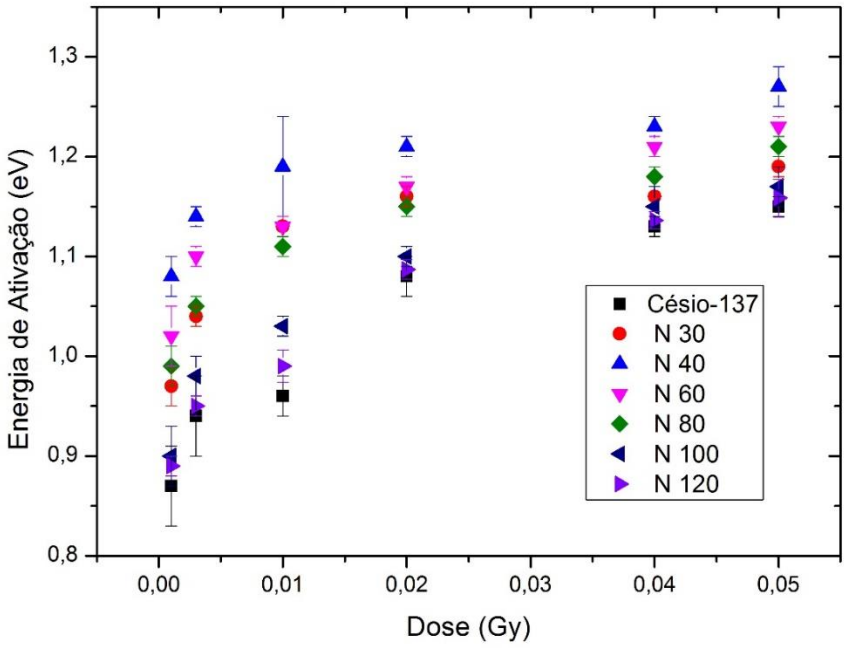


FIGURA 22- Energia de ativação em função da dose e feixe de radiação para $CaSO_4$:Dy

O valor da energia de ativação cresce em função da dose para baixas doses e tende a uma saturação. As energias de ativação variam entre 0,85 eV a 1,25 eV, sendo que, para fonte de ^{137}Cs, os valores apresentaram a maior variação, de até 24,3%, dentre os resultados obtidos. Esses dados estão condizentes com os da literatura, que apresenta variações de 0,8 eV a 2,3 eV para esse material (SRIVASTAVA e SUPE, 1983 ; FURETTA e GENNAI, 1981). No geral, as energias de ativação para o feixe de mais alta energia (^{137}Cs) foram as menores, dentre os feixes estudados. Isto indica a formação de armadilhas profundas e estáveis nesse material.

A variação percentual das energias de ativação para o $CaSO_4$:Dy se encontra na tabela 7.

Tabela 7 – Variações na energia de ativação para diferentes feixes para $CaSO_4$:Dy

Pastilha	Feixe	Variação de Energia (%)
$CaSO_4$:Dy	N30	18,8
	N40	15,0
	N60	17,1
	N80	18,2
	N100	23
	N120	23,3
	^{137}Cs	24,3

As mudanças no valor da energia de ativação são devidas à variação do pico dosimétrico na curva de emissão TL para diferentes valores de dose. A probabilidade de desarmadilhamento e recombinação de cargas na estrutura do material TL depende da dose, assim como da energia do feixe. Em relação à dose, esse efeito é pronunciado para baixas doses, em que nem todas as cargas são desarmadilhadas, e tende a uma saturação para doses elevadas, em que a quase totalidade de cargas já foi desarmadilhada.

4.4.2 Pastilhas de $CaSO_4$:Tm

A figura 23 apresenta os valores da energia de ativação para as pastilhas de $CaSO_4$:Tm para as diferentes doses e feixes de radiação.

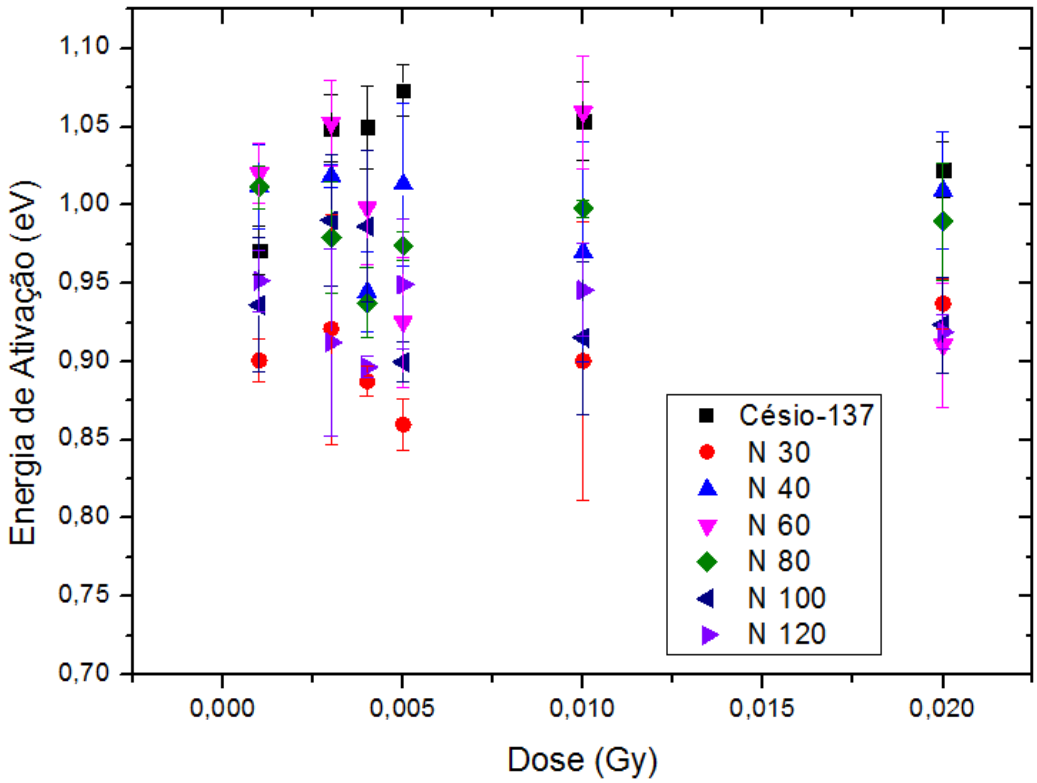


FIGURA 23- Energia de ativação em função da dose e feixe para CaSO4:Tm

A variação da energia de ativação encontrada foi menor em função da dose do que para o feixe de radiação utilizado. No geral, o feixe de ^{137}Cs apresentou as maiores energias de ativação, relativas a armadilhas mais profundas (maiores energias). As barras de incerteza, no geral maiores que as encontradas para o $CaSO_4$:Dy, não permitem a observação de uma tendência de variação na energia de ativação com a dose. Embora as barras de incerteza indiquem uma maior heterogeneidade na subida da curva de emissão das pastilhas de $CaSO_4$:Tm, em relação o $CaSO_4$:Dy, a tendência linear da energia de ativação em função da dose pode indicar que os cristais de $CaSO_4$:Tm possuem uma maior homogeneidade na profundidade das armadilhas produzidas .

A energia de ativação para pastilha de $CaSO_4$:Tm variou de 0,85 eV a 1,07 eV, sendo que na literatura o valor da energia de ativação varia entre 0,8 eV e 2 eV (NAMBI, BAPAT e GANGULY, 1974 ; HUZIMURA e ATARASH, 1982).

O feixe que resultou a menor variação da energia de ativação foi o N120, e o que apresentou maior variação foi o N60, como pode-se analisar através da tabela 8.

Tabela 8- Variações percentuais da energia de ativação para diferentes feixes para $CaSO_4$:Tm

Pastilha	Feixe	Variação de Energia (%)
$CaSO_4$:Tm	N30	8,5
	N40	7,8
	N60	14,2
	N80	6,9
	N100	9,1
	N120	5,3
	^{137}Cs	5,9

Os valores da energia de ativação para as pastilhas $CaSO_4$:Dy e $CaSO_4$:Tm foram próximos, sugerindo que o pico da curva de emissão TL para ambas pastilha são próximos, conforme encontrado neste trabalho.

4.4 3 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm

A figura 24 apresenta os valores da energia de ativação para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm para as diferentes doses e feixes de radiação.

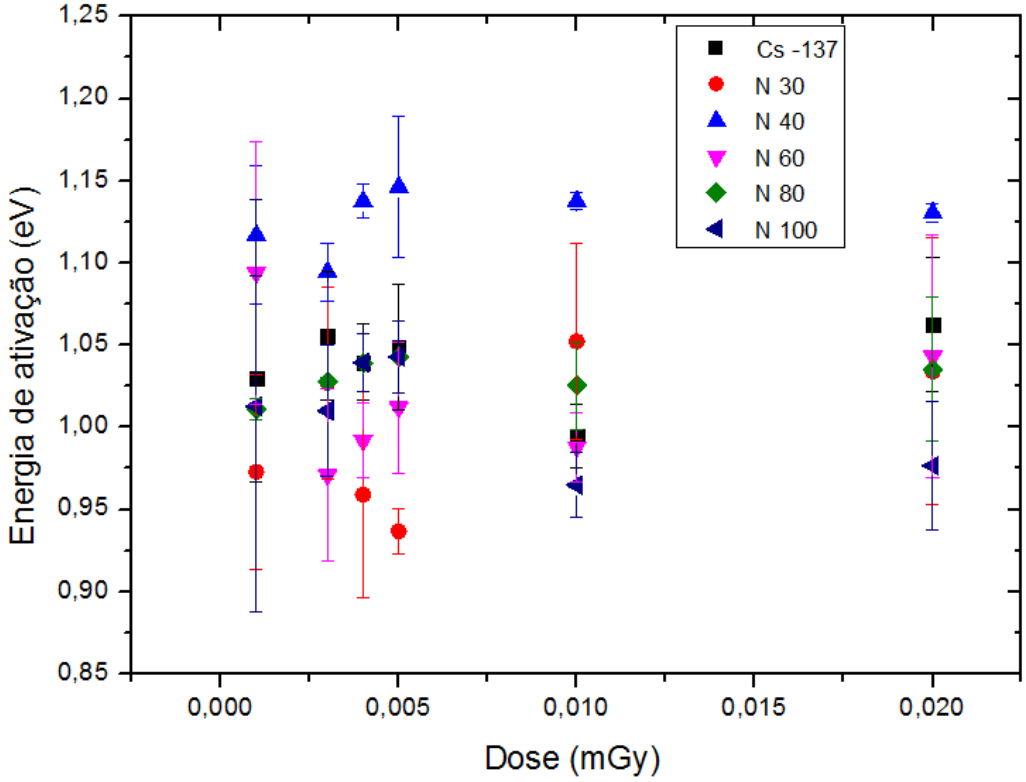


Figura 24 - Energia de ativação em função da dose e feixe para $CaSO_4$:Dy,Tm

Os valores da energia de ativação da pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm não apresentam uma tendência definida em função a dose. As energias de ativação para essas pastilhas variaram de 0,90 eV a 1,15 eV, sendo esses valores próximos aos valores da energia de ativação das pastilhas de $CaSO_4$:Dy e $CaSO_4$:Tm. O feixe N40 apresentou os maiores valores de energia de ativação, indicando uma subida mais lenta do pico de resposta TL para essa energia. Essa energia é, também, aquela em que o material apresenta maior dependência energética, em relação ao ^{137}Cs, indicando a formação de armadilhas em energias baixas, além daquelas em altas energias relacionadas às energias de ativação para os feixes de maiores energias.

A maior divergência entre os valores da energia de ativação obtido foi para o feixe N30 e a menor para o feixe N80, conforme a tabela 9. As barras de incerteza encontradas nas energias de ativação, entretanto, não permitem encontrar uma tendência de variação da energia de ativação em função da dose para os feixes utilizados.

Tabela 9- Variações da energia de ativação para diferentes feixes para $CaSO_4$:Dy,Tm

Pastilha	Feixe	Variação de Energia (%)
$CaSO_4$:Dy,Tm	N30	10,5
	N40	5,2
	N60	9,2
	N80	2,9
	N100	5,2
	N120	5,8
	^{137}Cs	6,8

4.4.4 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb

A figura 25 apresenta os valores da energia de ativação para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb para as diferentes doses e feixes empregados neste trabalho.

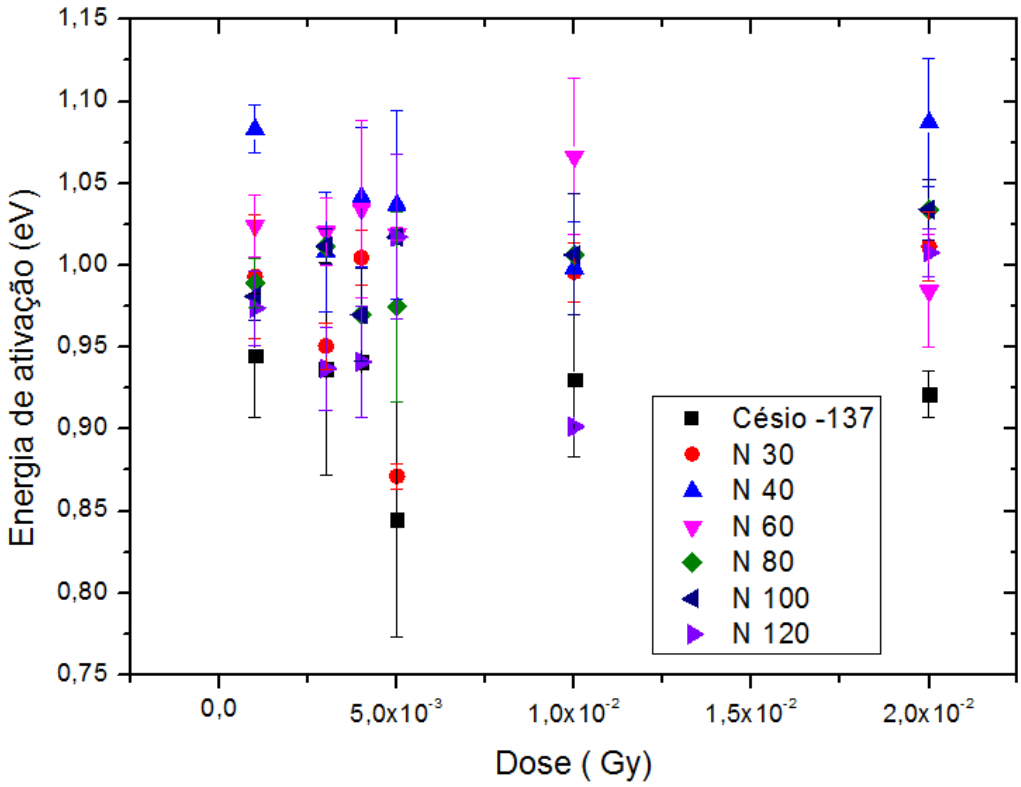


Figura 25 - Energia de ativação em função da dose e feixe para CaSO4:Dy,Tb

Assim como as pastilhas produzidas descritas anteriormente, as barras de incerteza encontradas são maiores que para o $CaSO_4$:Dy e a energia de ativação não apresenta uma

tendência definida em função da dose de radiação. O valor obtido da energia de ativação para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb variou de 0,85 eV a 1,10 eV, estando, aproximadamente, no mesmo intervalo dos outros materiais avaliados.

