

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIENCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**



**UFPE**

**TESE DE DOUTORADO**

Preparação e Caracterização de Quartzo Particulado e Discos  
Quartzo-Teflon para Dosimetria Termoluminescente das  
Radiações Ionizantes

Álvaro Barbosa de Carvalho Júnior

**Recife, agosto de 2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIENCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**



UFPE

**TESE DE DOUTORADO**

Preparação e Caracterização de Quartzo Particulado e Discos Quartzo-Teflon  
para Dosimetria Termoluminescente das Radiações Ionizantes

Doutorando: Álvaro Barbosa de Carvalho Júnior

**Orientador: Prof. Dr. Pedro L. Guzzo** (Dep. de Engenharia de Minas, UFPE)

**Co-orientadora: Profa. Dra. Helen J. Khoury** (Dep. de Energia de Nuclear, UFPE)

**Recife, agosto de 2010**

**C331p**

**Carvalho Júnior, Álvaro Barbosa de.**

Preparação e Caracterização de Quartzo Particulado e Discos Quartzo-Teflon para Dosimetria Termoluminescente das Radiações Ionizantes / Álvaro Barbosa de Carvalho Júnior.  
- Recife: O Autor, 2010.

xiii, 102 folhas; il., tabs.,gráf.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2010.

Orientador: Prof. Dr. Pedro L. Guzzo.

Inclui Referência.

**1. Engenharia Mecânica. 2. Engenharia de Materiais e Fabricação . 3. Quartzo Natural. 4. Tamanho de partícula. 5. Termoluminescência. 6.Dosimetria. I. Título.**

**621 CDD (22. ed.)**

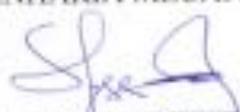
**UFPE/BCTG/2010-207**

"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE QUARTZO PARTICULADO E DISCOS  
QUARTZO-TEFLON PARA DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE DAS  
RADIAÇÕES IONIZANTES".

ÁLVARO BARBOSA DE CARVALHO JÚNIOR

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO  
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

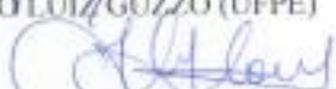
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. PEDRO LUIZ GUZZO  
ORIENTADOR/PRESIDENTE

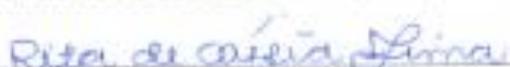
  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. HELEN JAMIL KHOURY  
CO-ORIENTADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO  
COORDENADOR DO CURSO

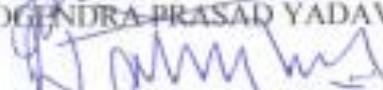
BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. PEDRO LUIZ GUZZO (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. HELEN JAMIL KHOURY (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. RITA DE CASSIA FERNANDES DE LIMA (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. WALTER MENDES DE AZEVEDO (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. LINDA VIOLA EHLIN CALDAS (IPEN/CNEN)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Pedro Luiz Guzzo e à Professora Helen Jamil Khoury pela proposição do tema e orientação recebida na elaboração desta tese, sou imensamente grato.

À Professora Sandra Brito Barreto e ao Professor Yogendra Prasad Yadawa por terem aceitado participar da Comissão de Acompanhamento (C.A) e pelo incentivo recebido.

Aos amigos que fazem parte do Grupo de Tecnologia Mineral – GTM/UFPE e do Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear – DOIN/UFPE, pela amizade, ajuda e apoio fundamentais para realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Tecnologia Mineral – LTM/DEMINAS e ao Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes – LMRI/DEN, pela utilização de suas dependências e equipamentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão da bolsa.

À minha tia Maria da Glória Ferreira e ao meu tio Mário Ferreira por terem me recebido com carinho em vossa residência nos dois primeiros anos do curso.

À Camila Alves, pelo apoio especial, atenção, e ajuda recebida na interpretação de artigos científicos escritos no idioma inglês.

