Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DO DOSÍMETRO TERMOLUMINESCENTE
DE $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$ PARA A MONITORAÇÃO INDIVIDUAL E A
DOSIMETRIA CLÍNICA DE FÓTONS E ELÉTRONS**

Maíra Goes Nunes

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientadora:

Dra. Letícia L. C. Rodrigues

SÃO PAULO

2012

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DO DOSÍMETRO TERMOLUMINESCENTE
DE $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$ PARA A MONITORAÇÃO INDIVIDUAL E A
DOSIMETRIA CLÍNICA DE FÓTONS E ELÉTRONS**

Maíra Goes Nunes

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

Orientadora:

Dra. Letícia L.C. Rodrigues

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

SÃO PAULO

2012

Ao Marcos, com quem construo o amor de uma vida e aprendo que a lógica do mundo escapa a nossos sentidos.

À filha ou ao filho desse amor, a experiência mais radical e transformadora que nós concebemos.

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN, na pessoa do Sr. Superintendente, Dr. Nilson Dias Vieira Junior, pela oportunidade de executar esse trabalho.

Ao CNPq, por financiar com as verbas de um Projeto Universal e uma bolsa de estudos de doutorado o desenvolvimento dos dosímetros termoluminescentes de $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$.

À Tecnoflon, cuja cooperação técnica permitiu produzir os detectores termoluminescentes utilizando um método industrial, mais rápido e eficiente que aquele consagrado pelo Laboratório de Materiais Dosimétricos.

À Profa. Dra. Divanília N. Souza e ao Dr. Marcos A. P. Chagas, da Universidade Federal de Sergipe, por cederem o óxido de neodímio (Nd_2O_3) utilizado nos estudos da ativação com íon de Terras Raras neodímio III.

À Dra. Laura Furnari e toda a equipe do Instituto de Radioterapia do Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da USP, pela realização das irradiações nos campos clínicos.

À Dra. Elizabeth S. R. Somessari, pela realização das irradiações nos feixes industriais do Centro de Tecnologia das Radiações.

À Dra. Linda V. E. Caldas, pelo suporte ao desenvolvimento dessa pesquisa na Gerência de Metrologia das Radiações.

À minha orientadora, Dra. Letícia Lucente Campos Rodrigues, por criar tantas oportunidades de crescimento e me encorajar a abraçá-las.

Ao Dr. David Tadashi Fukumori e ao senhor Antonio Cornélio de Souza, pelo treinamento nos procedimentos do Laboratório de Materiais Dosimétricos para a produção de monocristais de sulfato de cálcio e de detectores termoluminescentes a partir desses cristais e ao senhor Aldo Ramos de Oliveira pelo auxílio nos últimos crescimentos.

À “cãopanhia” Tereza Cristina Salvetti, pelas sugestões que ajudaram a dar forma a esse trabalho, por facilitar meus primeiros passos na gestão da qualidade, quando me tornei também funcionária do IPEN, e pela sincera amizade que estamos construindo desde então.

À Linda Therese Mor, que sempre que pode fez o meu caminho suave.

Ao Eduardo de Brito Souto e ao Flávio Betti, pelas sugestões que contribuíram muito para os meus estudos e pela amizade que me acompanha desde o início de minhas pesquisas na área da tecnologia nuclear.

Ao Thyago Fressatti Mangueira, à Juliana Dias e ao Cléber Feijó, que continuaram dividindo esforços e considerações apesar da distância.

Aos colegas pós-graduandos Adélia Yuka Kakoi, Amanda Bravim, Elaine Wirney Martins, Iremar Alves da Silva Júnior, Izabela Teles de Matos, Livia Fernandes Barros, Lucas Rodrigues dos Santos, Mateus Hilário de Lima, Paulo Marcio de Oliveira e Tatiane da Silva Nascimeto, por me manterem aluna quando deixei de ser bolsista e ao “núcleo duro” dos novos servidores do IPEN, contratados comigo em 2010, por tantas vezes encorajar minha natureza dual de pós-graduanda e funcionária.

Ao querido Yklys Santos Rodrigues, também pelas sugestões e discussões, pela revisão dos meus originais, por compartilhar comigo tantos Lindt e tantos planos diferentes, pela amizade. Sem você, esta tese não existiria.

Às queridas Teresinha Ferreira Lima Daltro e Izabel Hiroko Matsumoto, pela amizade, baseada em valores compartilhados, que me ajudou a manter o equilíbrio necessário para a conclusão deste estudo.

Ao Doutor Sardinha, ao Cappuccino, ao Espresso, ao Macchiato e ao Rei, à Helena, à Odette, ao Raimundo, à Ana, ao Rubens bisavô, à Lucila, ao Rubens avô, à Flávia, ao tio Danton, meu primeiro e maior exemplo de pesquisador, aos demais familiares e a todos, humanos ou não, que fizeram, mesmo que por períodos muito curtos, a minha vida mais leve.

“Todo o nosso conhecimento se inicia
com nossos sentimentos.”

Leonardo da Vinci

Desenvolvimento do dosímetro termoluminescente de $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ para a monitoração individual e a dosimetria clínica de fótons e elétrons

Maíra Goes Nunes

RESUMO

Detectores de sulfato de cálcio ativado com cério IV e európio III utilizando o politetrafluoretileno (PTFE, Teflon[®]) *free-flow* como aglutinante ($\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu} + \text{Teflon}^{\text{®}}$) foram produzidos pelo método da estampagem, desenvolvido em colaboração com a empresa Tecnoflon, a partir de cristais crescidos de acordo com uma nova variação da rota da evaporação lenta, também apresentada nesse trabalho, com as concentrações de 0,16 mol% de Eu^{3+} e de 0,15 mol% de Ce^{4+} na solução ácida precursora. O modelo de dosímetro pessoal desenvolvido consiste em cinco detectores aderidos a um cartão de 30 x 48 mm de cloreto de polivinila (PVC) 95% opaco à luz na faixa do espectro eletromagnético que vai do infravermelho ao ultravioleta, idêntico aos cartões de identificação utilizados no IPEN, por uma tira de 10 x 35 mm de filme adesivo do mesmo material e foi submetido aos testes de aceitação descritos no regulamento técnico IRD-RT Nº 002.01/95, Desempenho de Sistemas de Monitoração Individual – Critérios e Condições, sendo aprovado em todos os testes. Para a dosimetria clínica, os próprios detectores foram considerados dosímetros termoluminescentes e submetidos aos testes de aceitação descritos no código de práticas da Agência Internacional de Energia Atômica Technical Report Series Nº 398, Absorbed Dose Determination in External Beam Radiotherapy: An International Code of Practice for Dosimetry based on Standards of Absorbed Dose to Water, [TRS-398, IAEA, 2000] adotado como protocolo de dosimetria pela maioria dos hospitais, sendo igualmente aprovados nesses testes. Os dosímetros desenvolvidos podem ser utilizados para a monitoração individual externa e para dosimetria clínica, apresentando a diferenciação do tipo e da energia da radiação com que foram irradiados e a redução de custos como as principais vantagens em relação aos dosímetros termoluminescentes atualmente utilizados nessas aplicações.

Development of $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ thermoluminescent dosimeters for individual monitoring for external exposures and clinical dosimetry

Maíra Goes Nunes

ABSTRACT

Calcium sulphate activated with cerium IV and europium III using the free-flow polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon[®]) as bonder were produced by the stamping method, developed by the collaboration of Tecnoflon industries, from crystals growth according to a new variation of the slow evaporation method, also described in this study, with Eu^{3+} and Ce^{4+} concentrations of respectively 0.15 mol% and 0.16 mol% in the precursory acid solution. The developed personal dosimeter consist of five detectors adhered to a 30 x 48 mm polyvinyl chloride (PVC) card 95% mat to light in the infrared to ultraviolet wavelengths, identical to the access cards used by IPEN staff, by a 10 x 35 mm adhesive strip of the same material and it passed the acceptance tests required by Brazilian national regulatory committee for appliance in individual monitoring of external exposure services. The own detector is considered a dosimeter as far as clinical dosimetry is concerned and it passed the acceptance tests suggested by the International Atomic Energy Agency in the Technical Report Series N^o 398, Absorbed Dose Determination in External Beam Radiotherapy: An International Code of Practice for Dosimetry based on Standards of Absorbed Dose to Water, [TRS-398, IAEA, 2000] adopted as the dosimetry protocol by most hospitals. Hence, the developed dosimeters can be applied in the individual monitoring for external exposure and in the clinical dosimetry, having the radiation type and energy differentiation and the cost reduction as the key advantages over the currently used thermoluminescent dosimeters in such applications.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
SUMÁRIO.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	12
2.1. Gerais.....	12
2.2. Específicos.....	12
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	13
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
4.1. Radiação ionizante.....	17
4.2. Os fótons.....	17
4.2.1. Fontes de fótons.....	18
4.3. Os elétrons.....	19
4.3.1. Interação dos elétrons com o meio.....	19
4.3.1.1. Interações com elétrons orbitais.....	20
4.3.1.2. Interações com núcleos atômicos.....	20
4.3.2. Fontes de elétrons.....	21
4.4. Aceleradores lineares clínicos.....	22
4.4.1. Feixes de fótons de energias altas.....	23
4.4.1.1. Porcentagem de dose profunda.....	23
4.4.1.2. Perfil de dose.....	24
4.4.2. Feixes de elétrons de energias altas.....	24
4.4.2.1. Porcentagem de dose profunda.....	26
4.4.2.2. Perfil de dose.....	26
4.5. Dosimetria clínica de fótons e elétrons.....	27
4.5.1. Protocolos de dosimetria.....	29
4.6. Monitoração individual externa.....	31
4.7. Termoluminescência.....	31
4.7.1. Modelos Teóricos para a Termoluminescência.....	32
4.7.1.1. Modelo de Randall–Wilkins.....	33
4.7.1.2. Modelo de Garlick–Gibson.....	36
4.7.1.3. Modelos de Ordens Superiores.....	37
4.8. Dosímetros termoluminescentes.....	38
4.8.1. Tratamento térmico.....	39
4.8.2. Armazenamento e manuseio.....	40
4.8.3. $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$	40
4.8.3.1. Curva de emissão.....	41
4.8.3.2. Decaimento térmico do sinal TL.....	41
4.8.3.3. Variação do sinal TL com a dose.....	42
4.8.3.4. Supralinearidade.....	43
4.8.3.5. Sensibilidade.....	43
4.9. Síntese de Cristais de CaSO_4 Termoluminescentes.....	43
4.9.1. Rota da Precipitação Salina.....	44
4.9.2. Rota da Evaporação Lenta.....	45
4.9.3. Rota da Síntese de Estado Sólido.....	46
4.10. Ativação da Termoluminescência com Metais de Terras Raras.....	46
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
5.1. Crescimento dos monocristais de $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$	49
5.1.1. Reagentes.....	49
5.1.2. Neutralizador.....	49
5.1.3. Ativadores.....	49
5.1.4. Vidraria.....	49
5.1.5. Miscelânea.....	50
5.1.6. Equipamentos.....	50
5.1.7. Solução ácida.....	51
5.1.8. Sistema de crescimento.....	51
5.1.8.1. Variação de Campos (1988).....	53
5.1.8.2. Variação do LMD-GMR-IPEN-CNEN/SP (2004).....	53

5.1.8.3. Variação de Nunes e Campos (2012).....	53
5.1.9. Extração dos cristais	53
5.2. Produção dos detectores termoluminescentes.....	54
5.2.1. Método da prensagem (LMD-GMR-IPEN-CNEN/SP).....	54
5.2.1.1. Componentes.....	54
5.2.1.2. Miscelânea	54
5.2.1.3. Equipamentos.....	54
5.2.2. Método da estampagem (Tecnoflon).....	55
5.2.2.1. Componentes.....	55
5.2.2.2. Miscelânea	55
5.2.2.3. Equipamentos.....	55
5.3. Fontes de radiação ionizante.....	56
5.3.1. Unidade de teleterapia de ^{60}Co	56
5.3.2. Fonte 4π de ^{60}Co	57
5.3.3. Acelerador industrial de elétrons.....	57
5.3.4. Aceleradores lineares clínicos.....	58
5.4. Leitura do sinal TL	58
5.4.1. Miscelânea	59
5.4.2. Equipamentos	59
5.4.3. Programas de aquisição de dados	59
5.4.4. Protocolos de leitura no modelo QS 3500	60
5.5. Tratamento térmico de reutilização.....	61
5.5.1. Miscelânea	61
5.5.2. Equipamentos	61
5.6. Programas computacionais	61
5.7. Variação mais eficiente da rota de evaporação lenta	62
5.8. Influência do carbonato de cálcio na eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$	63
5.9. Melhor método de produção dos detectores termoluminescentes	63
5.10. Parâmetros de leitura do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$	64
5.11. Concentração mais efetiva do íon ativador.....	64
5.12. Co-ativação do CaSO_4	65
5.13. Parâmetros do centro de cor do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$	65
5.14. Análises suplementares.....	66
5.15. Repetibilidade da resposta TL.....	66
5.16. Decaimento térmico do sinal dos DTL.....	67
5.17. Dependência da resposta TL com a taxa de dose.....	67
5.18. Tratamento térmico de reutilização do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$	67
5.18.1. Temperatura do tratamento térmico de reutilização	68
5.18.2. Tratamento térmico após a irradiação com doses baixas	68
5.18.2.1. Tratamento térmico após a irradiação com doses altas.....	68
5.19. Eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$	68
5.20. Curvas de dose-resposta preliminares.....	69
5.20.1. Intervalo de linearidade da resposta TL.....	69
5.21. Escolha dos detectores utilizados na construção dos dosímetros	69
5.22. Ajuste às curvas de dose-resposta preliminares.....	70
5.22.1. Limite inferior de detecção (LID)	70
5.23. Curvas de dose-resposta.....	70
5.24. Dependência da resposta TL com o tipo e a energia da radiação	70
5.25. Desenvolvimento dos dosímetros	71
5.26. Testes de aceitação	71
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
6.1. Variação mais eficiente da rota da evaporação lenta	70
6.2. Influência do carbonato de cálcio na eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$	75
6.3. Melhor método de produção dos detectores termoluminescentes	77
6.4. Parâmetros de leitura do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$	79
6.5. Concentração mais efetiva do íon ativador.....	88
6.6. Co-ativação do CaSO_4	91
6.7. Parâmetros do centro de cor do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$	108
6.8. Análises suplementares	109
6.9. Repetibilidade da resposta TL.....	110

6.10. Decaimento térmico do sinal dos DTL.....	112
6.11. Dependência da resposta TL com a taxa de dose.....	113
6.12. Tratamento térmico de reutilização do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$	113
6.13. Eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$	114
6.14. Curvas de dose-resposta preliminares.....	114
6.14.1. Limite inferior de detecção (LID).....	128
6.15. Curvas de dose-resposta.....	129
6.16. Dependência da resposta TL com o tipo e a energia da radiação	129
6.17. Testes de aceitação	130
7. CONCLUSÕES	132
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

1. INTRODUÇÃO

A termoluminescência (TL) é a emissão sob a forma de luz de parte da energia da radiação absorvida por um cristal isolante ou semicondutor ao ser termicamente estimulado. [McKeever, Moscovitch e Townsend, 2005]

Embora Lyman [1935] tenha utilizado o sulfato de cálcio ativado com manganês ($\text{CaSO}_4\text{:Mn}$) na detecção da radiação ultravioleta, somente após o início da Era Nuclear uma técnica baseada nesse fenômeno foi aplicada à dosimetria das radiações ionizantes, com o uso do fluoreto de lítio (LiF) natural em um teste nuclear. [Daniels, Boyd e Saunders, 1953]

Desde então, os materiais termoluminescentes (TL) tem sido usados para a detecção das radiações [Campos, 1983; Campos e Lima, 1986; Chernov et al, 2007a] e sua bem sucedida aplicação, em especial na monitoração pessoal e ambiental, [Campos, 1988] resultou no intenso desenvolvimento da dosimetria termoluminescente nas últimas três décadas.

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) contribuiu ativamente para isso, principalmente por meio do Laboratório de Materiais Dosimétricos da Gerência de Metrologia das Radiações, (LMD-GMR) com o desenvolvimento de diferentes detectores termoluminescentes baseados no sulfato de cálcio ativado com disprósio ($\text{CaSO}_4\text{:Dy}$) utilizando o Teflon[®] como aglutinante, destinados à dosimetria das radiações X e gama [Nogueira e Campos, 1994; Daros, Medeiros e Campos, 2001] e da radiação beta. [Campos e Lima, 1987; Campos, 1993; Daros, Medeiros e Campos, 2001]

A dosimetria termoluminescente também vem sendo usada em escala crescente em radioterapia, onde os dosímetros¹ TL, (DTL) em especial os de fluoreto de lítio ativado com magnésio e titânio (LiF:Mg,Ti), que já têm uma longa tradição nessa aplicação, [Eggermont et al, 1971] são particularmente úteis para medidas em simuladores antropomórficos e para a dosimetria *in vivo*. [Knöös, Ahlgren e Nilsson, 1986; Robar et al, 1996 e Calcina, 2006]

¹ dosímetro termoluminescente designa o próprio detector, se um porta-detector não é utilizado, e o conjunto formado pelo detector e o porta-detector quando esse é empregado.

O uso dos DTL já consagrados para os feixes de fótons passou a ser extensivamente estudado para feixes de partículas carregadas com o avanço recente do emprego de feixes de elétrons e prótons de energias altas na radioterapia, [Barsanelli, 2006; Kortov, 2007; Nunes e Campos, 2008 e Habitzreutes, 2010] mas esses DTL apresentam como principais inconvenientes a grande dependência energética ou a baixa eficiência intrínseca.

Desse modo, a pesquisa de novos materiais com propriedades TL é especialmente relevante para as modalidades recentes de radioterapia envolvendo feixes de elétrons e prótons, bem como para a consideração desses tipos de radiação nos processos de monitoração associados a tais aplicações.

Por razões históricas, os elementos que vão do lantânio, de número atômico $Z = 57$, ao lutécio, $Z = 71$, juntamente com o ítrio, $Z = 39$, e o escândio, $Z = 21$, são denominados terras raras e genericamente simbolizados por Ln.

A partir do início dos anos 1990, as terras raras foram estudadas como ativadores de novos materiais luminescentes [Kilbourn, 1993] nos quais introduziram diferentes propriedades. [Sanaye et al, 2003; Hesse et al, 2007; Kappers et al, 2007; Kortov, 2007; Solarz e Ryba-Romanowski, 2007; Weidner et al, 2007; Zorenko, et al, 2007; Ingle et al, 2008 e Hu et al, 2009]

Desse modo, para desenvolver, caracterizar e padronizar novos materiais termoluminescentes para a aplicação na monitoração pessoal e na dosimetria clínica em radioterapia, foram avaliados todos os íons de terras raras que o Laboratório de Materiais Dosimétricos pode obter.

A inovação deste trabalho está no uso de diferentes íons de terras raras como co-ativadores da TL do sulfato de cálcio, pois as rotas para a produção industrial do sulfato de cálcio ativado com terras raras, e mesmo as propriedades de alguns materiais, são conhecidas há mais de trinta anos.

Para o Brasil, um dos pioneiros no estudo do sulfato de cálcio, o desenvolvimento do sulfato de cálcio ativado com cério e európio, o material que apresentou as melhores características de sensibilidade e linearidade de resposta com a radiação, especialmente para a aplicação em radioterapia com feixes de elétrons de energias altas, visa ofertar, conforme exigem os avanços tecnológicos, uma opção de dosímetro que tenha a redução do custo e da dependência energética como principais vantagens com relação ao LiF:Mg,Ti e ao $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ já empregados na dosimetria das radiações ionizantes.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

- Desenvolver e caracterizar um material termoluminescente de alta sensibilidade baseado no CaSO_4 utilizando íons de terras raras como elementos ativadores para aplicação na monitoração individual e na dosimetria clínica das radiações de fótons e de elétrons e
- Comparar o desempenho do novo material com o desempenho dos detectores padrão de $\text{CaSO}_4\text{:Dy} + \text{Teflon}^{\text{®}}$ na monitoração individual e LiF:Mg,Ti na dosimetria clínica de campos de fótons e elétrons.

2.2. Específicos

- Desenvolver um método de preparação, ativação e co-ativação dos monocristais de CaSO_4 com os íons de terras raras;
- Testar a sensibilidade e a repetibilidade dos materiais desenvolvidos para viabilizar ou não sua aplicação na dosimetria de fótons e elétrons;
- Estudar as propriedades dosimétricas dos materiais desenvolvidos empregando as técnicas de termoluminescência, espectrofotometria e ressonância paramagnética eletrônica;
- Desenvolver um método para a produção e sinterização de pastilhas utilizando os novos materiais e o $\text{Teflon}^{\text{®}}$ como aglutinante (amostras);
- Testar a sensibilidade e a repetibilidade das amostras obtidas;
- Testar o desempenho das amostras em campos de fótons e elétrons e
- Comparar seu desempenho com o dos detectores padrão.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Os fatos mais importantes relacionados ao estudo da termoluminescência e da ativação de materiais com íons de terras raras são sucintamente descritos no quadro apresentado na TAB. 01.

TABELA 01.a – Quadro resumo do desenvolvimento da dosimetria termoluminescente até a década de 1920.

Data	Contribuição ao desenvolvimento do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$
Século X	Alquimistas registram a emissão de um brilho fraco e fugidio por certos minerais quando aquecidos no escuro.
1664	Lorde Boyle relata à Sociedade Real de Londres a emissão de uma luz fraca e intermitente por um diamante aquecido.
1676	Elsholtz observa o mesmo fenômeno na fluorita. Atribui o fenômeno à conversão do calor ou do próprio fogo em luz pelo material.
	Oldenburg assume que o mesmo fenômeno é a queima, pelo calor, do enxofre aprisionado no Phosphorus Smaragdinus.
1735	Du Fay obtém a primeira evidência clara de que o fenômeno é apenas estimulado pelo calor, com a reativação da emissão de luz sob aquecimento após a exposição do material ao Sol. O fenômeno é então interpretado como um tipo de fosforescência retardada.
1821	O fenômeno é observado no sulfato de quinino aquecido entre 100 e 180°C, com a emissão de luz azul.
1867	Becquerel retoma o estudo do fenômeno na fluorita.
1889	O fenômeno é utilizado para estudar a porção central do aerólito de Middlesborough.
1895	Wiedemann e Schmidt divulgam o estudo da indução da termoluminescência pela exposição dos materiais artificiais que desenvolveram a um feixe de elétrons gerado em laboratório. É o primeiro registro conhecido do termo termoluminescência.
Século XIX (fim)	Estudo extensivo da relação entre fosforescência e radiação.
1904	Marie Curie repete alguns experimentos de Wiedemann e Schmidt e comprova que as partículas β emitidas pelo rádio podem regenerar as propriedades TL de minerais naturais e materiais artificiais.
1905	Morse faz o estudo completo do espectro de emissão TL da fluorita.

TABELA 01.b – Quadro resumo do desenvolvimento da dosimetria termoluminescente e da ativação com íons de terras raras entre 1920 e 1980.

Data	Contribuição ao desenvolvimento do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$
Década de 1920	Wick e colaboradores pesquisam a indução da TL por raios-X e elétrons em diversos materiais, particularmente naqueles já estudados por Wiedemann e Schmidt.
	Urbach reconhece na conexão entre a temperatura na qual ocorre o máximo do pico de emissão TL e a profundidade da armadilha a chave para seu uso no estudo da distribuição das armadilhas em profundidade nos materiais.
1926	Desenvolvimento da rota da precipitação salina para a síntese e a ativação do sulfato de cálcio (CaSO_4).
1935	Lyman utiliza o sulfato de cálcio ativado com manganês na detecção da radiação ultravioleta. Esse experimento pode ser considerado como a primeira aplicação da TL à dosimetria das radiações.
1945	Randall e Wilkins propõem o primeiro modelo teórico qualitativo para a termoluminescência, em que o transporte de elétrons no cristal é descrito como um fenômeno de primeira ordem.
1945, 6 de agosto	Lançamento da bomba atômica sobre Hiroshima.
1945, 9 de agosto	Lançamento da bomba atômica sobre Nagasaki.
	Início da Era Nuclear.
1948	Garlick e Gibson propõem um modelo teórico para a TL baseado na descrição do transporte de elétrons no cristal como um fenômeno de segunda ordem.
Década de 1950	Uso em larga escala das terras raras em uma ampla gama de produtos, de uma simples pedra de isqueiro aos supercondutores.
1951	Watanabe observa que os níveis de energia das armadilhas do sulfato de cálcio ativado com manganês são muito baixos para que esse fósforo seja adequado à dosimetria das radiações.
1953	Daniels e colaboradores aplicam a TL à dosimetria das radiações ionizantes durante um teste nuclear.
1961	Medlin desenvolve a variação da rota da precipitação salina em presença de ácido sulfúrico.
1964	May e Partridge propõem uma solução numérica para a intensidade da emissão TL em função da temperatura nos casos que exigem a descrição do transporte de elétrons no cristal como um fenômeno de ordens superiores.
Década de 1970 (fim)	Início da aplicação dos dosímetros TL à dosimetria em radioterapia, especialmente em medidas empregando objetos simuladores e na dosimetria <i>in vivo</i> de pacientes.
1971	Yamashita e colaboradores desenvolvem a rota da evaporação lenta para a ativação do sulfato de cálcio. Esse é a primeira rota utilizada para a ativação do sulfato de cálcio com íons de terras raras.

TABELA 01.c – Quadro resumo do desenvolvimento da dosimetria termoluminescente e da ativação com íons de terras raras entre 1980 e 1999.

Data	Contribuição ao desenvolvimento do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$
Década de 1980	Início do estudo das transições eletrônicas pela técnica da luminescência opticamente estimulada, (OSL) que mostram que pode ocorrer a conversão de valência dos íons de terras raras em diversos materiais, incluindo o sulfato de cálcio ativado.
	Intensificação da aplicação dos dosímetros termoluminescentes à dosimetria na radioterapia, com o emprego quase exclusivo do fluoreto de lítio.
1982	Morato e colaboradores desenvolvem uma variação da rota da evaporação lenta com a substituição do sulfato de cálcio por carbonato de cálcio
1983	Campos desenvolve a variação, denominada neste trabalho de Método de Campos, da rota da evaporação lenta em que o nitrogênio é utilizado como gás de arraste em um sistema selado.
1984	Calvert e Danby desenvolvem uma variação da rota da evaporação lenta que substitui o sulfato por nitrato de cálcio.
1985	Dosímetros de sulfato de cálcio ativado com disprósio são empregados em medidas de dose em radioproteção.
1986	Campos e Lima desenvolvem uma variação do método de Campos em que o nitrogênio é substituído por ar ambiente, comprimido e empurrado pelo sistema selado.
	Drazic e Trontelj verificam que a alta concentração de íons alcalinos no cristal resulta em um pico termoluminescente único e intenso, em torno de 150°C
Década de 1990	O aumento da capacidade de processamento de dados dá origem a uma série de modelos matemáticos mais sofisticados para a termoluminescência.
1990	Kása desenvolve uma variação da rota da evaporação lenta em que o peróxido de hidrogênio é adicionado ao ácido sulfúrico, cujos detalhes são protegidos por patente.
	Van der Voort e Blasse desenvolvem a rota da síntese de estado sólido para a obtenção do sulfato de cálcio ativado, que não pode ser aplicada em larga escala. Essa rota é protegida por patente.
	Li e Hsu observam que a adição de íons de sódio em concentrações de sódio superiores a 100 ppm (partes por milhão) na solução precursor do sulfato de cálcio torna a intensidade do pico de 110°C independente da dose de radiação.
1994	Nogueira e Campos propõem a utilização dos dosímetros termoluminescentes de sulfato de cálcio ativado com disprósio para a dosimetria das radiações X e gama.
1997	Petö e colaboradores utilizam o método de Kása para sintetizar sulfato de cálcio ativado com disprósio e co-ativado com cobre e iniciam uma série de estudos sobre a co-ativação da termoluminescência do sulfato de cálcio ativado com terras raras.