A maior variação entre os valores obtidos da energia de ativação foi obtido para o feixe N30 teve; já para N80 e N100 os valores são mais próximos, conforme pode ser visto pela tabela 10. Isto sugere que no feixe N30 ocorreu uma maior diferença na subida inicial do pico dosimétrico durante a variação da dose.

Tabela 10 - Variação da energia de ativação para diferentes feixes para a pastilha de $CaSO_4$:DyTb

Pastilha	Feixe	Variação de Energia (%)
$CaSO_4$:Dy,Tb	N30	13,8
	N40	8,1
	N60	8,4
	N80	5,8
	N100	5,8
	N120	7,8
	^{137}Cs	10,6

4.4.5 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu

A figura 26 apresenta os valores da energia de ativação para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu para as doses e feixes utilizados.

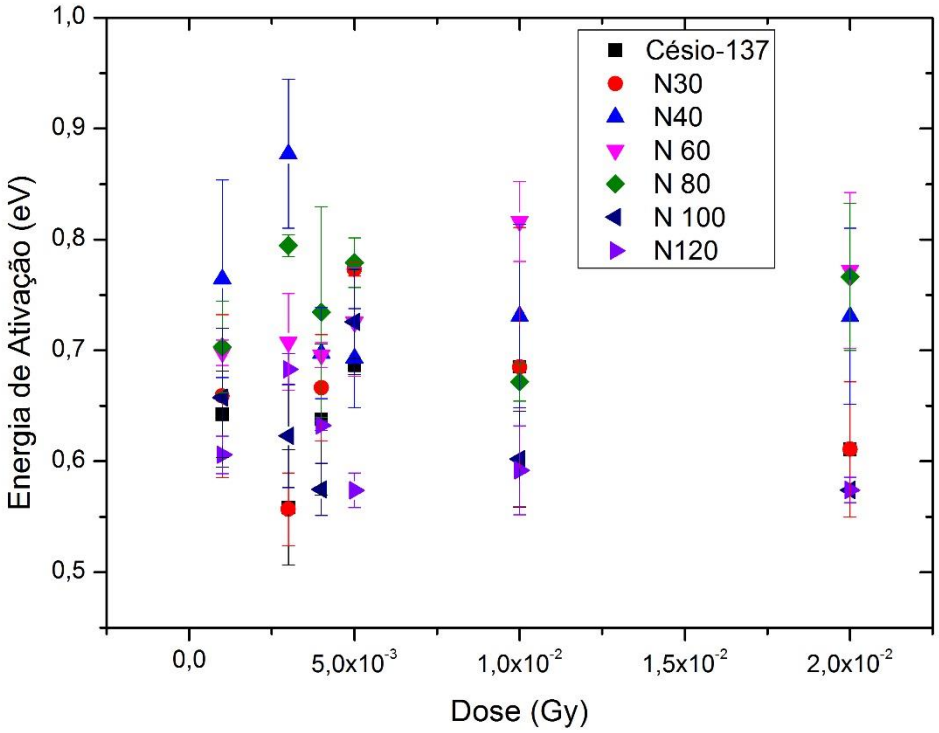


Figura 26- Energia de ativação em função da dose e feixe para pastilha de CaSO4:Dy,Eu

As energias de ativação do $CaSO_4$:Dy,Eu variaram de 0,65 a 0,98 eV. Desta forma, as energias de ativação encontradas para esse material são, em geral, menores que para os outros materiais estudados, indicando a presença de armadilhas de menores energias no cristal e/ou uma maior probabilidade de desarmadilhamento e recombinação em função da temperatura. Da mesma forma que encontrado anteriormente, não há tendência de aumento da energia de ativação com a dose para esse material, indicando que a subida da curva de emissão não varia com a dose.

O feixe N30 apresenta maior variação entre os valores de energia de ativação. Para o feixe N100 foi encontrada a menor variação, conforme a tabela 11.

Tabela 11 - Variação da energia de ativação para diferentes feixes para $CaSO_4$:Dy,Eu

Pastilha	Feixe	Variação de Energia (%)
$CaSO_4$:Dy,Eu	N30	13,9
	N40	8,3
	N60	8,4
	N80	10,7
	N100	5,8
	N120	7,8
	^{137}Cs	10,6

4.5 Desvanecimento

Para o estudo desse parâmetro as pastilhas analisadas foram irradiadas com dose de 2,02 mGy na fonte de ^{137}Cs. Após a irradiação, as pastilhas foram armazenadas em sala onde a temperatura, umidade e luminosidade foram controladas. As pastilhas permaneceram nessa sala no tempo determinado para a análise do desvanecimento, sendo que antes da leitura as pastilhas passaram pelo processo térmico pré-leitura conforme o protocolo estabelecido.

A figura 27 exibe os valores da resposta TL ao longo do tempo em relação à resposta TL obtida logo após a irradiação das pastilhas, sendo apresentados os dados das pastilhas comerciais e aquelas fabricadas neste trabalho.

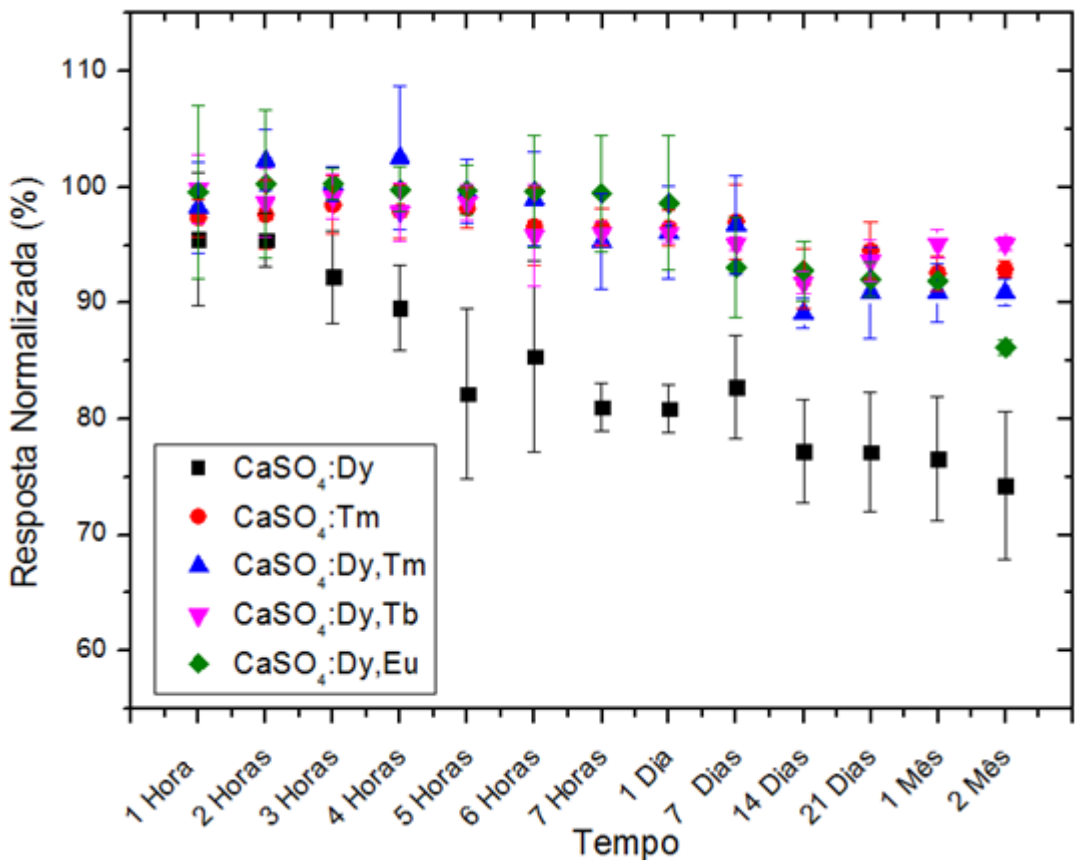


FIGURA 27 - Resposta TL normalizada pela resposta TL obtida logo após a irradiação em função do tempo para as pastilhas comerciais e as produzidas neste trabalho

A figura 27 mostra o desvanecimento do sinal TL para as pastilha de : $CaSO_4$:Dy; $CaSO_4$:Tm; $CaSO_4$:Dy,Tm; $CaSO_4$:Dy,Tb e $CaSO_4$:Dy,Eu. O desvanecimento representa a diminuição da resposta TL que é devido ao processo espontâneo da recombinação dos elétrons com os buracos, sendo mais propenso para armadilhas mais rasas (menores energias). Desta forma, nota-se que, no geral, os materiais produzidos neste trabalho apresentam menor desvanecimento que o material e as pastilhas comerciais de $CaSO_4$:Dy.

A pastilha de $CaSO_4$:Dy foi a que apresentou maior desvanecimento da resposta TL durante o tempo analisado, sendo que após 2 meses da irradiação ocorre perda de até 25,7% do sinal TL. Com isso, conclui-se que há armadilhas mais instáveis, ou mais rasas, nesse material, fazendo com que a probabilidade de ocorrer a recombinação seja maior. Como a profundidade das armadilhas é representada pela energia de ativação, o fato da energia de ativação desse material ser próxima da dos outros materiais sugere que a pastilha de $CaSO_4$:Dy apresenta maior quantidade de armadilhas rasas do que as outras pastilhas produzidas neste trabalho.

A pastilha de $CaSO_4$:Tm apresentou perda de 7,7% da resposta TL em relação a resposta inicial durante o tempo de 2 meses. A literatura mostra que o desvanecimento para a pastilha

de $CaSO_4$:Tm pode ser até 11% da resposta TL no período de um mês quando utilizado um tratamento térmico pré-leitura a 200°C (JUNOT, SANTOS, *et al.*, 2019).

A pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm apresenta um desvanecimento da resposta TL de 9,1 % no período. Já a pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb apresenta o menor desvanecimento dentre todas as pastilhas analisadas no período de 2 meses, tendo perda de 4,95 % do sinal TL. A pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu exibe perda de 13,8 % do sinal TL para o período de 2 meses após sua irradiação, sendo a de maior desvanecimento dentre as pastilhas produzidas neste trabalho. Isto sugere que esta pastilha possui as armadilhas mais rasas quando comparadas com os outros dopantes, corroborando os resultados obtidos de energia de ativação.

De acordo com o desvanecimento do sinal TL dos materiais apresentados, as pastilhas de $CaSO_4$:Tm, $CaSO_4$:Dy,Tm, $CaSO_4$:Dy,Tb e $CaSO_4$:Dy,Eu possuem desvanecimento menor que as pastilhas comerciais. Além disso, as pastilhas produzidas de $CaSO_4$:Tm apresentaram melhores resultados que os encontrados na literatura indicando potencialidade para aplicações, por exemplo, em dosimetria individual.

5.Resposta dosimétrica

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização dosimétrica das respostas TL das pastilhas produzidas. São apresentadas a sensibilidade e coeficiente de calibração, reprodutibilidade, homogeneidade de grupo, dependência energética e curvas de dose-resposta.

5.1 Sensibilidade e coeficiente de calibração

Para o estudo da sensibilidade e do coeficiente de calibração, as pastilhas receberam uma dose inicial de 20 mGy, em fonte de ^{137}Cs, conforme indicado pelo fabricante como dose para estabilização de armadilhas dosimétricas. Após essa dose inicial, as pastilhas passaram por ciclos de calibração até que a resposta TL atingisse a estabilidade. Cada ciclo de calibração foi composto por: tratamento térmico pré-irradiação; irradiação com 2,02 mGy em uma fonte de ^{137}Cs; tratamento térmico pré-leitura e leitura. Todas as leituras foram realizadas com aquisição no intervalo de 50ºC à 310°C e com taxa de aquecimento de 5°C/s.

5.1.1 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy

A figura 28 apresenta a leitura média do grupo das pastilhas de $CaSO_4$:Dy em função dos ciclos de calibração realizados. Embora as barras de incerteza sejam consideráveis (aproximadamente 15%), verifica-se que há um decréscimo da resposta TL até o terceiro ciclo consecutivo, se mantendo estável após esta calibração. Assim, é possível observar que as armadilhas de diferentes níveis de energia não se estabilizam a partir da dose inicial preconizada pelo fabricante. Como a estabilização da resposta TL ocorre a partir da quinta calibração foi possível estabelecer que uma dose de 30 mGy proporciona a estabilização das armadilhas no cristal.

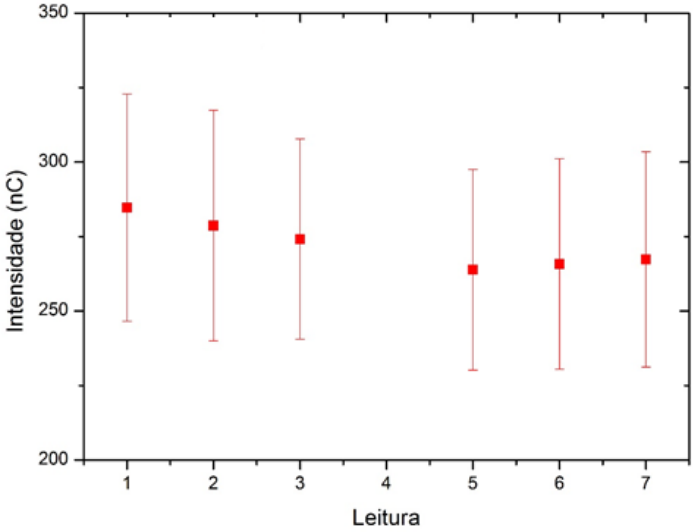


Figura 28: Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para pastilhas $CaSO_4$:Dy irradiadas em ^{137}Cs

Na figura 28, a leitura referente à quarta calibração não é apresentada devido a um erro experimental no processo.