Por fim, à minha família pelo apoio, carinho, compreensão e incentivo durante o curso.

“... Salomão não pediu riquezas, nem tão pouco a vida de seus inimigos, mas sabedoria e discernimento. E esta palavra pareceu boa aos olhos de DEUS, de que Salomão pedisse isso...”

I Reis 3:7-10

## RESUMO

Recentemente, medidas da emissão TL realizadas em cristais de quartzo natural sensibilizado, mostraram resultados bastante favoráveis à sua aplicação como dosímetro TL. Também foi observado que a resposta TL do quartzo depende da concentração de impurezas e da procedência dos cristais. Estudos mostram que a utilização de materiais particulados contribui para uma diminuição da dispersão na resposta TL, o que permitiria a utilização de cristais de quartzo com distribuição heterogênea de impurezas. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um procedimento para produção de discos de quartzo policristalinos e analisar a resposta TL em função do tamanho de partícula visando aplicações dosimétricas. Para tal, fragmentos de um bloco de quartzo natural procedente do município de Solonópole (Estado do Ceará, Brasil) foram cominuídos e classificados em dez faixas granulométricas, entre 38 e 4760  $\mu\text{m}$ . Parte do material particulado de cada faixa foi exposto a uma dose de 25 kGy utilizando uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  e então submetido a três tratamentos térmicos consecutivos a 400 °C durante 1 hora. Após a sensibilização, foi constatado que a intensidade TL cresce com o aumento do diâmetro médio das partículas ( $D_m$ ) de 18 para 304  $\mu\text{m}$ . Entretanto, uma queda acentuada na intensidade TL foi observada para partículas com  $D_m > 304 \mu\text{m}$ . Este comportamento foi explicado pela baixa intensidade do sinal RPE associado aos centros  $E'_1$  perturbados pelo germânio substitucional. Nesta etapa, concluiu-se que partículas de quartzo sensibilizado com  $D_m$  entre 138 e 304  $\mu\text{m}$  são recomendadas para utilização na dosimetria TL, e por esta razão, foram as escolhidas para a obtenção de discos policristalinos. Para produzir discos coesos de 6 mm de diâmetro, aglomerantes de natureza mineral e orgânica foram testados. Depois de definida a combinação adequada granulometria-aglomerante, discos quartzo-Teflon na proporção 1:1 foram produzidos por compactação em uma matriz metálica e posterior tratamento térmico a 400 °C durante 6 horas. A integridade dos discos produzidos foi caracterizada por meio de ensaios vibratórios e medidas de perda de massa, perfilometria de contato e microscopia eletrônica de varredura. Por sua vez, as propriedades dosimétricas foram caracterizadas pela análise da reprodutibilidade, estabilidade e sensibilidade do pico TL a 310 °C; da resposta TL vs. dose entre 0,5 e 200 mGy e da dependência energética para raios X e raios  $\gamma$ . Constatou-se que os discos quartzo-Teflon apresentaram reprodutibilidade melhor que 10%, maior sensibilidade que dosímetros LiF:Mg,Ti, estabilidade do sinal TL equivalente ao BeO e CaSO<sub>4</sub>:Dy e menor dependência energética que dosímetros CaSO<sub>4</sub>:Dy e CaF<sub>2</sub>:Dy. Portanto, a sensibilidade e linearidade da resposta TL do quartzo sensibilizado, associada à simplicidade do método de preparação proposto e a quantidade de ocorrências deste recurso mineral no Brasil, corroboram a viabilidade de utilização de discos quartzo-Teflon e também do quartzo particulado com  $D_m$  entre 138 e 304  $\mu\text{m}$  para dosimetria TL das radiações ionizantes.