TABELA 01.d – Quadro resumo do desenvolvimento da dosimetria termoluminescente nos últimos doze anos.

Data	Contribuição ao desenvolvimento do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$
Década de 2000	O uso clínico e industrial de feixes de partículas de energias altas fez ressurgir o interesse pela ativação da TL com terras raras.
2000	Gong e colaboradores desenvolvem novas variações da rota da precipitação salina.
	Nair e colaboradores concluem que o cério trivalente é um ativador pouco eficiente da luminescência do sulfato de cálcio, mas sua presença aumenta significativamente a intensidade da emissão do sulfato de cálcio ativado com outros íons.
2001	Daros e colaboradores utilizam dosímetros de sulfato de cálcio contendo grafite para a dosimetria da radiação beta.
2002	Gómez e colaboradores derivam uma expressão empírica para a intensidade da emissão TL em função da temperatura.
	Thiel e colaboradores utilizam o modelo de orbitais para prever as características de novos materiais a partir do nível fundamental de energia das armadilhas formadas pelas terras raras.
2003	Sanaye e colaboradores desenvolvem sulfatos de cálcio ativados nos quais ocorre a conversão de valência alternada entre dois íons de metais de terras raras prevista por Thiel e colaboradores.
2004	O Laboratório de Materiais Dosimétricos desenvolve uma variação do método de Campos em que o ar ambiente é sugado por uma bomba de vácuo e o aquecimento é feito por placas cerâmicas com controle de temperatura embutido.
2007	Observações independentes mostram que materiais ativados com európio apresentam emissão fortemente dependente da rede hospedeira em uma larga banda de luminescência, do ultravioleta ao infravermelho, e com um pequeno tempo de decaimento.
	Kher e colaboradores confirmam que a emissão luminescente é muito eficiente para os sulfatos ativados com o európio.
2008	Bernal e colaboradores desenvolvem uma variação verde da rota da precipitação salina, baseada em soluções aquosas de reagentes menos nocivos ao meio ambiente.
	Rao desenvolve uma variação verde da rota da evaporação lenta, em que um sistema selado permite reciclar o ácido sulfúrico.
	Ingle e colaboradores desenvolvem um método para a implantar o cério tetravalente na rede cristalina do sulfato de cálcio.
	Nunes e Campos observam a similaridade da dependência energética do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e do LiF:Mg,Ti (TLD-100) para elétrons de energia alta.
2009	Hu e colaboradores aperfeiçoam o método de Ingle.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1. Radiação ionizante

A radiação é a propagação da energia pelo espaço sob a forma de onda ou partícula e se caracteriza por sua energia e cargas elétrica e magnética.

De acordo com sua capacidade de ionizar os átomos e moléculas do meio em que penetra, a radiação é classificada como ionizante ou não ionizante.

A radiação diretamente ionizante interage diretamente com o potencial de Coulomb dos elétrons orbitais e dos núcleos atômicos do meio em que penetra, depositando neles sua energia. É, portanto, constituída de partículas eletricamente carregadas, como elétrons, prótons, partículas alfa e íons pesados.

A radiação indiretamente ionizante é constituída por partículas eletricamente neutras, como fótons e nêutrons, que inicialmente liberam no meio uma partícula carregada e é a energia dessa partícula carregada que então se deposita no meio. [Podgorsak, 2005]

Na FIG. 01 apresenta-se esquematicamente a classificação das radiações quanto a sua capacidade de ionizar o meio em que penetram.

FIGURA 01 – Classificação das radiações quanto a sua capacidade de ionizar o meio em que penetram. [Adaptado de Podgorsak, 2005]

4.2. Os fótons

Fótons são ondas eletromagnéticas que podem transferir toda ou parte de sua energia ao meio que atravessam ao sofrerem diferentes tipos de interação. Essas interações podem resultar na ionização ou excitação do átomo ou na produção de pares, de modo que a energia dos fótons pode ser transformada em energia cinética ou em energia de repouso de partículas carregadas.

As características das principais interações de um fóton com o meio são apresentadas na TAB. 02.

TABELA 02 – Características das principais interações dos fótons com o meio.

	Efeito Fotoelétrico	Espalhamento Rayleigh	Efeito Compton	Produção de Pares	Produção de Tripleto
Alcance típico da energia de fótons	0 – 0,5 MeV	< 1 MeV	Aprox. 1 MeV	> 1,022 MeV	> 2,044 MeV
Interação dos fótons com	átomos	elétrons ligados	elétrons livres	campo Coulombiano do núcleo	campo Coulombiano de elétrons
Energia transferida às part. carregadas	$h\nu - P_k \omega_k h\nu_k$	0	$\overline{E}_e^\sigma$	$h\nu - 2m_e c^2$	$h\nu - 4m_e c^2$
Dependência energética	$\frac{1}{(h\nu)^3}$	$\frac{1}{(h\nu)^2}$	decrece com $h\nu$	aumenta com $h\nu$	aumenta com $h\nu$
Dependência atômica com Z	Z^4	Z^2	Z	Z^2	aumenta com Z

A probabilidade de que ocorra um evento de transferência de energia de um fóton monoenergético do feixe incidente, de qualquer tipo, por unidade de espessura do material, depende da energia do fóton, $h\nu$, e do número atômico ou número atômico efetivo do meio, Z .

O coeficiente de atenuação linear ($\mu(h\nu, Z)$) descreve essa probabilidade e permite calcular a intensidade de um feixe de fótons que atravessa um meio de espessura x , $I(x)$:

$$I(x) = I(0)e^{-\mu(h\nu, X).x} \quad [\text{Eq 01}]$$

4.2.1. Fontes de fótons

Fótons de energias relativamente altas são emitidos naturalmente em diferentes processos radioativos, sendo o decaimento do ^{60}Co e do ^{137}Cs os de maior importância para a radioterapia, mas somente os aceleradores de partículas geram fótons de energias mais elevadas, tipicamente entre 4 MV e 25 MV.

4.3. Os elétrons

A palavra “elétron” surgiu para designar a carga elétrica fundamental em 1891, passando mais tarde a designar também a partícula subatômica portadora desta carga.

Os elétrons (e) são representados classicamente como partículas que descrevem órbitas ao redor dos núcleos atômicos, formando a eletrosfera, mas os modelos quânticos substituem esta representação por funções densidade de probabilidade em que o spin define a distribuição dos diferentes elétrons por todos os possíveis estados de energia. [Nussenzveig, 2003]

O modelo padrão atual considera o elétron como uma partícula fundamental, pertencente à classe dos léptons, de massa de repouso de $m_e = 0,511 \text{ MeV}$, ou $m_e = 9,0958 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, e carga elétrica, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. [Podgorsak, 2005]

Considerando o grande número de interações pelas quais um único elétron pode passar ao atravessar um meio, a variedade destas interações e o grande número de elétrons que constituem o feixe produzido por um acelerador de elétrons, apenas uma teoria estatística pode descrever o comportamento da radiação de elétrons a contento. [Metcalf et al, 2007]

4.3.1. Interação dos elétrons com o meio

Um elétron pode perder energia cinética ou ter a direção de sua trajetória alterada a cada interação com os átomos do meio.

O tipo de interação que ocorrerá entre um elétron e um átomo de raio a depende do parâmetro de impacto b da interação, a distância da trajetória do elétron antes da interação ao centro do núcleo atômico, conforme a FIG. 02. [Podgorsak, 2005]

FIGURA 02 – Esquema representativo da interação de um elétron com um átomo do meio em que esse elétron penetra ilustrando o raio atômico a e o parâmetro de impacto b . [Adaptado de Podgorsak, 2005]

4.3.1.1. Interações com elétrons orbitais

Se $b \gg a$ ou se $b \approx a$, a perda de energia do elétron do feixe é ocasionada por uma colisão, respectivamente, elástica ou inelástica, com um dado átomo do meio em que o elétron penetra.

Essa perda de energia pode resultar na excitação, que é a transferência de um elétron de sua órbita original para uma órbita de menor energia de ligação, ou na ionização, se um elétron é ejetado, do átomo.

Na descrição estatística da interação do feixe de elétrons com o meio, o poder de freamento colisional representa a perda de energia sofrida por todos os elétrons do feixe que interagem com os átomos do meio. [Podgorsak, 2005]

4.3.1.1.1. Colisões elásticas

Se $b \gg a$, o elétron sofre uma colisão elástica com o átomo como um todo e apenas uma pequena fração de sua energia cinética é transferida aos elétrons orbitais, justificando a classificação dessa interação como uma interação entre o elétron e os elétrons orbitais do meio. [Podgorsak, 2005]

4.3.1.1.2. Colisões inelásticas

Quando $b \approx a$; uma fração significativa da energia do elétron incidente é transferida ao elétron orbital por meio de uma colisão inelástica, implicando na possibilidade de espalhamento do elétron incidente. [Podgorsak, 2005]

4.3.1.2. Interações com núcleos atômicos

Nos casos em que $b \ll a$, o elétron interage com o núcleo atômico, perdendo energia pela emissão de um fóton de radiação de freamento e sofrendo espalhamento; essas perdas são caracterizadas pelo poder de freamento radiativo na descrição estatística da interação do feixe de elétrons com o meio.

A relação de Larmor governa a produção da radiação de freamento, definindo a potência P que uma partícula de carga elétrica q emite na forma de fótons ao ser acelerada com uma aceleração a_q ,

$$P = \frac{q^2 \cdot a_q^2}{6 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot c^3} \quad [\text{Eq 02}]$$

Os fótons são emitidos com um ângulo φ entre o vetor aceleração do elétron e o versor em direção desse ao observador com uma distribuição angular $\Delta\varphi$ proporcional a

$$\Delta\varphi \propto \frac{\sin^2 \varphi}{(1 - \varphi \cdot \cos \varphi)^5} \quad [\text{Eq 03}]$$

de modo que o ângulo no qual a potência emitida é máxima é

$$\varphi_{\max} = \arccos \left(\frac{1}{3 \cdot \beta} \cdot \left(\sqrt{1 + 15 \cdot \beta^2} - 1 \right) \right) \quad [\text{Eq 04}]$$

Se a energia dos elétrons é alta, $\beta \rightarrow 1$ e $\varphi_{\max} \rightarrow 0$, havendo uma contaminação intrínseca de fótons ao feixe de elétrons. [Klevenhagen, 1985]

4.3.2. Fontes de elétrons

Nenhum processo que ocorra naturalmente na Terra gera partículas carregadas de energias altas, assim, uma grande quantidade de aceleradores dessas partículas foi desenvolvida para a pesquisa básica em física nuclear e física de energias altas. [Klevenhagen, 1985]

Os aceleradores se dividem em duas classes principais quanto ao modo de produção do campo elétrico, mas, independentemente do tipo de acelerador considerado, o campo elétrico deve ser gerado na direção de aceleração das partículas. [Metcalf et al, 2007]

Nos aceleradores eletrostáticos as partículas são aceleradas por uma diferença de potencial constante, cujo valor fixa a energia cinética máxima que as partículas podem adquirir e a limita pela ocorrência de descargas elétricas entre as paredes e os terminais de alta tensão, quando a diferença de potencial entre os terminais excede o valor crítico, geralmente de 1 MV.

Os aceleradores cíclicos utilizam campos elétricos associados a campos magnéticos variáveis para criar trajetórias pequenas nas quais a partícula adquire uma energia cinética diferente de zero, sendo acelerada ao passar por uma diferença de potencial relativamente pequena um grande número de vezes.

Desse modo, a aceleração da partícula é feita por meio da adição de uma pequena quantidade de energia à sua energia cinética a cada ciclo, em um processo de aceleração gradual no qual a energia cinética final da partícula não é limitada pela ocorrência de descargas elétricas. [Podgorsak, 2005]

Em geral, os aceleradores de pesquisa foram adaptados para que sua aplicação na área médica fosse possível, ainda que limitada, mas o acelerador linear clínico, ou CLINAC, da contração de sua denominação em inglês, clinical linear accelerator, foi desenvolvido especialmente para essa aplicação. [Metcalf et al, 2007]

4.4. Aceleradores lineares clínicos

Para acelerar elétrons até energias cinéticas que vão de 4 a 25 MeV, os aceleradores lineares médicos aplicam campos não-conservativos de microondas de 10^3 MHz a 10^4 MHz, com a maior parte das máquinas operando na frequência de 2856 MHz. [Podgorsak, 2005]

As guias de ondas forçam os elétrons que deixam a fonte de elétrons a seguir pelas trajetórias retilíneas nas quais são acelerados e uma válvula klystron ou magnetron utiliza um processo de desaceleração de elétrons em potenciais de retardo para gerar os campos de radiofrequência de alta potência usados para acelerar os elétrons que constituirão o feixe de energia alta. [Klevenhagen, 1985]

Os CLINACs mais antigos, desenvolvidos no início dos anos 1960, fornecem somente raios-X de baixas megavoltagens, com tensões de 4 ou 6 MV, enquanto o aumento da sofisticação de uma das cinco gerações de CLINACs para a outra possibilita a um CLINAC moderno gerar fótons de duas energias, em geral 6 e 18 MV, e elétrons de várias energias mais prováveis, como 6, 9, 12, 16 e 22 MeV. [Podgorsak, 2005]

Os aceleradores lineares são as fontes de feixes de fótons e elétrons de energias altas mais utilizados na rotina clínica atualmente, sendo empregados em uma série de tratamentos que incluem as mais modernas modalidades especiais da radioterapia. [Metcalf et al, 2007] Neste trabalho, foi utilizado um CLINAC modelo 2100-C (Varian).

4.4.1. Feixes de fótons de energias altas

Um CLINAC gera um feixe de fótons inicialmente monoenergético cujo foco se localiza na janela de saída do acelerador e a distância fonte-superfície é definida como a distância geométrica desse ponto à superfície do meio. [Podgorsak, 2005]

Conforme os fótons do feixe atravessam o ar e as estruturas do acelerador, os filtros, ou folhas, de espalhamento são utilizados para conformar o campo de irradiação, que é uniformemente irradiado. [Klevenhagen, 1985]

Nesse processo, os fótons sofrem diferentes interações e, antes de penetrarem o meio, até 30% do número inicial de fótons no feixe é perdido e o espectro de energia apresenta intenso alargamento, ou degradação.

Como o próprio feixe é caracterizado pela energia dos fótons, a dependência energética apresentada pela resposta dos dosímetros não influencia a dosimetria dos feixes de fótons, pois a degradação do feixe é considerada na determinação da qualidade da radiação.

4.4.1.1. Porcentagem de dose profunda

A curva de porcentagem de dose profunda para fótons, medida no eixo central do acelerador, apresenta-se na FIG 3. [IAEA, 2000]

FIGURA 03 – Forma geral das curvas de PDP obtidas com um campo de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ na superfície do objeto simulador de água a 100 cm da fonte de fótons. [Adaptado de Podgorsak, 2005]

Na região de *build-up*, a dose cresce com a profundidade; nessa região, os elétrons dos átomos de um material que é irradiado são postos em movimento pela interação com a radiação incidente, havendo tanto mais elétrons disponíveis para interagir com a radiação quanto maior a espessura do material.

Em uma dada espessura, que depende do material e da energia da radiação, o alcance dos elétrons em movimento é idêntico à profundidade de medida e não é possível diferenciar os elétrons em movimento dos que estão em repouso; nessa profundidade, o maior número de elétrons corresponderá à maior dose para todas as profundidades do material em que a medida seja feita e, portanto, essa é a profundidade de dose máxima. [Klevenhagen, 1985]

4.4.1.2. Perfil de dose

O perfil de dose dos feixes de fótons também difere ligeiramente daquele apresentado pelos feixes de elétrons, e, no caso dos fótons, define, juntamente com a porcentagem de dose profunda, o próprio feixe utilizado na irradiação. [Klevenhagen, 1985; Podgorsak, 2005]

FIGURA 04 – Perfil de doses de um feixe de fótons de 12 MeV obtido na profundidade de dose máxima em água com um campo de $25 \times 25 \text{ cm}^2$. [Adaptado de Podgorsak, 2005]

4.4.2. Feixes de elétrons de energias altas

Um CLINAC gera um feixe de elétrons inicialmente monoenergético cujo foco se localiza em um ponto do espaço que não corresponde a nenhuma estrutura física do acelerador, conforme a FIG. 05, o que o termo posição da fonte virtual de elétrons deixa explícito.

A distância fonte-superfície efetiva, ou distância fonte-superfície, (DFS) é a soma da distância da posição da fonte virtual de elétrons à posição nominal da fonte de elétrons, em geral o isocentro do CLINAC ou janela de saída, com a distância fonte-superfície nominal, daí à superfície do meio. [Podgorsak, 2005]

FIGURA 05 – Diagrama esquemático da geometria de irradiação no CLINAC.

Conforme os elétrons do feixe atravessam o ar e as estruturas do acelerador, os filtros, ou folhas, de espalhamento são utilizados para conformar a área de incidência do feixe na superfície do meio, dando a essa superfície a forma e as dimensões, denominadas tamanho de campo, desejadas e fazendo com que ela seja irradiada de maneira uniforme. [Klevenhagen, 1985]

Nesse processo, os elétrons sofrem diferentes interações, antes de penetrarem o meio, até 20% da energia total é perdida por radiação de freamento e o espectro de energia do feixe apresenta alargamento, ou degradação.

Devido à dependência energética apresentada pela resposta de quase todos os dosímetros disponíveis atualmente, isso torna a dosimetria dos feixes de elétrons mais complexa que a dos feixes de fótons.

A degradação do feixe varia de acelerador para acelerador e é definida pela qualidade do feixe, que o código de práticas Technical Report Series N° 398 [TRS-398, IAEA, 2000] avalia a partir da profundidade semi-redutora em água, (R_{50}) que é a profundidade no meio em que o feixe de elétrons penetra na qual a dose absorvida é a metade da dose máxima absorvida na água.

A profundidade semi-redutora em água de diferentes combinações de espectro de energia e degradação pode ser a mesma, assim, para caracterizar completamente o feixe de elétrons, é utilizada também a energia de incidência mais provável do feixe de elétrons no meio, E_i .

Um feixe de elétrons é considerado de energia alta se sua energia de incidência mais provável vai de 3 a 50 MeV com uma profundidade semi-redutora na água entre 1 e 20 g.cm⁻². [IAEA, 2000]

4.4.2.1. Porcentagem de dose profunda

A curva de porcentagem de dose profunda (PDP) é a razão, expressa em porcentagem, da dose a uma dada profundidade pela dose à profundidade de dose máxima no meio (z_{max}) medidas no eixo central do acelerador. [IAEA, 2000]

FIGURA 06 – Forma geral das curvas de PDP obtidas com um campo de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ na superfície do objeto simulador de água a 100 cm da fonte de elétrons. [Adaptado de Podgorsak, 2005]

Na região de *build-up*, a dose cresce com a profundidade; nessa região, os elétrons dos átomos de um material que é irradiado são postos em movimento pela interação com a radiação incidente, havendo tanto mais elétrons disponíveis para interagir com a radiação quanto maior a espessura do material.

Em uma dada espessura, que depende do material e da energia da radiação, o alcance dos elétrons em movimento é idêntico à profundidade de medida e não é possível diferenciar os elétrons em movimento dos que estão em repouso; nessa profundidade, o maior número de elétrons corresponderá à maior dose para todas as profundidades do material em que a medida seja feita e, portanto, essa é a profundidade de dose máxima. [Klevenhagen, 1985]

4.4.2.2. Perfil de dose

A dose absorvida pelo meio sofre pequenas alterações em relação à dose absorvida no eixo central do CLINAC conforme o ponto de medida se afasta desse eixo no plano perpendicular à direção do feixe de elétrons. A curva da dose em um ponto qualquer relativa ao eixo central, ou razão off-axis, em função da distância do ponto ao eixo central é chamada perfil de dose do feixe de elétrons. [Podgorsak, 2005]

Essas curvas também podem ser utilizadas para caracterizar o feixe de elétrons, porém, mais que isso, elas definem as próprias condições da irradiação em que foram levantadas, pois dependem do ângulo de incidência da radiação (θ) no meio, do próprio meio, da distância fonte-superfície, do tamanho do campo e também da energia da radiação. [Klevenhagen, 1985]

FIGURA 07 – Perfil de doses de um feixe de elétrons de 12 MeV obtido na profundidade de dose máxima em água com um campo de $25 \times 25 \text{ cm}^2$. [Adaptado de Podgorsak, 2005]

4.5. Dosimetria clínica de fótons e elétrons

As câmaras de ionização, os dosímetros Fricke, os dosímetros termoluminescentes e, mais recentemente, os dosímetros de estado sólido são os mais utilizados em dosimetria clínica e monitoração pessoal, no entanto, muitas técnicas dosimétricas podem ser aplicadas, desde que satisfaçam certos critérios: [Mayles et al., 1999; IAEA, 2000]

- Acurácia melhor que 2%;
- Precisão melhor que 2%.
- Conveniência de leitura: sistemas dosimétricos que fornecem a leitura imediatamente após a irradiação são mais convenientes;
- Conveniência de uso: dosímetros reutilizáveis são preferíveis;
- Grande resolução espacial²;

² A dosimetria termoluminescente é especialmente recomendada para atender a esses requisitos.

- Linearidade da resposta com a radiação no intervalo de doses terapêuticas, tipicamente de 10^{-3} a 1 Gy;
- Medida independente da energia³;
- Medida independente da taxa de dose e
- Pequeno tamanho físico.

A dependência angular que a maioria dos dosímetros apresenta não é considerada por que o uso dos dosímetros clínicos é feito na mesma geometria em que eles são calibrados no feixe de radiação de elétrons. [Podgorsak, 2005]

Eggermont e colaboradores [1971] avaliaram as características dos DTLs irradiados com feixes de 8 keV a 30 MeV por meio das relações da resposta TL dos dosímetros TLD-100, TLD-700 e $\text{CaSO}_4\cdot\text{Mn}$ com a dose, a taxa de dose e a energia do feixe de radiação incidente.

No ano seguinte, Gooden e Brickner [1972] apresentaram as condições para o uso da dosimetria termoluminescente na rotina para o controle de qualidade em radioterapia, sugerindo ainda os tratamentos nos quais os DTLs poderiam ser empregados para que a sua irradiação em medidas *in vivo* permitisse controlar a dose liberada a cada tratamento.

A fim de conferir a dose de diferentes tipos de radiação liberada pelas máquinas de terapia em determinados tratamentos e estabelecer as condições para a avaliação da dose por meio de medidas *in vivo* nestes tratamentos, Rudén [1976] utilizou a irradiação dos DTLs em objetos simuladores antropomórficos para a comparação da qualidade dos feixes de radiação gerados por diferentes máquinas de tratamento de mesma fabricação e mesmo modelo.

No mesmo ano Mansfield e Suntharalingam [1976] revisaram a aplicação dos DTLs em radioterapia, empregando-os na verificação de certos tratamentos e propondo seu uso em medidas que permitissem a validação de todo o sistema de planejamento dos tratamentos, através de irradiações utilizando simuladores antropomórficos.

Kase e colaboradores [1982] compararam as medidas de dose feitas com o TLD-100 no eixo central de feixes de elétrons de energias de incidência de 7,8 e 10,2 MeV em água e em poliestireno, destacando a influência do meio em que as medidas são realizadas na leitura da dose máxima do dosímetro.

³ O uso de fatores de correção é aceito se as medidas são dependentes desta grandeza.

Huften [1984] tratou dos aspectos práticos da utilização da dosimetria termoluminescente nas diferentes áreas em que esta técnica era então aplicada e, no que diz respeito à radioterapia, apresentou o tempo relativamente longo decorrido entre a irradiação e a obtenção da medida como uma desvantagem que a precisão e a acurácia das medidas *in vivo* feitas com os DTLs torna aceitável.

Em 1996, Mobit e colaboradores [1996] utilizaram simulações de Monte Carlo e medidas feitas com DTLs de fluoreto de lítio na faixa de energias de MeV para definir fatores de correção para a energia de incidência do feixe de elétrons; as medidas com DTLs e simuladores antropomórficos voltaram a ser empregadas por Duscombe e colaboradores para validar um sistema de planejamento, conforme Mansfield e Suntharalingam [1976] haviam proposto vinte anos antes e Robar e colaboradores aprofundaram o estudo da dependência da resposta TL com a energia de incidência do feixe de elétrons, avaliando o seu comportamento para as energias disponibilizadas pelos aceleradores lineares e incluindo nesta avaliação até mesmo medidas *in vivo*.

O uso dos DTLs na dosimetria de rotina para o controle de qualidade é por fim sugerido pela própria *International Atomic Energy Agency* (IAEA) em seu manual de física da radioterapia [Podgorsak, 2005], que define as características que qualquer tipo de dosímetro deve apresentar para ser empregado em uma dada aplicação da radioterapia e sugere que dosímetros de qualquer tipo sejam calibrados nas condições que o TRS-398 prevê para a calibração do feixe.

4.5.1. Protocolos de dosimetria

O principal objetivo da dosimetria em radioterapia, desde o surgimento desta modalidade de tratamento, foi o de determinar, com a maior exatidão e acurácia possíveis, a dose absorvida pelo tumor, por meio da calibração do feixe de radiação e da dosimetria de rotina para o controle de qualidade, tanto da máquina de terapia quanto dos tratamentos. [Metcalf et al, 2007]

Até 1983, no que se refere à calibração de feixes de fótons e elétrons de energias altas, uma série de documentos de diferentes organizações apresentava uma vasta gama de métodos baseados na utilização de uma câmara de ionização calibrada em exposição, para a radiação de fótons do ^{60}Co ou X de 2 MV, e rastreável ao laboratório nacional de padrões metrológicos.

Com a publicação do *Task Group N° 21* [TG-21, AAPM, 1983] pela *American Association of Physicists in Medicine*, foi proposta uma nova abordagem para a calibração dos feixes de radiação de fótons do ^{60}Co , X de tensões de aceleração entre 2 e 50 MV e de elétrons de energias máximas entre 5 e 50 MeV, com base na determinação da dose na água e permitindo a utilização de objetos simuladores plásticos na dosimetria de rotina para o controle de qualidade.

A IAEA publicou em 1987 o código de práticas TRS-277 [IAEA, 1987] com as recomendações para a determinação da dose na água a partir de medidas feitas com uma câmara de ionização em feixes de fótons e elétrons de energias altas baseadas em padrões primários de kerma no ar. Este código foi atualizado e complementado, dez anos mais tarde, por uma segunda edição e pela publicação do TRS-381 [IAEA, 1997] que trata da utilização de câmaras de ionização de placas paralelas e introduz a calibração das câmaras em termos de dose na água diretamente em um objeto simulador de água.