Após atingida a estabilização da resposta TL das pastilhas foi calculado o coeficiente de calibração e a sensibilidade desse grupo de pastilhas, que são apresentados na tabela 12.

Tabela 12 - Coeficiente de calibração e sensibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Dy irradiadas em feixe de ^{137}Cs

Coeficiente de calibração	(µGy/nC)	7,6 ± 1,0
Sensibilidade	(nC/mGy)	131,4 ± 14,7

A análise individual de cada pastilha do grupo de pastilhas de $CaSO_4$:Dy foi realizado para as três últimas calibrações. A figura 29 representa a leitura média entre três calibrações, já com seu respectivo desvio, para cada pastilha do grupo: linha verde representa a média do grupo, a linha vermelha representa um desvio de 5% em relação à leitura média e a linha azul representa um desvio de 10 % em relação à leitura média.

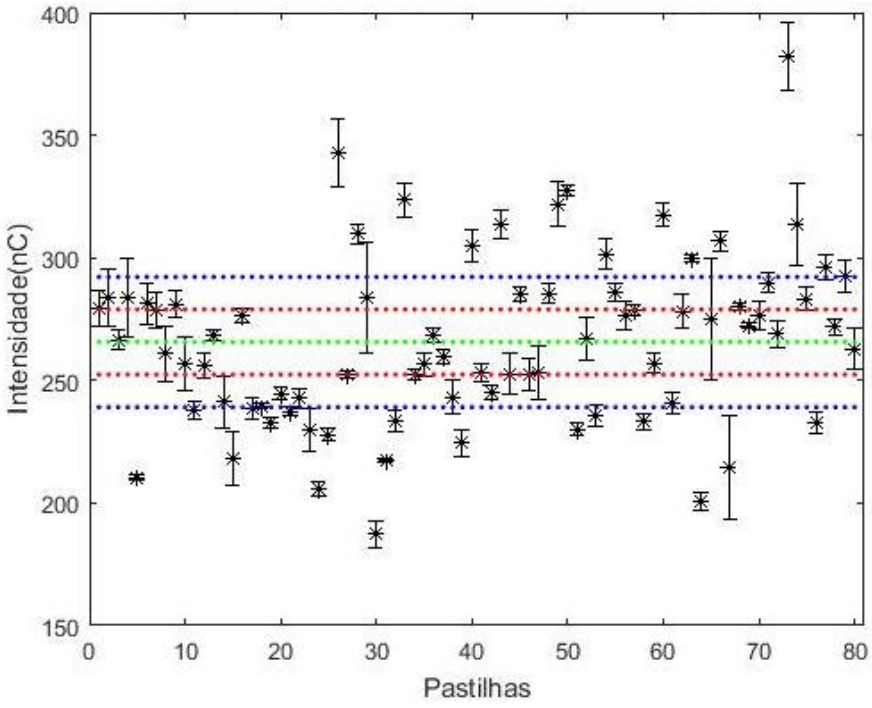


Figura 29: Leituras individual das pastilhas de $CaSO_4$:Dy irradiadas em ^{137}Cs

Um número considerável de pastilhas apresenta resposta TL fora dos intervalos de de resposta em relação à leitura média, sendo 54% com desvio maior que 10%. O valor médio da intensidade TL para esse grupo foi de 265,6 nC. Sendo esse um grupo de pastilhas considerado heterogêneo, foram escolhidas as 10 pastilhas mais próxima da média para realização dos demais testes dosimétricos. Dessa forma, os próximos resultados apresentados para o $CaSO_4$:Dy são relativos a esse subgrupo de 10 pastilhas.

5.1.2 Pastilha de $CaSO_4$:Tm

A figura 30 exibe os valores médios de resposta TL para o grupo de pastilhas de $CaSO_4$:Tm durante o processo de calibração.

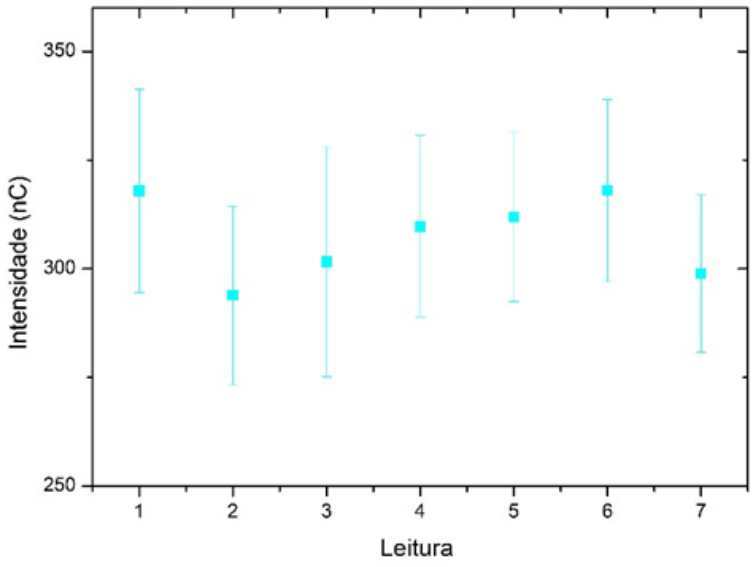


FIGURA 30 - Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Tm irradiadas em ^{137}Cs

Verificou-se que a até a segunda calibração ocorre um declínio da intensidade de resposta TL do grupo de pastilhas. Após a segunda calibração, ocorre mudança de tendência da resposta do grupo, sugerindo que a estabilização das armadilhas dosimétricas tenha ocorrido. Entretanto, dadas as barras de incerteza, e para garantir uma margem de erro, consideramos que as armadilhas foram estabilizadas após a quarta calibração. Portanto, a dose necessária para a estabilização das armadilhas foi de, aproximadamente 28 mGy, sendo esse valor o somatório da dose inicial mais 3 sessões de dose de 2,02 mGy.

Posteriormente à estabilização das respostas TL das pastilhas foram obtidos os coeficientes de calibração e a sensibilidade do grupo de pastilhas, mostrados na tabela 13.

Tabela 13 - Coeficiente de calibração e sensibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Tm irradiadas em ^{137}Cs

Coeficiente de calibração	(µGy/nC)	6,5 ± 0,3
Sensibilidade	(nC/mGy)	153,1 ± 17,3

A sensibilidade do grupo de $CaSO_4$:Tm foi 16,5% superior ao das pastilhas comerciais de $CaSO_4$:Dy.

A figura 31 exibe os valores da resposta TL para cada pastilha desse grupo, referentes aos três últimos processos de calibração, com seus respectivos desvios padrão, além de

marcadores da resposta TL média e de 5% e 10% de variação de resposta em relação a resposta TL média (linha verde, linha vermelha e linha azul, respectivamente).

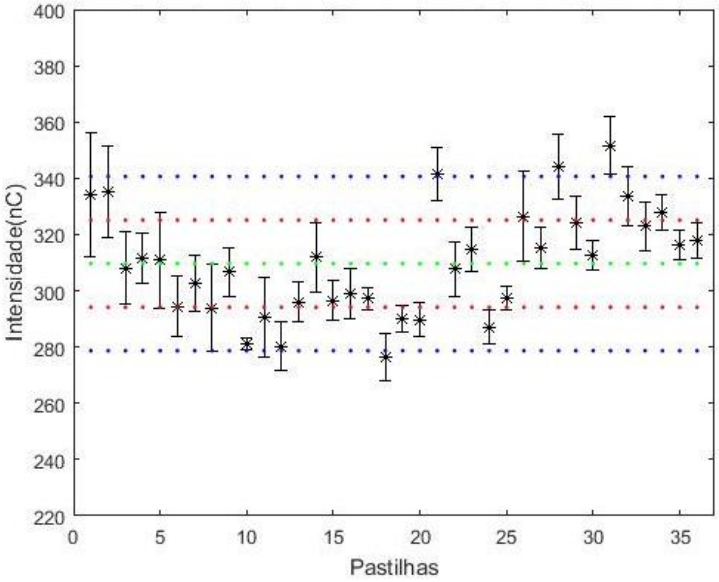


FIGURA 31 – Intensidade TL em função da pastilhas de $CaSO_4$:Tm irradiadas em ^{137}Cs

Verificamos que a resposta da maioria das pastilhas está dentro do desvio de 10% em relação à média, sendo que 22% das pastilhas não se encontra nesse intervalo. Além disso, no geral, as barras de incerteza nas respostas das pastilhas individuais são menores que as encontradas para a pastilha de $CaSO_4$:Dy. O valor médio da intensidade TL desse grupo de pastilha foi de 309,6 nC. Para garantir uma melhor homogeneidade foi separado um subgrupo com as 10 pastilhas mais próxima da média para posteriores análises.

5.1.3 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm

A figura 32 representa a resposta TL média do grupo das pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm durante o sete ciclos de calibração.

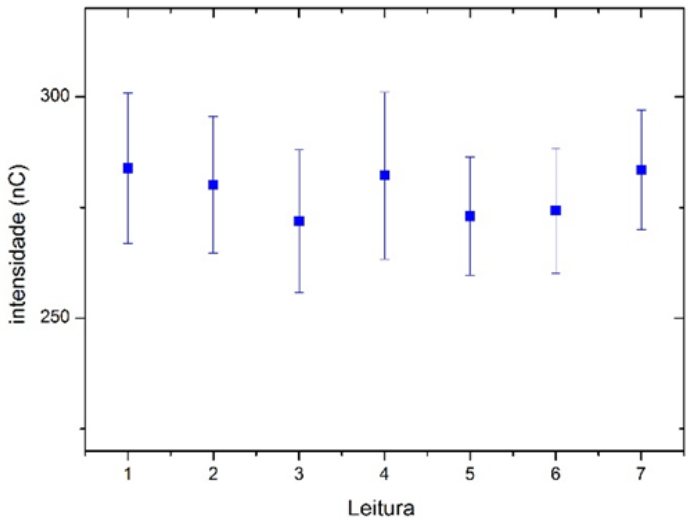


FIGURA 32 - Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Tm irradiadas em ^{137}Cs

Embora com grandes incertezas associadas, até a terceira calibração as pastilhas apresentam uma tendência queda da resposta TL, sugerindo que as armadilhas de diferentes níveis de energia se estabilizam a partir da quarta calibração. Assim, a dose para estabilização das armadilhas foi 28 mGy.

Os valores do coeficiente de calibração e da sensibilidade para as três últimas calibrações são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 - Coeficientes de calibração e sensibilidade para pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm irradiadas em ^{137}Cs

Coeficiente de calibração (µGy/nC)	7,3± 0,8
Sensibilidade (nC/mGy)	137,0 ± 11,3

As pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm apresentaram sensibilidade 4,4% maior que $CaSO_4$:Dy e 10,5% menor que $CaSO_4$: Tm.

A leitura média individual para os três últimos processos de calibrações em função da pastilha para o $CaSO_4$:Dy,Tm é mostrada na figura 33, onde a barra de incerteza refere-se ao desvio da intensidade TL da pastilha durante a triplicata, a linha verde indica o valor da resposta TL média desse grupo, a linha azul ao desvio de 10% em relação à resposta média e a linha vermelha indica um desvio de 5% em relação à resposta TL média.

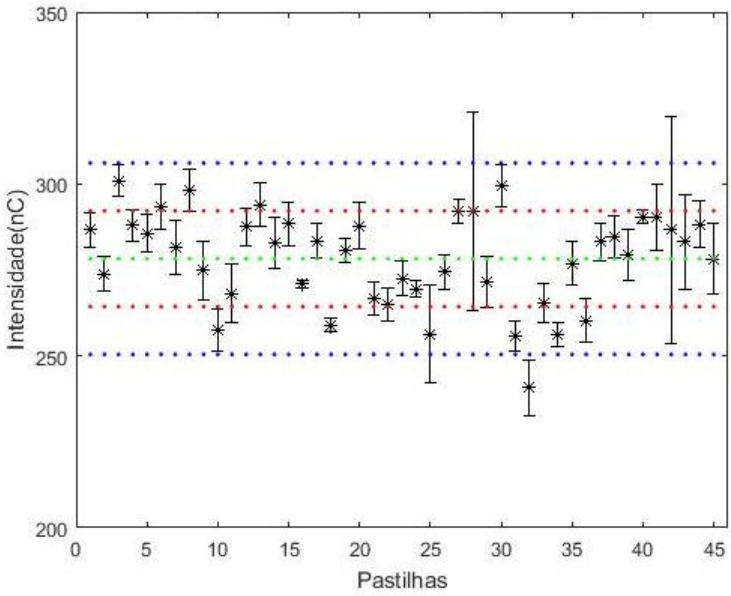


FIGURA 33 - ^{137}Cs Intensidade TL média em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Tm irradiadas em ^{137}Cs

Pode-se verificar a existência de pastilhas com grandes incertezas associadas, correspondentes, possivelmente, a variações no número e/ou profundidade de armadilhas no cristal. A maioria das pastilhas estão dentro do intervalo de desvio de resposta de 10% da média do grupo, sendo que 9% das pastilhas estão fora desse intervalo. Isto demostra que esse grupo apresente considerável homogeneidade entre as pastilhas produzidas. Além disso, a intensidade TL média desse grupo foi de 278,3 nC. Para que essa diferença entre os valores das intensidades TL das pastilhas não interfiram em outros parâmetros estudados nesse trabalho foram separadas as 10 pastilhas com menor desvio de resposta em relação à média para estudos posteriores.

5.1.4 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb

As pastilhas passaram por 7 processos de calibrações conforme mostra a figura 34, que representa a intensidade TL média do grupo de pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb durante esses processos de calibrações.

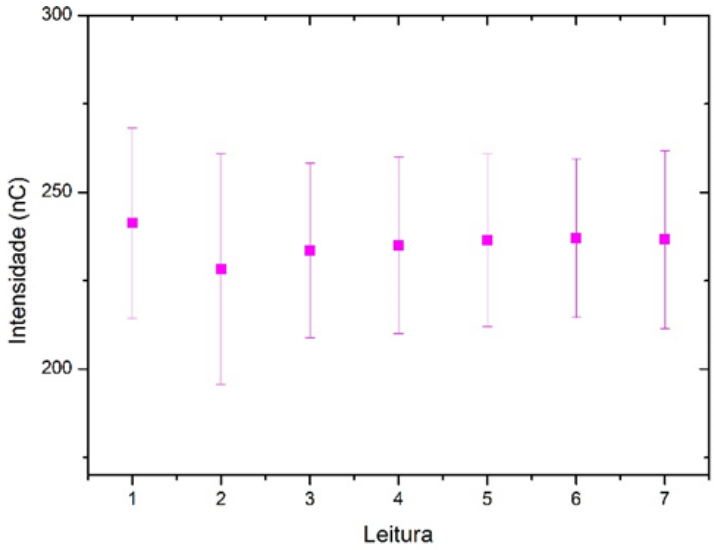


FIGURA 34 - Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Tb irradiadas em ^{137}Cs

Apesar das barras de incerteza, os dados obtidos mostram que a leitura média do grupo durante os processos de calibração apresenta a tendência de queda até a segunda calibração, mudando a tendência após essa calibração. Isto sugere que as armadilhas presentes nas pastilhas se estabilizaram e, para garantir uma margem de erro, consideramos que a estabilização dessas armadilhas foi obtida na quarta calibração. Portanto, a dose inicial para estabilização dessas pastilhas foi de 28 mGy.