**Palavras-chave:** quartzo natural, tamanho de partícula, termoluminescência, dosimetria.

## ABSTRACT

Recent studies have shown that natural quartz single crystals sensitized could be used as dosimeters for the ionizing radiation. It was observed that the outcome of sensitization was related to the impurity content ratios into the quartz lattice and varies from one deposit to the other. It is known that the heterogeneity in the spatial distribution of the lattice impurities is a common feature in natural single crystals but it can be reduced by powdering and homogenization procedures. Thus, the aim of this study is to develop a procedure to obtain solid discs from quartz grains and characterize the behavior of the particle size on the TL response for dosimetric purposes. For this, fragments of the natural quartz extracted from one deposit located at the district of Solonópole (Ceará State, Brazil) were crushed and classified into ten fractions, between 38 and 4760  $\mu\text{m}$ . Aliquots of these ten each size fractions were exposed to a dose of 25 kGy of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  rays and three consecutive heat-treatments were performed for one hour at 400 °C. After the sensitization, it was observed that the TL intensity increases with mean particle size ( $D_m$ ) from 18 to 304  $\mu\text{m}$ . However, for particles larger than 304  $\mu\text{m}$  an abrupt decrease in the TL intensity is noticed. This result can be explained by the inferior RPE signal associated the  $E'_1$  centers perturbed by substitutional germanium. This study led to the conclusion that particles with  $D_m$  between 138 and 304  $\mu\text{m}$  has suitable properties for use in the TL dosimetry and for this reason these particles were used to obtain quartz pellets. After defining the appropriate condition (grain size and binding material), quartz grains were blended with Teflon powder in proportion of 1:1 using a die manufactured by stainless steel and submitted to heat-treatment for six hours at 400 °C. The integrity of the quartz pellets was evaluated using shaking tests and weight loss measurements, profilometry and scanning electron microscopy. The dosimetric characterization was performed by analyses of the reproducibility, fading and sensitivity of the TL peak at 310 °C; TL response vs. dose between 0,5 and 200 mGy and energy dependence to  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and X ray beams. It was observed that quartz-Teflon pellets showed a reproducibility better than 10%, more sensitivity than LiF:Mg,Ti dosimeters, fading equivalent at BeO and  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$  and less energy dependence than  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$  and  $\text{CaF}_2\text{:Dy}$  dosimeters. Therefore, the sensitivity and linearity of TL response, the simple method of preparation proposed and the high occurrence of quartz in Brazil, corroborate to the viability of quartz-Teflon pellets application and also the quartz grains with  $D_m$  between 138 and 304  $\mu\text{m}$  for the TL dosimeter of ionizing radiations.

**Key words:** natural quartz, particle size, thermoluminescence, dosimetry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação do efeito Compton (adaptado de Tipler, 1981).....	06
Figura 2.2 - Representação do processo de formação de pares (adaptado de Gomes et al., 1996).....	08
Figura 2.3 - Coeficiente de absorção total do chumbo, mostrando as contribuições das interações pelo efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares (adaptado de Kaplan, 1978).....	08
Figura 2.4 - Coeficiente de absorção total para alguns elementos químico (adaptado de Kaplan, 1978).....	09
Figura 2.5. Princípio da emissão TL: (a) elétrons excitados pela radiação ionizante passando para banda de condução e formando buracos; (b) sistema em equilíbrio metastável; (c) elétrons liberados das armadilhas pela energia térmica, sendo aprisionados em armadilhas mais profundas [1], voltando à banda de valência [2] ou se recombinando com os buracos dando origem à emissão TL [3] (adaptado de Mahesh et al., 1989).....	11
Figura 2.6 - Esquema de uma armadilha para elétrons ilustrando a energia de ativação $E$ e o fator de frequência $s$ .....	12
Figura 2.7 - Picos TL característicos para as cinéticas de primeira (I) e segunda (II) ordens (adaptado de Chen e McKeever, 1997).....	14
Figura 2.8 - Curva de emissão TL característica para o TLD-100 (LiF:Mg,Ti) (adaptado de Mahesh et al., 1989).....	15
Figura 2.9. Curva de emissão TL característica para sulfato de cálcio dopado com disprósio (CaSO <sub>4</sub> :Dy) (adaptado de Mahesh et al., 1989).....	16
Figura 2.10 - Resposta TL em função da dose, indicando as regiões de linearidade, supralinearidade e de sublinearidade (adaptado de Nail et al., 2002).....	18
Figura 2.11 - Resposta TL relativa em função da energia para diferentes materiais (adaptado de Cameron et al., 1968).....	19
Figura 2.12 - Projeção das posições atômicas do quartzo direito (P3 <sub>2</sub> 21) sobre o plano perpendicular ao eixo $c$ (a) e tetraedro formado pelos átomos de Si e O (b) (adaptado de Guzzo, 2005).....	25
Figura 2.13 - Representação esquemática dos centros de defeitos associados ao alumínio substitucional (adaptado de Halliburton, 1985).....	27
Figura 2.14 - Esquema representativo do centro $E'_1$ associado a vacância de oxigênio (adaptado de McKeever, 1984).....	30
Figura 2.15 - Curva de intensidade TL típica de grãos de quartzo obtidos de sedimentos apresentando picos TL a aproximadamente 110, 170, 325 e 375 °C (Mahesh et al., 1989).....	32