O desenvolvimento de padrões primários para a determinação da dose na água e o aperfeiçoamento dos conceitos envolvidos na dosimetria das radiações levou a AAPM à reunir o *Task Group N° 51*, que publica em 1999 suas conclusões sob a forma de um protocolo [TG-51, AAPM, 199] que visa a calibração dos feixes de radiação de fótons com energias entre a do ^{60}Co e 50 MV e dos feixes de elétrons de energias máximas entre 4 e 50 MeV por meio de uma câmara de ionização calibrada em termos de dose na água e rastreável a um laboratório padrão primário com a utilização para a dosimetria de objetos simuladores feitos exclusivamente de água.

Acompanhando os aperfeiçoamentos introduzidos pela AAPM, é publicado um novo código de práticas, o TRS-398, [IAEA, 2000] apresentando uma abordagem internacionalmente unificada para a calibração dos feixes aplicados em radioterapia, que inclui os feixes de elétrons de energia de incidência mais provável entre 3 e 50 MeV, com câmaras de ionização calibradas em dose na água e rastreáveis a um laboratório padrão primário.

Este código de práticas, ao contrário do protocolo TG-51, não exclui completamente a utilização de objetos simuladores de plásticos, admitindo seu emprego na calibração dos feixes de fótons de energias baixas.

4.6. Monitoração individual externa

Embora muitos métodos dosimétricos sejam compatíveis com a monitoração individual externa, ou seja, com a determinação da dose efetiva recebida por indivíduos ocupacionalmente expostos a fim de assegurar que essas sejam mantidas dentro dos limites, estabelecidos em nosso país pelas Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica, [CNEN-NN-3.01:2011] a Comissão Nacional de Energia Nuclear certifica atualmente apenas serviços de monitoração individual externa (SMIE) que baseiem suas avaliações de dose efetiva nas técnicas termoluminescente ou forográfica. [IRD-RT Nº 001.01/95]

A certificação dos serviços está atualmente sob a responsabilidade do Comitê de Avaliação de Ensaio e Calibração (CASEC) que, por meio de uma série de regulamentos técnicos, estabelece os requisitos exigidos para a aplicação de um sistema de dosimetria TL à monitoração individual externa.

4.7. Termoluminescência

Certos cristais retêm parte da energia absorvida durante a irradiação em estados metaestáveis de energia; quando esta energia é posteriormente emitida em forma de luz, do infravermelho ao ultravioleta, ocorre o fenômeno da luminescência, que se divide em fluorescência, se a emissão da luz se dá entre 10^{-10} e 10^{-8} s após a irradiação, e fosforescência, que pode ser estimulada pela luz ou pelo calor, quando recebe o nome de luminescência opticamente estimulada (OSL) e termoluminescência (TL), respectivamente. [McKeever 2005]

Os materiais cristalinos nos quais ocorre a fosforescência são denominados fósforos e aqueles nos quais a fosforescência é estimulada pelo aquecimento são ditos fósforos ou materiais termoluminescentes. [Hufton, 1984]

A quantidade de luz emitida por um material TL é mensurável e proporcional à quantidade de energia absorvida, por sua vez, proporcional à dose de radiação recebida, sendo o processo de quantificação da luz emitida pelo material TL após ser irradiado denominado dosimetria termoluminescente.

4.7.1. Modelos Teóricos para a Termoluminescência

O primeiro modelo qualitativo para a termoluminescência é baseado no modelo clássico das bandas de energia em um sólido cristalino com defeitos, ou imperfeições, na banda proibida e divide o fenômeno em duas etapas: a ionização e a recombinação de um elétron com uma lacuna.

Na primeira etapa, a interação da radiação produz no cristal TL pares elétron-lacuna ao fornecer aos elétrons na banda de valência energia suficiente para transferi-los à banda de condução, (Fig. 08, estágio 1) onde podem se mover livremente pelo cristal, (estágio 2) como as lacunas produzidas na banda de valência. (estágio 2')

Se houver centros com excesso de cargas, positivas ou negativas, representando armadilhas para elétrons ou lacunas, os elétrons podem ser armadilhados em centros de armadilhas de energia E, ou centros de elétrons, (estágio 3) e as lacunas em centros de armadilhas de energia L, ou centros de lacunas, (estágio 3') ficando retida no cristal TL uma parte da energia da radiação a qual ele foi exposto.

FIGURA 08 – Estágios do processo de termoluminescência explicadas qualitativamente pelo modelo de bandas de energia em um cristal real. Adaptado de Mackinlay, 1981.

Enquanto muitos centros de lacunas são termicamente instáveis e decaem à temperatura ambiente, (estágio 4') recombina-se com elétrons no centro de recombinação de energia C, ou centro de cor, (estágio 5') os elétrons permanecem armadilhados até adquirirem energia suficiente para escapar das armadilhas (estágio 4), o que ocorre com uma probabilidade que depende da profundidade ou energia de ativação da armadilha E e da temperatura do cristal.

Assim, na segunda etapa, o aquecimento do cristal libera os elétrons armadilhados nos centros de elétrons E para que os mesmos se recombinem com as lacunas nos centros de cor C, (estágio 5) voltando a seu estado de mínima energia na banda de valência ao liberar o excesso de energia sob a forma de fótons TL, com comprimentos de onda que vão do infravermelho ao ultravioleta, dependendo das características intrínsecas do cristal TL.

A quantidade dessa emissão depende, além da temperatura a que o cristal chega, do número de elétrons originalmente armadilhados, e, portanto, da dose de radiação absorvida. [McKinlay, 1981]

Com o desenvolvimento da mecânica quântica, esse modelo foi sofisticado pela associação da banda de valência aos níveis quânticos dos elétrons correspondentes a estados ligados e de menor energia, da banda de condução, aos níveis correspondentes a estados não ligados e de maior energia, nos quais os elétrons estão livres para migrar pela rede cristalina, e os centros de elétrons, de lacunas e de cor na banda proibida, aos níveis quânticos correspondentes a estados metaestáveis dos elétrons, sendo o estado metaestável mais provável o de energia L, que representa um excesso de cargas negativas ou um centro de lacunas, também o estado termicamente mais instável. [McKinlay, 1981]

4.7.1.1. Modelo de Randall–Wilkins

Ao tratar a armadilha de elétrons como um poço de potencial no qual existe um único centro de recombinação elétron-lacuna, ou centro de cor, e considerar o movimento dos elétrons na banda de condução quase-estacionário e a taxa de rearmadilhamento desprezível se comparada à taxa de recombinação dos elétrons, [Randall e Wilkins, 1945a] Randall e Wilkins desenvolveram o primeiro modelo teórico quantitativo satisfatório para a TL, também conhecido como modelo de rearmadilhamento lento.

A existência de um único centro de cor no poço de potencial impede a competição entre os diferentes defeitos do cristal, cada um deles tratado como um poço de potencial, pelo armadilhamento dos elétrons, ou seja, não há interação entre os defeitos do cristal e essa simplificação foi então denominada hipótese não-interativa.

Para que o movimento dos elétrons na banda de condução seja quase–estacionário, não pode haver correntes no cristal, logo a densidade de elétrons livres antes da estimulação térmica deve ser pequena e deve permanecer pequena durante a indução da emissão termoluminescente para que não haja acúmulo de elétrons livres na banda de condução, fazendo com que o cristal TL esteja sempre em quase–equilíbrio elétrico, daí a denominação hipótese de quase–equilíbrio.

Decorre das simplificações adotadas no modelo de Randall–Wilkins que a intensidade da emissão TL em função do tempo é proporcional ao número de elétrons armadilhados a cada instante, e é possível derivar uma expressão de primeira ordem, por isso o modelo é também dito de primeira ordem, proporcional ao número inicial de elétrons armadilhados no cristal, n_0 , para a intensidade da emissão TL em função da temperatura, $I(T)$, se essa é diretamente proporcional ao tempo, [Randall e Wilkins, 1945b] denominada expressão de Randall–Wilkins para um pico de emissão TL único de primeira ordem. (Eq. 05)

$$I(T) = n_0 \cdot \frac{s}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{s}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T'}\right) \cdot dT'\right) \quad [\text{Eq. 05}]$$

onde s é o fator de freqüência de vibração dos elétrons nas armadilhas;
 β é a taxa de aquecimento do cristal, constante com o tempo;
 E é a profundidade ou energia de ativação das armadilhas;
 $k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann;
 T é a temperatura absoluta e
 T_0 é a temperatura do cristal durante a irradiação.

O pico descrito por essa expressão é assimétrico, mais largo para temperaturas menores que a temperatura de máximo, T_M , e é possível definir um fator geométrico μ_g (Eq. 06) que é tipicamente 0,42 para picos de emissão TL de primeira ordem.

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} \quad [\text{Eq. 06}]$$

onde δ é a largura a meia altura para temperaturas altas e
 ω é a largura a meia altura total.

Essa assimetria ocorre porque a Eq 05 é dominada pelo decaimento da emissão TL expresso pela segunda exponencial para temperaturas maiores que T_M enquanto a primeira exponencial é dominante para as temperaturas mais baixas, de modo que a curva da intensidade da emissão TL em função do inverso da temperatura para temperaturas até T_M é uma reta cujo coeficiente angular é $-E/k$, de onde a energia de ativação da armadilha pode ser facilmente obtida, [Halperin e Braner, 1960] no método denominado do crescimento inicial.

Uma vez que a integral da curva de emissão TL, equivalente a n_0 , e o fator geométrico do pico de emissão não se alteram com a variação da taxa de aquecimento, é possível relacionar uma altura do pico maior com uma temperatura de máximo e uma largura a meia altura menores e ainda com a taxa de aquecimento do cristal mais baixa. [Hoogenboom et al, 1988]

Essas observações levaram ao desenvolvimento de outro método para determinar a energia de ativação da armadilha diretamente através de um ajuste linear [Hoogenstraten, 1958] e de um teste, baseado na invariância do fator geométrico com a taxa de aquecimento, para verificar se a condição de quase-equilíbrio é satisfeita e que indica a melhoria da razão sinal/ruído com o uso de taxas de aquecimento mais baixas, pois nelas o ruído é integrado por menos tempo. [Chen e McKeever, 1997 e Sunta et al, 2002]

Sendo os parâmetros do centro de cor, a saber, a energia de ativação da armadilha e o fator de frequência de vibração dos elétrons armadilhados, não só os principais parâmetros físicos envolvidos no fenômeno da TL, mas também características intrínsecas do cristal, o estudo dos cristais TL se inicia pela variação da dose absorvida, que altera o número inicial de elétrons armadilhados no cristal, e da taxa de aquecimento do cristal.

Para uma taxa de aquecimento linear, utilizada pela maior parte dos equipamentos de leitura do sinal termoluminescente, a integral na segunda exponencial da Equação 1 não é elementar, mas pode ser bem aproximada por uma série assintótica [Chen, 1984] capaz de descrever convenientemente o pico de emissão TL em termos de parâmetros experimentais, a saber, a intensidade máxima da emissão TL, I_M , e a temperatura de máximo, que resulta na expressão analítica para a intensidade da emissão TL dada pela Equação 07. [Kitis, Gómez Ros e Tuyn, 1998]

Todos os modelos matemáticos da TL desenvolvidos até o final da década de 1960 foram baseados nas hipóteses não-interativa e de quase-equilíbrio admitindo diferentes razões entre as probabilidades de rearmadilhamento e de recombinação dos elétrons livres, sendo o primeiro deles apresentado por Garlick e Gibson, do mesmo grupo de Randall e Wilkins.

$$I(T) = I_M \cdot \exp \left[1 + \frac{E}{k \cdot T} \cdot \frac{T - T_M}{T_M} - \frac{T^2}{T_M^2} \cdot \exp \left(\frac{E}{k \cdot T} \cdot \frac{T - T_M}{T_M} \right) \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot k \cdot T}{E} \right) - \frac{2 \cdot k \cdot T_M}{E} \right] \quad [\text{Eq. 07}]$$

4.7.1.2. Modelo de Garlick–Gibson

Considerando taxas de rearmadilhamento e recombinação idênticas e o rearmadilhamento dominante, mas insuficiente para saturar as armadilhas disponíveis, o transporte de elétrons no cristal, descrito como um fenômeno de primeira ordem no modelo de Randall–Wilkins, é um fenômeno de segunda ordem que, com o aumento linear da temperatura com o tempo, [Garlick e Gibson, 1948] leva à expressão para a intensidade da emissão TL conhecida como expressão de Garlick–Gibson para um pico de emissão TL único de segunda ordem. (Eq. 08)

$$I(T) = \frac{n_0^2}{N} \cdot \frac{s}{\beta} \cdot \exp \left(-\frac{E}{k \cdot T} \right) \cdot \left[1 + \frac{n_0 \cdot s}{N \cdot \beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{k \cdot T'} \right) \cdot dT' \right]^{-2} \quad [\text{Eq. 08}]$$

onde N é a concentração de armadilhas para elétrons

Essa expressão descreve um pico quase simétrico, cujo fator geométrico típico é 0,52; com o decaimento hiperbólico dominante para temperaturas maiores que T_M descrevendo um leve alargamento para temperaturas mais altas, pois o rearmadilhamento de alguns elétrons antes da recombinação atrasa a emissão amplia o intervalo de temperaturas em que ela ocorre e o modelo de Garlick–Gibson foi também chamado modelo de rearmadilhamento rápido.

Ao contrário do que ocorre para o modelo de Randall–Wilkins, o número inicial de elétrons armadilhados, n_0 , não é apenas um fator multiplicativo e a própria forma da curva de emissão, com T_M diminuindo se n_0 aumenta tão mais intensamente quanto menor for a energia de ativação da armadilha, é alterada com a dose de radiação. [Bos e Dielhof, 1991]

Embora a altura do pico não seja proporcional à área sob a curva de emissão, a integral desta permanece equivalente a n_0 e a intensidade da emissão ainda é dominada pela primeira exponencial para temperaturas menores que T_M , sendo que a energia de ativação da armadilha ainda pode ser determinada através do método do crescimento inicial, e é possível obter uma expressão analítica para a intensidade da emissão termoluminescente. [Kitis, Gómez Ros e Tuyn, 1998]

$$I(T) = 4 \cdot I_M \cdot \exp\left(\frac{E}{k \cdot T} \cdot \frac{T - T_M}{T_M}\right) \cdot \left[\frac{T^2}{T_M^2} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot k \cdot T}{E}\right) \cdot \exp\left(\frac{E}{k \cdot T} \cdot \frac{T - T_M}{T_M}\right) + 1 + \frac{2 \cdot k \cdot T_M}{E} \right]^{-2} \quad [\text{Eq. 09}]$$

4.7.1.3. Modelos de Ordens Superiores

Picos de emissão TL que não são convenientemente descritos pelas aproximações de Randall–Wilkins ou de Garlick–Gibson são bastante raros, mas exigem a consideração de probabilidades mais realistas para o rearmadilhamento e a recombinação dos elétrons, com a análise da lei de decaimento de Bequerel completa, que resultam nos modelos de ordens superiores para o transporte dos elétrons no cristal.

O grande número de parâmetros físicos envolvidos impossibilitaria a obtenção de uma expressão analítica para uma curva de emissão empírica com um pico único a partir de modelos baseados em regimes cinéticos mais complexos para os elétrons, mas mesmo nesses casos é possível obter uma solução numérica para a intensidade da emissão TL em função da temperatura [May e Partridge, 1964] que permite derivar uma expressão empírica, que tem a intensidade máxima da emissão, I_M , e a temperatura de máximo, T_M , como parâmetros, [Gómez Ros e Kitis, 2002] restando desenvolver uma interpretação física para os parâmetros E e s , que não estão mais associados aos parâmetros do centro de cor, fato que torna a análise das curvas de emissão nas quais dois ou mais picos se sobrepõem consideravelmente mais complexa.

A falta dessa interpretação física, somada ao fato de os modelos de primeira e segunda ordem apresentarem um bom ajuste aos picos de emissão termoluminescente dos materiais desenvolvidos fez com que as modelagens mais complexas não fossem utilizadas.

4.8. Dosímetros termoluminescentes

Existem fatores ligados ao próprio dosímetro termoluminescente

- Contaminação do detector por substâncias não radioativas;
- Efeitos da dependência angular da resposta TL;
- Efeitos da dependência energética da resposta TL;
- Efeitos da exposição do DTL à luz;
- Eficiência intrínseca do detector;
- Influência da temperatura maior que a considerada na calibração;
- Mudanças na sensibilidade provocadas pela radiação;
- Tratamentos térmicos ineficazes ou que não são reproduzíveis;
- Variação da distribuição do pó na bandeja, quando este é o caso;
- Variação da massa de material termoluminescente no detector;
- Variação das propriedades óticas de materiais que cubram o detector e permaneçam posicionados durante a leitura e
- Variação da transparência e outras propriedades óticas do detector;

aos tratamentos térmicos aplicados aos detectores:

- Baixa repetibilidade do ciclo de aquecimento durante a leitura
- Baixa repetibilidade do tratamento térmico anterior à irradiação;
- Baixa repetibilidade do tratamento térmico anterior à leitura e

e à leitura TL e à metodologia de avaliação da termoluminescência:

- Baixa repetibilidade do posicionamento do detector na leitora;
- Baixa repetibilidade da transferência de calor do sistema de aquecimento para o detector;
- Inconsistência entre o ciclo de aquecimento utilizado na calibração e na leitura dos detectores;
- Instabilidade da intensidade ou do espectro da fonte padrão;
- Instabilidade eletrônica da leitora ou dos sistemas associados a ela;
- Mudanças nas propriedades óticas da leitora, em especial as ocasionadas pela variação na refletância do sistema aquecedor;
- Variações e baixa repetibilidade do fluxo de gás inerte e
- Variações na leitura dos dosímetros não irradiados.

que podem comprometer a acurácia e a precisão [Oberhofer e Scharmann, 1981] da medida e devem, na medida do possível, ser controlados ou considerados através da introdução de fatores de correção específicos.

Há ainda as influências de determinados parâmetros físicos, relacionados com as propriedades do fósforo:

- Decaimento térmico do sinal TL;
- Energia do feixe de radiação;
- Taxa com que a dose é liberada;
- Temperatura de armazenamento do DTL;
- Temperatura de utilização do DTL;
- Tratamento térmico utilizado e a sua correta execução e
- Variação da resposta TL com a dose.

e geométricos, associados à metodologia da medida:

- Ângulo de incidência do feixe no DTL;
- Distância fonte-superfície;
- Espessura da camada de retroespalhamento;
- Presença de modificadores do feixe;
- Profundidade de medida e
- Tamanho do campo de radiação.

sobre o sinal TL de um dosímetro que são consideradas na determinação dos fatores de correção para os dosímetros e na sua calibração. [Podgorsak, 2005]

4.8.1. Tratamento térmico

O tratamento térmico pré-irradiação visa restabelecer a condição do fósforo existente antes da irradiação, esvaziando completamente e estabilizando as armadilhas do material após a avaliação do sinal TL. [Hufton, 1984]

O procedimento adotado para o tratamento térmico influi sensivelmente na estrutura da curva de emissão TL, de maneira que de sua repetibilidade, e em especial daquela das taxas de aquecimento e resfriamento do fósforo, depende a repetibilidade da avaliação do sinal TL.

Para que estas taxas sejam reproduzíveis, um forno exclusivo, capaz de manter a temperatura pré-definida em um intervalo bastante preciso de tempo, é fundamental para a realização da dosimetria TL.

4.8.2. Armazenamento e manuseio

A radiação ultravioleta pode aumentar o sinal TL, apenas no caso dos dosímetros não irradiados, e o seu decaimento térmico; apesar destes fatores não alterarem de maneira significativa a avaliação das doses típicas de radioterapia, recomenda-se evitar a exposição dos dosímetros à luz UV.

Os detectores TLs devem ser manipulados sempre com o auxílio de pinças, preferencialmente à vácuo, para evitar a contaminação, que, se ocorrer, demandará primeiramente a limpeza dos detectores de acordo com o método mais adequado para cada tipo de fósforo [Oberhofer e Scharmann, 1981] e então a repetição da calibração e do cálculo dos fatores de correção.

4.8.3. $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$

Embora pouco explorado na dosimetria em radioterapia, o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, desenvolvido pelo LMD/IPEN, é comercializado na forma de pó e pastilhas de 6 mm de diâmetro e 0,2 e 0,8 mm de espessura, pesando 10 e 50 mg, respectivamente, para utilização em monitoração das radiações de fótons e beta e vem sendo amplamente utilizado em medidas de doses no nível da radioproteção.

O número atômico equivalente do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ é 104 a 118% superior ao do tecido humano, conforme se considere este 7,0 ou 7,5; mas sua dependência energética, com a taxa de dose e com as temperaturas de utilização e armazenamento são pequenas no intervalo de doses da radioterapia, características que fazem deste DTL uma boa alternativa para as aplicações da dosimetria na área médica. As propriedades físico-químicas e dosimétricas do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ são dadas na TAB 03. [Campos e Lima, 1986 e Campos e Lima, 1987]

TABELA 03 – Propriedades físico-químicas e dosimétricas do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$. Adaptado de Campos, 1983 e de Campos e Lima, 1986.

Propriedade	$\text{CaSO}_4\text{:Dy}$
Material ativador	Dy
Número atômico efetivo ($\bar{Z}$)	15,3
Densidade [g.cm^{-3}]	4,93
Decaimento térmico do pico principal à temperatura ambiente	5% ao ano
Supralinearidade (radiação de fótons) [Gy]	100
Tratamento térmico pré-irradiação (ciclo seguido de resfriamento rápido)	300°C por 3 h
Antecedência máxima da irradiação (fim do ciclo)	24 h

4.8.3.1. Curva de emissão

A curva de emissão termoluminescente representa a variação do sinal TL em função da temperatura de aquecimento durante a leitura ou do tempo de aquisição do sinal TL. [Metcalf et al, 2007]

A FIG 09 mostra o desenho esquemático da curva de emissão do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, na qual dois picos de emissão distintos, o primeiro na temperatura de 145°C e o segundo a 250°C , associados a armadilhas de dois níveis de energia diferentes, podem ser notados até a temperatura de 400°C . [Campos e Lima, 1986]

FIGURA 09 – Desenho esquemático da curva de emissão do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. Adaptado de Campos e Lima, 1986.

4.8.3.2. Decaimento térmico do sinal TL

A redução do sinal TL devido à liberação espontânea dos elétrons de suas armadilhas, cuja probabilidade de ocorrência é tanto maior quanto menor a diferença de energia entre a banda de condução e a armadilha, com a conseqüente emissão de luz, é denominada decaimento térmico do sinal TL.

A introdução de um novo erro justifica a utilização de um fator de correção para o decaimento térmico apenas se este é comparável à incerteza associada ao sinal TL, com longos períodos decorridos da irradiação até a leitura.

O sulfato de cálcio apresenta um decaimento térmico do sinal TL de aproximadamente 5% ao mês, se estocado em blindagem de chumbo à temperatura ambiente. [Campos e Lima, 1986]

4.8.3.3. Variação do sinal TL com a dose

A variação da resposta TL com a dose absorvida é representada pela curva da dose calculada à partir da resposta TL do dosímetro em função da dose com que este foi de fato irradiado. Há um limite inferior de detecção (LID) entre A e B, abaixo do qual o DTL não diferencia as doses com as quais é irradiado; daí até C a resposta é linear com a dose, que é superestimada na região supralinear que vai de C a D, a partir de onde o sinal TL satura e, com o aumento da dose, a sensibilidade do dosímetro é reduzida pelos danos provocados pela radiação.

FIGURA 10 – Comportamento da resposta TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, representada pela dose aparente lida com o dosímetro, em função da dose absorvida pelo DTL.

Para o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (FIG 8), o LID é de $100 \mu\text{Gy}$, a resposta é linear para doses de até 10^2 Gy e o sinal satura com 10^4 Gy , aproximadamente. [Campos e Lima, 1986]

O uso dos DTLs na dosimetria clínica é recomendado somente na região linear, porém sua aplicação na região supralinear é possível se a leitura for corrigida por uma curva de calibração verificada periodicamente. [Podgorsak, 2005]

4.8.3.4. Supralinearidade

O comportamento supralinear do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ depende do pico de emissão considerado, pois os picos podem apresentar comportamentos supralineares diferentes; qualquer que seja o pico, o histórico de tratamentos térmicos, as temperaturas de aquecimento e as taxas de resfriamento exercem uma forte influência sobre este comportamento, assim como a ocorrência de danos após irradiações com doses altas. [Campos e Lima, 1986]

4.8.3.5. Sensibilidade

O histórico de tratamentos térmicos do detector, e especialmente das taxas de aquecimento durante a leitura e de resfriamento após o ciclo a alta temperatura do tratamento térmico influem fortemente na sensibilidade do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$. [Oberhofer e Scharmann, 1981]

A repetibilidade da sensibilidade TL, que diminui com o tempo e com o uso, havendo uma perda de cerca de 2% a cada 10 Gy de radiação absorvida, chega a até 1,95% para 20 ciclos de leitura em que as condições, incluindo a dose de radiação, são mantidas, sem qualquer tendência com o número do ciclo. [Campos e Lima, 1986]

4.9. Síntese de Cristais de CaSO_4 Termoluminescentes

O estudo feito por Wiedemann e Schimidt em 1895, além de ser o primeiro a comprovadamente utilizar o termo termoluminescência, difere de todas as publicações anteriores por tratar da indução pela radiação da termoluminescência em cristais artificiais de fluoretos, sulfatos e boratos, mas os métodos utilizados para a síntese dos cristais não são citados.

Os primeiros estudos sobre a síntese e dopagem do sulfato de cálcio, pela rota da precipitação salina, são publicados em 1926, [Becker, 1973] quando o desenvolvimento da química analítica e da engenharia de materiais decorrente da Primeira Guerra Mundial já havia permitido compreender a importância dos métodos de produção para as características finais de um material e o surgimento da Física Moderna já permitia identificar tais características como uma expressão em escala ampliada das propriedades microscópicas da matéria.