Já estabilizadas as armadilhas dosimétricas, analisamos a relação entre a dose e a intensidade TL, ou seja, obtivemos os valores de coeficiente de calibração e a sensibilidade desse grupo de pastilhas. Esses valores são demostrados na tabela 15, lembrando que esses foram obtidos durante a três últimas calibrações.

Tabela 15 - Coeficiente de calibração e sensibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb irradiadas com ^{137}Cs

Coeficiente de calibração (µGy/nC)		8,6± 1,0
Sensibilidade	(nC/mGy)	116,4 ± 15,7

A sensibilidade das pastilhas do grupo de $CaSO_4$:Dy,Tb foi 11,4 % menor que a sensibilidade do grupo de $CaSO_4$:Dy.

A figura 35 retrata a resposta TL individual de cada pastilha durante a três ultimas calibrações: a linha verde representa a resposta média do grupo de pastilhas, a linha azul represente um desvio de 10% em relação à média e a linha vermelha desvio de 5% em relação

à média. As barras de incerteza indicam o desvio entre as repostas obtidas de cada pastilha durante a triplicata da calibração.

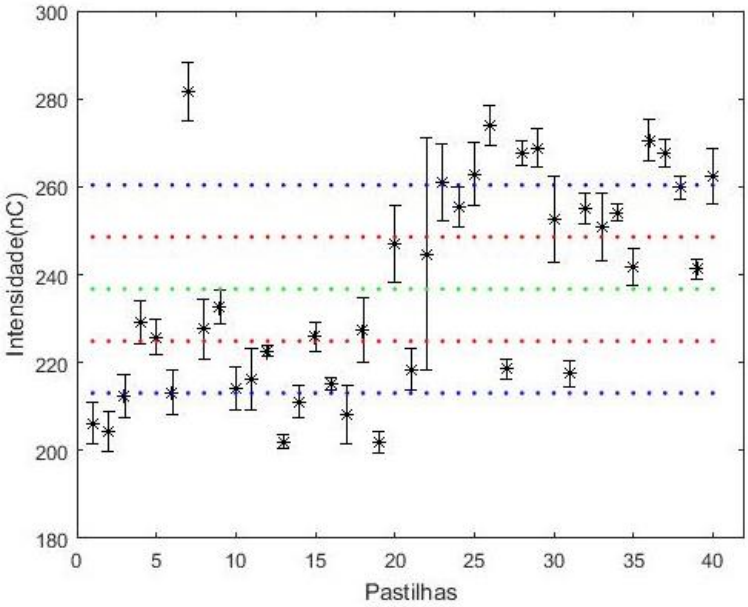


FIGURA 35 - Intensidade TL média em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Tb irradiadas em ^{137}Cs

Para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb, metade das pastilhas se encontram fora do desvio de 10% da média de respostas do grupo, mostrando uma heterogeneidade nas pastilhas produzidas. Essa heterogeneidade pode ser devida a diferentes fatores, como ao processo de produção ou ao tratamento térmico utilizado em relação ao número e profundidades das armadilhas do cristal. Para tornar esse grupo mais homogêneo foram escolhidas as 10 pastilhas com resposta TL mais próximas da resposta média para a realização dos próximos estudos. E também obtivemos que a intensidade TL média do grupo foi de 236,7 nC.

5.1.5 Pastilha de $CaSo_4$:Dy,Eu

A figura 36 mostra as leituras médias do grupo em sete processos de calibração. As barras de incerteza representam o desvio padrão da resposta das pastilhas no grupo.

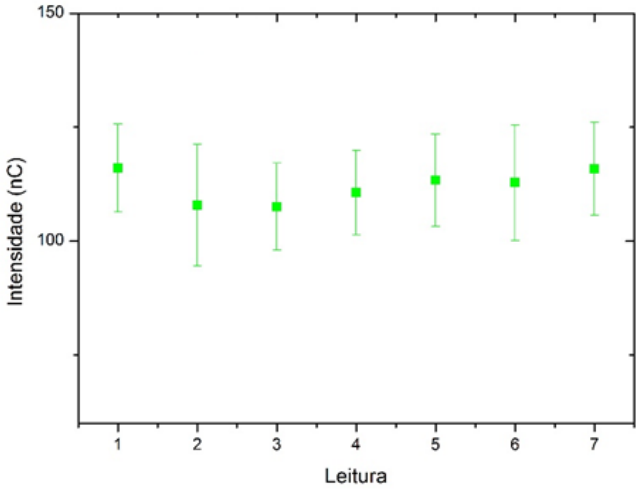


FIGURA 36 - Intensidade TL média do grupo em função do número de calibrações para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Eu irradiadas em ^{137}Cs

Para o grupo de $CaSO_4$:Dy,Eu, até a segunda calibração a resposta média do grupo apresenta tendência de queda e muda a partir da terceira calibração. Para garantir uma margem de erro, consideramos que na quarta calibração ocorre essa estabilização e, com isso, a dose para estabilização de resposta TL foi de 28 mGy.

Após a estabilização da resposta TL foi obtido o coeficiente de calibração e sensibilidade do grupo, mostrados na tabela 16.

Tabela 16 - Coeficientes de calibração e sensibilidade para pastilhas de CaSO4:Dy,Eu irradiadas em 137Cs

Coeficiente de calibração (µGy/nC)	17,8± 1,5
Sensibilidade (nC/mGy)	56,4± 7,5

As pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu foram as que apresentaram menor sensibilidade, 57% menor que o $CaSO_4$:Dy.

A figura 37 mostra as respostas TL individuais no grupo, onde a linha verde refere-se a média do grupo, linha azul ao desvio de 10% em relação à média do grupo e a linha vermelha desvio de 5 % em relação à média. A barra representa o desvio entre as respostas obtidas durante o processo de calibração.

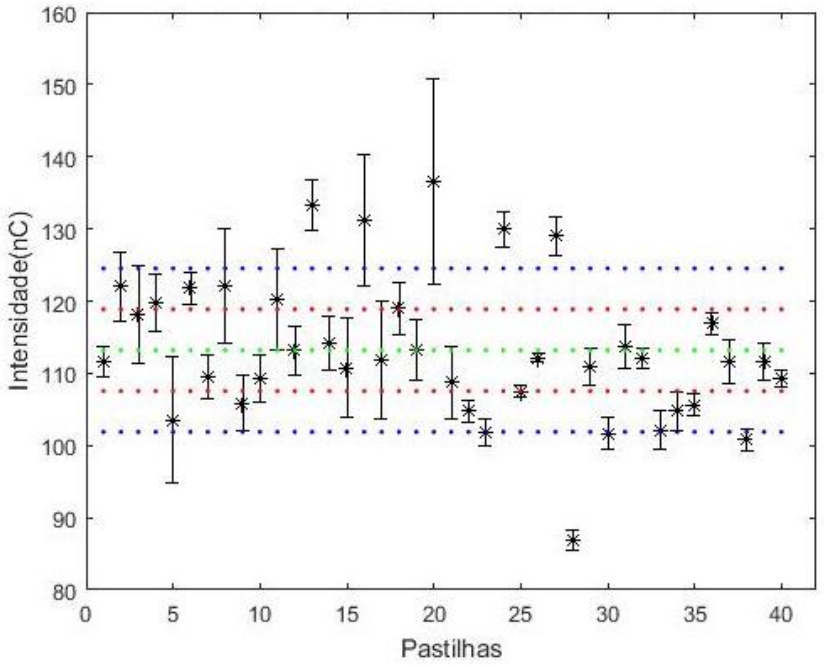


FIGURA 37 - Intensidade TL em função da pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu irradiadas em ^{137}Cs

A maioria das pastilhas (65%) se encontra dentro do intervalo de 10% da resposta média encontra-se a maioria das pastilhas. Entretanto, a variação nos desvios padrão das pastilhas individuais mostra que as pastilhas produzidas podem não ser homogêneas ou que o tratamento térmico utilizado pode não ser ótimo para essas pastilhas. Um subgrupo das 10 patilhas que apresentam a resposta mais próxima da média, e com menor desvio, foi considerado para outras análises. O valor da média da intensidade TL foi de 113,2 nC para esse grupo.

5.1.6 Comparação entre todas pastilhas

Após análise individual dos grupos de pastilhas durante o processo de calibração, foi realizada a comparação entre todos os grupos. A tabela 17 apresenta o coeficiente de calibração, a sensibilidade e a variação percentual da sensibilidade do grupo em relação ao grupo comercial de $CaSO_4$:Dy.

Tabela 17-Coeficientes de calibração, sensibilidades e variações percentuais da sensibilidade, em relação ao CaSO4:Dy, para todas as pastilhas estudadas

Pastilhas	Coeficiente de Calibração (µGy /nC)	Sensibilidade (nC/ mGy)	Variação percentual da sensibilidade
$CaSO_4$:Dy	7,6 ± 1,0	131,4 ± 14,7	-
$CaSO_4$:Tm	6,5 ± 0,3	153,1 ± 17,3	16%
$CaSO_4$:Dy,Tm	7,3 ± 0,8	137,0 ± 11,3	5%
$CaSO_4$:Dy,Tb	8,6 ± 1	116,4 ± 15,7	-11%
$CaSO_4$:Dy,Eu	17,8 ± 1,5	56,4 ± 7,5	-57%

A figura 38 representa a intensidade média TL do grupo durante todo processo de calibração para todas pastilhas estudada neste trabalho.

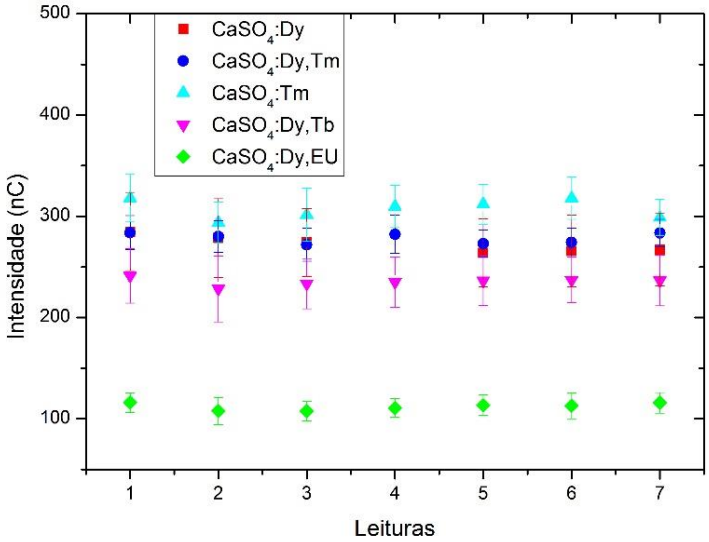


FIGURA 38 - Intensidade média da resposta TL do grupo em função da calibração para as todas pastilhas

A pastilhas de $CaSO_4$:Tm apresenta a maior intensidade TL dentre as pastilhas analisadas, correspondendo à maior sensibilidade encontrada. Já as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu apresentam a menor intensidade TL e menor sensibilidade. Portanto, embora todas as pastilhas apresentem potencialidades para aplicações em dosimetria, as pastilhas de $CaSO_4$:Tm podem ser adequadas especificamente para aplicações em baixas doses.

5.2 Reprodutibilidade e Homogeneidade

Para a avalição da homogeneidade e reprodutibilidade, as pastilhas foram submetidas a uma de dose 2 mGy na fonte ^{137}Cs e passaram por todo protocolo de leitura, que consiste do tratamento térmico pré-irradiação e pré-leitura. As pastilhas passaram por esse ciclo por quatro vezes, após a estabilização das armadilhas dessas pastilhas. A homogeneidade do grupo de pastilhas foi analisada através pelo coeficiente de homogeneidade, dado pela equação 5, e a reprodutibilidade de cada pastilha por meio do coeficiente de reprodutibilidade, dado pela equação 6.

5.2.1 Pastilha de $CaSO_4$:Dy

A figura 39 apresenta a resposta média, na quadruplicata de calibrações, relativa à resposta média do grupo das pastilhas de $CaSO_4$:Dy.

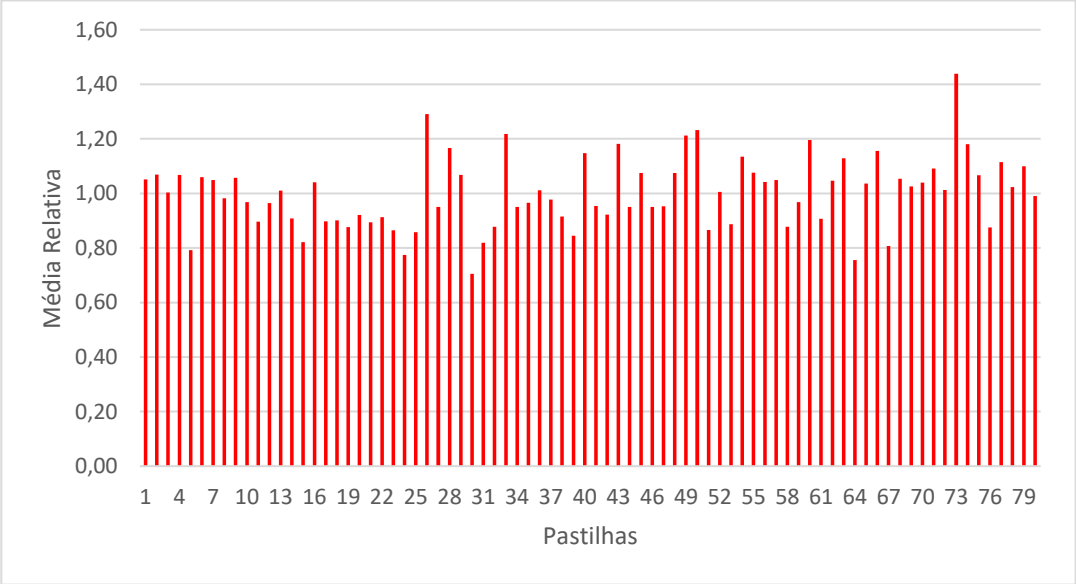


FIGURA 39 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Dy irradiada em ^{137}Cs

As pastilhas do grupo apresentaram diferentes respostas, apesar de constituírem o mesmo material. Teoricamente, um grupo homogêneo seria aquele em que todos as pastilhas apresentassem a mesma resposta da média do grupo. O coeficiente de homogeneidade desse grupo é de 118,2%, sendo que as pastilhas que apresentaram valores de resposta mais distintos da média foram as pastilhas 30 e 73. Esse coeficiente de homogeneidade indica uma variação de 118,2% entre a maior e a menor resposta no grupo. Desta forma, esse coeficiente não ilustra a variabilidade média do grupo. Assim, o desvio padrão da média de respostas pode ser utilizado para esse fim. Para esse grupo de pastilhas, o desvio padrão da média de resposta TL é de 34,4 nC. De todo modo, o coeficiente de homogeneidade indica que coeficientes de calibração individuais deveriam ser utilizados em aplicações com essas pastilhas.