Figura 2.16 - Curvas de intensidade TL antes do procedimento de sensibilização (a) e após a sensibilização por altas doses (175 kGy) (b) (dose-teste: 10 mGy) (Khoury, et al., 2007).....	33
Figura 2.17 - Curvas de intensidade TL para sílica vítrea particulada (dose-teste: 22 Gy; taxa de aquecimento: 2,5 °C/s) (adaptado de Ranjbar et al., 1999).....	35
Figura 2.18 - Espectros RPE obtidos à temperatura ambiente para sílica particulada: (a) 300 x 500 µm; (b) 212 x 250 µm; (c) 63 x 125 µm, (d) 38 x 63 µm e (e) 20 x 38 µm (adaptado de Ranjbar et al., 1999).....	36
Figura 3.1 - Cristal de quartzo natural procedente de Solonópole (CE).....	39
Figura 3.2 - Lâminas obtidas do cristal de quartzo (a) e discos monocristalinos com 1 mm de espessura e 6 mm de diâmetro (b).....	39
Figura 3.3 - Ciclo de tratamento térmico utilizado no processo de sensibilização e antes dos procedimentos de irradiação e leitura TL das amostras.....	41
Figura 3.4 - Curva de distribuição granulométrica característica do quartzo particulado (fração 150x300 µm).....	42
Figura 3.5 - Curva de intensidade TL característica do quartzo particulado (75x150 µm) obtida com taxa de aquecimento de 2 °C/s.....	44
Figura 3.6 - Espectro RPE característico para o quartzo particulado na faixa 75x150 µm, após o procedimento de sensibilização.....	45
Figura 3.7 - Elementos constituintes da matriz de compactação utilizada na obtenção dos discos policristalinos.....	46
Figura 3.8 - Discos de quartzo particulado aglomerados com caulim.....	49
Figura 3.9 - Discos de quartzo particulado aglomerados com bentonita.....	50
Figura 3.10 - Discos produzidos com 100% de TIXOLAM, ADECER e CMC, antes e após o tratamento térmico padrão (a) e discos de quartzo particulado (150x300 µm) aglomerados com CMC e ADCER (b).....	51
Figura 3.11 - Leitura TL característica para um disco produzido com 100% de Teflon (dose-teste: 50 mGy).....	52
Figura 3.12 - Perda de massa observada nos discos produzidos com quartzo particulado compactado com Teflon.....	54
Figura 3.13 - Discos de quartzo particulado 75x150 µm aglomerados com Teflon.....	55
Figura 3.14 - Perfil de rugosidade característico da superfície de um disco de quartzo 75x150 µm aglomerado com Teflon.....	55
Figura 3.15 - Arranjo utilizado para a irradiação dos discos 75x150 µm com a fonte de <sup>137</sup> Cs.....	57
Figura 3.16 - Picos de emissão TL e regiões de leitura na leitora Victorren 2800M.....	57