Os diferentes métodos utilizados para o crescimento dos cristais não resultam em variações significativas na eficiência intrínseca do sulfato de cálcio ativado e o estudo de materiais dosimétricos dessa família se volta atualmente à procura de novos elementos ativadores, [Kortov, 2007] embora se saiba que a curva de emissão do sulfato de cálcio varie pouco com o ativador, apresentando o pico dosimétrico principal em torno de 220°C e pequenas diferenças entre as estruturas presentes em temperaturas fora dos picos de emissão. [Yamashita et al, 1971]

4.9.1. Rota da Precipitação Salina

O primeiro estudo dosimétrico sobre a família do sulfato de cálcio constatou que os níveis de energia das armadilhas do sulfato de cálcio ativado com manganês ($\text{CaSO}_4\text{:Mn}$) são muito baixos para que esse fósforo seja adequado à dosimetria das radiações. [Watanabe, 1951]

Ainda assim, o primeiro método para a produção do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ pela precipitação salina em presença de ácido sulfúrico, ainda hoje considerado o método mais simples para a síntese de sais de cálcio, foi descrito em 1961. [Medlin, 1961]

A mistura de duas soluções, obtidas pela adição com agitação do óxido do ativador a uma solução de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio a 30% em atmosfera inerte de nitrogênio e pela mistura de soluções de acetato de cálcio e sulfato de amônio, em presença de etanol seguida da extração dos resíduos de solvente por vácuo e da queima do precipitado em atmosfera inerte de nitrogênio também permite obter cristais de CaSO_4 ativado. [Gong et al, 2000]

Um método bastante recente, que utiliza reagentes menos nocivos ao meio ambiente, consiste em misturar com agitação à temperatura ambiente soluções aquosas de sulfato de sódio, cloreto de cálcio e cloreto do elemento utilizado como ativador. O sulfato de cálcio ativado se precipita sob pressão e qualquer método de separação solvente/soluto pode ser utilizado para extrair o sulfato de cálcio ativado de sua solução precursora. [Bernal et al, 2008]

4.9.2. Rota da Evaporação Lenta

Buscando um fósforo que apresentasse a alta sensibilidade do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ sem o inconveniente de seu decaimento térmico rápido, Yamashita e seus colaboradores desenvolveram o primeiro método para a ativação do sulfato de cálcio com metais de terras raras, no qual o próprio sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o óxido do metal de terras raras (Ln_xO_y) são dissolvidos com aquecimento a temperaturas altas e agitação em ácido sulfúrico (H_2SO_4) altamente concentrado e a o sulfato de cálcio ativado é obtido pela evaporação lenta dessa solução até a secagem completa em um sistema aberto. [Yamashita et al, 1971]

No método de Rao, um sistema selado permite a reciclagem do ácido sulfúrico e viabiliza a síntese do CaSO_4 ativado em larga escala e [Ingle et al, 2008] a substituição do sulfato de cálcio por nitrato de cálcio [Calvert e Danby, 1984] ou carbonato de cálcio [Campos, 1988 e Morgan e Stoebe, 1989] e a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao ácido sulfúrico, cujos detalhes são protegidos por patente, [Kása, 1990] buscaram aumentar a eficiência intrínseca dos cristais.

O método de Campos utiliza o nitrogênio como gás de arraste dos vapores de ácido sulfúrico através do sistema selado até sua neutralização por uma solução de hidróxido de sódio em uma seqüência de frascos lavadores e como atmosfera inerte no balão, onde a solução ácida é introduzida para secar completamente, aquecido a 300°C por um sistema de resistências em espiral ligadas a um transformador Variac® e cobertas por uma manta acrílica. [Campos, 1983]

Visando tanto a redução dos custos quanto a produção de cristais termoluminescentes mais sensíveis, o nitrogênio foi substituído pelo ar ambiente, comprimido e empurrado pelo sistema selado [Campos e Lima, 1986] e posteriormente sugado por uma bomba de vácuo, [LMT, 2004] o sulfato de cálcio, substituído pelo carbonato de cálcio, [Campos, 1988] um método recentemente considerado o ideal para a obtenção do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, [Lakshmanan, 2001] e o sistema de resistências, substituído por um sistema de aquecimento por placas cerâmicas com controle de temperatura embutido. [LMT, 2004]

Na síntese do sulfato de cálcio por essa rota, o método escolhido é menos significativo para as características TL dos cristais que a concentração do ativador, o tratamento térmico de reutilização, o tamanho dos grãos e as impurezas presentes nos reagentes, que influenciam tanto a sensibilidade do fósforo quanto as intensidades relativas e as larguras dos picos dosimétricos, [Nambi, Bapat e Ganguly, 1974; Kása, 1990; Prokic, 1991] sendo uma alta concentração de íons alcalinos associada a um pico único em torno de 150°C [Drazic e Trontelj, 1986] cuja intensidade relativa ao pico dosimétrico pode ser relacionada à concentração desses íons na solução ácida até o limite de 100 ppm (partes por milhão). [Li e Hsu, 1990]

4.9.3. Rota da Síntese de Estado Sólido

Uma terceira rota é a síntese de estado sólido, protegida por patente e que não pode ser aplicada em larga escala. A eficiência intrínseca dos cristais de sulfato de cálcio obtidos com esse método é ligeiramente mais alta que a dos cristais obtidos com os demais métodos e as variações intra-lote e inter-lote são consideravelmente menores, [Van der Voort e Blasse, 1990] mas a indisponibilidade do material e do método de síntese dificultam a validação desses resultados por pesquisas independentes.

4.10. Ativação da Termoluminescência com Metais de Terras Raras

O conjunto de elementos formado pelo escândio, ($Z = 21$) pelo ítrio ($Z = 39$) e pelo grupo dos lantanídeos ($Z = 57$ a $Z = 71$) recebe a denominação geral terras raras ou metais de terras raras por serem encontrados nos mesmos minérios e apresentarem propriedades físico-químicas semelhantes.

Essa denominação é histórica e se deve à difícil separação desses elementos, inicialmente isolados sob a forma de óxidos metálicos então genericamente denominados terras, apenas em minerais considerados raros provenientes da Escandinávia.

O custo elevado limitou o uso das terras raras em larga escala até o desenvolvimento de técnicas de separação de alto rendimento nas décadas de 1950 e de 1960, quando as terras raras foram incluídas em uma ampla gama de produtos que vai de uma simples pedra de isqueiro aos supercondutores, passando por aços e vidros especiais. [Leigh, Favre e Metanomski, 1998]

Yamashita optou pela ativação com metais de terras raras e metais de transição porque amostras de fluorita natural contendo pequenas frações, em massa, desses elementos apresentaram emissões termoluminescentes mais intensas que as amostras de fluorita natural compostas de fluoreto de cálcio puro. [Yamashita et al, 1971]

A dificuldade em prever o comportamento de um fósforo obtido com um novo ativador a partir dos modelos da termoluminescência e a ótima compatibilidade entre as características da TL do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e do $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e determinadas aplicações da dosimetria levou ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos para a síntese e sensibilização desses fósforos, sendo o estudo da ativação da termoluminescência do CaSO_4 com outros metais de terras raras e com metais de transição, também realizado por Yamashita, negligenciado por mais de trinta anos. [McKeever, Moscovitch e Townsend, 2005]

A partir da década de 1980, o estudo das transições eletrônicas pela técnica da luminescência opticamente estimulada (OSL) mostrou que pode ocorrer a conversão de valência dos íons de terras raras em diversos materiais, incluindo o sulfato de cálcio ativado, [Nambi e Bapat, 1980 e Danby, 1988] e culminou na descrição dos processos de armadilhamento de cargas e estimulação da luminescência em termos das transições eletrônicas dos ativadores [Van der Voort e Blasse, 1990; Bos, 2001; Nakazawa e Shiga, 2003; Sanaye et al, 2003 e Dorenbos e Bos, 2008] o que permitiu, de certa maneira, prever as características dos novos materiais a partir da determinação do nível fundamental de energia das armadilhas formadas pelas terras raras com relação à energia das bandas de condução e de valência em diferentes semicondutores. [Thiel, Sun e Cone, 2002]

Esse novo modelo, somado ao uso clínico e industrial de feixes de partículas de energias altas, que criou aplicações menos compatíveis com as características dos dosímetros termoluminescentes já disponíveis, iniciando um novo ciclo de desenvolvimento de materiais dosimétricos, fez o interesse pela ativação da TL com terras raras ressurgir na última década. [Mashusoodanan et al, 2000; Nair et al, 2000; Gong et al, 2000; Dorenbos, 2004; Chernov et al, 2007b e Hu et al, 2009]

Antes disso, o método patenteado por Kása já havia sido utilizado para a síntese do sulfato de cálcio ativado com disprósio e co-ativado com cobre, quase trinta vezes mais sensível que o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ para a técnica de radioluminescência, [Petö, Kelemen e Ötvös, 1997] iniciando uma série de estudos sobre a co-ativação da termoluminescência do sulfato de cálcio ativado com terras raras, principalmente através do método Campos para a obtenção dos cristais, que incluiu o uso do manganês, [Nair et al, 2000 e Menon et al, 2005] do sódio [Nair et al, 2000] ou de ambos, [Nair et al, 2000] da prata, [Madhusoodanan et al, 2000] e, após a previsão da conversão de valência alternada entre íons de dois metais de terras raras pelo modelo de orbitais, o térbio tri e tetravalente e o cério tetravalente. [Sanaye et al, 2003]

A emissão de materiais ativados com európio bivalente (Eu^{2+}) ou trivalente (Eu^{3+}) é fortemente dependente da rede hospedeira, [Ingle et al, 2008 e Bernal et al, 2007] sendo muito eficiente para os sulfatos, [Kher et al, 2007] e geralmente apresenta uma larga banda de luminescência, podendo ocorrer do ultravioleta ao infravermelho no espectro eletromagnético, [Chernov et al, 2007a; Meister et al, 2007; Nakamura e Ohgaku, 2007; Neicheva et al, 2007; Solarz e Ryba-Romanowski, 2007; e Zorenko, Turchak e Voznjak, 2007] e um pequeno tempo de decaimento, da ordem de nanosegundos. [Kortov, 2007]

Como consequência da combinação de uma emissão intrínseca do $\text{CaSO}_4\text{:Ce}$ em 350 nm com o espectro de excitação do cério trivalente, (Ce^{3+}) esse íon é um ativador pouco eficiente da termoluminescência do sulfato de cálcio, mas a presença do Ce^{3+} é capaz de aumentar significativamente a intensidade da emissão do sulfato de cálcio ativado com outros íons, provavelmente pela conversão de valência ou pelo desarmadilhamento de lacunas a partir de centros de lacunas formados pelo Ce^{3+} , sem introduzir no espectro do sulfato de cálcio ativado novos picos, [Nair et al, 2000] fazendo do cério trivalente um eficiente co-ativador da luminescência do sulfato de cálcio.

Os métodos para a implantação do cério tetravalente (Ce^{4+}) na rede cristalina do sulfato de cálcio foram desenvolvidos recentemente [Ingle et al, 2008 e Hu et al, 2009] e não há referências ao estudo desse íon para a ativação da luminescência do CaSO_4 na literatura.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Crescimento dos monocristais de $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$

5.1.1. Reagentes

01. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) PA 95 a 98% Merck e
02. Carbonato de cálcio (CaCO_3) PA 100% JTBacker (referência) ou
02. Carbonato de cálcio (CaCO_3) PA 100% Merck ou
02. Carbonato de cálcio (CaCO_3) PA 100% Synth.

5.1.2. Neutralizador

01. Hidróxido de sódio (NaOH).

5.1.3. Ativadores

01. Disprósio III (Dy^{3+}): 99,99% óxido de disprósio (Dy_2O_3 , referência) AlfaAesar;
02. Cério IV (Ce^{4+}): 99,95% óxido de cério (CeO_2) AlfaAesar;
03. Neodímio III (Nd^{3+}): 99,9% óxido de neodímio (Nd_2O_3) em base de traços metálicos Sigma–Aldrich, gentilmente cedido pela Profa. Dra. Divanízia N. Souza, da Universidade Federal de Sergipe;
04. Európio III (Eu^{3+}): 99,99%; óxido de európio (Eu_2O_3) AlfaAesar;
05. Térbio III,IV ($\text{Tb}^{3,4+}$): 99,998% óxido de térbio (Tb_4O_7) AlfaAesar;
06. Túlio III (Tm^{3+}): 99,997% óxido de túlio (Tm_2O_3) AlfaAesar e
07. Tálio III (Tl^{3+}): 99,9% óxido de tálio (Tl_2O_3) e base metálica AlfaAesar.

5.1.4. Vidraria

01. Proveta graduada de vidro de 300 ml;
02. Erlenmeyer de vidro de 250 ml;
03. Becker de vidro de 250 ml; (3)
04. Balão de vidro de 3 l com três bocas paralelas; (7)

- 05. Condensador de vidro;
- 06. Frasco lavador de vidro; (2)
- 07. Erlenmeyer de vidro de 3 l e
- 08. Becker de vidro de 800 ml. (2)

5.1.5. Miscelânea

- 01. Pinça de aço inoxidável com ponta de Teflon[®];
- 02. Mangueiras de silicone;
- 03. Fita vedante de politetrafluoretileno (PTFE);
- 04. Pisseta de polipropileno;
- 05. Almofariz de cerâmica;
- 06. Pistilo de cerâmica;
- 07. Peneira granulométrica de 0,075 μm ;
- 08. Peneira granulométrica de 0,180 μm ;
- 09. Cadinho e
- 10. Pinça para manipulação do cadinho.

5.1.6. Equipamentos

- 01. Balança analítica modelo H35 (Mettler);
- 02. Agitador magnético com aquecimento (QUIMIS);
- 03. Peixinho e pescador magnéticos;
- 04. Aquecedor cerâmico modelo MA 552/2000 (Marconi) ou
- 04.1. Manta aquecedora modelo 302 (Fisatom) e
- 04.2. Variac modelo varivolt tipo VM-15 (Sociedade Técnica Paulista S.A.);
- 05. Compressor de ar modelo W26/7 SD ou
- 05. Bomba de vácuo por fluxo de água (Marconi);
- 06. Estufa cirúrgica modelo 315 (FANEN);
- 07. Purificador de água modelo Purelab Option-Q (Elga);
- 08. Placa de aquecimento (QUIMIS) e
- 09. Forno tipo mufla aquecido por resistência modelo 515 (Forlabo).

5.1.7. Solução ácida

As massas de óxido utilizadas para que as concentrações do íon ativador na solução ácida precursora do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ sejam de 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 ou 1,00 mol% são apresentadas na TAB 04, bem como a concentração do íon ativador e a correspondente massa de óxido que resulta no $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ de maior sensibilidade TL à radiação gama do ^{60}Co .

TABELA 04 – Massas em gramas dos óxidos de Terras Raras utilizadas na obtenção das soluções ácidas precursoras dos $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$.

Íon	Concentração C [mol%]					TL máxima	
	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	C [mol%]	m [g]
Ce^{4+}	8,1693 g	8,1727 g	8,1768 g	8,2104 g	8,2525 g	0,15	8,1811
Nd^{3+}	8,1693 g	8,1727 g	8,1771 g	8,2117 g	8,2549 g	0,15	8,1814
Eu^{3+}	8,1694 g	8,1730 g	8,1776 g	8,2140 g	8,2596 g	0,16	8,1830
$\text{Tb}^{3,4+}$	8,1694 g	8,1732 g	8,1780 g	8,2161 g	8,2638 g	0,18	8,1856
Tm^{3+}	8,1695 g	8,1735 g	8,1786 g	8,2191 g	8,2698 g	0,17	8,1858
Tl^{3+}	8,1697 g	8,1746 g	8,1807 g	8,2297 g	8,2910 g	0,16	8,1887

A massa do óxido desejada é pesada na balança analítica sobre uma folha de papel alumínio de 15 x 15 cm² vincada ao meio nas duas diagonais e a massa de CaCO_3 , fixada em 6,0054 g; é pesada diretamente sobre o óxido. A folha de papel alumínio é retirada da balança e dobrada sobre eles.

O carbonato de cálcio fornecido pelo laboratório JTBaker, utilizado na rotina de crescimentos do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ no LMD-GMR-IPEN-CNEN/SP e considerado o reagente de referência, foi utilizado sempre que não é feita nenhuma observação em contrário.

Os reagentes sólidos são adicionados lentamente e a frio aos 125 ml de ácido sulfúrico no erlenmeyer e, acabada a fase exotérmica da reação, o peixinho é introduzido na solução, aquecida a 300°C e agitada mecanicamente até a dissolução completa dos reagentes sólidos.

5.1.8. Sistema de crescimento

O sistema de crescimento é composto pelo sistema selado, pelo sistema de arraste do ar e pelo sistema de aquecimento.

O sistema selado é formado pelas conexões, vedadas com a fita de PTFE, do filtro de vidro com o balão de três bocas, com a conexão de 105°, com o condensador, com o primeiro frasco lavador e com o segundo frasco lavador.

O sistema passa a ser efetivamente selado após a introdução da solução ácida à temperatura ambiente, com o auxílio de um funil de vidro, no balão e da conexão da rolha de vidro a sua segunda boca.

Os sistemas de arraste, o sistema de exaustão do ar da sala de crescimento e o sistema de aquecimento são então acionados.

O ar ambiente utilizado como gás de arraste empurra os vapores ácidos do balão pelo condensador, impedindo-os de dissolver os monocristais de $\text{CaSO}_4\cdot\text{Ln}$ que se formam aderidos à parede ao se condensarem no balão, até os frascos lavadores, onde são neutralizados.

Ligada ao compressor de ar, uma linha de distribuição na bancada de crescimento permite regular com um manômetro a pressão do ar injetado no sistema selado através do filtro de vidro em cada estação. A saída do segundo frasco lavador é conectada à saída da água de refrigeração do condensador, que escoar pelo sistema de drenagem da bancada.

Para utilizar a bomba de vácuo por fluxo de água, a saída do segundo frasco lavador é conectada diretamente a ela, fazendo com que o ar ambiente seja arrastado a partir do filtro de vidro pelo sistema selado, e a saída da própria bomba de vácuo é conectada à saída da água de refrigeração do condensador.

O sistema de aquecimento, que também suporta o balão, é uma manta aquecedora cuja temperatura é controlada pela tensão de saída de um variac ou um aquecedor cerâmico com controle integrado de temperatura.

A temperatura é ajustada para 350°C , na qual o excesso de H_2SO_4 evapora, e a acurácia do ajuste é verificada pela monitoração, com um termopar de cromel–alumel do tipo K, da temperatura da superfície do balão no primeiro crescimento utilizando cada sistema de aquecimento e o disprósio III.

A monitoração é realizada a cada hora durante as 12 primeiras horas do crescimento, interrompida da 13^a a 22^a hora e sucessivamente retomada durante as 14 horas seguintes e interrompida durante as 10 horas subsequentes até o fim do crescimento.

Evaporado o excesso de ácido, e terminado o crescimento, o sistema de aquecimento é desligado e os sistemas de arraste e exaustão permanecem ligados até que o balão entre em equilíbrio térmico com o ambiente.

5.1.8.1. Variação de Campos (1988)

O sistema de arraste é baseado no compressor de ar e o sistema de aquecimento é composto pela manta de aquecimento controlada pelo variac.

5.1.8.2. Variação do LMD-GMR-IPEN-CNEN/SP (2004)

O sistema de arraste é baseado na bomba de vácuo por fluxo de água e o sistema de aquecimento, no aquecedor cerâmico.

5.1.8.3. Variação de Nunes e Campos (2012)

A partir da associação entre a maior eficiência intrínseca dos monocristais e o maior tempo de crescimento a uma temperatura mais estável, o uso do sistema de arraste baseado no compressor de ar associado ao sistema de aquecimento baseado no aquecedor cerâmico foi estudado como uma variação da rota de evaporação lenta para a obtenção dos monocristais de $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$.

5.1.9. Extração dos cristais

O balão é desconectado do sistema selado e os cristais formados são extraídos e transferidos para um becker de 250 ml, primeiro mecanicamente com o raspador e então por lixiviação com a pisseta contendo água tipo 1, que é a água filtrada três vezes, deionizada e esterilizada, à temperatura ambiente.

A solução é agitada e, após a decantação, o pH é medido com um indicador universal e a água é então drenada do becker.

O becker é novamente preenchido com água tipo 1 previamente aquecida a 100°C em um becker de 800 ml posto sobre a placa de aquecimento, e o processo de medição do pH e drenagem do becker é repetido.

A lavagem com água tipo 1 à temperatura ambiente seguida da lavagem com água tipo 1 à 100 C é repetida por três vezes ou mais, até que o indicador universal mostre que a solução é neutra (pH=7).

O becker é posto sobre chapa de aquecimento a 100°C para a secagem dos cristais, que são então pesados, triturados e granulometricamente selecionados para ter entre 75 e 180 μm .

O processo de lavagem, secagem e pesagem é repetido para todos os cristais e os resíduos do ácido que eventualmente estejam presentes nos cristais são eliminados por um tratamento térmico de sensibilização a 600°C por 1 h.

5.2. Produção dos detectores termoluminescentes

5.2.1. Método da prensagem (LMD-GMR-IPEN-CNEN/SP)

5.2.1.1. Componentes

01. $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ e
02. Teflon[®] *free-flow* ou *low-flow*.

5.2.1.2. Miscelânea

01. Pinça de aço inoxidável com ponta de Teflon[®];
02. Almofariz e pistilo de cerâmica;
03. Nitrogênio líquido;
04. Molde de aço inoxidável de 6 mm de diâmetro e
05. Placas de alumínio.

5.2.1.3. Equipamentos

01. Balança analítica modelo H35 (Mettler);
02. Prensa hidráulica modelo FC5 (Fred Frey) e
03. Forno tipo mufla de microondas modelo MAS 7000 (CEM).

Os cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ e o Teflon[®] *free-flow* ou *ow-flow* na proporção de massas de 1:2 são postos no almofariz de cerâmica resfriado pelo nitrogênio líquido sobre o suporte de isopor e delicadamente misturados com o pistilo.

O almofariz é mantido em contato com o nitrogênio líquido até que toda a mistura produzida seja fracionada pela pesagem de 50 mg, correspondente a uma pastilha, sobre as folhas de papel cartão.

O resfriamento é necessário para que o Teflon[®] mude de fase e se misture mais perfeitamente aos cristais dosimétricos e a mistura é novamente mexida a cada dez pesagens para permanecer homogênea.

Os pinos superiores, mais longos, são encaixados nos três orifícios do molde de aço inoxidável, o molde é invertido, a massa de uma pastilha é transferida para um dos orifícios e o pino inferior, mais curto, é encaixado nesse orifício, sobre o material a ser prensado, fechando-o.

A transferência da massa e o encaixe do pino inferior são repetidos para os outros dois orifícios, o molde é invertido, encaixado em sua base, essa é encaixada na prensa hidráulica e as pastilhas são prensadas simultaneamente.

O molde é invertido sobre a sua base, os pinos inferiores e as pastilhas prensadas são liberadas sobre a face superior do molde e, com a pinça com ponta de Teflon[®], são transferidas para uma placa de alumínio.

Uma vez que a placa é preenchida com as pastilhas, uma outra placa de alumínio é posta sobre elas para evitar que fiquem côncavas durante o processo de sinterização.

A sinterização é feita para todas as pastilhas simultaneamente e consiste em um tratamento térmico a 400°C por 1 h seguido de lento resfriamento até o equilíbrio térmico com o ambiente.

Esse método foi descartado ainda na fase preliminar da pesquisa, por ser consideravelmente demorado obter com ele uma quantidade razoável de detectores com uma distribuição homogênea de sensibilidades.

Apenas três lotes de 500 pastilhas foram produzidos através desse método, a fim de validar o método da estampagem disponibilizado a partir da parceria com a empresa Tecnoflon, empregando o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ produzido de acordo com cada uma das variações da rota de evaporação lenta estudadas e o Teflon[®] *free-flow*.

5.2.2. Método da estampagem (Tecnoflon)

5.2.2.1. Componentes

01. $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ e
02. Teflon[®] *free-flow*.

5.2.2.2. Miscelânea

01. Nitrogênio líquido;
02. Placa sustentadora de aço inoxidável.

5.2.2.3. Equipamentos

01. Misturador industrial resfriado a nitrogênio com controle de temperatura;
02. Bandeja de deposição para filme de Teflon[®] com 0,8 mm de espessura;

03. Molde de corte circular com 6 mm de diâmetro;
04. Prensa industrial para prensagem e estampagem de filme;
05. Jateador a nitrogênio, para retirada do excedente do material prensado;
06. Forno industrial de sinterização rápida do Teflon[®], com controle da rampa de resfriamento do material de 380 C à temperatura ambiente e
07. Linha de seleção por peso a ar ajustada para 50 mg.

O método da estampagem consiste em misturar os cristais dosimétricos ao Teflon[®], verter a mistura sobre a bandeja de deposição, cobrir o filme com o molde escolhido e o molde com uma placa sustentadora, prensar e estampar o filme, retirar o excesso de material e sinterizar todo o conjunto, sendo feita a seleção por peso das peças produzidas após a sinterização.

A bandeja de deposição é mecanicamente agitada para que todo seu volume seja homogeneamente preenchido pela mistura e a placa sustentadora evita tanto que as peças estampadas sejam varridas junto com o material excedente, que fica fora do molde de estampagem e é retirado para reprocessamento com um jato de nitrogênio, quanto a deformação da peça durante a sinterização.

Com esse método, foi possível produzir simultaneamente e em apenas duas horas três lotes de 1000 detectores a partir de parte da massa do CaSO₄:Dy produzido com cada uma das três variações da rota de evaporação lenta estudadas e um lote de 500 detectores a partir de parte da massa de cada um dos CaSO₄:Ln produzidos, sempre utilizando o Teflon[®] *free-flow* como aglutinante.

5.3. Fontes de radiação ionizante

5.3.1. Unidade de teleterapia de ⁶⁰Co

A unidade de teleterapia de ⁶⁰Co do Laboratório de Calibração de Instrumentos (LCI-GMR-IPEN-CNEN/SP) emite um feixe de radiação no sentido do eixo central do cabeçote de tratamento. Sua atividade nominal, de 111,0 GBq, foi determinada por dosimetria com padrão secundário em 04/05/2007.

Os detectores foram posicionados a 1 m da fonte no ar entre placas de polimetil metacrilato (PMMA) de 3 mm de espessura, que asseguram as condições de equilíbrio eletrônico, no centro de um campo de 0,10 x 0,10 m².

5.3.2. Fonte 4π de ^{60}Co

A fonte pertencente ao LMD-GMR-IPEN-CNEN/SP, (FIG 11) de geometria 4π , é dotada de um dispositivo de exposição e de suportes circulares, ou aros, a 15 e 34 cm dela. Sua atividade nominal era de 364 MBq em 29/05/2003, de acordo com o certificado de calibração IEA CoS136.

FIGURA 11 – Diagrama esquemático da fonte de radiação de fótons do ^{60}Co do LMD/IPEN.

Uma vez que a mesma distância linear da haste de exposição a um ponto P no suporte corresponde a uma distância angular menor a 34 cm da fonte que a 15 cm dela, a distribuição de doses é mais homogênea no suporte mais distante, ou seja, no aro a 34 cm da fonte.

Por essa razão, o aro de 34 cm foi utilizado para a irradiação das amostras em pó, que foram seladas em filme de PVC, acomodadas em um rebaixo de 0,5 mm feito em uma placa de PMMA de 3,5 mm de espessura e cobertas por uma placa de PMMA de 3,0 mm de espessura para assegurar as condições de equilíbrio eletrônico.

5.3.3. Acelerador industrial de elétrons

O acelerador industrial de elétrons (Radiation Dynamics Inc) pertencente ao Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN (CTR-IPEN-CNEN/SP) gera um feixe de elétrons de energia máxima de 1,5 MeV com uma potência de 25 mA.

Os detectores foram posicionados na esteira de irradiação, única forma posicionamento permitida pelo irradiador industrial, envoltas em um filme de PVC, pois a espessura de equilíbrio eletrônico para elétrons de 1,5 MeV de energia é de apenas 1,0 mm no PMMA.

5.3.4. Aceleradores lineares clínicos

Os aceleradores lineares modelo Clinac 2100–C (Varian) pertencentes ao Hospital A. C. Camargo e ao Instituto de Radioterapia do Hospital das Clínicas, InRad-HC-FMUSP, foram utilizados para as irradiações com feixes clínicos, de elétrons e fótons de energias altas.

As energias de incidência mais provável e as energias nominais correspondentes, que caracterizam os feixes de fótons e elétrons gerados pelos CLINACs são apresentadas na TAB 05, na qual também são apresentadas a porcentagem de dose em profundidade em 10 cm de água, ($PDP_{W,10}$) que completa a caracterização dos feixes de fótons, e a profundidade semi-redutora na água, (R_{50}) que faz o mesmo para os feixes de elétrons.