Através da reprodutibilidade verifica-se o quão próximo estão as respostas TL de uma determinada pastilha durante diferentes ciclos de irradiação nas mesmas condições (dose e energia do feixe). A figura 40 apresenta a frequência de pastilhas em função do intervalo de coeficientes de reprodutibilidade para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy. O intervalo de confiança utilizado para o cálculo do coeficiente de reprodutibilidade foi de 95%.

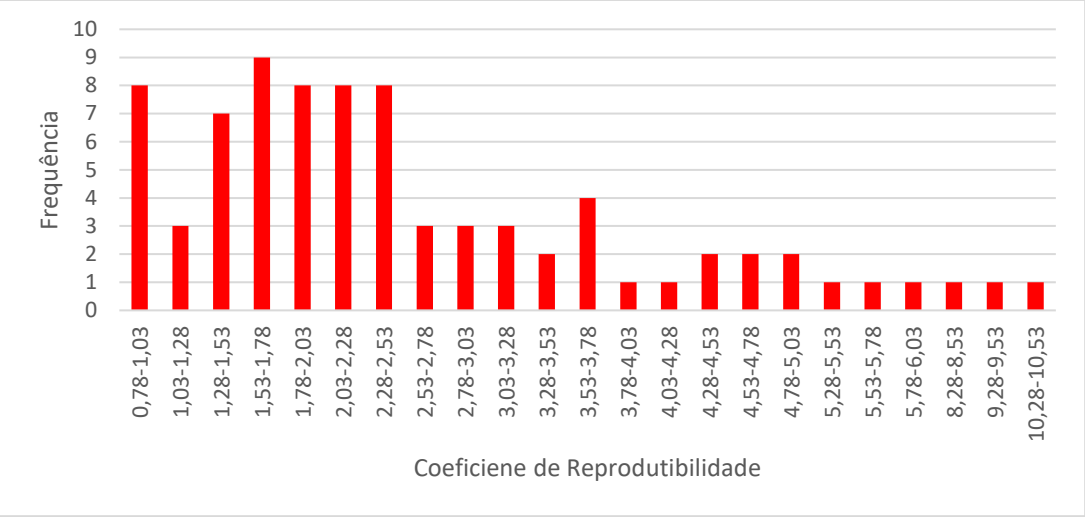


FIGURA 40- Frequência de pastilha por intervalos de coeficientes de reprodutibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Dy

O mínimo e o máximo coeficiente de reprodutibilidade desse grupo, obtido da equação 6, foi de 0,78% e de 10,53%, respectivamente. A maior frequência dos coeficientes de reprodutibilidade se encontra em valores até, aproximadamente, 2,5%. Entretanto, a dispersão nos valores de coeficiente de reprodutibilidade, bem como seus valores absolutos, mostra que as pastilhas desse grupo devem ser calibradas com muito cuidado para aplicações específicas em dosimetria.

5.2.2 Pastilha de $CaSO_4$:Tm

A resposta média relativa das pastilhas de $CaSO_4$:Tm, em quadruplicata de calibrações, é retratada pela figura 41.

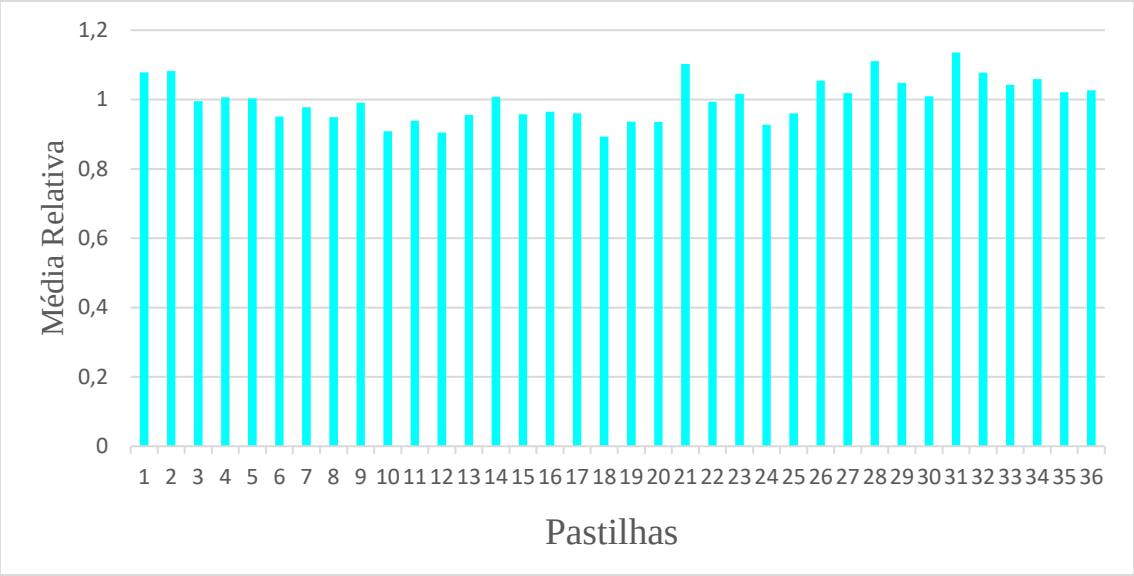


FIGURA 41 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Tm irradiada em ^{137}Cs

O coeficiente de homogeneidade, dado pela equação 5, para esse grupo é de 36,0%, mostrando esse grupo é mais homogêneo que o de pastilhas comerciais de $CaSO_4$:Dy. Duas pastilhas que apresentaram resposta TL mais discrepantes da média do grupo são as pastilhas 18 e 31. O desvio padrão da média das leituras do grupo é de 19,1 nC mostrando, ainda, que o grupo é mais homogêneo que o TLD-900.

A figura 42 demostra a distribuição de frequência dos valores de coeficientes de reprodutibilidade, obtidos mediante a equação 6, para pastilhas de $CaSO_4$:Tm irradiadas em ^{137}Cs.

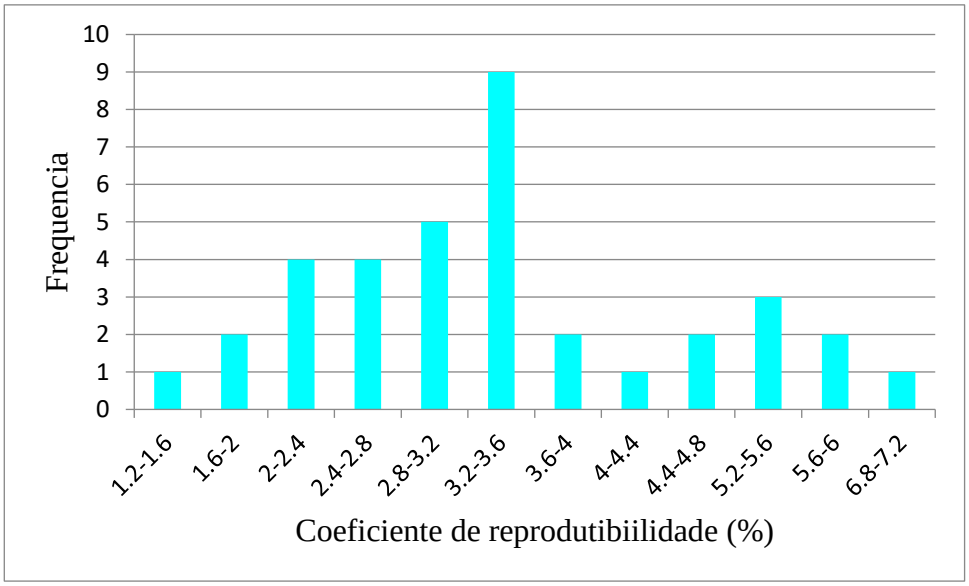


FIGURA 42- Frequência de pastilhas por valor de coeficiente de reprodutibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Tm irradiadas com ^{137}Cs

Para esse grupo de pastilhas observa-se uma distribuição máxima entre 3,2 e 3,6%, sendo o máximo valor encontrado de 7,2%. Desta forma, embora as pastilhas apresentem uma gama de coeficientes de reprodutibilidade variada, todo o grupo mostrou resposta mais reprodutível que o grupo de pastilhas comerciais.

5.2.3 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm

Na figura 43 demostra a resposta média, em quadruplicata de calibrações, relativa à média do grupo das pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm.

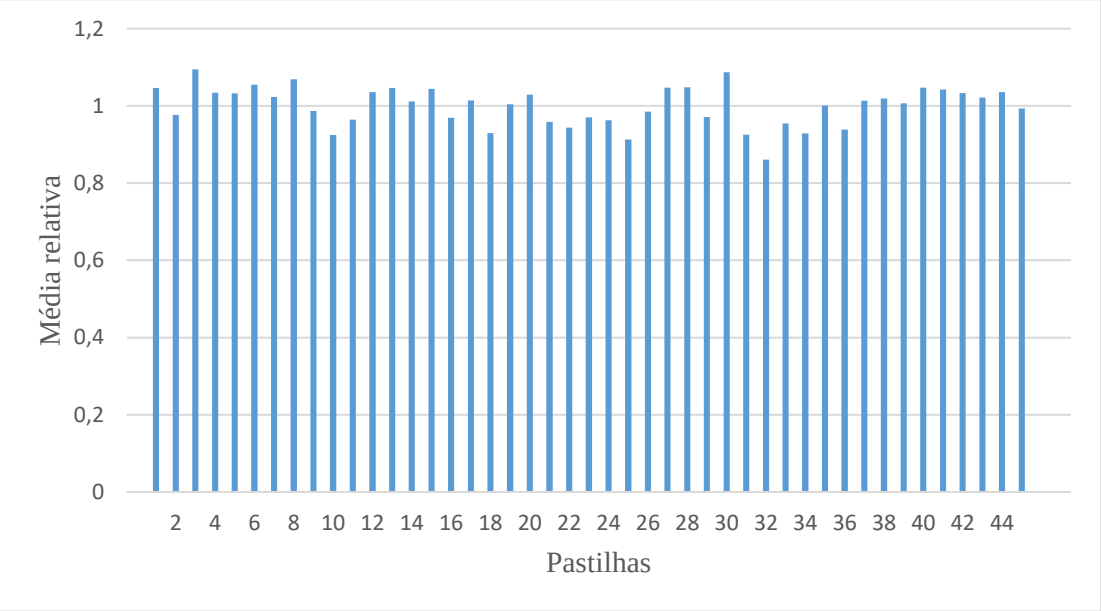


FIGURA 43 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm irradiada em ^{137}Cs

Nesse grupo, as pastilhas 3 e 32 são as que apresentam maior discrepância de resposta com a média do grupo. O coeficiente de homogeneidade para esse grupo de pastilhas foi de 42,4 %, indicando variabilidade significativa entre a máxima e a mínima resposta das pastilhas. O desvio padrão da média das leituras das pastilhas do grupo foi de 14,1 nC. Esse grupo de pastilhas, embora não homogêneo, também apresentou melhores resultados que o grupo comercial de pastilhas.

A figura 44 retrata a distribuição de coeficientes de reprodutibilidade desse grupo de pastilhas, os quais foram obtidos por meio da equação 6.

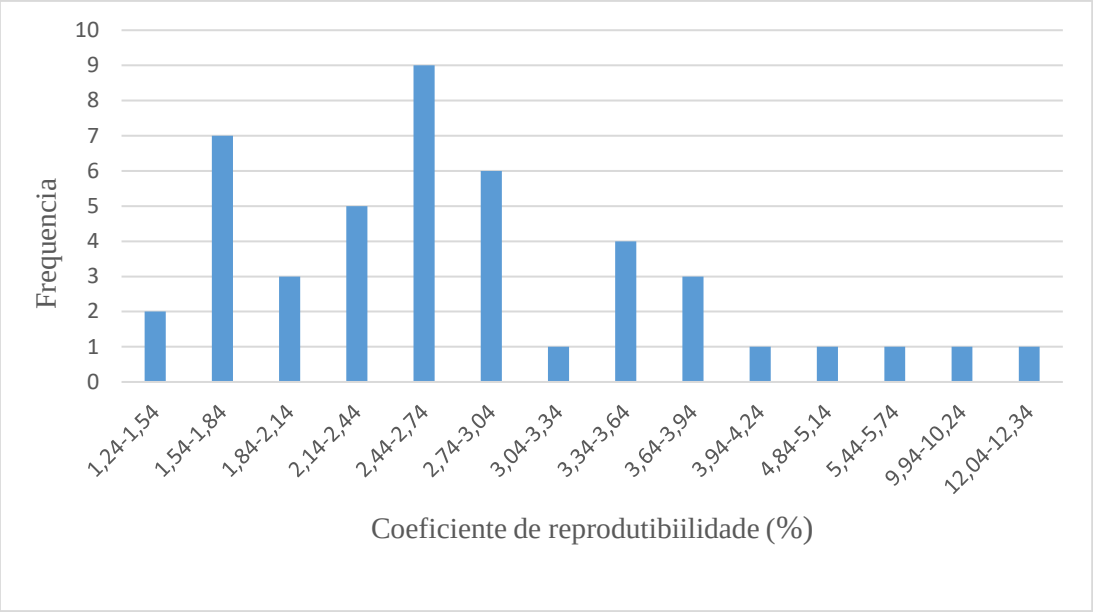


FIGURA 44 - Frequência de pastilhas por valor de coeficiente de reprodutibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm irradiadas em ^{137}Cs

Nesse grupo, cinco pastilhas tiveram coeficiente de reprodutibilidade superior a 3,94%, sendo o que o maior valor obtido foi de 12,34%. Desta forma, uma das pastilhas do grupo apresentou resultado pior que as pastilhas do grupo comercial.