Figura 4.1 - Curvas de intensidade TL normalizada em relação à dose e massa das alíquotas de quartzo particulado não sensibilizado (dose-teste: 5 Gy (a), 50 Gy (b), 500 Gy (c), 2 kGy (d) e 5 kGy (e)).....	62
Figura 4.2 - Curvas de intensidade TL normalizada em relação à dose e massa do quartzo sensibilizado com dose de 25 kGy na forma de disco monocristalino (a), fragmentos de monocristal (b) e particulado (c) (dose-teste: 50 mGy) .....	63
Figura 4.3 - Relação entre a intensidade TL integrada na região de 175 a 390 °C e o diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ) para o quartzo particulado não sensibilizado. Os valores apresentados entre parênteses correspondem à área superficial específica medida em $\text{cm}^2/\text{g}$ .....	65
Figura 4.4 - Relação entre a intensidade TL integrada na região de 175 a 390 °C e a área superficial de partículas de quartzo não sensibilizado irradiadas com diferentes doses-teste: 50 e 500 Gy (a); 2 e 5 kGy (b).....	66
Figura 4.5 - Relação entre a intensidade TL integrada na região de 175 a 390 °C e o $D_m$ , para o quartzo particulado sensibilizado (dose-teste: 50 mGy).....	67
Figura 4.6 - Resposta TL em função da dose para o quartzo particulado não sensibilizado (a) e após a sensibilização (b) .....	68
Figura 4.7 - Difractogramas de raios X para amostras de quartzo nas faixas granulométricas 75x150 $\mu\text{m}$ , 38x75 $\mu\text{m}$ e < 38 $\mu\text{m}$ .....	70
Figura 4.8 - MEV das partículas de quartzo com $D_m = 138 \mu\text{m}$ (a) e (b), $D_m = 304 \mu\text{m}$ (c) e (d), e $D_m = 486 \mu\text{m}$ (e) e (f) (aumento: 50 X e 150 X).....	71
Figura 4.9 - Espectros RPE obtidos à temperatura ambiente para partículas de quartzo com $D_m = 38 \mu\text{m}$ , em dois intervalos de leitura antes da sensibilização ((a) e (b)) e após a sensibilização ((c) e (d)).....	73
Figura 4.10 - Relação entre a intensidade do sinal RPE e a potência de microondas para os centros paramagnéticos vacância de silício (a) e centros $E'_1$ (b) .....	74
Figura 4.11- Relação entre a intensidade do sinal RPE e o diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ) para os centros de vacância de silício (a) e centros $E'_1$ (b).....	75
Figura 5.1 - Curvas de intensidade TL normalizada em relação à dose e massa dos discos policristalinos de quartzo compactados com caulim (a), bentonita (b) e Teflon (c) (dose-teste: 50 mGy) .....	78
Figura 5.2 - Curvas de intensidade TL normalizada em relação à dose e massa do quartzo particulado na faixa 75x150 $\mu\text{m}$ e dos discos policristalinos produzidos com diferentes aglomerantes e cargas (dose-teste: 50 mGy) .....	80
Figura 5.3 - Relação entre a intensidade TL dos discos compactados com Teflon em função do diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ) (dose-teste: 50 mGy) .....	81