TABELA 05 – Energia nominal (E_N) e energia de incidência mais provável (E) dos feixes de fótons e elétrons gerados pelos Clinac 2100–C, PDP em 10 cm de água ($PDP_{W,10}$) e profundidade de máxima ionização na água (z_{max}) dos feixes de fótons e profundidade semi-redutora na água (R_{50}) e z_{max} dos feixes de elétrons. ND indica um feixe não disponível nos aceleradores utilizados.

E_N [MeV]	E [MeV]	$PDP_{W,10}$ [%]	z_{max} [cm]	R_{50} [g.cm ⁻²]	z_{max} [cm]
4	3,43	ND	ND	1,33	0,8
6	5,48	67	1,5	2,20	1,2
9	8,27	ND	ND	3,48	2,0
12	11,67	ND	ND	4,80	2,8
16	15,42	78	3,3	6,48	1,8

As amostras foram posicionadas na profundidade de máxima ionização dos feixes no objeto simulador padrão de água, z_{max} , também apresentadas na TAB 05, e nas demais condições de referência sugeridas pelo código de práticas da Agência Internacional de Energia Atômica TRS–398 [AIEA, 2000] para a radiação de fótons ou de elétrons de energias altas.

A profundidade de máxima ionização na água foi adotada no lugar da profundidade de referência porque nela uma unidade monitora, (UM) a grandeza de trabalho que pode ser efetivamente ajustada nos aceleradores clínicos, corresponde à dose absorvida na água de $10,0 \pm 1,0$ mGy.

5.4. Leitura do sinal TL

O sinal TL é definido como a diferença entre a média de cinco leituras de amostras irradiadas e a média de cinco leituras de amostras não-irradiadas.

A média é calculada em cada subintervalo de temperaturas em que a intensidade TL é avaliada para o levantamento das curvas de emissão e em todo o intervalo de temperaturas para as demais análises.

Salvo observação em contrário, a taxa de aquecimento da prancheta metálica da leitora é de $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ e os sinais TL são avaliados entre 24 e 36 h depois das irradiações, do grupo 01, irradiado com a menor dose e/ou a menor energia da radiação, ao grupo n , irradiado com a maior dose e/ou a maior energia da radiação, com o sinal TL do grupo 00, não-irradiado, sendo o último avaliado.

As amostras de pó, de 17 mg, aproximadamente a mesma massa de material dosimétrico presente n os detectores, foram fracionadas antes da irradiação com a pesagem na balança analítica.

5.4.1. Miscelânea

01. Pinça de aço inoxidável com ponta de Teflon[®];
02. Suporte de armazenamento em PMMA e
03. Sistema de condicionamento de ar.

5.4.2. Equipamentos

01. Leitora termoluminescente modelo 2000 A-B (Harshaw, pó) e
02. Leitora termoluminescente modelo QS 3500 (Harshaw, detectores).

5.4.3. Programas de aquisição de dados

01. LabView (National Instruments), associado ao modelo 2000 A-B e
02. TLDSHELL para ambiente DOS associado ao modelo QS 3500.

A amostra é colocada sobre a prancheta metálica da leitora e aquecida por contato, através da atuação do programa de aquisição sobre um sistema de controle no caso do modelo QS 3500 e do módulo B sobre o módulo A no caso do modelo 2000 A-B, com os fótons de termoluminescência dando origem à emissão TL ao atingirem a janela de um tubo fotomultiplicador, mantido entre 14 e 15°C com uma tensão de 677 V aplicada aos seus terminais em todas as leituras.

O ajuste da temperatura é feito em três fases, o pré-aquecimento, a aquisição e o tratamento, cada uma com tempos e temperaturas independentes,

definidos pelo protocolo de leitura selecionado no programa de aquisição no modelo QS 3500 e nos ajustes do módulo B no modelo 2000 A-B.

Durante a aquisição, uma rampa linear de temperatura, cuja taxa de aquecimento é selecionada através do protocolo de leitura ou dos ajustes no módulo B, é produzida entre a temperatura da bandeja metálica e a temperatura de aquisição da emissão TL, que é mantida pelo tempo ajustado no protocolo selecionado ou no módulo B.

Ao longo do pré-aquecimento e do tratamento, a temperatura é mantida constante pelo tempo determinado para cada fase.

Um fluxo de nitrogênio é utilizado para eliminar o oxigênio presente ao redor da prancheta e a emissão TL espúria induzido por este elemento, aumentando a vida útil da prancheta e melhorando a acurácia das respostas, especialmente para doses baixas.

O nitrogênio também é distribuído através da câmara do tubo fotomultiplicador, o que elimina a umidade formada nele por condensação.

Em todas as leituras, a incerteza é de 1 no último algarismo significativo, a temperatura da sala é mantida entre 15 e 20°C e a umidade relativa do ar, abaixo de 50%.

5.4.4. Protocolos de leitura no modelo QS 3500

Os protocolos de leitura desenvolvidos para os dosímetros comercializados pela Harshaw (8) são parte do programa de aquisição de dados, assim como os protocolos parametrizados pelo usuário (2) que permitem o ajuste da taxa de aquecimento e dos tempos e das temperaturas de cada fase e possibilitam a leitura de diferentes DTL, incluindo os $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$.

Para a avaliação da emissão TL dos detectores de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$; o protocolo número 9, definido pelo usuário, foi utilizado para que a temperatura do sistema de aquecimento do DTL na fase de aquisição subisse de 50°C a 350°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}.\text{s}^{-1}$ e se mantivesse em 350°C por mais $(6 + 2/3)$ s. As fases de pré-aquecimento e tratamento não foram utilizadas, sendo definidos no protocolo de leitura os valores zero para seus tempos e, respectivamente, os valores inicial e final da fase de aquisição para suas temperaturas.

Após o estudo dos parâmetros de leitura dos $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$; realizado no modelo 2000 A-B, o protocolo número 9 teve a temperatura final e o tempo de aquisição modificados para cada tipo de DTL desenvolvido.

O protocolo número 3, desenvolvido para pastilhas TLD-100 de 3,15 mm de lado e 0,9 mm de espessura irradiadas com doses altas, foi utilizado para a avaliação da emissão TL do LiF:Mg,Ti .

Esse protocolo difere do definido para o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ na temperatura, de 300°C, e no tempo total, de $(33 + 1/3)$ s, da aquisição da emissão.

5.5. Tratamento térmico de reutilização

5.5.1. Miscelânea

01. Pinça de aço inoxidável com ponta de Teflon[®];
02. Bandeja de alumínio (tratamento do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$) ou
02. Bandeja de cerâmica (tratamento do TLD-100);
03. Pinça metálica para manipulação das bandejas e
04. Placa de alumínio de grande massa.

5.5.2. Equipamentos

01. Forno tipo mufla aquecida por resistência modelo 3/550PD (Vulcan).

Os tratamentos térmicos de reutilização foram realizados com uma antecedência máxima de 24 h das irradiações e, após aberto, o forno retorna em aproximadamente 45 s ao equilíbrio na temperatura de tratamento.

A bandeja de alumínio atinge a temperatura ambiente depois de 1 min a 3 min de contato com a placa de grande massa de alumínio para tratamentos térmicos entre 100 e 350°C e a bandeja de cerâmica, após 2 min e 5 min de contato depois das fases a 100°C e a 400°C do tratamento térmico do LiF:Mg,Ti .

5.6. Programas computacionais

01. Aplicativo Microsoft Excel 97 para sistema operacional Windows XP, empregado para compilar dados e fazer cálculos;
02. Programa gráfico Microcal Origin 7.5 (Windows XP), para levantar gráficos e fazer ajustes de curvas aos pontos experimentais;

03. Aplicativo Microsoft Paint 97 (Windows XP), para comparar as curvas de emissão como parte do controle de qualidade dos DTLs;

04. Programa de desenho digital Corel Draw versão 12 (Windows XP), para criar os diagramas esquemáticos e

05. Aplicativo Microsoft Word 97 (Windows XP), para a redação.

5.7. Variação mais eficiente da rota de evaporação lenta

O $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ de máxima eficiência intrínseca (Eq 10) para a radiação gama do ^{60}Co produzido na rotina do LMD-GMR-IPEN-CNEN/SP e o CaSO_4 são considerados, juntamente com o LiF:Mg,Ti materiais de referência.

$$\eta = \frac{TL/m}{D} \quad [\text{Eq 10}]$$

onde TL é o sinal TL;

m é a massa das amostras, 17 mg e

D é a dose de radiação.

Enquanto o LiF:Mg,Ti não foi produzido no IPEN, sendo utilizadas as pastilhas dosimétricas de 2 mg; 3,20 mm de lado e 0,89 mm de espessura comercializadas pela Thermo Scientific, antes Harshaw Inc., como TLD-100, os crescimentos do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e do CaSO_4 foram utilizados para definir a variação da rota da evaporação lenta mais eficiente entre as variações de Campos (1988), do LMD (2004) e de Nunes e Campos (2012).

Para tanto, foram realizados três crescimentos utilizando o disprósio III (Dy^{3+}) e três crescimentos sem a utilização de qualquer íon ativador com cada uma das variações, cinco amostras de 17 mg dos cristais selecionados em cada crescimento foram irradiadas com a dose de 50 mGy nas condições de referência para a fonte 4π de ^{60}Co e seu sinal TL foi avaliado 24 h após a irradiação com a leitora TL modelo 2000 A-B ajustada para os parâmetros de leitura do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$.

Para evitar que o desenvolvimento das habilidades técnicas dos responsáveis pelos crescimentos influenciasse a avaliação das variações da rota da evaporação lenta, os crescimentos seguiram a ordem apresentada na TAB 06.

TABELA 06 – Sequência de realização dos crescimentos do sulfato de cálcio e do sulfato de cálcio ativado com disprósio de acordo com as variações de Campos (1988), do LMD (2004) e de Nunes e Campos (2012).

Crescimento	Variação	Material	Crescimento	Variação	Material
01	1988	CaSO ₄	10	2012	CaSO ₄ :Dy
02	2004	CaSO ₄ :Dy	11	2004	CaSO ₄
03	2012	CaSO ₄	12	1988	CaSO ₄ :Dy
04	2004	CaSO ₄ :Dy	13	2004	CaSO ₄
05	2012	CaSO ₄	14	2012	CaSO ₄ :Dy
06	1988	CaSO ₄ :Dy	15	1988	CaSO ₄
07	2012	CaSO ₄	16	2004	CaSO ₄ :Dy
08	1988	CaSO ₄ :Dy	17	1988	CaSO ₄
09	2004	CaSO ₄	18	2012	CaSO ₄ :Dy

A variação adota nos crescimentos que resultam na massa de cristais mais próxima de 8,2 g, prevista pela estequiometria da formação do sulfato de cálcio, e nos cristais de maior eficiência intrínseca é considerada a variação mais eficiente da rota da evaporação lenta.

5.8. Influência do carbonato de cálcio na eficiência intrínseca do CaSO₄:Ln

De acordo com a literatura, a eficiência intrínseca do CaSO₄ é bastante dependente das impurezas presentes, ainda que em partes por bilhão, no carbonato de cálcio utilizado como reagente no crescimento dos cristais.

O CaCO₃ de referência, utilizado na rotina do LMD, é comercializado no mercado internacional pelo laboratório JTBaker então, buscando reduzir custos, três crescimentos de acordo com a variação de Nunes e Campos (2012), a mais eficiente, de CaSO₄:Dy e de CaSO₄ foram realizados utilizando o CaCO₃ comercializado no mercado nacional pelos laboratórios Merck e Synth.

O sinal TL de cinco amostras proveniente de cada crescimento foi avaliado 24 h após a irradiação com de 50 mGy de radiação gama do ⁶⁰Co com a leitora TL modelo 2000 A-B para que a eficiência intrínseca é considerada a variação mais eficiente da rota da evaporação lenta.

5.9. Melhor método de produção dos detectores termoluminescentes

A intensidade da emissão TL de 100 detectores produzidos com cada método estudado a partir do CaSO₄:Dy crescido com cada variação estudada foi avaliada pela leitora TL modelo QS 3500 24 h após a irradiação com 0,50 mGy nas condições de referência da fonte 4 π de ⁶⁰Co.

5.10. Parâmetros de leitura do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$

Considerando que a concentração do ativador não altera os parâmetros do centro de cor, se ela é tal que ocorre o pico de emissão TL, cinco amostras de cada crescimento de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e CaSO_4 e do crescimento de cada $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ realizado com a concentração de 0,01 mol% na solução ácida de acordo com a variação de Nunes e Campos (2012) foram irradiadas com $50,00 \pm 0,05$ mGy na fonte de geometria 4π de ^{60}Co .

Com a leitora TL modelo 2000 A-B ajustada para aquecer a prancheta metálica entre 50°C e 400°C à taxa de 2°C.s^{-1} , a mínima permitida pela leitora, por 175 s e manter a temperatura de 400°C por mais 35 s, a curva de emissão TL de todas as amostras, a começar pelas de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ utilizadas como referência e para verificar os parâmetros da leitora, é obtida e a temperatura de aquisição, aquela em que a emissão do pico de temperatura mais alta e inferior a 400°C , não se distingue mais da emissão de fundo, é determinada para cada íon ativador.

A curva de emissão de um conjunto de 5 DTL produzido a partir do crescimento de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e CaSO_4 de maior eficiência intrínseca que foi irradiado e lido nas mesmas condições das amostras em pó é comparada à curva de emissão obtida com as amostras em pó para assegurar que os resultados obtidos com as duas apresentações dos materiais termoluminescentes são os mesmos.

Um conjunto de 70 DTL produzido a partir de cada crescimento utilizado para a obtenção das amostras de pó utilizadas é então irradiado nas mesmas condições e lido em grupos de 5 na leitora QS 3500 com o protocolo número 9 alterado para temperatura de aquisição do material e os tempos de aquisição de 33 s, o mínimo permitido para a taxa de aquecimento de 10°C.s^{-1} , 36 s, 39 s, 42 s, 45 s, 48 s, 51 s, 54 s, 57 s, 60 s, 63 s e 66 s, o máximo permitido para 10°C.s^{-1} , para determinar o tempo de aquisição para cada íon ativador.

5.11. Concentração mais efetiva do íon ativador

Um conjunto de 5 DTL produzido a partir de cada crescimento é irradiado com $50,00 \pm 0,05$ mGy nas condições de referência para a fonte de geometria 4π de ^{60}Co e tem seu sinal TL lido na leitora QS 3500 com o protocolo número 9 alterado para temperatura e o tempo de aquisição do íon ativador.

O ajuste de um polinômio de 2º grau aos pontos experimentais define, por seu ponto de máximo, a provável concentração mais efetiva do íon ativador na solução ácida precursora do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$.

Três crescimentos com essa concentração são então realizados, DTL são produzidos a partir dos materiais obtidos, 5 DTL de cada crescimento são irradiados com 50 mGy na fonte de geometria 4π de ^{60}Co e tem seu sinal TL lido na leitora QS 3500, com o acordo entre o sinal TL medido e o valor esperado para ele pelo ajuste polinomial definindo a concentração mais efetiva do íon ativador.

5.12. Co-ativação do CaSO_4

A co-ativação do sulfato de cálcio foi estudada a partir de materiais preparados com a concentração mais efetiva do íon ativador Ce^{4+} ou Eu^{3+} fixa e as concentrações de 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 ou 1,00 mol% do íon co-ativador na solução ácida de acordo com a variação de Nunes e Campos (2012).

O Ce^{4+} e o Eu^{3+} , que induziram no sulfato de cálcio as características mais interessantes para os objetivos desse estudo, foram escolhidos como ativadores e todos os íons de Terras Raras testados como ativadores únicos foram também testados como co-ativadores do cério e do európio.

Os parâmetros de leitura de cada material co-ativado e a concentração mais efetiva do íon co-ativador foram determinados de modo análogo ao utilizado para os materiais ativados com um único íon de Terras Raras, conforme descrito, respectivamente, nos itens 5.10 e 5.11.

A combinação do cério e do európio como co-ativadores resultou no material mais promissor, e foram realizados três crescimentos de sulfato de cálcio ativado com o Ce^{4+} e a concentração mais efetiva do Eu^{3+} e três crescimentos com o Eu^{3+} e a concentração mais efetiva do Ce^{4+} .

Para evitar a menção à concentração utilizada, $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ passa a designar apenas os materiais obtidos com a concentração mais efetiva do íon ou dos íons ativadores, salvo observação em contrário.

5.13. Parâmetros do centro de cor do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$

Os conjuntos de DTL já utilizados no estudo do tratamento térmico de reutilização dos $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ são irradiados com 5 Gy na unidade de teleterapia de ^{60}Co e divididos em três grupos para o estudo dos parâmetros dos centros de cor.

A energia de ativação da armadilha e o fator de frequência de vibração dos elétrons armadilhados são determinados pelos métodos da subida inicial e dos degraus de temperatura e pela deconvolução de Fourier dos picos de emissão TL da curva de emissão para cada $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ desenvolvido.

5.14. Análises suplementares

Amostras do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ em pó que não estão dentro dos critérios de seleção granulométrica para o uso em termoluminescência foram encaminhadas para análises suplementares, que contribuem para a melhor caracterização dos materiais produzidos, realizadas por terceiros.

A análise química quantitativa por cromatografia gasosa realizada pelo Centro de Química e Meio Ambiente é capaz de determinar os elementos presentes no material e quantificar aqueles presentes em partes por bilhão.

As técnicas conhecidas como espectrometria de massa, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram aplicadas aos materiais pelo Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Física.

Sua combinação determina os átomos, as espécies químicas, incluindo os íons com valências duplas e valências variáveis, e os compostos químicos que constituem o material, sua estrutura química e de bandas de energia e as energias de ativação das armadilhas localizadas, em energia, na banda proibida.

Embora essa técnica esteja em vias de ser certificada pela CNEN para a monitoração individual externa, a luminescência opticamente estimulada foi utilizada como mais uma ferramenta de caracterização do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$.

5.15. Repetibilidade da resposta TL

Conjuntos de 10 DTL de $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ foram irradiados com 50 mGy na unidade de teleterapia de ^{60}Co , no acelerador industrial ou no acelerador clínico.

No caso dos feixes clínicos de fótons e elétrons acelerados, um conjunto de detectores de LiF:Mg,Ti (TLD-100) previamente selecionados para apresentarem a mesma sensibilidade individual ao ^{60}Co dentro das incertezas experimentais foi incorporado aos conjuntos de DTL de $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$; pois esse é o dosímetro de referência para a dosimetria clínica.

A sensibilidade TL individual ao ^{60}Co e aos feixes de fótons e elétrons acelerados foram calculadas para cada DTL e as sensibilidades médias e os seus desvios-padrão determinados para cada tipo e energia de radiação.

Considerando a leitura do sinal TL de cada dosímetro equivalente a uma repetição da leitura do sinal TL de um único dosímetro, dado que as sensibilidades individuais dos detectores são idênticas dentro das condições experimentais, a repetibilidade da resposta TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ é a razão entre o desvio-padrão da média e a própria sensibilidade média.

5.16. Decaimento térmico do sinal dos DTL

Para avaliar o decaimento térmico do sinal TL, um conjunto de 100 DTL de cada $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ foi irradiado com 1 Gy nas condições de referência da unidade de teleterapia de ^{60}Co , do acelerador industrial de elétrons e de cada feixe dos aceleradores clínicos de fótons e elétrons em conjuntos de 5 detectores.

Novamente, um conjunto de detectores TLD-100 foi utilizado como referência nos tipos e energias de radiação gerados pelo acelerador clínico.

A emissão TL foi então avaliada de 37 a 56 h depois das irradiações em intervalos de 1 h e seu decaimento térmico foi estimado pelo ajuste de um decaimento exponencial de primeira ordem aos pontos experimentais.

5.17. Dependência da resposta TL com a taxa de dose

Grupos de 5 DTL foram irradiados nas condições de referência da fonte de ^{60}Co com 50 mGy e a taxa de dose de $0,97 \text{ mGy.h}^{-1}$, na fonte de geometria 4π , ou de $34,06 \text{ mGy.h}^{-1}$, na unidade de teleterapia, ou nas condições de referência dos feixes de fótons ou elétrons clínicos com a mesma dose e a taxa de dose de 192 Gy.h^{-1} ou 240 Gy.h^{-1} .

As sensibilidades médias calculadas para os dois grupos irradiados com o mesmo tipo e energia de radiação e com as taxas de dose diferentes foram então utilizadas para avaliar a dependência da resposta TL com a taxa de dose.

5.18. Tratamento térmico de reutilização do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$

Um grupo de 55 DTL de $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ tem uma leitura TL realizada imediatamente após sua produção, sendo o sinal TL dos detectores nunca irradiados a média dessas leituras TL.

O tratamento térmico é considerado eficaz se o sinal TL medido após o tratamento é menor ou igual ao sinal TL dos detectores nunca irradiados e tão mais eficaz quanto menor o sinal TL medido após sua realização.

O estudo da duração do tratamento térmico após a irradiação com doses baixas, realizado primeiro, e com doses altas é feito separadamente, pois os tratamentos térmicos do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ diferem nos dois casos.

5.18.1. Temperatura do tratamento térmico de reutilização

A temperatura superior da largura à meia altura do pico de emissão TL de temperatura mais alta e inferior a 400°C ($T_{\text{FWHM,S}}$) é adotada como referência, sendo realizados tratamentos de 1 h a temperaturas entre $T_{\text{FWHM,S}} - 50^\circ\text{C}$ e $T_{\text{FWHM,S}} + 50^\circ\text{C}$ com incrementos de 10°C , até o limite de 400°C , em subgrupos de 5 DTL irradiados com 10 mGy na fonte 4π de radiação gama do ^{60}Co .

5.18.2. Tratamento térmico após a irradiação com doses baixas

A irradiação para a determinação da temperatura do tratamento térmico foi repetida e os subgrupos foram tratados por 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min; 40 min; 50 min; 60 min; 70 min; 80 min ou 90 min à temperatura definida como a mais eficaz para o material estudado.

5.18.2.1. Tratamento térmico após a irradiação com doses altas

Os grupos de DTL foram irradiados no ar e em equilíbrio eletrônico com $5,00 \pm 0,05$ Gy na unidade de teleterapia de ^{60}Co e o estudo realizado após a irradiação com doses baixas foi repetido.

Nos casos em que os tratamentos térmicos por 90 min à temperatura mais eficaz não foram efetivos, foram estudados tratamentos entre 100 e 200 min.

5.19. Eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$

Os sinais TL dos DTL irradiados com a dose de 0,05 Gy em cada uma das irradiações foram utilizados para o cálculo da eficiência intrínseca dos $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ aos feixes de radiação gama do ^{60}Co , aos feixes de fótons acelerados de energias nominais de 6 e 16 MeV e aos feixes de elétrons acelerados de energias nominais de 4, 6, 9, 12 e 16 MeV gerados pelo acelerador clínico.

5.20. Curvas de dose-resposta preliminares

As curvas de dose-resposta foram obtidas na unidade de teleterapia de ^{60}Co e no acelerador industrial de elétrons para doses absorvidas no ar e para a radiação de fótons de energias nominais de 6 e 16 MeV e de elétrons de energias nominais de 4, 6, 9, 12 e 16 MeV para doses absorvidas na água, sempre nas condições de referência para cada uma das fontes de radiação.

Grupos de 5 DTL foram irradiados com doses de 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 5,00; 7,50 e 10,00 Gy e o sinal TL de um grupo de DTL não irradiado foi utilizado para corrigir os sinais TL dos grupos irradiados para a radiação natural de fundo.

O grupo irradiado com a mesma dose de 0,05 Gy ou 50 mGy utilizada nos estudos preliminares do comportamento da resposta TL foi utilizado como grupo de controle e sua resposta TL a cada ciclo de leituras não apresentou variação dentro das incertezas experimentais.

5.20.1. Intervalo de linearidade da resposta TL

Identificando por $i=0$ o grupo não irradiado e $1 < i < 20$ os grupos irradiados com as diferentes doses utilizadas na construção das curvas de calibração dos DTL, se a sensibilidade dos grupos $i+1$ e i é a mesma, dentro da incerteza experimental, e as sensibilidades dos i grupos considerados não apresenta qualquer tendência, a sensibilidade dos DTL é independente da dose no intervalo de doses considerado, de modo que a curva de dose-resposta é linear e o dosímetro é aplicável à dosimetria em radioterapia nesse intervalo.

5.21. Escolha dos detectores utilizados na construção dos dosímetros

Com base nas características apresentadas pelos diferentes materiais desenvolvidos com um único ativador, especialmente a temperatura e o tempo de aquisição do sinal TL, a eficiência intrínseca e o intervalo de linearidade da resposta TL, os íons ativadores Ce^{4+} e Eu^{3+} foram escolhidos para o estudo da co-ativação da TL do sulfato de cálcio com íons de Terras Raras. Pelos mesmos critérios, o material $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$; em que as concentrações dos íons co-ativadores Ce^{4+} e Eu^{3+} são bastante próximas, foi escolhido para concluir o desenvolvimento dos dosímetros para a aplicação na dosimetria clínica e na monitoração individual externa.

5.22. Ajuste às curvas de dose-resposta preliminares

Uma reta de coeficiente linear nulo foi ajustada aos pontos experimentais no intervalo de dose-resposta linear e, através de seu coeficiente angular, as incertezas associadas às doses foram transferidas para a leitura TL dos dosímetros e o fator de calibração preliminar, ($f_{c,p}$) o inverso do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais, foi calculado.

5.22.1. Limite inferior de detecção (LID)

O limite inferior de detecção, que expressa a mínima dose detectável pelo dosímetro, é definido experimentalmente pela Eq 11 e o valor de sua resposta TL foi calculado através do ajuste preliminar aos pontos experimentais.

$$LID = (\overline{TL}_{0,r,m} + 3 \cdot \sigma_{\overline{TL}_{0,r,m}}) \cdot f_{c,p} \quad [\text{Eq 11}]$$

5.23. Curvas de dose-resposta

Utilizando o LID como ponto experimental, é feito o ajuste definitivo de uma reta aos pontos experimentais no intervalo de linearidade determinado com as curvas de dose-resposta, a incerteza associada à dose é transferida para a resposta TL e o fator de calibração definitivo (f_c) é calculado.

5.24. Dependência da resposta TL com o tipo e a energia da radiação

A dependência da resposta TL com o tipo e a energia da radiação é avaliada por meio da sensibilidade à radiação de tipo r e energia nominal E relativa à radiação gama do ^{60}Co ($S_{r,E_N/^{60}\text{Co}}$), calculada (Eq 12) em todo o intervalo de dose-resposta linear através do quociente dos fatores de calibração para a radiação do tipo r e energia nominal E e para a radiação gama do ^{60}Co .

$$S_{r,E_N/^{60}\text{Co}} = \frac{f_{c,(r,E_N)}}{f_{c,(^{60}\text{Co})}} \quad [\text{Eq 12}]$$

Um gráfico da sensibilidade TL relativa ao ^{60}Co foi traçado em função da energia nominal e um polinômio ajustado aos pontos experimentais para parametrizar a dependência energética da resposta TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ e do LiF:Mg,Ti aos feixes de elétrons e fótons estudados.