5.2.4 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb

A figura 45 exibe a resposta média relativa das pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb irradiadas em ^{137}Cs. A média é relacionada à quadruplicata de irradiações e as respostas médias são relativas à resposta TL média do grupo.

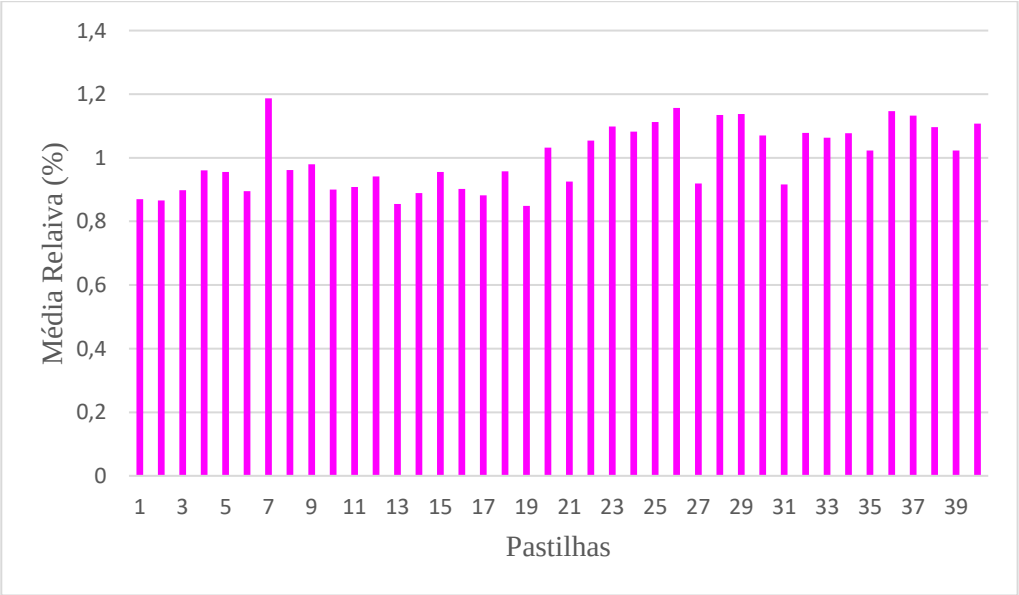


FIGURA 45 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb irradiada em ^{137}Cs

As pastilhas 7 e 19 são as que apresentam maiores diferenças entre os valores de sua reposta em relação à média do grupo. O coeficiente de homogeneidade do grupo foi de 46,1% e o desvio padrão da média das leituras foi de 21,4 nC. Desta forma, a homogeneidade de grupo dessas pastilhas está próxima àquela encontrada para as outras pastilhas produzidas, e melhor que para o grupo comercial.

Na figura 46 é apresentada a distribuição dos coeficientes de reprodutibilidade das pastilhas do grupo.

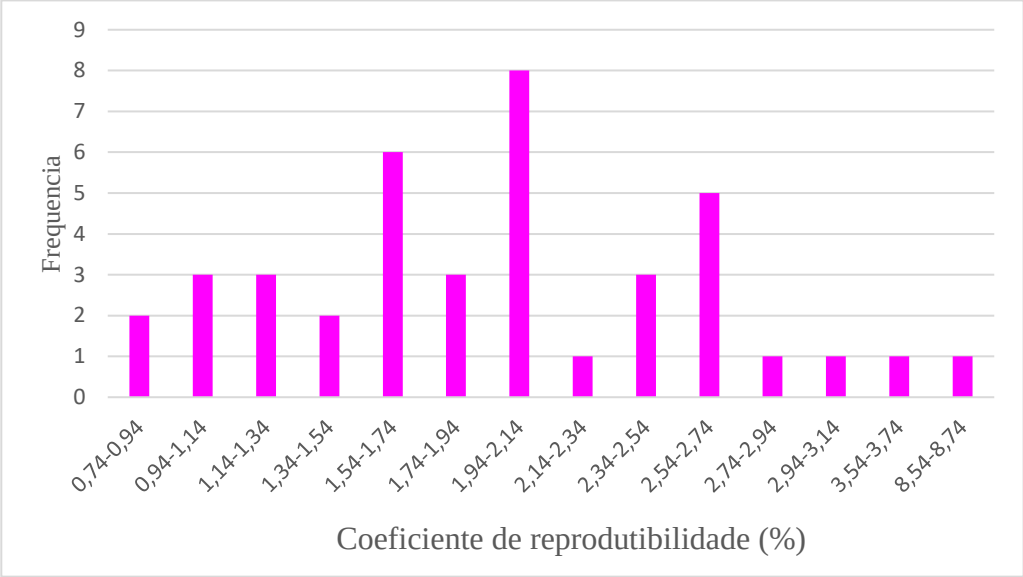


FIGURA 46 - Frequência de pastilhas por valor de coeficiente de reprodutibilidade das pastilhas de CaSO4:Dy,Tb irradiadas em ^{137}Cs

Assim como para outras pastilhas produzidas, algumas pastilhas do grupo apresentam coeficientes de reprodutibilidade mais altos, sendo o maior igual a 8,74%. A maioria das pastilhas do grupo (90%), entretanto, apresenta coeficiente de reprodutibilidade até 2,74%.

5.2.5 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu

A figura 47 exibe a homogeneidade das pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu

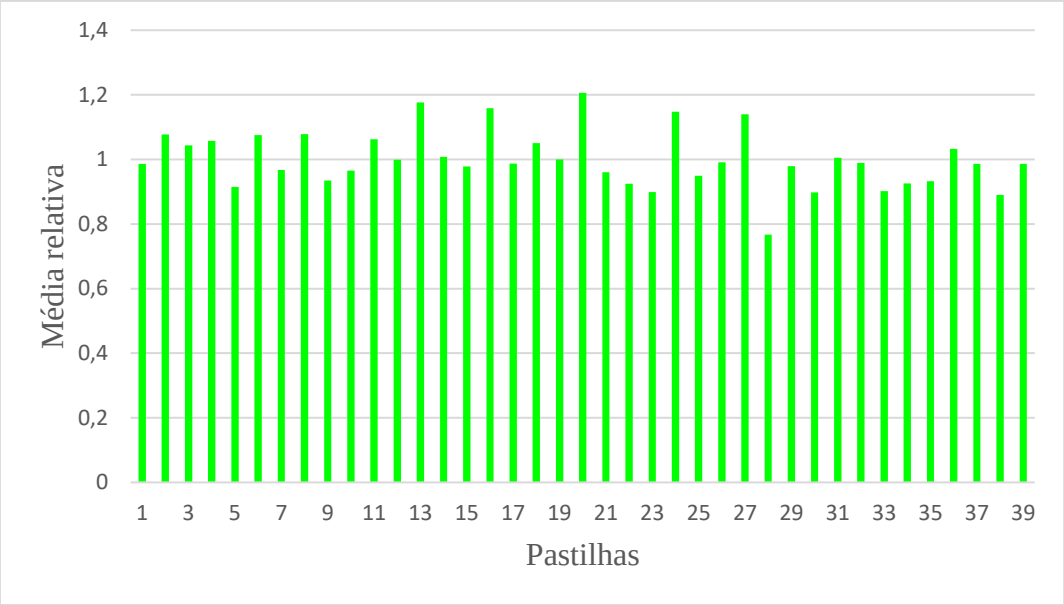


FIGURA 47 - Média relativa da resposta por pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu irradiada em ^{137}Cs

As pastilhas 20 e 28 foram as apresentam a resposta mais discrepante com a resposta média do grupo. A partir da equação 5, o coeficiente da homogeneidade encontrado para esse grupo de pastilhas foi de 84,6%. Desta forma, esse grupo de pastilhas é o que mais se aproxima da heterogeneidade do grupo de pastilhas comerciais, quando se analisa o coeficiente de homogeneidade. O desvio padrão da média das respostas do grupo, entretanto, foi de 10,1 nC, correspondendo a um melhor resultado que as pastilhas comerciais.

A frequência do coeficiente de reprodutibilidade para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu é representada na figura 48

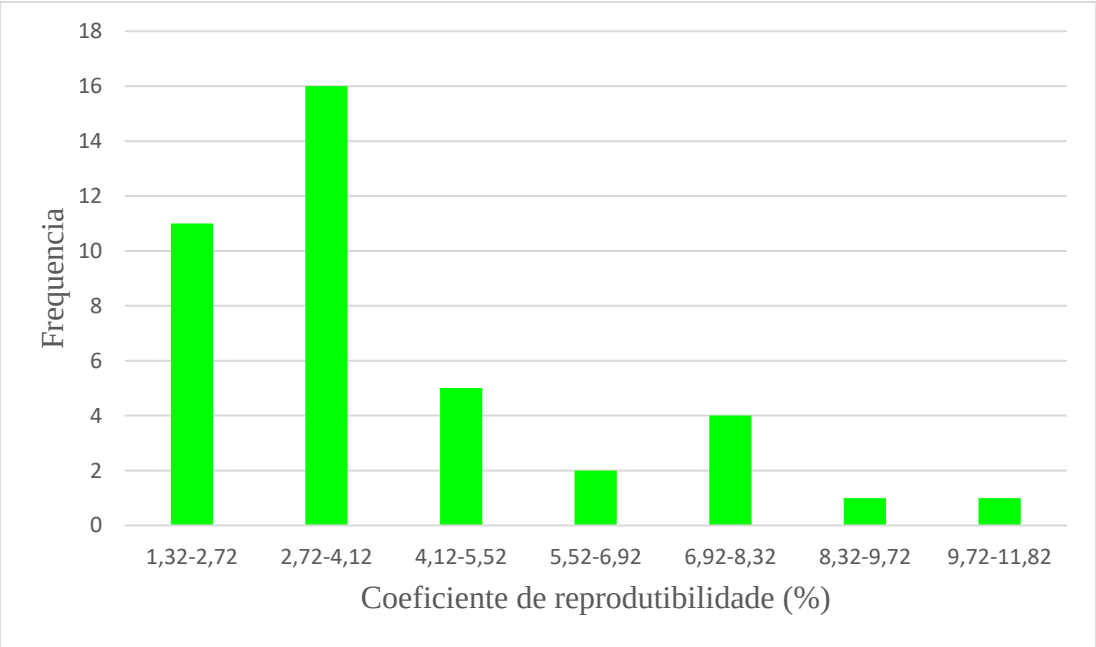


FIGURA 48- Frequência de pastilhas por valor de coeficiente de reprodutibilidade das pastilhas de CaSO4:Dy,Eu irradiadas em ^{137}Cs

Para esse grupo o coeficiente de reprodutibilidade chegou a 11,8%, com maior distribuição de pastilhas de 1,32 a 4,12%.

A tabela 18 apresenta os valores obtidos de coeficiente de homogeneidade, desvio padrão da média de leituras do grupo e coeficiente de reprodutibilidade para os grupos de pastilhas estudados.

Tabela 18 - Coeficientes de homogeneidade, desvio padrão da média de leituras do grupo e o valor médio do coeficiente de reprodutibilidade

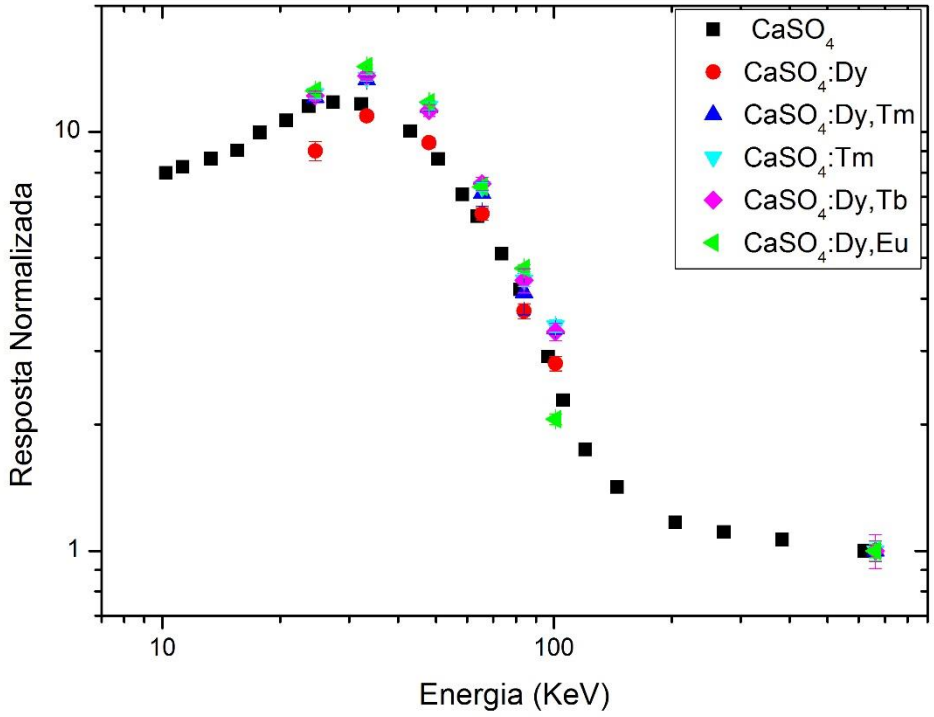
Pastilha TL	Coeficiente de Homogeneidade (%)	Desvio padrão da média (nC)	Valor Médio do coeficiente de reprodutibilidade (%)
$CaSO_4$:Dy	118,17	34,40	4,39
$CaSO_4$:Tm	36,04	19,10	3,5
$CaSO_4$:Dy:Tm	42,38	14,10	3,23
$CaSO_4$:Dy,Tb	46,11	21,40	2,18
$CaSO_4$:Dy,Eu	84,62	10,10	4,09

As pastilhas de CaSO4:Tm foram as que apresentaram o melhor coeficiente de homogeneidade além de boa combinação entre o desvio padrão da média das leituras do grupo e do coeficiente de reprodutibilidade. Já as pastilhas usadas comercialmente apresentam a maior heterogeneidade, sugerindo elas sejam separadas em grupos menores para calibração em aplicações específicas.

5.3 Dependência Energética

Para estudo da dependência energética, foram utilizados os feixes de raios-X e de ^{137}Cs, que foi utilizado como padrão de comparação. A figura 49 apresenta a resposta normalizada em função do feixe para todas as pastilhas estudadas.