5.25. Desenvolvimento dos dosímetros

Para a dosimetria clínica, os próprios detectores de $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$ foram considerados dosímetros termoluminescentes, sendo posicionados entre duas tiras de 1 mm de espessura, 10 mm de altura e 35 mm de largura de um filme adesivo de cloreto de polivinila (PVC) 95% opaco à luz na faixa do espectro eletromagnético que vai do infravermelho ao ultravioleta para impermeabilização e proteção à exposição à luz nessa faixa do espectro eletromagnético.

No caso da monitoração individual externa, cinco detectores foram aderidos em um cartão idêntico aos cartões de identificação utilizados no IPEN, de 48 mm de altura, 1 mm de espessura e 30 mm de largura, também feito em PVC 95% opaco à luz na faixa do espectro eletromagnético que vai do infravermelho ao ultravioleta, por uma tira do mesmo filme adesivo de PVC utilizado para impermeabilizar os detectores considerados como dosímetros clínicos com 35 mm de altura e 10 mm de largura.

5.26. Testes de aceitação

A maior parte dos hospitais adota o código de práticas Technical Report Series N° 398 [TRS-398, AIEA, 2000] publicado pela Agência Internacional de Energia Atômica, como seu protocolo de dosimetria clínica, assim, os detectores de $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$, considerados como dosímetros clínicos, foram submetidos aos testes descritos nesse código de práticas.

A monitoração individual externa no Brasil é regulamentada pelo Comitê de Avaliação de Serviços de Ensaio e Calibração da Comissão Nacional de Energia Nuclear, CASEC/CNEN, através de uma série de três regulamentos técnicos que descrevem e determinam a operação de um serviço de monitoração.

O segundo regulamento técnico, Desempenho de Sistemas de Monitoração Individual – Critérios e Condições, IRD-RT N° 002.01/95, define em seu item 2.2 as condições gerais de teste às quais os dosímetros a serem utilizados como monitores individuais externos são submetidos e em seu item 4 os critérios de aceitação para a técnica da termoluminescência.

O dosímetro desenvolvido para a monitoração individual externa foi submetido a todos os testes descritos nesses itens do regulamento técnico.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Variação mais eficiente da rota da evaporação lenta

A temperatura da solução ácida precursora do primeiro crescimento do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ realizado de acordo com as variações de Campos (1988) e do LMD (2004) e a temperatura ambiente são apresentadas na FIG 12.

FIGURA 12 – Temperatura ambiente e da solução ácida nas variações de 1988 e 2004.

Enquanto o aquecedor cerâmico (2004) mantém a temperatura da solução constante, a manta aquecedora (1988) a faz acompanhar a temperatura ambiente com flutuações de até 10%. O tempo do crescimento realizado de acordo com as variações de 1988 e 2012 é de 7,50 dias e 3,25 dias em média.

As massas, com incerteza associada de 50 μg , de CaSO_4 e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ obtidas em três crescimentos realizados de acordo com as variações de 1988 e 2004 e os intervalos de confiança de 33% para a massa obtida com os crescimentos realizados nas mesmas condições são apresentados na FIG 13.

FIGURA 13.a – Massas de CaSO_4 e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e intervalo de confiança de 33% obtidos para três crescimentos realizados de acordo com a variação de 1988 da rota da evaporação lenta.

FIGURA 13.b – Massas de CaSO_4 e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e intervalo de confiança de 33% obtidos para três crescimentos realizados de acordo com a variação de 2004 da rota da evaporação lenta.

As massas de CaSO_4 e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ obtidas com a variação de 1988 são em média 33% e 47% inferiores às obtidas com a variação de 2004.

Uma vez que a maior eficiência intrínseca é uma das características mais desejáveis para a aplicação dos materiais TL na monitoração individual externa e na dosimetria clínica, é preciso avaliá-la para os cristais obtidos.

Na FIG 14 são apresentadas as eficiências intrínsecas e o intervalo de confiança de 33% calculados a partir do sinal TL de cinco amostras dos cristais selecionados em cada crescimento obtidos 24 h após a irradiação com a dose de 50 mGy nas condições de referência para a fonte 4π de ^{60}Co com a leitora TL modelo 2000 A-B ajustada para os parâmetros de leitura do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.

A eficiência intrínseca dos cristais crescidos de acordo com a variação de 1988 é em média 17% maior que a dos crescidos com a variação de 2004.

As variações diferem apenas quanto ao fluxo de ar no sistema selado e à estabilidade da temperatura da solução ácida durante o crescimento, sendo essas as únicas causas possíveis para a variação de 1988 apresentar menor massa de cristais de maior eficiência intrínseca e mais que o dobro do tempo de crescimento se comparada à variação de 2004.

FIGURA 14.a – Eficiência intrínseca do CaSO_4 e do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e intervalo de confiança de 33% obtidos para três crescimentos realizados de acordo com a variação de 1988.

FIGURA 14.b – Eficiência intrínseca do CaSO_4 e do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e intervalo de confiança de 33% obtidos para três crescimentos realizados de acordo com a variação de 2004.

A fim de compreender e combinar as qualidades das variações de 1988 e 2004, foi desenvolvida a variação de Nunes e Campos, (2012) combinando o aquecimento cerâmico, para a estabilidade da temperatura da solução ácida, à injeção de ar comprimido, para o menor fluxo de ar no sistema selado. O crescimento é realizado em média em 96 horas.

Na FIG 15 são mostradas as massas, com incerteza associada de 50 μg , de CaSO_4 e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$; as eficiências intrínsecas e os intervalos de confiança de 33% obtidos para essa variação.

A massa de cristais obtida nos crescimentos realizados de acordo com a variação de 2012 é em média 50% maior que a massa obtida nos crescimentos realizados de acordo com a variação de 1988 e 25% e 6% maior que a massa de CaSO_4 e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$; respectivamente, obtida nos crescimentos realizados de acordo com a variação de 2004.

A eficiência intrínseca dos cristais crescidos de acordo com a variação de 2012 é em média a mesma dos cristais crescidos de acordo com a variação de 1988 e, portanto, em média 17% maior que a eficiência intrínseca dos cristais crescidos de acordo com a variação de 2004.

FIGURA 15.a – Massas de CaSO_4 e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e intervalo de confiança de 33% obtidos para três crescimentos realizados de acordo com a variação de Nunes e Campos (2012).

FIGURA 15.b – Eficiência intrínseca do CaSO_4 e do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e intervalo de confiança de 33% obtidos para três crescimentos realizados de acordo com a variação de Nunes e Campos (2012).

A massa de cristais obtida com a variação de 1988 é menor porque o fluxo de ar no sistema selado não é suficiente para arrastar rapidamente todos os vapores ácidos, que se acumulam e condensam ainda no balão nas fases de temperaturas mais baixas do crescimento, escorrendo pela parede do balão, voltando a dissolver os cristais já formados e fazendo com que parte do material precursor do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ seja arrastado com os vapores ácidos.

Esse processo e o menor fluxo de gás no sistema selado aumentam o tempo dos crescimentos realizados com a variação de 1988 em comparação com o tempo dos crescimentos realizados com as variações de 2004 e de 2012, enquanto apenas o menor fluxo de gás no sistema selado faz com que o tempo dos crescimentos realizados com a variação de 2012 seja maior que o tempo dos crescimentos realizados com a variação de 2004.

A eficiência intrínseca dos cristais obtidos com as variações de 1988 e 2012 é maior que a dos cristais obtidos com a variação de 2004 porque o maior tempo de crescimento permite que o íon ativador seja distribuído mais uniformemente na rede cristalina, de modo que uma fração maior do sulfato de cálcio ativado é granulometricamente selecionado.

A variação de Nunes e Campos (2012), capaz de produzir uma massa maior de cristais de CaSO_4 , $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e, portanto, supostamente também de $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$, de maior eficiência intrínseca é a escolhida para realizar os demais crescimentos necessários ao desenvolvimento de um dosímetro termoluminescente de sulfato de cálcio ativado para a monitoração individual e a dosimetria clínica de fótons e elétrons.

6.2. Influência do carbonato de cálcio na eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$

A eficiência intrínseca de cinco amostras dos $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ crescidos com os carbonatos de cálcio comercializados pelos laboratórios JTBaker, (referência) Merck e Synth para um sinal TL avaliado 24 h após a irradiação com 50 mGy de radiação gama do ^{60}Co pela leitora TL modelo 2000 A-B ajustada para os parâmetros de leitura do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ é apresentada na FIG 16.

A eficiência intrínseca dos cristais crescidos com o carbonato de cálcio Merck, cuja curva de emissão TL é apresentada na FIG 17, é 1,9% menor que o sinal TL dos $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ crescidos com os reagentes comercializados pelos laboratórios JTBaker e Synth, que não apresentam diferenças.

FIGURA 16 – Eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ crescido com o carbonato de cálcio comercializado pela JTBacker, pela Merck ou pela Synth.

FIGURA 17 – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ crescido com o carbonato de cálcio comercializado pela Merck.

Conforme Azorín, 1984; o $\text{CaOS}_4\text{:Dy}$ crescido com o carbonato de cálcio comercializado pela Merck apresenta uma eficiência intrínseca mais baixa que a do $\text{CaOS}_4\text{:Dy}$ crescido com o reagente comercializado pela JTBaker.

O $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ crescido com o CaCO_3 comercializado pela Synth também possui eficiência intrínseca alta e experimentalmente indistinta da apresentada pelos cristais crescidos com o reagente comercializado pela JTBaker, como mostra a Fig. 16, o que contribui para o barateamento do custo de produção dos sulfatos de cálcio ativados, pois a Synth é uma empresa nacional.

A análise dos certificados de composição dos reagentes mostra que a concentração de íons alcalinos nos CaCO_3 comercializados pela JTBaker e pela Synth é inferior a 0,05 ppb e no reagente comercializado pela Merck é de 6,25 ppm; concentração suficiente, de acordo com Drazic e Trontelj, (1986) para que o sulfato de cálcio ativado apresente um pico termoluminescente único e intenso em torno de 150°C, como o apresentado na FIG 17.

6.3. Melhor método de produção dos detectores termoluminescentes

Na FIG 18 são apresentadas as eficiências intrínsecas de 100 detectores de $\text{CaSO}_4\text{:Dy} + \text{Teflon}^{\text{®}}$ produzidos pelos métodos da prensagem (LMD) e da estampagem (Tecnoflon) a partir dos cristais crescidos de acordo com as variações de Campos (1988), do LMD (2004) e de Nunes e Campos (2012).

O acordo entre as eficiências intrínsecas dos detectores produzidos pelos dois métodos, dentro das incertezas experimentais, valida o método da estampagem para a produção de detectores de $\text{CaSO}_4\text{:Ln} + \text{Teflon}^{\text{®}}$ e a homogeneidade das sensibilidades individuais à radiação gama do ^{60}Co apresentada pelos detectores produzidos pela Tecnoflon, que dispensa a seleção dos detectores, confere uma vantagem adicional ao método da estampagem.

A eficiência intrínseca média dos detectores termoluminescentes reflete a eficiência intrínseca da própria amostra de sulfato de cálcio ativado com disprósio III utilizada em sua produção, qualquer que seja o método de produção de detectores empregado, comprovando que o método da estampagem é equivalente ao método da prensagem e que o uso do $\text{Teflon}^{\text{®}}$ como aglutinante não interfere nas propriedades termoluminescentes do detector produzido.

FIGURA 18.a – Eficiência intrínseca dos detectores produzidos pelo LMD e pela Tecnoflon a partir do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ crescido com a variação de Campos (1988).

FIGURA 18.b – Eficiência intrínseca dos detectores produzidos pelo LMD e pela Tecnoflon a partir do $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ crescido com a variação do LMD (2004).

FIGURA 18.c – Sinal TL dos detectores de $\text{CaSO}_4:\text{Dy} + \text{Teflon}^\circ$ produzidos pelo LMD e pela Tecnoflon a partir do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ obtido pela variação de Nunes e Campos (2012).

6.4. Parâmetros de leitura do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$

As curvas de emissão TL dos materiais de referência $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e CaSO_4 e dos $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ crescidos com a concentração de 0,01 mol% na solução ácida obtidas com a leitora TL modelo 2000 A-B ajustada para aquecer a prancheta metálica entre 50°C e 400°C à taxa de 2°C.s⁻¹ e medir o sinal emitido no tempo total de 210 s depois de 24 h da irradiação são apresentadas na FIG 19.

As curvas de emissão dos DTL de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e CaSO_4 ; apresentadas na FIG 20, são idênticas às obtidas com as amostras em pó, de modo que os DTL podem ser utilizados para simplificar a determinação dos tempos de aquisição do sinal TL de cada $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$.

Os sinais TL obtidos para os grupos de DTL com os tempos de aquisição estudados são apresentados na FIG 21.

As temperaturas dos picos de emissão TL (T_p) inferiores a 400°C e as temperaturas (T_{aq}) e os tempos de aquisição (t_{aq}) determinados para os $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ são apresentados na TAB 07. Os valores para o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e o CaSO_4 são os apresentados na literatura.

FIGURA 19.a – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.

FIGURA 19.b – Curva de emissão TL do sulfato de cálcio sem ativadores.

FIGURA 19.c – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$.

FIGURA 19.d – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Nd}$.

FIGURA 19.e – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$.

FIGURA 19.f – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$.

FIGURA 19.g – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$. FIGURA 19.h – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tl}$.

FIGURA 20.a – Curva de emissão TL dos DTL de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ + Teflon®.

FIGURA 20.b – Curva de emissão TL dos DTL de CaSO_4 + Teflon®.

FIGURA 21.a – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$ + Teflon[®] em função de seu tempo de aquisição.

FIGURA 21.b – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ + Teflon[®] em função de seu tempo de aquisição.

FIGURA 21.c – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Nd}$ + Teflon[®] em função de seu tempo de aquisição.

FIGURA 21.e – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ + Teflon[®] em função de seu tempo de aquisição.

FIGURA 21.f – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ti}$ + Teflon[®] em função de seu tempo de aquisição.

FIGURA 21.d – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ + Teflon[®] em função de seu tempo de aquisição.

TABELA 07 – Temperatura dos picos de emissão dosimétrica, T_p , temperatura, T_a , e tempo, t_a , de aquisição do sinal TL de cada sulfato de cálcio ativado produzido.

Material	Pico	T_p [°C]	T_a [°C]	t_a [s]
CaSO ₄ :Dy	I	129,8 ± 1,3	350	36 + 2/3
	II	203,15 ± 0,13		
	III	325,7 ± 1,0		
CaSO ₄	I	142,72 ± 0,05	350	36 + 2/3
	II	196,8 ± 0,7		
CaSO ₄ :Ce	I	130,25 ± 0,06	200	33
CaSO ₄ :Nd	I	93,18 ± 0,23	300	33
	II	119,57 ± 0,25		
	III	182 ± 4		
CaSO ₄ :Eu	I	147,62 ± 0,07	225	33
CaSO ₄ :Tb	I	142,72 ± 0,05	350	36 + 2/3
	II	196,8 ± 0,7		
CaSO ₄ :Tm	I	212,9 ± 0,4	400	43
CaSO ₄ :Tl	I	94,8 ± 0,3	325	33 + 2/3
	II	128,0 ± 0,5		
	III	175,6 ± 1,5		

6.5. Concentração mais efetiva do íon ativador

A intensidade do sinal TL do CaSO₄:Ln obtido com as concentrações de 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 ou 1,00 mol% do íon ativador na solução ácida, o ajuste de um polinômio de grau 2 aos pontos experimentais e a intensidade do sinal TL obtida em três ensaios do crescimento com a concentração mais efetiva são apresentados na FIG 22.

FIGURA 22.a – Sinal TL do CaSO₄:Ce + Teflon® em função da concentração do Ce⁴⁺.

FIGURA 22.b – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Nd}$ + Teflon[®] em função da concentração do Nd^{3+} .

FIGURA 22.c – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ + Teflon[®] em função da concentração do Eu^{3+} .

FIGURA 22.d – Sinal TL do $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ + Teflon[®] em função da concentração do Tb^{3+} .

FIGURA 22.e – Sinal TL do $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ + Teflon[®] em função da concentração do Tm^{3+} .

FIGURA 22.f – Sinal TL do $\text{CaSO}_4\text{:Ti}$ + Teflon® em função da concentração do Ti^{3+} .

A concentração mais efetiva do íon ativador e a intensidade do sinal TL do material assim obtido, determinadas pelo ajuste polinomial, e o sinal TL medido com o material obtido em três ensaios do crescimento, com a incerteza σ associada aos sinais TL medidos, são as apresentadas na TAB 08.

TABELA 08 – Concentração mais efetiva do íon ativador e intensidade do sinal TL do material ativado, determinadas pelo ajuste polinomial, e sinal TL e incerteza σ obtidos para os materiais crescidos em três ensaios com a concentração mais efetiva do íon ativador.

Íon	Ajuste		TL [μC]			σ_{TL} [μC]
	C [mol%]	TL [μC]	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	
Ce^{4+}	0,15	12,21	12,23	12,16	12,26	0,06
Nd^{3+}	0,15	0,3858	0,40	0,36	0,44	0,09
Eu^{3+}	0,16	7,100	7,13	7,10	7,11	0,03
$\text{Tb}^{3,4+}$	0,18	5,930	6,12	5,80	6,06	0,21
Tm^{3+}	0,17	345,2	346	341	349	6
Ti^{3+}	0,16	0,9845	1,03	0,98	0,99	0,05

6.6. Co-ativação do CaSO_4

As curvas de emissão TL dos $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Ln}$ + Teflon® e dos $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ln}$ + Teflon® produzidos a partir dos cristais crescidos com a concentração de 0,01 mol% do íon co-ativador obtidas com a leitora TL modelo 2000 A-B entre 50°C e 400°C a 2°C.s⁻¹ em 210 s são apresentadas na FIG 23.

FIGURA 23.a – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Nd}$ + Teflon[®].

FIGURA 23.b – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Eu}$ + Teflon[®].

FIGURA 23.c – Curva de emissão TL do CaSO₄:Ce,Tb+ Teflon[®].

FIGURA 23.d – Curva de emissão TL do CaSO₄:Ce,Tm+ Teflon[®].

FIGURA 23.e – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Tl}$ + Teflon[®].

FIGURA 23.f – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ce}$ + Teflon[®].

FIGURA 23.g – Curva de emissão TL do CaSO₄: Eu,Nd + Teflon[®].

FIGURA 23.h – Curva de emissão TL do CaSO₄: Eu,Tb + Teflon[®].

FIGURA 23.i – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Tm}$ + Teflon[®].

FIGURA 23.j – Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Tl}$ + Teflon[®].

Os sinais TL obtidos para os grupos de DTL com os tempos de aquisição estudados são apresentados na FIG 24. As temperaturas dos picos de emissão TL (T_p) inferiores a 400°C e as temperaturas (T_{aq}) e os tempos de aquisição (t_{aq}) são apresentados na TAB 09

TABELA 09 – Temperatura dos picos de emissão dosimétrica, T_p , temperatura, T_{aq} , e tempo, t_{aq} , de aquisição do sinal TL de cada sulfato de cálcio co-ativado produzido.

Material	Pico	T_p [°C]	T_{aq} [°C]	t_{aq} [s]
CaSO ₄ :Ce,Nd	I	$130,25 \pm 0,06$	200	33
CaSO ₄ :Ce,Eu	I	$130,25 \pm 0,06$	225	33
	II	$147,62 \pm 0,07$		
CaSO ₄ :Ce,Tb	I	$130,25 \pm 0,06$	200	33
CaSO ₄ :Ce,Tm	I	$212,9 \pm 0,4$	400	43
CaSO ₄ :Ce,Tl	I	$94,8 \pm 0,3$	325	33 + 2/3
	II	$128,0 \pm 0,5$		
	III	$175,6 \pm 1,5$		
CaSO ₄ :Eu,Ce	I	$130,25 \pm 0,06$	225	33
	II	$147,62 \pm 0,07$		
CaSO ₄ :Eu,Nd	I	$93,18 \pm 0,23$	300	33
	II	$119,57 \pm 0,25$		
	III	182 ± 4		
CaSO ₄ :Eu,Tb	I	$147,62 \pm 0,4$	225	33
CaSO ₄ :Eu,Tm	I	$212,9 \pm 0,4$	400	43
CaSO ₄ :Eu,Tl	I	$94,8 \pm 0,3$	325	33 + 2/3
	II	$128,0 \pm 0,5$		
	III	$175,6 \pm 1,5$

FIGURA 24.a – Sinal TL do CaSO₄:Ce,Nd + Teflon® em função do tempo de aquisição.

FIGURA 24.b – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Eu}$ + Teflon[®] em função do tempo de aquisição.

FIGURA 24.c – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Tb}$ + Teflon[®] em função do tempo de aquisição.

FIGURA 24.d – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Tm}$ + Teflon[®] em função do tempo de aquisição.

FIGURA 24.e – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Tl}$ + Teflon[®] em função do tempo de aquisição.

FIGURA 24.f – Sinal TL do $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ce}$ + Teflon[®] em função do tempo de aquisição.

FIGURA 24.g – Sinal TL do $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Nd}$ + Teflon[®] em função do tempo de aquisição.

FIGURA 24.h – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Tb}$ + Teflon[®] em função do tempo de aquisição.

FIGURA 24.i – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Tm}$ + Teflon[®] em função do tempo de aquisição.

FIGURA 24.j – Sinal TL do $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tl}$ + Teflon[®] em função do tempo de aquisição.

A co-ativação com o íon Ce^{4+} estreita o pico de emissão TL e aumenta em até 177% a eficiência intrínseca do sulfato de cálcio, enquanto a co-ativação com o íon Eu^{3+} pouco afeta a estrutura dos picos de emissão de TL, mas aumenta a eficiência intrínseca dos materiais em até 1,8 vezes mais que a co-ativação com o íon Ce^{4+} , conforme o esperado a partir dos estudos com materiais cintiladores.

A co-ativação com os íons Ce^{4+} e Eu^{3+} não modifica a estrutura dos picos de emissão TL apresentados pelo $\text{CaSO}_4\text{:Ce}$ e pelo $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$, que parecem contribuir de forma independente para a composição da eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$; sugerindo que nesse caso não ocorre a formação de novos centros de cor no material e que a co-ativação não afeta os centros de cor formados independentemente pelo Ce^{4+} e pelo Eu^{3+} .

A intensidade do sinal TL do $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Ln}$ e do $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ln}$ obtido com as concentrações de 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 ou 1,00 mol% do íon ativador na solução ácida, o ajuste de um polinômio de grau 2 aos pontos experimentais e o sinal TL de três ensaios de crescimento realizado com a concentração mais efetiva de cada co-ativador são apresentados na FIG 25.

FIGURA 25.a – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Nd} + \text{Teflon}^\circledast$ em função da concentração do Nd^{3+} .

FIGURA 25.b – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu} + \text{Teflon}^\circledast$ em função da concentração do Eu^{3+} .

FIGURA 25.c – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Tb} + \text{Teflon}^\circledR$ em função da concentração do $\text{Tb}^{3,4+}$.

FIGURA 25.d – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Tm} + \text{Teflon}^\circledR$ em função da concentração do Tm^{3+} .

FIGURA 25.e – Sinal TL do CaSO₄:Ce,Tl + Teflon® em função da concentração do Ti³⁺.

FIGURA 25.f – Sinal TL do CaSO₄:Eu,Ce + Teflon® em função da concentração do Ce⁴⁺.

FIGURA 25.g – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Nd} + \text{Teflon}^\circledast$ em função da concentração do Nd^{3+} .

FIGURA 25.h – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Tb} + \text{Teflon}^\circledast$ em função da concentração do $\text{Tb}^{3,4+}$.

FIGURA 25.i – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Tm} + \text{Teflon}^\circledR$ em função da concentração do Tm^{3+} .

FIGURA 25.j – Sinal TL do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Tl} + \text{Teflon}^\circledR$ em função da concentração do Tl^{3+} .

A concentração mais efetiva de um dado íon como co-ativador da termoluminescência do sulfato de cálcio não difere da concentração mais efetiva obtida para esse mesmo íon como ativador único, fornecendo mais um indício de que a co-ativação com os íons Ce^{4+} e Eu^{3+} não resulta na formação de novos centros de cor e não afeta os centros de cor independentemente introduzidos pelo Ce^{4+} e pelo Eu^{3+} no sulfato de cálcio.

Uma vez que os resultados obtidos, respectivamente, para o $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, o $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tb}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tb}$ não diferem, dentro das incertezas experimentais, daqueles obtidos para o CaSO_4 , o $\text{CaSO}_4\text{:Ce}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e os íons $\text{Tb}^{3,4+}$ devem ser ativadores eficientes da TL dos sulfatos, de acordo com o mesmo mecanismo de conversão de valência que torna os íons Ce^{4+} e Eu^{3+} bons ativadores, os íons $\text{Tb}^{3,4+}$ podem não ter se implantado na rede cristalina.

6.7. Parâmetros do centro de cor do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$

Os valores obtidos para os parâmetros do centro de cor pelos três métodos utilizados concordam entre si dentro das incertezas experimentais, assim, a Tabela 10 apresenta os valores médios para a energia de ativação da armadilha, E , e o fator de frequência de vibração dos elétrons armadilhados, s ; para cada pico das curvas de emissão TL dos $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ desenvolvidos.

TABELA 10 – Parâmetros do centro de cor dos picos de emissão TL dos $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$: energia de ativação da armadilha, E , e fator de frequência de vibração dos elétrons armadilhados, s .

Material	Pico	Temperatura [°C]	E [eV]	s [s^{-1}]
$\text{CaSO}_4\text{:Ce}$	I	$130,25 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,03$	$(2,63 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Nd}$	I	$93,18 \pm 0,23$	$0,47 \pm 0,04$	$(3,01 \pm 0,04) \cdot 10^{13}$
	II	$119,57 \pm 0,25$	$0,56 \pm 0,04$	$(2,74 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	III	182 ± 4	$0,78 \pm 0,06$	$(2,09 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu}$	I	$147,62 \pm 0,07$	$0,65 \pm 0,03$	$(2,45 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Tb}$	I	$142,72 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,05$	$(2,50 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	II	$196,8 \pm 0,7$	$0,83 \pm 0,07$	$(1,93 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Tm}$	I	$212,9 \pm 0,4$	$0,83 \pm 0,07$	$(1,77 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Tl}$	I	$94,8 \pm 0,3$	$0,47 \pm 0,04$	$(2,99 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	II	$128,0 \pm 0,5$	$0,59 \pm 0,05$	$(2,65 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	III	$175,6 \pm 1,5$	$0,75 \pm 0,06$	$(2,15 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$

TABELA 10 – Parâmetros do centro de cor dos picos de emissão TL dos $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$: energia de ativação da armadilha, E, e fator de frequência de vibração dos elétrons armadilhados, s. continuação

Material	Pico	Temperatura [°C]	E [eV]	s [s^{-1}]
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Nd}$	I	$130,25 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,03$	$(2,63 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$	I	$130,25 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,03$	$(2,63 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	II	$147,62 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,03$	$(2,45 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tb}$	I	$130,25 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,03$	$(2,63 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tm}$	I	$212,9 \pm 0,4$	$0,89 \pm 0,07$	$(1,76 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tl}$	I	$94,8 \pm 0,3$	$0,47 \pm 0,04$	$(2,99 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	II	$128,0 \pm 0,5$	$0,59 \pm 0,59$	$(2,65 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	III	$175,6 \pm 1,5$	$0,75 \pm 0,06$	$(2,15 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ce}$	I	$130,25 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,03$	$(2,63 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	II	$147,62 \pm 0,07$	$0,65 \pm 0,03$	$(2,45 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Nd}$	I	$93,18 \pm 0,23$	$0,47 \pm 0,04$	$(3,01 \pm 0,04) \cdot 10^{13}$
	II	$119,57 \pm 0,25$	$0,56 \pm 0,04$	$(2,74 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	III	182 ± 4	$0,78 \pm 0,06$	$(2,09 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tb}$	I	$147,62 \pm 0,4$	$0,65 \pm 0,03$	$(2,45 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tm}$	I	$212,9 \pm 0,4$	$0,89 \pm 0,07$	$(1,77 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tl}$	I	$94,8 \pm 0,3$	$0,47 \pm 0,04$	$(2,99 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	II	$128,0 \pm 0,5$	$0,59 \pm 0,05$	$(2,65 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$
	III	$175,6 \pm 1,5$	$0,75 \pm 0,06$	$(2,15 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$

A concordância entre os parâmetros do centro de cor obtidos para o pico de emissão do $\text{CaSO}_4\text{:Ce}$ e do $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e para os picos de emissão do $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ reforça a idéia de que os íons Ce^{4+} e o Eu^{3+} formam armadilhas independentes na estrutura cristalina do sulfato de cálcio.

6.8. Análises suplementares

As análises suplementares, realizadas por terceiros, terão apenas os resultados mais relevantes para a compreensão dos resultados obtidos diretamente nesse trabalho e para a escolha dos melhores íons de Terras Raras ativadores da TL do sulfato de cálcio discutidos.

A espectrometria de massa revelou que o método escolhido não foi eficaz para ativar o sulfato de cálcio com íons $\text{Tb}^{3,4+}$ e a espectroscopia Mössbauer mostrou que a variação do sinal TL do pretense $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ está associada à concentração dos íons O^{4+} e O^{4-} , referenciados na literatura [Azorín et al, 1984; Neicheva et al, 2007 e Zorenko et al, 2010] como capazes de anular a emissão TL.

A espectroscopia Raman e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram utilizadas como mais uma evidência de que os íons Ce^{4+} e o Eu^{3+} formam armadilhas independentes na estrutura cristalina do sulfato de cálcio, ao indicar apenas a presença de centros de cor formados por íons de Ce^{4+} ou Eu^{3+} isoladamente, ambos substituindo o Ca^{2+} , para formar os picos de emissão TL visíveis nas curvas de emissão TL obtidas, ou o $(\text{SO}_4)^{2-}$, formando picos de emissão TL de temperaturas mais altas, da ordem de 700°C . As amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ce}$ não apresentaram diferenças.

Os parâmetros do centro de cor apresentados na TAB 10 são confirmados, com incertezas associadas de 2%, pelas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

Todas as amostras apresentam sinal OSL de intensidade proporcional à intensidade da emissão TL com repetibilidade de 5%. Os demais ensaios para a caracterização dosimétrica por essa técnica não foram realizados.

6.9. Repetibilidade da resposta TL

A TAB 11 mostra a repetibilidade, independente do tipo de radiação e de sua energia, da resposta TL e a sensibilidade média dos DTL de cada material desenvolvido, do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e, no caso dos feixes clínicos, do TLD-100, aos feixes de fótons do ^{60}Co , de 6 e 16 MeV e de elétrons de 1,5; 4; 6; 9; 12 e 16 MeV.

Conforme o esperado, a sensibilidade média dos TLD-100 e dos DTL de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ varia, de modo característico para cada material, com a energia dos feixes de elétrons, sendo o mesmo comportamento verificado para os DTL de $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$; $\text{CaSO}_4:\text{Nd}$; $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$; $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$; $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Ln}$; $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Tm}$.

Em particular, a intensa variação das sensibilidades médias dos DTL baseados no sulfato de cálcio co-ativado com cério, inclusive para os feixes de fótons, torna esses materiais bastante interessantes para as aplicações estudadas nesse trabalho, pois o tipo e energia da radiação com que o DTL foi irradiado podem ser facilmente identificados se a dependência energética apresentada pelo material for suficientemente forte.

A exigência de uma repetibilidade menor que 3% para a aplicação dos DTL à dosimetria clínica e à monitoração individual externa inviabiliza o uso dos DTL de $\text{CaSO}_4:\text{Nd}$ e de $\text{CaSO}_4:\text{Ti}$ nessas aplicações.

TABELA 11.a – Reprodutibilidade, Rep, e sensibilidade média, S, do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ e do LiF:Mg,Ti aos feixes de fótons do ^{60}Co , de 6 MeV e de 16 MeV.

Material	Rep [%]	S [$\mu\text{C.mg}^{-1}.\text{Gy}^{-1}$] ^{60}Co		
			6 MeV	16 MeV
$\text{CaSO}_4\text{:Ce}$	$0,47 \pm 0,17$	$0,02911 \pm 0,00014$	$0,2759 \pm 0,0013$	$0,736 \pm 0,004$
$\text{CaSO}_4\text{:Nd}$	22 ± 7	$0,00092 \pm 0,00020$	$0,00092 \pm 0,00020$	$0,00092 \pm 0,00020$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu}$	$0,47 \pm 0,03$	$0,01693 \pm 0,00008$	$0,01693 \pm 0,00008$	$0,01693 \pm 0,00008$
$\text{CaSO}_4\text{:Tb}$	$3,6 \pm 0,4$	$0,0141 \pm 0,0005$	$0,0141 \pm 0,0005$	$0,0141 \pm 0,0005$
$\text{CaSO}_4\text{:Tm}$	$1,9 \pm 0,6$	$0,823 \pm 0,015$	$0,823 \pm 0,015$	$0,823 \pm 0,015$
$\text{CaSO}_4\text{:Ti}$	$0,99 \pm 0,21$	$0,002347 \pm 0,000023$	$0,002347 \pm 0,000023$	$0,002347 \pm 0,000023$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Nd}$	$0,46 \pm 0,04$	$0,01452 \pm 0,00007$	$0,1376 \pm 0,0006$	$0,3670 \pm 0,0017$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$	$0,66 \pm 0,14$	$0,03576 \pm 0,00024$	$0,3390 \pm 0,0023$	$0,904 \pm 0,006$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tb}$	$0,46 \pm 0,17$	$0,02911 \pm 0,00014$	$0,2759 \pm 0,0013$	$0,736 \pm 0,004$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tm}$	$1,88 \pm 0,11$	$0,467 \pm 0,009$	$4,43 \pm 0,08$	$11,80 \pm 0,22$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Ti}$	$9,9 \pm 2,3$	$0,0246 \pm 0,0024$	$0,233 \pm 0,023$	$0,62 \pm 0,06$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ce}$	$0,66 \pm 0,14$	$0,03576 \pm 0,00024$	$0,3390 \pm 0,0023$	$0,904 \pm 0,006$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Nd}$	22 ± 6	$0,019 \pm 0,004$	$0,019 \pm 0,004$	$0,019 \pm 0,004$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tb}$	$2,7 \pm 0,3$	$0,0169 \pm 0,0005$	$0,0169 \pm 0,0005$	$0,0169 \pm 0,0005$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tm}$	$1,9 \pm 0,6$	$0,834 \pm 0,016$	$0,834 \pm 0,016$	$0,834 \pm 0,016$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ti}$	$9,9 \pm 2,3$	$0,0238 \pm 0,0024$	$0,0238 \pm 0,0024$	$0,0238 \pm 0,0024$
$\text{CaSO}_4\text{:Dy}$	$1,05 \pm 0,07$	$0,774 \pm 0,008$	$0,774 \pm 0,008$	$0,774 \pm 0,008$
TLD-100	$1,5 \pm 0,3$	$0,1696 \pm 0,0026$	$0,1696 \pm 0,0026$	$0,1696 \pm 0,0026$

TABELA 11.b – Sensibilidade média, S, do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ e do LiF:Mg,Ti aos feixes de elétrons de 1,5 MeV, 4 MeV e 6 MeV.

Material	S [$\mu\text{C.mg}^{-1}.\text{Gy}^{-1}$]		
	1,5 MeV	4 MeV	6 MeV
$\text{CaSO}_4\text{:Ce}$	$0,02791 \pm 0,00013$	$0,03560 \pm 0,00017$	$0,03840 \pm 0,00018$
$\text{CaSO}_4\text{:Nd}$	$0,00088 \pm 0,00020$	$0,00083 \pm 0,00018$	$0,00078 \pm 0,00017$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu}$	$0,01623 \pm 0,00008$	$0,01623 \pm 0,00008$	$0,01623 \pm 0,00008$
$\text{CaSO}_4\text{:Tb}$	$0,0136 \pm 0,0005$	$0,0127 \pm 0,0005$	$0,01205 \pm 0,0004$
$\text{CaSO}_4\text{:Tm}$	$0,789 \pm 0,015$	$0,742 \pm 0,014$	$0,701 \pm 0,013$
$\text{CaSO}_4\text{:Ti}$	$0,002251 \pm 0,000022$	$0,002116 \pm 0,000021$	$0,00200 \pm 0,000020$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Nd}$	$0,01392 \pm 0,00007$	$0,01309 \pm 0,00006$	$0,01237 \pm 0,00006$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$	$0,03429 \pm 0,00023$	$0,04360 \pm 0,00029$	$0,0470 \pm 0,0003$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tb}$	$0,02791 \pm 0,00013$	$0,03560 \pm 0,00017$	$0,03840 \pm 0,00018$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tm}$	$0,448 \pm 0,008$	$0,421 \pm 0,008$	$0,398 \pm 0,007$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Ti}$	$0,0236 \pm 0,0023$	$0,0222 \pm 0,0022$	$0,0210 \pm 0,0021$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ce}$	$0,03429 \pm 0,00023$	$0,04360 \pm 0,00029$	$0,0470 \pm 0,0003$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Nd}$	$0,018 \pm 0,004$	$0,017 \pm 0,004$	$0,016 \pm 0,004$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tb}$	$0,0162 \pm 0,0004$	$0,0162 \pm 0,0004$	$0,0162 \pm 0,0004$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tm}$	$0,801 \pm 0,015$	$0,753 \pm 0,014$	$0,712 \pm 0,013$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ti}$	$0,0228 \pm 0,0023$	$0,0215 \pm 0,0021$	$0,0203 \pm 0,0020$
$\text{CaSO}_4\text{:Dy}$	$0,742 \pm 0,014$	$0,698 \pm 0,008$	$0,660 \pm 0,008$
TLD-100	—	$0,1542 \pm 0,0018$	$0,1462 \pm 0,0014$

TABELA 11.c – Sensibilidade média, S, do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ e do LiF:Mg,Ti aos feixes de elétrons de 9 MeV, 12 MeV e 16 MeV.

Material	S [$\mu\text{C.mg}^{-1}.\text{Gy}^{-1}$]		
	9 MeV	12 MeV	16 MeV
$\text{CaSO}_4\text{:Ce}$	$0,04260 \pm 0,0020$	$0,04680 \pm 0,00022$	$0,05240 \pm 0,00025$
$\text{CaSO}_4\text{:Nd}$	$0,00072 \pm 0,00016$	$0,00072 \pm 0,00016$	$0,00077 \pm 0,00017$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu}$	$0,01623 \pm 0,00008$	$0,01623 \pm 0,00008$	$0,01623 \pm 0,00008$
$\text{CaSO}_4\text{:Tb}$	$0,0111 \pm 0,0004$	$0,0111 \pm 0,0004$	$0,0119 \pm 0,0004$
$\text{CaSO}_4\text{:Tm}$	$0,646 \pm 0,012$	$0,644 \pm 0,012$	$0,693 \pm 0,013$
$\text{CaSO}_4\text{:Ti}$	$0,001841 \pm 0,000018$	$0,001837 \pm 0,000018$	$0,001976 \pm 0,000018$

TABELA 11.c – Sensibilidade média, S, do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ e do LiF:Mg,Ti aos feixes de elétrons de 9 MeV, 12 MeV e 16 MeV.
continuação

Material	S [$\mu\text{C.mg}^{-1}.\text{Gy}^{-1}$]		
	9 MeV	12 MeV	16 MeV
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Nd}$	$0,01139 \pm 0,00005$	$0,01136 \pm 0,00005$	$0,01222 \pm 0,00006$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$	$0,0521 \pm 0,0003$	$0,0572 \pm 0,0004$	$0,0640 \pm 0,0004$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tb}$	$0,04260 \pm 0,00020$	$0,04680 \pm 0,00022$	$0,05240 \pm 0,00025$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tm}$	$0,367 \pm 0,007$	$0,366 \pm 0,007$	$0,393 \pm 0,007$
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tl}$	$0,0193 \pm 0,0019$	$0,0193 \pm 0,0019$	$0,0207 \pm 0,0021$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ce}$	$0,05210 \pm 0,00035$	$0,0572 \pm 0,0004$	$0,0640 \pm 0,0004$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Nd}$	$0,015 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,003$	$0,016 \pm 0,0003$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tb}$	$0,0162 \pm 0,0004$	$0,0162 \pm 0,0004$	$0,0162 \pm 0,0004$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tm}$	$0,655 \pm 0,012$	$0,654 \pm 0,012$	$0,703 \pm 0,013$
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tl}$	$0,0157 \pm 0,0019$	$0,0186 \pm 0,0018$	$0,0200 \pm 0,0020$
$\text{CaSO}_4\text{:Dy}$	$0,607 \pm 0,007$	$0,606 \pm 0,009$	$0,652 \pm 0,007$
TLD-100	$0,1803 \pm 0,0028$	$0,180 \pm 0,004$	$0,1482 \pm 0,0014$

6.10. Decaimento térmico do sinal dos DTL

O decaimento térmico do sinal dos DTL em um mês, em porcentagem com incerteza experimental de 0,10%, é apresentado na TAB 12.

TABELA 12 – Decaimento térmico do sinal dos DTL de $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$ em um mês.

Material	Fótons [MeV]			Elétrons [MeV]					
	^{60}Co	6	16	1,5	4	6	9	12	16
$\text{CaSO}_4\text{:Ce}$	3,02	2,97	3,00	2,95	3,06	3,04	2,99	3,05	3,05
$\text{CaSO}_4\text{:Nd}$	5,04	5,05	5,10	5,12	5,03	5,02	5,02	5,05	5,09
$\text{CaSO}_4\text{:Eu}$	3,05	2,99	3,07	2,97	3,04	3,04	2,95	2,99	3,01
$\text{CaSO}_4\text{:Tb}$	10,13	10,02	10,10	10,05	10,12	10,00	10,15	10,03	10,10
$\text{CaSO}_4\text{:Tm}$	20,25	20,03	20,20	20,05	20,20	20,22	20,23	20,02	20,00
$\text{CaSO}_4\text{:Tl}$	30,35	30,03	30,30	30,05	30,30	30,32	30,33	30,02	30,00
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Nd}$	5,02	5,05	5,04	5,05	5,03	5,02	5,09	5,12	5,10
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$	3,03	2,92	2,98	3,11	2,96	3,05	2,95	3,07	3,12
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tb}$	3,06	2,99	3,02	3,05	3,00	3,05	3,04	3,06	2,97
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tm}$	20,05	20,02	20,00	10,15	10,13	10,02	10,00	10,15	10,13
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tl}$	30,05	30,02	30,00	20,23	20,25	20,03	20,22	20,23	20,25
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ce}$	3,10	3,04	3,08	2,99	3,09	2,93	30,32	30,33	30,35
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Nd}$	5,05	5,03	5,02	5,05	5,04	5,05	5,03	5,03	5,02
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tb}$	3,04	3,04	3,05	2,95	3,01	2,97	3,07	2,99	2,99
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tm}$	20,20	20,05	20,02	20,00	20,22	20,23	20,25	20,03	20,20
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tl}$	30,30	30,05	30,02	30,00	30,32	30,33	30,35	30,03	30,30

Conforme o esperado, não houve diferença entre os valores obtidos para os diferentes tipos e energias de radiação estudados.

Enquanto o $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Ln}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ln}$ apresentam mais uma característica de grande interesse para sua aplicação à dosimetria clínica e à monitoração individual externa, o emprego dos detectores baseados no $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$; no $\text{CaSO}_4\text{:Ln,Tm}$ e no $\text{CaSO}_4\text{:Ln,Tl}$ nessas aplicações não é recomendável, devido ao intenso decaimento térmico apresentado pelo sinal dos DTL produzidos a partir desses materiais.

6.11. Dependência da resposta TL com a taxa de dose

A razão, com incerteza de 0,5%; entre as sensibilidades médias calculadas para os DTL irradiados com a taxa de dose alta e com a taxa de dose baixa, mantidas as demais condições da irradiação, é apresentada na TAB 13.

TABELA 13 – Razão entre a sensibilidade dos DTL irradiados com taxa de dose alta ou baixa.

Material	Fótons [MeV]			Elétrons [MeV]					
	⁶⁰ Co	6	16	1,5	4	6	9	12	16
CaSO ₄ :Ce	1,004	0,999	1,002	1,000	0,999	1,004	1,000	0,996	0,996
CaSO ₄ :Nd	1,003	1,002	0,997	0,996	0,999	1,002	0,997	0,995	1,003
CaSO ₄ :Eu	0,997	1,000	1,001	1,001	0,998	1,005	1,003	0,997	1,002
CaSO ₄ :Tb	0,999	1,002	0,996	1,005	1,003	0,997	0,996	1,002	1,002
CaSO ₄ :Tm	0,997	0,999	1,000	1,001	1,004	1,001	0,997	1,004	1,001
CaSO ₄ :Tl	1,003	1,000	0,997	0,995	1,003	0,998	0,998	1,004	0,997
CaSO ₄ :Ce,Nd	1,002	0,998	0,997	1,004	1,001	1,003	0,997	0,997	1,001
CaSO ₄ :Ce,Eu	1,001	0,995	1,003	1,002	1,000	0,999	1,002	1,005	0,996
CaSO ₄ :Ce,Tb	1,004	1,002	0,998	0,996	1,000	1,003	0,998	0,995	1,000
CaSO ₄ :Ce,Tm	0,995	1,003	0,996	1,004	0,997	0,998	1,002	1,002	1,003
CaSO ₄ :Ce,Tl	1,003	0,998	1,004	0,997	1,001	1,005	0,996	0,998	0,997
CaSO ₄ :Eu,Ce	0,999	1,000	1,001	1,000	1,000	0,996	1,004	1,001	0,997
CaSO ₄ :Eu,Nd	0,999	1,003	0,996	0,999	1,003	1,003	0,999	1,000	1,003
CaSO ₄ :Eu,Tb	1,001	0,998	1,000	1,002	1,002	0,999	0,997	1,002	1,005
CaSO ₄ :Eu,Tm	1,001	0,999	1,002	1,000	1,002	1,000	1,003	1,001	1,003
CaSO ₄ :Eu,Tl	0,999	1,001	1,000	0,997	0,995	0,999	0,999	0,998	0,996

Nenhum material apresentou variação na sensibilidade média com a taxa de dose na qual a irradiação foi realizada, conforme o esperado.

6.12. Tratamento térmico de reutilização do CaSO₄:Ln

A temperatura e o tempo de duração do tratamento térmico para a reutilização de cada tipo de DTL após a irradiação com doses baixas e altas é apresentada na TAB 14. Quando nenhum tratamento térmico é efetivo após a irradiação, é feita a indicação de detector permanentemente danificado, DD.

A grande eficiência intrínseca induzida no sulfato de cálcio pela ativação ou co-ativação com os íons Tm³⁺ e Tl³⁺, resultando em detectores permanentemente danificados após a irradiação com doses altas, exclui o emprego desses materiais na dosimetria clínica e novamente os resultados obtidos indicam que os íons Tb^{3,4+} podem não ter se implantado na rede cristalina.

As temperaturas não muito elevadas e a curta duração do tratamento térmico de reutilização dos CaSO₄:Ce,Ln e CaSO₄:Eu,Ln facilitam sua aplicação à dosimetria clínica e à monitoração individual externa.

TABELA 14 – Temperatura e duração do tratamento térmico de reutilização do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$; do $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Ln}$ e do $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ln}$. DD indica que o detector foi permanentemente danificado.

Material	Temperatura [°C]	Tempo [min]	
		Doses Baixas	Doses Altas
$\text{CaSO}_4\text{:Ce}$	250	15	120
$\text{CaSO}_4\text{:Nd}$	350	15	120
$\text{CaSO}_4\text{:Eu}$	300	15	60
$\text{CaSO}_4\text{:Tb}$	350	30	DD
$\text{CaSO}_4\text{:Tm}$	400	15	DD
$\text{CaSO}_4\text{:Tl}$	350	15	DD
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Nd}$	350	15	120
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$	350	15	60
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tb}$	250	30	60
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tm}$	250	15	DD
$\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tl}$	250	15	DD
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ce}$	350	15	60
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Nd}$	350	15	120
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tb}$	350	30	60
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tm}$	350	15	DD
$\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tl}$	350	15	DD

6.13. Eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$

Os valores apresentados na TAB 11 foram confirmados pelo cálculo da eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$; com uma incerteza experimental de 5%.

A variação da eficiência intrínseca do $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ com o tipo e a energia da radiação faz com que a aplicação desse material à dosimetria clínica e à monitoração individual externa seja bastante promissora.

6.14. Curvas de dose-resposta preliminares

A curva de dose-resposta dos DTL de $\text{CaSO}_4\text{:Ln}$, incluindo o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, e do TLD-100 obtida após a irradiação com a radiação gama do ^{60}Co é apresentada na FIG 26. As mesmas curvas de dose-resposta obtidas após a irradiação com os feixes de fótons acelerados de 6 MeV e de 16 MeV são apresentadas respectivamente nas FIG 27 e FIG 28.

As curvas de dose-resposta obtidas após a irradiação com os feixes de elétrons acelerados de 1,5 MeV; 4 MeV; 6 MeV; 9 MeV; 12 MeV e 16 MeV são apresentadas na sequencia que vai da FIG 29 a FIG 34.

Toda a sequencia da FIG 26 à FIG 34 apresenta também o ajuste de uma reta aos pontos experimentais no intervalo de linearidade de cada curva, que vai até 1,00 Gy para o $\text{CaSO}_4\text{:Ln,Tm}$; até 1,75 Gy para o $\text{CaSO}_4\text{:Ln,Tl}$ e coincide com todo o intervalo de doses estudado para os demais materiais.

FIGURA 26.a – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ + Teflon[®] à radiação gama do ^{60}Co .

FIGURA 26.b – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Ln}$ + Teflon[®] à radiação gama do ^{60}Co .

FIGURA 26.c – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ln}$ + Teflon[®] à radiação gama do ^{60}Co .

FIGURA 27.a – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ + Teflon[®] ao feixe de fótons de 6 MeV.

FIGURA 27.b – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Ln}$ + Teflon[®] ao feixe de fótons de 6 MeV.

FIGURA 27.c – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ln}$ + Teflon[®] ao feixe de fótons de 6 MeV.

FIGURA 28.a – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ + Teflon[®] ao feixe de fótons de 16 MeV.

FIGURA 28.b – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Ln}$ + Teflon[®] ao feixe de fótons de 16 MeV.

FIGURA 28.c – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ln}$ + Teflon[®] ao feixe de fótons de 16 MeV.

FIGURA 29.a – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ ao feixe de elétrons de 1,5 MeV.

FIGURA 29.b – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Ln}$ ao feixe de elétrons de 1,5 MeV.

FIGURA 29.c – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ln}$ ao feixe de elétrons de 1,5 MeV.

FIGURA 30.a – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ ao feixe de elétrons de 4 MeV.

FIGURA 30.b – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Ln}$ ao feixe de elétrons de 4 MeV.

FIGURA 30.c – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ln}$ ao feixe de elétrons de 4 MeV.

FIGURA 31.a – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ ao feixe de elétrons de 6 MeV.

FIGURA 31.b – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Ln}$ ao feixe de elétrons de 6 MeV.

FIGURA 31.c – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ln}$ ao feixe de elétrons de 6 MeV.

FIGURA 32.a – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ ao feixe de elétrons de 9 MeV.

FIGURA 32.b – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Ln}$ ao feixe de elétrons de 9 MeV.

FIGURA 32.c – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ln}$ ao feixe de elétrons de 9 MeV.

FIGURA 33.a – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ ao feixe de elétrons de 12 MeV.

FIGURA 33.b – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Ln}$ ao feixe de elétrons de 12 MeV.

FIGURA 33.c – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ln}$ ao feixe de elétrons de 12 MeV.

FIGURA 34.a – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ln}$ ao feixe de elétrons de 16 MeV.

FIGURA 34.b – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Ln}$ ao feixe de elétrons de 16 MeV.

FIGURA 34.c – Curva de dose-resposta do $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ln}$ ao feixe de elétrons de 16 MeV.

Os valores obtidos para o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais não diferem, dentro das incertezas experimentais, dos valores apresentados na TAB 11 e as incertezas calculadas por esse método não aumentam a precisão dos resultados já apresentados.

6.14.1. Limite inferior de detecção (LID)

A TAB 15 mostra o limite inferior de detecção calculado para os detectores de $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ a partir de cada uma das curvas de dose-resposta preliminares obtidas para esse material. Considerado o maior valor obtido, ou seja, o pior caso, o LID do $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ é de $0,032 \mu\text{C.mg}^{-1}$.

TABELA 15 – Limite inferior de detecção do $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ para fótons e elétrons.

LID [$\mu\text{Gy}.\text{mg}^{-1}$]			
fótons	^{60}Co	6 MeV	16 MeV
	$0,032 \pm 0,003$	$0,0034 \pm 0,0003$	$0,00127 \pm 0,00012$
elétrons	1,5 MeV	4 MeV	6 MeV
	$0,032 \pm 0,003$	$0,0263 \pm 0,0025$	$0,0244 \pm 0,0023$
	9 MeV	12 MeV	16 MeV
	$0,0220 \pm 0,0021$	$0,0200 \pm 0,0019$	$0,0179 \pm 0,0017$

6.15. Curvas de dose-resposta

As curvas de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$, incluindo os limites inferiores de detecção estabelecidos para esse detector, são apresentadas na FIG 35, juntamente com o ajuste aos pontos experimentais. A TAB 16 mostra o fator de calibração dos detectores para cada feixe estudado.

FIGURA 35.c – Curvas de dose-resposta do $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$ aos feixes de fótons e elétrons.

TABELA 16 – Fatores de calibração do $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$ para fótons e elétrons.

LID [$\mu\text{Gy}.\text{mg}^{-1}$]			
fótons	^{60}Co	6 MeV	16 MeV
	$0,0567 \pm 0,0004$	$0,0472 \pm 0,0003$	$0,03935 \pm 0,00026$
	1,5 MeV	4 MeV	6 MeV
elétrons	$0,0453 \pm 0,0003$	$0,03778 \pm 0,00025$	$0,03148 \pm 0,00021$
	9 MeV	12 MeV	16 MeV
	$0,02624 \pm 0,00017$	$0,02186 \pm 0,00014$	$0,01822 \pm 0,00012$

6.16. Dependência da resposta TL com o tipo e a energia da radiação

A FIG 36 apresenta a dependência energética da resposta TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$ com a energia da radiação. De acordo com os ajustes lineares aos pontos experimentais; a resposta TL do $\text{CaSO}_4:\text{Ce},\text{Eu}$ é reduzida em 0,11% da razão entre a energia dos fótons e a energia da radiação gama do ^{60}Co e em 0,16% da razão entre a energia dos elétrons e a energia de 1,5 MeV.