FIGURA 49- Resposta TL normaliza em função da energia do feixe para todas pastilhas



Os dosímetros estudados apresentam uma resposta crescente até, aproximadamente, 33 keV, que corresponde ao feixe N40. Após essa energia, a resposta tende a diminuir até atingir uma constância correspondente ao valor obtido quando utilizou-se a fonte ^{137}Cs. Portanto, todos materiais apresentam uma dependência energética máxima para N40, e os valores obtidos apresentam concordância com os valores da literatura (ÁVILA, RAMÍREZ-BARBOSA e GAMBOA-DEBUEN, 2014).

Esses dosímetros apresentam uma alta dependência energética para baixas energias, devido ao fato desses dosímetros apresentarem um alto número atômico efetivo (15,7) quando comparado ao número atômico do tecido humano (7,2). Em energias baixas há a predominância do efeito fotoelétrico, onde a probabilidade de ocorrência desse efeito aumenta fortemente com o aumento do número atômico do meio (proporcional a Z^{3-4}). Assim, em baixas energias, um TLD com número atômico efetivo elevado apresenta uma resposta superestimada quando comparado com um TLD de número atômico efetivo mais baixo.

A pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb é a que apresenta a maior dependência energética e as pastilhas de $CaSO_4$:Dy a menor dependência energética entre os materiais estudados, conforme mostrado nas tabelas 19 a 23.

Tabela 19 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de CaSO4;Dy

Pastilha	Feixe	Resposta Normalizada
$CaSO_4$:Dy	N30	9,0
	N40	10,9
	N60	9,4
	N80	6,4
	N100	3,7
	N120	2,8
	^{137}Cs	1

Tabela 20 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de $CaSO_4$:Tm

Pastilha	Feixe	Resposta Normalizada
$CaSO_4$:Tm	N30	12,3
	N40	13,5
	N60	11,5
	N80	7,4
	N100	4,4
	N120	3,4
	^{137}Cs	1

Tabela 21 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm

Pastilha	Feixe	Resposta Normalizada
$CaSO_4$:Dy,Tm	N30	12,1
	N40	13,3
	N60	11,4
	N80	7,1
	N100	4,1
	N120	3,4
	^{137}Cs	1

Tabela 22 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb

Pastilha	Feixe	Resposta Normalizada
$CaSO_4$:Dy,Tb	N30	12,2
	N40	13,6
	N60	11,2
	N80	7,5
	N100	4,4
	N120	3,3
	^{137}Cs	1

Tabela 23 - Resposta normalizada para diferentes feixe da pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu

Pastilha	Feixe	Resposta Normalizada
$CaSO_4$:Dy,Eu	N30	12,5
	N40	14,3
	N60	11,8
	N80	7,4
	N100	4,7
	N120	2,1
	^{137}Cs	1

A dependência energética deve ser objeto de estudo e correção na utilização de dosímetros em aplicações em geral. Em algumas aplicações específicas, a dependência energética pode ser desejável, como, por exemplo, em dosimetria individual, em que pode ser necessário descobrir o tipo e energia de feixe de radiação responsável pela deposição da dose.

5.4 Curva dose-resposta

Para o estudo de dependência de resposta TL com a dose, utilizou-se os feixes de raio-X e de ^{137}Cs, variando a dose nos seguintes valores: 100 µGy, 1 mGy, 3 mGy, 10 mGy, 20 mGy, 40 mGy e 50 mGy. Para fonte de raio-X, a tensão utilizada foi a mesma que a do estudo da

dependência energética, já que foi realizada toda a padronização do feixe conforme a norma ISO 4037-1.

5.4.1 Pastilhas de $CaSO_4$:Dy

A figura 50 apresenta as intensidades de resposta TL das pastilhas de $CaSO_4$:Dy em função da dose para os feixes utilizados no trabalho.

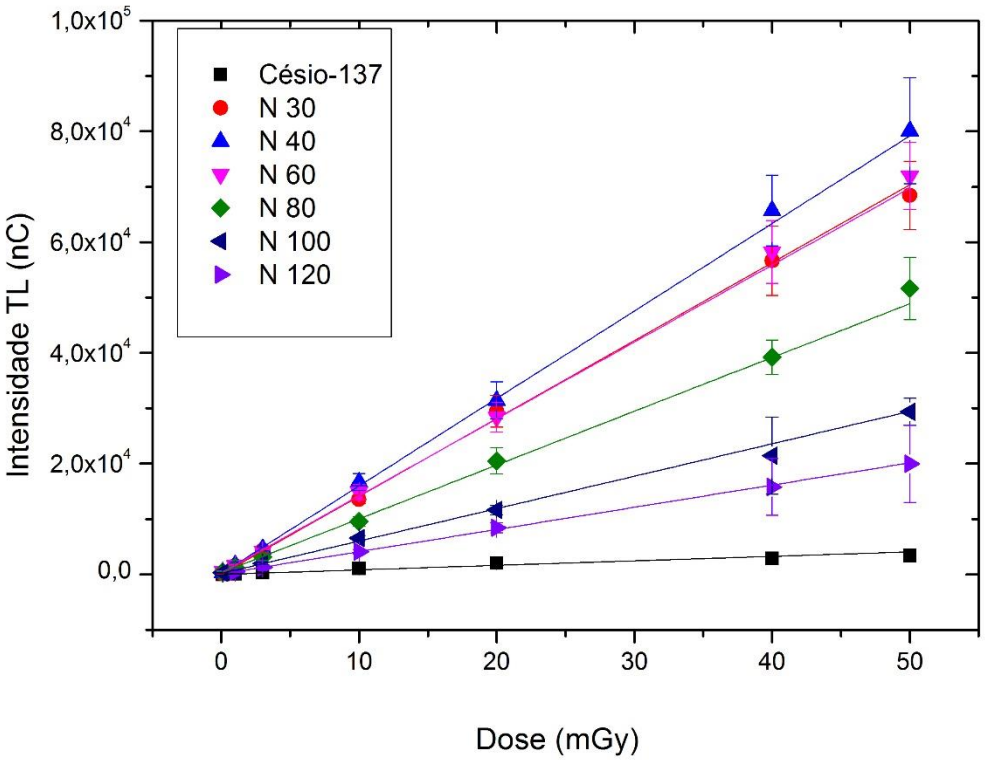


Figura 50- -Resposta TL em função da dose da pastilhas de $CaSO_4$:Dy

Para o intervalo de doses utilizadas há linearidade de resposta com a dose para todos os feixes. Na literatura, as pastilhas de $CaSO_4$:Dy apresentam a região de linearidade até por volta de 2,5 Gy (CAMPOS e LIMA, 1986).

A partir da linearidade entre a resposta TL e a dose pode-se obter a sensibilidade das pastilhas, que é dada pelo coeficiente angular dos ajustes da figura 51. A tabela 24 exibe os valores da sensibilidade obtidos para cada feixe e também a sensibilidade relativa, que é a relação entre a sensibilidade para determinado feixe e a sensibilidade para o ^{137}Cs.

Tabela 24 – Sensibilidade e sensibilidade relativa das pastilhas de $CaSO_4$:Dy para diferentes feixes

Pastilha	Feixe	Sensibilidade (nC/mGy)	Sensibilidade Relativa
$CaSO_4$:Dy	N30	1.407,0	17,3
	N40	1.580,0	19,4
	N60	1.388,8	17,1
	N80	971,0	11,9
	N100	584,9	7,2
	N120	400,5	4,9
	^{137}Cs	81,4	1

A tabela 24 retrata que a maior sensibilidade ocorre para o feixe N40, corroborando que as pastilhas de $CaSO_4$ apresentam maior dependência energética para esse feixe, conforme encontrado anteriormente. As sensibilidades relativas para os feixes de raio-X utilizados apresentam valores diferentes dos encontrados das dependências energéticas. Isto é devido à dependência energética ter sido obtida na dose de 2 mGy, que corresponde ao início do intervalo de doses aqui apresentadas. Desta forma, ainda que a dependência de resposta com a dose possa ser ajustada linearmente, há variações locais na aderência do ajuste utilizado aos pontos experimentais que devem ser levadas em consideração nos processos de caracterização e calibração de TLDs.

5.4.2 Pastilha de $CaSO_4$:Tm

A figura 51 mostra a curva de dose-resposta para o $CaSO_4$:Tm nos feixes estudados.

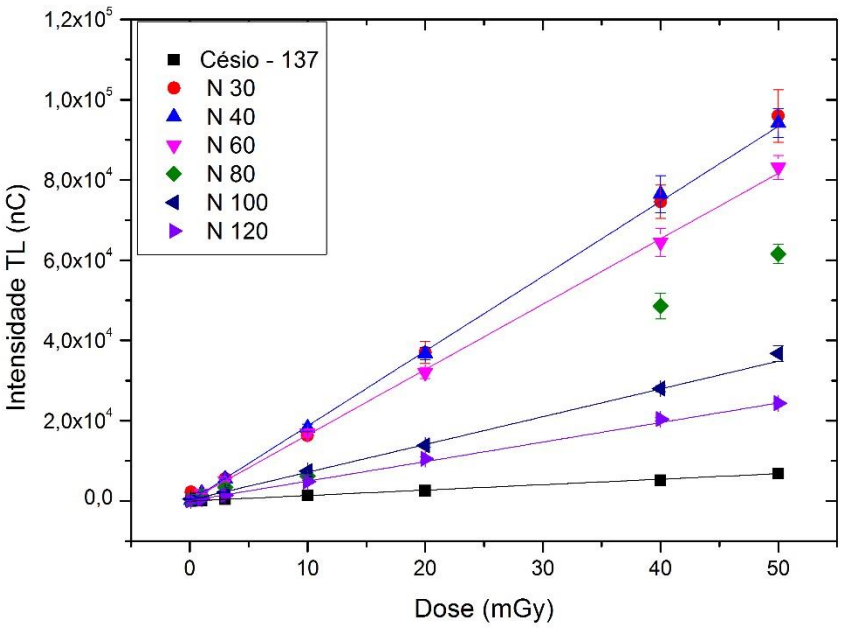


FIGURA 51 - Resposta TL em função da dose das pastilhas de $CaSO_4$:Tm

As pastilhas $CaSO_4$:Tm apresentam linearidade de resposta com a dose para alguns dos feixes utilizados. Entretanto, para N30 e N80 a resposta não é linear em todo o intervalo de doses estudadas. A sensibilidade das pastilhas de $CaSO_4$:Tm são apresentados na tabela 25, onde os valores com '*' foram calculados como a razão da resposta TL em 10 mGy por esse valor de dose, dado que a resposta não era linear em todo o intervalo de doses.

Tabela 25 - Sensibilidade e sensibilidade relativa das pastilhas de $CaSO_4$:Tm para diferentes feixes

Pastilha	Feixe	Sensibilidade (nC/mGy)	Sensibilidade Relativa
$CaSO_4$:Tm	N30	1.628,3 *	12,0 *
	N40	1.437,0	10,6
	N60	1.629,9	12,0
	N80	619,7 *	4,6 *
	N100	691,9	5,1
	N120	486,7	3,6
	^{137}Cs	135,9	1

* valores obtidos a partir da razão da leitura em 10 mGy por essa dose.

As pastilhas de $CaSO_4$:Tm apresentam uma dependência energética de 13,5 para o feixe de N40 (ver tabela 20), de modo que, para esse feixe, a sensibilidade relativa e a dependência

energética são, relativamente, próximas. Isto demonstra a qualidade do ajuste linear dos valores de resposta TL em função da dose, com boa aderência aos resultados em todo o intervalo de doses.

5.4.3 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tm

A figura 52 apresenta os valores da intensidade TL para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm em função das doses de radiações utilizando diferentes feixes.

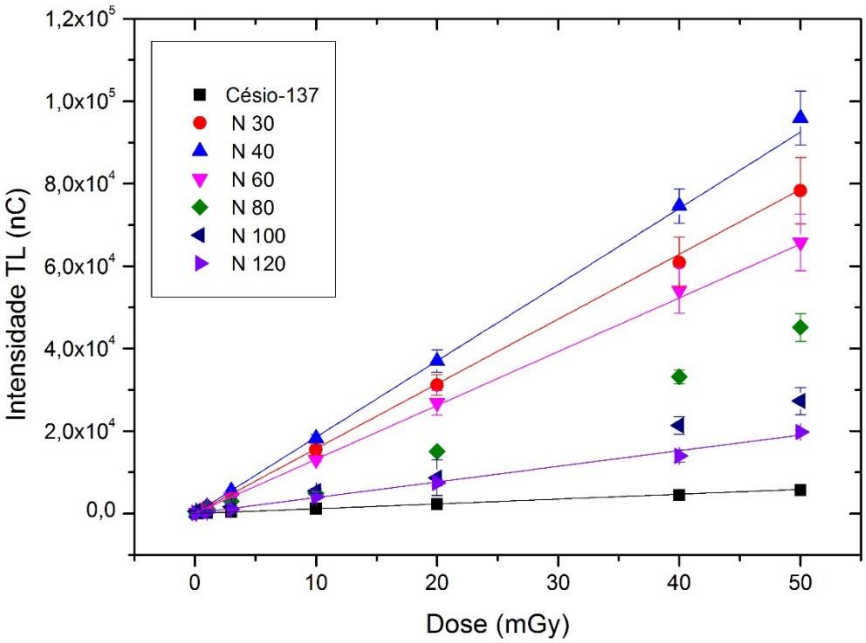


FIGURA 52 - Resposta TL em função da dose para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm

Pode-se verificar que para os feixes de N80 e N100 os valores da resposta variam não linearmente com a dose. Para esses feixes, a sensibilidade foi calculada pela razão entre intensidade TL na dose de 10 mGy e a dose. Os valores obtidos da sensibilidade são demonstrados na tabela 26, juntamente com a sensibilidade relativa.

Tabela 26 - Sensibilidade e sensibilidade relativa das pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm para diferentes feixes

Pastilha	Feixe	Sensibilidade (nC/mGy)	Sensibilidade Relativa
$CaSO_4$:Dy,Tm	N30	1.507,4	13,4
	N40	1.571,7	14,0
	N60	1.328,2	11,8
	N80	753,3 *	6,7*
	N100	434,2 *	3,9 *
	N120	376,7	3,4
	^{137}Cs	112,1	1

* valores obtidos a partir da razão da leitura em 10 mGy por essa dose.

As pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tm apresentam dependência energética similar aos valores de sensibilidade relativa obtidas. Para o feixe N40, por exemplo, a dependência energética encontrada foi de 13,3 (ver tabela 21), enquanto que a sensibilidade relativa é de 14,0, o mesmo ocorrendo com as outras energias. Em casos como esse, o processo de caracterização e calibração dos TLDs permite a obtenção de estimativas de dose com maior precisão e a utilização desses TLDs em aplicações em que requeiram maior precisão, como, por exemplo, aplicações em controle da qualidade de procedimentos clínicos.