FIGURA 36 – Fator de calibração do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Eu}$ em função da energia do feixe.

6.17. Testes de aceitação

Os perfis dos feixes obtidos com os DTL de $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Eu}$ no acelerador linear Clinac 2100-C são apresentados na FIG 37.

Os demais testes de comissionamento estão ligados às características dos feixes e do próprio acelerador e são pouco eficientes para a caracterização dos detectores utilizados. [Podgorsak, 2005]

Os testes de desempenho exigidos pelo CASEC para a aplicação dos detectores à monitoração individual externa constituem restrições aos valores apresentados pelas características dos materiais que foram respeitadas no desenvolvimento do $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Eu}$. Os resultados obtidos com o uso do suporte não diferem dos apresentados pelos detectores sem acondicionamento já apresnetados.

FIGURA 37.a – Perfil dos feixes de fótons obtidos com os DTL e uma câmara de ionização.

FIGURA 37.a – Perfil dos feixes de elétrons obtidos com os DTL e dos feixes de elétrons de 4 MeV e de 16 MeV obtidos com uma câmara de ionização.

7. CONCLUSÕES

Os picos de emissão termoluminescentes de todos os sulfatos de cálcio ativados produzidos nesse estudo se encontram na região de interesse para a dosimetria TL, embora os efeitos provocados pelo íon ativador $Tb^{3,4+}$ na eficiência da emissão TL do sulfato de cálcio não sejam notados.

A variação de Nunes e Campos (2012) da rota da evaporação lenta para o crescimento de cristais de sulfato de cálcio ativado é claramente a mais efetiva para aumentar a eficiência da emissão TL dos sulfatos de cálcio ativados.

O carbonato de cálcio comercializado pela Merck produz sulfatos de cálcio com uma eficiência de emissão TL muito baixa, enquanto o carbonato de cálcio comercializado pela JTBaker produz sulfatos de cálcio com eficiências altas de emissão TL, de acordo com a literatura disponível, assim como o carbonato de cálcio comercializado pela Synth, uma empresa nacional, o que pode contribuir para o barateamento do custo de produção dos sulfatos de cálcio ativados.

A intensidade do sinal TL dos sulfatos de cálcio ativados concorda, dentro das incertezas experimentais, com o valor previsto pelo ajuste polinomial que determinou as concentrações mais efetivas, em $0,15 \pm 0,04$; $0,1495 \pm 0,0014$; $0,16 \pm 0,07$; $0,18 \pm 0,09$; $0,1714 \pm 0,0015$ e $0,1624 \pm 0,0005$ mol% respectivamente para os íons Ce^{4+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , $Tb^{3,4+}$, Tm^{3+} e Tl^{3+} , mostrando que a metodologia adotada para a determinação da concentração mais efetiva é adequada.

A concordância entre as intensidades dos sinais TL dos detectores produzidos pelos métodos da prensagem e da estampagem valida a utilização do método da estampagem, que ainda apresenta a vantagem de fornecer lotes de detectores mais homogêneos, para a produção de detectores de $CaSO_4:Ln + Teflon^{\circledR}$.

Pela dependência energética, especialmente para os feixes de elétrons de energia alta, introduzida ao sulfato de cálcio com a ativação com cério e pelas sensibilidade e linearidade da resposta TL introduzidas com a ativação com o európio, os íons Ce^{4+} e Eu^{3+} são os mais promissores para o desenvolvimento de um dosímetro de alta sensibilidade e baixa dependência energética para os feixes de elétrons de energia alta, sendo selecionados para o estudo da co-ativação do sulfato de cálcio.

O acordo, dentro dos erros experimentais, apresentado pelos sinais TL, normalizados para 1 g, medidos com as amostras dos sulfatos de cálcio ativados em forma de pó e de detector utilizando Teflon[®] como aglutinante assegura que os detectores podem substituir a forma de pó dosimétrico nas caracterizações dos sulfatos de cálcio ativados sem prejuízo dos testes realizados.

Enquanto a repetibilidade da resposta TL de todos os sulfatos de cálcio ativados estudados se manteve próxima de 0,5%; a reprodutibilidade e o desvanecimento térmico variaram dentro de um amplo intervalo, indo, respectivamente, de $0,63 \pm 0,11\%$ a $24 \pm 3\%$; e de $10 \pm 3\%$ em 6 h a $0,92 \pm 0,21\%$ em 180 dias.

Para a ativação com o Ce^{4+} e Eu^{3+} , o desvanecimento térmico foi de $6,7 \pm 1,2\%$ em 180 dias tanto para o $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$ quanto para o $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$; a reprodutibilidade da resposta TL, de $0,85 \pm 0,23\%$ para o $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$ e $1,08 \pm 0,05\%$ para o $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$; e a repetibilidade, de $0,32 \pm 0,04\%$ também a mesma para os dois fósforos.

Considerando a dependência energética, especialmente para os feixes de elétrons de energia alta, introduzida ao sulfato de cálcio pela ativação com cério e a sensibilidade e a linearidade da resposta TL introduzidas pela ativação com o európio, e as demais características apresentadas pelo sulfato de cálcio ativado com o Ce^{4+} ou Eu^{3+} , os dois íons são os mais promissores para o desenvolvimento de um dosímetro de alta sensibilidade e baixa dependência energética para os feixes de elétrons de energia alta, sendo, portanto, selecionados para o estudo da co-ativação do sulfato de cálcio.

De modo análogo ao utilizado para validar a metodologia adotada para a determinação da concentração mais efetiva do ativador, a metodologia adotada para a determinação da concentração mais efetiva do co-ativador é validada e a

concordância entre os parâmetros obtidos para o sulfato de cálcio ativado com cério e co-ativado com európio e para o sulfato de cálcio ativado com európio e co-ativado com cério permite compreender que se tem somente um material, que se convencionará denominar sulfato de cálcio ativado com cério e európio, $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$; obtido por duas rotas.

Além disso, o Ce^{4+} e o Eu^{3+} apresentam as mesmas concentrações efetivas quando utilizados como ativadores isolados ou co-ativadores da emissão TL do sulfato de cálcio, sugerindo que cada íon substitua um componente diferente da estrutura cristalina e que não ocorra a formação de novos defeitos na rede cristalina pela combinação dos dois ativadores.

Foi possível determinar os parâmetros do centro de cor pelos método da subida inicial e dos degraus de temperatura e pela deconvolução de Fourier, os valores experimentais são coerentes entre si e, nos casos em que há valores disponíveis na literatura, eles concordam com os valores experimentais obtidos.

O desempenho do dosímetro de $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ proposto nos testes de comissionamento foi coerente com o desempenho apresentado pela câmara de ionização e, nos testes de desempenho, com o desempenho apresentado pelos dosímetros padrão de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e LiF:Mg,Ti ; de forma que o novo dosímetro de $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ pode ser empregado na monitoração individual externa e na dosimetria clínica, para as radiações gama, de fótons e elétrons de energia alta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA **Absorbed Dose Determination in External Beam Radiotherapy**. An International Code of Practice for Dosimetry Based on Standards of Absorbed Dose to Water, Vienna, Abr. 2000 (TRS-398)
2. AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; KIRM, M.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J.; RAUD, J.; VALTONEN, R. Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ materials. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 644–647, 2007.
3. AZORÍN, J.; GONZÁLEZ, G.; GUTIÉRREZ, A.; SALVI, R. P. . Preparation and dosimetric properties of a highly sensitive $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ thermoluminescent dosimeter. **Health Phys.**, v. 46, n. 2, p. 269–274, 1984.
4. BECKER, K. **Solid State Dosimetry**. Cleveland: CRC, 1973.
5. BERNAL, R.; GARCÍA-HARO, A. R.; MACHI, L.; BROWN, F.; PÉREZ-SALAS, R.; CASTAÑO, V. M.; CRUZ-VÁZQUEZ, C. Advances in the synthesis of new Europium doped CaSO_4 phosphors and their thermoluminescence characterization. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 2–6, p. 371–374, 2007.
6. BOS, A. J. J.; DIELHOF, J. B. The analysis of thermoluminescent glow curves in $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (TLD-300). **Rad. Prot. Dosim.**, v. 37, n. 4, p. 231–239, 1991.
7. BOS, A. J. J. On the energy conversion in thermoluminescence dosimetry materials. **Rad. Meas.**, v. 33, n. 5, p. 737–744, 2001.
8. BOS, A. J. J. Theory of thermoluminescence. **Rad. Meas.**, v. 41, S. 1, p. S45–S56, 2007.
9. BOYLE, R. Experiments and considerations touching colours. **Proc. R. Soc. Lond.**, n. 413, 1664.
10. CALVERT, R. L.; DANBY, R. J. Thermoluminescence and radiophotoluminescence from Eu- and Sm- doped CaSO_4 . **Phys. Status Solidi (a)**, v. 83, n. 2, p. 597–604, 1984.
11. CAMPOS, L. L. Graphite mixed $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL dosimeter for beta radiation dosimetry. **Rad. Prot. Dosim.**, v. 48, n. 2, p. 205–207, 1993.
12. CAMPOS, L. L. Determination of TL parameters of CaSO_4 produced at Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). **Appl. Radiat. Isot.**, v. 39, n. 3, p. 233–236, 1988.
13. CAMPOS, L. L.; LIMA, M. F. Dosimetric properties of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ + Teflon® pellets produced at IPEN. **Rad. Prot. Dosim.**, v. 14, n. 4, p. 333–335, 1986.
14. CAMPOS, L. L.; LIMA, M. F. Thermoluminescent $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ + Teflon® pellets for beta radiation detection. **Rad. Prot. Dosim.**, v. 18, n. 2, p. 95–97, 1987.
15. CAMPOS, L. L. Preparation of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL single crystals. **J. Lum.**, v. 28, n. 4, p. 481–483, 1983.
16. CHEN, R. In: Horowitz, Y. S. (Ed.). *Thermoluminescent and Thermoluminescent Dosimetry*. Boca Raton, FL: CRC, 1984. v. 1. p. 81.
17. CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. Singapura: World Scientific, 1997.
18. CHERNOV, V.; PITERS, T. M.; MELÉNDREZ, R.; YEN, W. M.; CRUZ-ZARAGOZA, E.; BARBOZA-FLORES, M. Photoluminescence, afterglow and thermoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ irradiated with blue and UV light. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 668–671, 2007a.
19. CHERNOV, V.; AGÚNDEZ-ARVIZU, Z.; MELÉNDREZ, R.; PEDROZA-MONTEIRO, M. The behaviour of thermo- and optically stimulated luminescence in UV irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ long persistent phosphor. In: 15th International Conference on Solid State Dosimetry, July 8–13, 2007, Delft. **Proceedings...** Delft: Delft University of Technology, 2007b. p. 92–92.
20. DANIELS, F.; BOYD, C. A.; SAUNDERS, D. F. Thermoluminescence as a research tool. **Science**, v. 117, n. 3040, p. 343–349, 1953.
21. DAROS, K. A. C.; MEDEIROS, R. B.; CAMPOS, L. L. TL response study of the $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ pellets with graphite for dosimetry in beta radiation and low energy photons fields. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 54, n. 6, p. 957–960, 2001.
22. DORENBOS, P.; BOS, A. J. J. Lanthanide level location and related thermoluminescence phenomena. **Rad. Meas.**, v. 43, n. 2–6 p. 139–145, 2008.
23. DORENBOS, P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. **J. Lumin.**, v. 108, n. 1–4 p. 301–305, 2004.
24. DRAZIC, G.; TRONTELJ, M. Glow curve kinetics of sintered $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL dosimeters. **Appl. Radiat. Isot.**, n. 37, v. 4, p. 337–340, 1986.

25. DU FAY, C. F. Sur la lumière des diamants et de plusieurs autres corps. **Hist. de l'Acad. Roy. De Sci. de Paris**, p.1–4, 1735.
26. DUSCOMBE, P.; MCGHEE, P.; LEDERER, E. Anthropomorphic phantom measurements for the validation of a treatment planning system. **Phys. Med. Biol.**, v. 41, n. 3, p. 399–411, 1996.
27. EGGERMONT, G.; JACOBS, R.; JANSSENS, A.; SEGAERT, O.; THIELENS, G. Dose relationship, energy response and rate dependence of LiF-100, LiF-7 and CaSO₄-Mn from 8 keV to 30 MeV. In: 3rd International Conference on Luminescence Dosimetry, October 11–14, 1971, Riso. **Proceedings...** Riso: Danish Atomic Energy Commission, 1971. p. 444–460.
28. GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. **Proc. Phys. Soc.**, v. 60, n. 6, p. 574–589, 1948.
29. GÓMEZ ROS, J. M.; KITIS, G. Computerised glow curve deconvolution using general and mixed order kinetics. **Rad. Prot. Dosim.**, v. 101, n. 1–4, p. 47–52, 2002.
30. GONG, X.; WU P.; CHAN, W. K.; CHEN, W. Effect of γ -ray irradiation on structures and luminescent properties of nanocrystalline MSO₄:xEu³⁺ (M = Ca; Sr; Ba; x = 0:001–0:005). **J. Phys. Chem. Solids**, v. 61, n. 1, p. 115–121, 2000.
31. GOODEN, D. S.; BRICKNER, T. J. The routine use of thermoluminescence dosimetry for radiation therapy. **Radiology**, v. 102, n. 3, p. 685–689, 1972.
32. HALPERIN, A.; BRANER, A. A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. **Phys. Rev.**, v. 117, n. 2, p. 408–415, 1960.
33. HESSE, S.; ZIMMERMANN, J.; VON SEGGERN, H.; EHRENBURG, H.; FUESS, H. The role of segregations and oxygen doping in the photostimulation mechanism of CsBr:Eu²⁺. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 638–643, 2007.
34. HOOGENBOOM, J. R.; DE VRIES, W.; DIEHLHOF, J. B.; BOS, A. J. J. Computerized analysis of glow curves from thermally activated processes. **J. Appl. Phys.**, v. 64, n. 6, p. 3193–3200, 1988.
35. HOOGENSTRATEN, W. Electron Traps in Zinc-Sulphide phosphors. **Philips Res. Rep.**, v. 13, p. 515–693, 1958.
36. HU, X.; YAN, S.; MA, L.; WAN, G.; HU, J. Preparation of LaPO₄:Ce,Tb phosphor with different morphologies and their fluorescence properties. **Pow. Tec.**, v. 192, n. 1, p. 27–32, 2009.
37. HUFTON, A. P. *Practical Aspects of Thermoluminescence Dosimetry*. London: HPA, 1984.
38. INGLE, N. B.; OMANWAR, S. K.; MUTHAL, P. L.; DHOPTE, S. M.; KONDAWAR, V. K.; GUNDURAO, T. K.; MOHARIL, S. V. Synthesis of CaSO₄:Dy, CaSO₄:Eu³⁺ and CaSO₄:Eu²⁺ phosphors. **Rad. Meas.**, v. 43, n. 7, p. 1191–1197, 2008.
39. KAPPERS, L. A.; BARTRAM, R. H.; HAMILTON, D. S.; BRECHER, C.; LEMPICKI, A.; GAYSINSKIY, V.; OVECHKINA, E. E.; NAGARKAR, V. V. Effect of Eu²⁺ concentration on afterglow suppression in CsI:Tl,Eu. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 537–540, 2007.
40. KÁSA, I. Dependence of thermoluminescence response of CaSO₄:Dy and CaSO₄:Tm on grain size and activator concentration. **Rad. Prot. Dosim.**, v. 33, n. 1–4, p. 299–302, 1990.
41. KHER, R. S.; PANDEY, R. K.; DHOBLE, S. J.; KHOKHAR, M. S. K. Impulsive excitation of mecanoluminescence in gamma irradiated CaSO₄:Eu phosphors. In: 15th International Conference on Solid State Dosimetry, July 8–13, 2007, Delft. **Proceedings...** Delft: Delft University of Technology, 2007b. p. 111–111.
42. KITIS, G.; GOMEZ-ROS, J. M.; TUYN, J. W. N. Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. **J. Phys. D**, v. 31, n. 19, p. 2636–2641, 1998.
43. KNÖÖS, T.; AHLGREN, L.; NILSSON, M. Comparison of measured and calculated absorbed doses from tangential irradiation of the breast. **Radiother. Oncol.**, v. 7, n. 1, p. 81–88, 1986.
44. KORTOV, V. Materials for thermoluminescence dosimetry: Current status and future trends. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 576–581, 2007.
45. KRON, T.; METCALFE, P.; WONG, T. Thermoluminescent dosimetry of therapeutic X-rays with LiF ribbons and rods. **Phys. Med. Biol.**, v. 38, n. 6, p. 833–845, 1993.
46. LABORATÓRIO DE MATERIAIS DOSIMÉTRICOS, Coletânea de Documentos do LMD. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: LMD, Jan. 2004. (LMD, 2004)

47. LAKSHMANAN, A. R. A New High Sensitive $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ Thermostimulated Luminescence Phosphor. **Phys. Status Solidi (a)**, v. 186, n. 1, p. 153–166, 2001
48. LEVY, P. W. Thermoluminescence kinetics in materials exposed to the low doses applicable to dating dosimetry. **Nucl. Track Radiat. Meas.**, v. 10, n. 4–6, p. 547–556, 1985.
49. LEIGH, G. J.; FAVRE, H. A.; METANOMSKI, W. V. *Principles of Chemical Nomenclature: A Guide to IUPAC Recommendations*. Oxford: Blackwell Science, 1998.
50. LI, S. H.; HSU, P. C. The role of annealing: effect on $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor with manganese and sodium impurities. **Rad. Prot. Dosim.**, v. 33, n. 1–4 p. 147–150, 1990.
51. LYMAN, T. The transparency of the air between 1100 and 1300 Å. **Phys. Rev.**, v. 48, n. 2, p. 149–151, 1935.
52. MADHUSOODANAN, U.; JOSE, M. T.; TOMITA, A.; LAKSHMANAN, A. R. New thermostimulated luminescence phosphors based on $\text{CaSO}_4:\text{Ag,RE}$. **J. Lum.**, v. 87–89, p. 1300–1302, 2000.
53. MANSFIELD, C. M.; SUNTHARALINGAM, M. Thermoluminescence dosimetry in radiation oncology. **Appl. Radiol.**, v. 5, n. 2, p. 43–48, 1976.
54. MAY, C. E.; PARTRIDGE, J. A. Thermoluminescence kinetics of alpha irradiated alkali halides. **J. Chem. Phys.**, v. 40, n. 5, p. 1401–1415, 1964.
55. MENON, S. N.; SANAYE, S. S.; DHABEKAR, B. S.; KUMAR, R.; BHATT, B. C. Role of Mn as a co-dopant in $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Pr}$ TL phosphor. **Rad. Meas.**, v. 39, n. 1, p. 111–114, 2005.
56. MCKEEVER, S. W. S.; RHODES, J. F.; MATHUR, V. K.; CHEN, R.; BROWN, M.D.; BULL, R.K. Numerical solutions to the rate equations governing the simultaneous release of electrons and holes during thermoluminescence and isothermal decay. **Phys. Rev. B.**, v. 32, n. 6, p. 3835–3843, 1985.
57. MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing, Ashford, 1995.
58. MCKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, 1998.
59. MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing, Ashford, 2005.
60. MCKINLAY, A. F. *Thermoluminescence Dosimetry*. Bristol: Adam Hilger, 1981. (Bristol series of Medical Physics Handbooks, 5)
61. MEDLIN, W. L. Decay of phosphorescence from a distribution of trapping levels. **Phys. Rev.**, v. 123, n. 2, p. 502–509, 1961.
62. MEISTER, F.; BATENTSCHUK, M.; DRÖSCHER, S.; OSVET, A.; STIEGELSCHMITT, A.; WEIDNER, M.; A. WINNACKER, A. Eu^{2+} luminescence in the EuAl_2O_4 concentrated phosphor. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 771–774, 2007.
63. METCALFE, P.; KRON, T.; HOBAN, P. *The physics of radiotherapy X-rays and electrons*. Madison, WI: Medical Physics, 2007.
64. MOBIL, P.; MAYLES, P.; NAHUM, A. E. The energy correction factor of LiF thermoluminescent dosimeters in megavoltage electron beams: Monte Carlo simulations and experiments. **Phys. Med. Biol.**, v. 41, n. 6, p. 979–993, 1996.
65. MORGAN, M. D.; STOEBE, T. G. Optical absorption and luminescent processes in thermoluminescent $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. **J. Phys. Condens. Matter.**, v. 1, n. 33, p. 5773–5781, 1989.
66. NAIR, B. S. K.; SUNDAR, D.; TOMITA, A.; HOFFMANN, W.; LAKSHMANAN, A. R. Thermostimulated luminescence, photoluminescence and X-ray-induced luminescence in $\text{CaSO}_4:\text{Ce}$; $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Na}$; $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Mn}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Mn,Na}$ phosphors. **J. Lum.**, v. 86, n. 1, p. 67–78, 2000.
67. NAKAMURA, S.; OHGAKU, T. Effect of ultrasonic oscillatory stress on deformation luminescence of X-irradiated $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$. In: 15th International Conference on Solid State Dosimetry, July 8–13, 2007, Delft. Proceedings... Delft: Delft University of Technology, 2007. p. 110–110.
68. NAKAZAWA, E.; SHIGA, F. Lowest 4f-to-5d and Charge-Transfer Transitions of Rare-Earth Ions in LaPO_4 and Related Host-Lattices. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 42, n. 4A, p. 1642–1648, 2003.

69. NAMBI, K. S. V.; BAPAT, V. N.; GANGULY, A. K. Thermoluminescence of CaSO_4 doped with rare-earths. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 7, n. 23, p. 4403–4415, 1974.
70. NAMBI, K. S. V.; BAPAT, V. N.; Valency conversions in rare-earth ions of gamma irradiated CaSO_4 phosphors. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 13, n. 8, p. 1555–1557, 1980.
71. NEICHEVA, S.; GEKTIN, A.; SHIRAN, N.; SHIMAMURA, K.; VILLORA, E. Energy transfer features in Eu^{2+} and Ce^{3+} doped LiCaAlF_6 crystals. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 118–814, 2007.
72. NOGUEIRA, M. S.; CAMPOS, L. L. The angular dependence of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ pellets for personal dose equivalent $H_p(D)$ measurements. **Phys. Med. Biol.**, v. 39a, n. 1, p. 384–385, 1994.
73. NUNES, M. G.; CAMPOS, L. L. Study of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ and LiF:Mg,Ti detectors TL response to electron radiation using a SW solid water phantom. **Rad. Meas.**, v. 43, n. 2–6, p. 459–462, 2008.
74. NYSTRÖM, H.; BERA, P.; NETTE, P. Beam quality dependence of IAEA TLDs irradiated in a standardized geometry. In: International Atomic Energy Agency (IAEA) Measurement assurance in dosimetry. Viena: IAEA, 1994. p. 534–536.
75. PETO, Á.; KELEMEN, A.; ÖTVÖS, N. Radioluminescence characteristics of $\text{CaSO}_4\text{:Dy,Cu}$. **J. Lum.**, v. 72–74, p. 778–780, 1997.
76. PROKIC, M. Thermoluminescent characteristics of calcium sulphate solid detectors. **Rad. Prot. Dosim.**, v. 37, n. 4, p. 271–274, 1991.
77. RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps I: the study of trap distribution. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, v. 184, n. 999, p. 365–389, 1945a.
78. RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps II: the interpretation of long-period phosphorescence. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, v. 184, n. 999, p. 365–389, 1945b.
79. ROBAR, V.; ZANKOWSKI, C.; PLA, M. O.; PODGORSK, E. B. Thermoluminescent dosimetry in electron beams: energy dependence. **Med. Phys.**, v. 23, n. 5, p. 667–673, 1996.
80. RUDÉN, B. Evaluation of the clinical use of TLD. **Acta Radiol. Ther. Phys. Biol.**, v. 15, n. 5, p. 447–464, 1976.
81. SANAYE, S. S.; DHABEKAR, B. S.; KUMAR, R.; MENON, S. N.; SHINDE, S. S.; GUNDU RAO, T. K.; BHATT, B. C. Energy transfer process in $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ce}$ phosphor. **J. Lum.**, v. 105, n. 1, p. 1–8, 2003.
82. SOLARZ, P.; RYBA-ROMANOWSKI, W. Energy transfer processes in $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}\text{:Eu,Pr}$. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 759–762, 2007.
83. SUNTA, C. M.; AYTA, W. E. F.; CHABACI, J. F. D.; WATANABE, S. Test for quasi-equilibrium in thermally stimulated luminescence and conductivity. **Rad. Meas.**, v. 35, n. 6, p. 595–602, 2002.
84. THIEL, C. W.; SUN, Y.; CONE, R. L. Progress in relating rare-earth ion 4f and 5d energy levels to host bands in optical materials for hole burning, quantum information and phosphors. **J. Mod. Opt.**, v. 49, n. 14–15, p. 2399–2411, 2002.
85. TOWNSEND, P. D.; ROWLANDS, A. P. Extended defect models for thermoluminescence. **Rad. Prot. Dosim.**, v. 84, n. 1–4, p. 7–12, 1999.
86. VAN DER VOORT, D.; BLASSE, G. The luminescence of europium(III) and cerium(III) in calcium sulfate: activators with an effective charge. **J. Solid State Chem.**, v. 87, n. 2, p. 350–359, 1990.
87. WATANABE, K. Properties of $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ phosphor under vacuum ultraviolet excitation. **Phys. Rev.**, v. 83, n. 4, p. 785–791, 1951.
88. WEIDNER, M.; BATENTSCHUK, M.; MEISTER, F.; OSVET, A.; WINNACKER, A.; TAHON, J.-P.; LEBLANS, P. Luminescence spectroscopy of Eu^{2+} in CsBr:Eu needle image plates (NIPs). **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 661–664, 2007.
89. WEIZMAN, Y.; HOROWITZ, Y. S.; OSTER, L. Investigation of the composite structure of peak 5 in the thermoluminescent glow curve of LiF:Mg,Ti (TLD-100) using optical bleaching. **J. Phys. D**, v. 32, n. 16, p. 2118–2127, 1999.
90. WOOD, J. J.; MAYLES, W. P. M. Factors affecting the precision of TLD dose measurements using an automatic TLD reader. **Phys. Med. Biol.**, v. 40, n. 2, p. 309–313, 1995.

91. YAMASHITA, T.; NADA, N.; ONISHI, H.; KITAMURA, S. Calcium sulphate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. **Health Phys.**, v. 21, n. 2, p. 295–300, 1971
92. ZORENKO, Y.; TURCHAK, R.; VOZNJAK, T. Energy transfer between the Eu^{2+} dipole and aggregate centers in CsBr:Eu crystals. **Rad. Meas.**, v. 42, n. 4–5, p. 672–674, 2007.
93. ZORENKO, Y.; ZORENKO, T.; GORBENKO, V.; PAVLYK, B.; LAGUTA, V.; NIKL, M.; KOLOBANOV, V.; SPASSKY, D. Luminescence and ESR characteristics of γ -irradiated $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystalline film scintillators. **Rad. Meas.**, v. 45, n. 10, p. 419–421, 2010.