5.4.4 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Tb

A figura 53 representa a resposta TL obtida para a variação de dose utilizando diferentes feixes de radiação para as pastilhas $CaSO_4$:Dy,Tb.

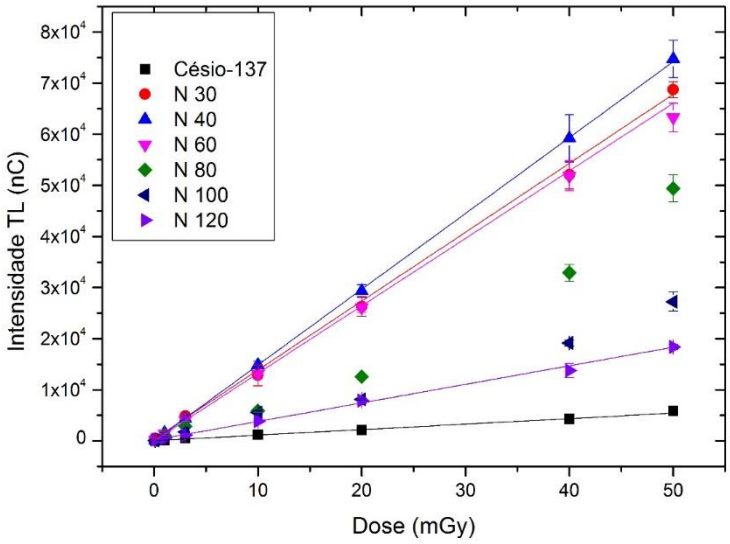


FIGURA 53 - Resposta TL em função da dose para pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb

Os feixes N80 e N100, novamente, não produzem respostas lineares com a dose para os TLDs de $CaSO_4$:Dy,Tb. A sensibilidade e sensibilidade relativa para os feixes estudados são retratados na tabela 27.

Tabela 27- Sensibilidade e sensibilidade relativa para pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Tb em diferentes feixes

Pastilha	Feixe	Sensibilidade (nC/mGy)	Sensibilidade relativa
$CaSO_4$:Dy,Tb	N30	1.348,3	12,5
	N40	1.483,5	13,8
	N60	1.320,5	12,3
	N80	628,9 *	5,9 *
	N100	406,2 *	3,8 *
	N120	362,8	3,4
	^{137}Cs	107,5	1

As sensibilidades relativas e dependências energéticas para o $CaSO_4$:Dy,Tb (tabela 22) estão em concordância para os feixes em que ajustes lineares puderam ser obtidos para a curva de dose-resposta. Da mesma forma que para o $CaSO_4$:Dy,Tm, para essas energias de feixe, o processo de calibração pode ser simplificado, correspondendo à facilidade de aplicação do TLD.

5.4.5 Pastilha de $CaSO_4$:Dy,Eu

A figura 54 apresenta os valores da intensidade TL para diferentes doses de radiação e feixes para as pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu.

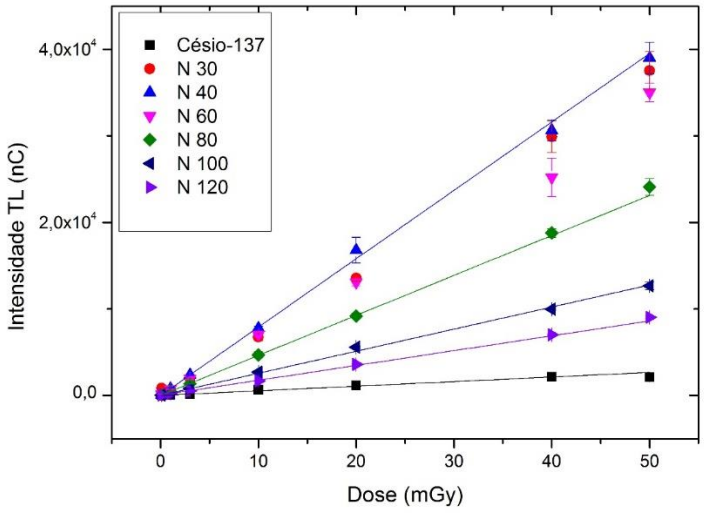


Figura 54- Resposta TL em função da dose para pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu

As curvas de dose-resposta para os feixes N30 e N40 não apresentaram linearidade, devido aos pontos de baixas doses, assim como outros materiais estudados. Na tabela 28 são exibidas a sensibilidade e a sensibilidade relativa das pastilhas.

Tabela 28 - Sensibilidade e sensibilidade relativa das pastilhas de CaSO4:Dy,Eu para diferentes feixes

Pastilha	Feixe	Sensibilidade (nC/mGy)	Sensibilidade Relativa
$CaSO_4$:Dy,Eu	N30	678,3 *	12,8 *
	N40	790,1	14,9
	N60	653,8 *	12,3 *
	N80	461,9	8,7
	N100	254,9	4,8
	N120	171,2	3,2
	^{137}Cs	53,1	1

As sensibilidades relativas do $CaSO_4$:Dy,Eu corroboram a maior dependência energética desse material para o feixe N40. Além disso, para os outros feixes analisados, a

proximidade entres os valores da sensibilidade relativa e da dependência energética (tabela 23) podem contribuir para protocolos de calibração simplificados em aplicações específicas.

6 Conclusões

Neste trabalho diferentes materiais TL, a base de $CaSO_4$ e com dopantes terras raras, foram produzidos e estudados com o intuito de desenvolvimento em aplicações em dosimetria das radiações ionizantes.

A análise dos resultados obtidos sobre a curva de emissão de termoluminescente revela que as pastilhas de $CaSO_4$:Tm, $CaSO_4$:Dy,Tm e $CaSO_4$:Dy,Tb foram as que apresentaram maiores potencialidades para aplicações em dosimetria nas condições estudadas. Protocolos de tratamento térmico específicos podem ser, ainda, estudados de modo a otimizar a resposta desses materiais. As pastilhas de $CaSO_4$:Dy,Eu e $CaSO_4$:Eu, embora não tenham apresentado características ótimas para a dosimetria TL, apresentam potencial para mais estudos em radioluminescência, com possibilidade de desenvolvimento de dosimetria *online* em controle de qualidade clínico.

As pastilhas de $CaSO_4$:Tm apresentaram uma maior intensidade TL, quando comparadas com a pastilhas comerciais, que apresentaram heterogeneidade e baixa reprodutibilidade. As pastilhas produzidas neste trabalho apresentaram, ainda, menor desvanecimento, além de maior homogeneidade e reprodutibilidade que as pastilhas comerciais de $CaSO_4$;Dy.

A pastilha comercial de $CaSO_4$:Dy foi a única que apresentou linearidade de resposta, para todos os feixes utilizados, em doses de até 50 mGy, enquanto que as pastilhas produzidas apresentaram falta de linearidade em casos específicos devido à respostas em baixas doses.

A partir da análise das partilhas disponíveis no mercado, e da informação disponível na área, este trabalho pôde produzir pastilhas que se mostraram, de modo geral, melhores quando comparadas com as disponíveis no mercado. O método de produção das pastilhas é simples, seguro e barato, adicionando vantagens de produção aos TLDs desenvolvidos.

Dessa forma, os objetivos iniciais que levaram à essa pesquisa foram plenamente alcançados, e pode-se contribuir com avanços e inovações na área de dosimetria TL.

Bibliografia

A.HARVEY, J.; MIESHERL.RODRIGUES; KIMBERLEEJ.KEARFOTT. A computerized glow curve analysis(GCA) method for WinREMS thermoluminescent dosimeter datausing MATLAB. **Applied RadiationandIsotopes**, 39, 2011. 1282–1286.

ATTIX, F. H. **INTRODUCTION TO RADIOLOGICAL PHYSICS AND RADIATION DOSIMETRY**. [S.l.]: WILEY-VCH, 1986. p. 1-5 p.

ÁVILA, O.; RAMÍREZ-BARBOSA, E.; GAMBOA-DEBUEN, I. Energy dependence of TLD-900 dosimeters exposed to low energy X-rays. **Radiation Measurements**, 2014. p. 127-132.

AYLA R. B. S. GALAÇOA, J. F. L. O. A. S. OS LANTANÍDEOS NAS REDES METALORGÂNICAS: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS POROSOS, v. 41, n. 6, p. 678-690.

BAHL, S.; LOCHAB, S. P.; KUMAR, P. CaSO4:Dy,Mn: A new and highly sensitive thermoluminescence phosphor for versatile dosimetry. **Radiation Physics and Chemistry**, v.119, 2016. p. 136-141.

CAMPOS, L. L. Determination of TL Parameters of CaSO,: Dy Produced at Instituto de Pesquisas Energkticas e Nucleares (IPEN). **Appl. Radiat. Isot**, v.39, n. 3, 1988. p. 223-236.

CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâmica**, 44, n. 290, 1998.

CAMPOS, L. L.; LIMA, M. F. Dosimeter properties of CaSO4:Dy Teflon pellets produced at ipen. **Radiation Protection Dosimetry**, 44, 1986. 333-335.

CHAGAS, M. A. P. et al. TL properties of anhydrous CaSO4:Tm improvement. **Radiation Measurements**, 45, 2010. 550-552.

DAHAB, M.; KHAMIS, F.; ARAFAH, D. E. Effect of Storage on the TL Properties of Glow Curve of Synthesis: Dy, Tm and Dy/Tm Doped CaSO4. **Asian Journal of Physical and Chemical Sciences**, 2017. 1-14.

DHABEKAR, B. et al. Electron spin resonance and thermoluminescence studies in CaSO4. **Journal of Physics D: Applied Physics**, n. 38, 2005. 3376-3381.

FERNÁNDEZ, S. D. S. et al. Thermoluminescent characteristics of LiF:Mg, Cu, P and CaSO4:Dy for low dose measurement. **Applied Radiation and Isotopes**, v.111, May 2016. p. 50-55.

FURETTA, C.; GENNAI, P. KINETICS AND THERMOLUMINESCENT PARAMETERS OF CaSO,: Dy RIBBON, TLD-900, AT LOW DOSE LEVELS. **Radiation Effect**, 55, 1981. 23-26.

HUZIMURA, R.; ATARASH, K. The Role of Sulphur-Oxy Radicals in Thermoluminescence and Exoelectron Emission of CaSO, Phosphors. **phys. stat. sol.**, 70, 1982.

JUNOT, D. O. et al. Silver addition in CaSO4:Eu, TL and TSEE properties. **Radiation Measurements**, 46, n. 12, 2012. 1500-1502.

JUNOT, D. O. et al. Feasibility study of CaSO4:Tb,Yb as a thermoluminescent dosimeter. **Radiation Physics and Chemistry**, 95, 2014. 119-121.

JUNOT, D. O. et al. Dosimetric and optical properties of CaSO4:Tm and CaSO4:Tm,Ag crystals produced by a slow evaporation route. **Journal of Luminescence**, 210, 2019. 58-65.

KITIS, G.; GOMEZ-ROS, J. M.; TUYN, W. N. Thermoluminescence glow-curve econvolution functions for first second and general orders of kinetics. **Phys. D: Appl. Phys**, 1998. 2636–2641.

KORE, B. P. et al. RESEARCH ARTICLELuminescence characterization of Dy and Eu doped Na6Mg(SO4)4 phosphors. **The Journal of Biological and Chemical Luminescence**, v. 38, n. 4, 2017. p. 564-572.

LAKSHMANAN, A. R. Photoluminescence and thermostimulated luminescence processes in rare-earth-doped CaSO4 phosphors. **Progress in Materials Science**, 44, 1999. 17.

LAKSHMANAN, A. R. A New High Sensitive CaSO4: Dy ThermostimulatedLuminescence Phosphor. **phys. stat. sol.**, 186, 2001. 153-166.

MADHUSOODANAN, U. et al. A new thermostimulated luminescence phosphor based on CaSO4 : Ag,Tm for applications in radiation dosimetry. **Journal of Luminescence**, 82, 1999. 221-232.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids**. [S.l.]: Cambridge, 1985. p. 1-19 p.

NAIR, R. G. et al. Thermoluminescence studies of CaSO4:Dy,P,Si phosphor under X-ray irradiation. **Ceramics International**, v.44, 2018. p. 3492-3496.

NAMBI, K. S. V.; BAPAT, V. N.; GANGULY, A. K. Thermoluminescence of CaSO4 doped with rare earths. **J. Phys. C: Solid State Phys.,** 7 , 1974. 4403-4415.

NURAENI, N. et al. Preliminary Studies of Thermoluminescence Dosimeter (TLD) CaSO4:Dy Synthesis. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 877, n. 1, 2017.

OLIVEIRA, M. L. D. et al. Influence of thermoluminescent dosimeters energy dependence on the measurement of entrance skin dose in radiographic procedures. **Radiologia Brasileira**, São Paulo, v.43, n. 2, 2010.

OZA, A. H. et al. Synthesis and thermoluminescence characterizations of Sr2B5O9Cl:Dy3+phosphor for TL dosimetry. **The Journal of Biological and chemical Luminescence**, v. 30, 2015. p. 768-774.

SALAH, N.; SAHARE, P. D.; KUMAR, P. TL and PL studies on CaSO4: Dy nanoparticles. **Radiation Measurements**, 41, n. 1, 2006. 40-47.

SANAYE, S. S. et al. Energy transfer process in CaSO4:Tb,Ce phosphor. **Journal of Luminescence**, 105, n. 1, 2003. 1-8.

SHARMA, K. et al. BaSO4:Eu as an energy independent thermoluminescent radiation dosimeter for gamma rays and C6+ion beam. **Radiation Physics and Chemistry**, 2018. p. 64-73.

SOL, S. D. et al. Environmental monitoring in interventional radiology. **Journal of Physics : Conference Series**, v. 792, n. 1, 2017.

SRIVASTAVA, J. K.; SUPE, S. J. Trap distribution analysis for thermoluminescence of CaSO4 : Dy. **J. Phys. D: Appl. Ph**, 16, 1983. 1813-1818.

SUNTA, C. M. **Unraveling Thermoluminescence**. [S.l.]: Springer, 2015. 80-85 p.

V.S.FRANÇA, L.; C. OLIVEIRA, L.; BAFFA, O. Development of a thermoluminescence and radioluminescence integrated spectrometer. **Measurement**, 134, February 2019. 492-499.

YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria, 2009. 57-67.