Figura 5.4 - MEV da superfície dos discos quartzo-Teflon produzidos com grãos 150x300 $\mu\text{m}$ (a) e (b) e com grãos 75x150 $\mu\text{m}$ (c) e (d) (aumento: 30 X e 400 X) .....	82
Figura 5.5. Análise da perda de massa nos discos produzidos com grãos 75x150 $\mu\text{m}$ , após os ensaios de ultrassom e Rot-up .....	83
Figura 5.6 - MEV da superfície dos discos produzidos com grãos 75x150 $\mu\text{m}$ , após os ensaios vibratórios (a) e grãos de quartzo cobertos com Teflon formando uma superfície coesa (b) (aumento: 400 X e 1500 X) .....	84
Figura 5.7 - Curva da intensidade TL normalizada em relação à dose e massa dos discos quartzo-Teflon produzidos com grãos 75x150 $\mu\text{m}$ (dose-teste: 50 mGy; taxa de aquecimento: 2 $^{\circ}\text{C/s}$ ) .....	85
Figura 5.8 - Reprodutibilidade para os discos produzidos com grãos 75x150 $\mu\text{m}$ , irradiados com dose-teste de 10 mGy.....	86
Figura 5.9 - Reprodutibilidade para o novo lote de discos após os critérios de seleção.....	87
Figura 5.10 - Resposta TL em função da dose para os discos quartzo-Teflon e para os dosímetros TLD-100, irradiados com as fontes de $^{137}\text{Cs}$ (a) e $^{60}\text{Co}$ (b) .....	88
Figura 5.11 - Respostas TL em função da dose para os discos de quartzo (a) e para os dosímetros TLD-100 (b) obtidas com diferentes energias de raios X .....	89
Figura 5.12 - Relação entre a resposta TL e energia para os discos quartzo-Teflon e para os dosímetros TLD-100.....	90
Figura 5.13 - Variação da resposta TL na região entre 200 e 350 $^{\circ}\text{C}$ em função do tempo de estocagem para os discos quartzo-Teflon irradiados com dose-teste de 10 mGy .....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Síntese dos procedimentos utilizados para fabricação de vários tipos de dosímetros TL policristalinos.....	23
Tabela 2.2 - Formas geométricas encontradas para os dosímetros TL policristalinos.....	24
Tabela 3.1 - Diâmetro médio ( $D_m$ ) das diferentes faixas de tamanho do quartzo particulado.....	42
Tabela 3.2 - Condições de obtenção de discos policristalinos testados com diferentes aglomerantes.....	47
Tabela 3.3 - Massa média dos discos após um determinado número de tratamentos térmicos.....	53
Tabela 3.4 - Condições de irradiação com feixes de raios X.....	59
Tabela 5.1 - Coeficientes angulares (b) e de correlação linear ( $R^2$ ) da resposta TL vs dose dos discos quartzo-Teflon e dosímetros TLD-100.....	88
Tabela 5.2 - Coeficientes angulares (b) e de correlação linear ( $R^2$ ) da resposta TL vs dose dos discos quartzo-Teflon e dosímetros TLD-100, irradiados com diferentes energias de raios X.....	89
Tabela 5.3 - Características gerais de alguns dosímetros TL (Mahesh, et al., 1989) e dos discos quartzo-Teflon.....	90

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	05
2.1. Fundamentos da interação da radiação $\gamma$ com a matéria.....	05
2.2. Termoluminescência: Fundamentos e Propriedades.....	10
2.2.1. Princípio da Emissão TL.....	10
2.2.2. Propriedades requeridas para dosimetria TL.....	15
2.3. Processos de fabricação de dosímetros TL.....	20
2.3.1. Obtenção de dosímetros TL monocristalinos.....	21
2.3.2. Obtenção de dosímetros TL policristalinos.....	21
2.4. Quartzo: Estrutura e Propriedade TL.....	24
2.4.1. Estrutura Cristalina.....	24
2.4.2. Defeitos Pontuais.....	26
2.4.2.1. Centros de alumínio.....	26
2.4.2.2. Centros de germânio.....	28
2.4.2.3. Grupo OH.....	29
2.4.2.4. Vacâncias de oxigênio e silício.....	29
2.4.3. Propriedade TL.....	32
2.5. Influência do tamanho de partícula na resposta TL.....	34
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	38
3.1. Preparação do quartzo particulado.....	38
3.2. Caracterização do quartzo particulado.....	41
3.2.1. Análise granulométrica e morfologia das partículas.....	41
3.2.2. Curva de intensidade TL.....	43
3.2.3. Espectroscopia RPE do quartzo particulado.....	45
3.3. Preparação dos discos policristalinos e resultados obtidos.....	46
3.3.1. Matriz de compactação e testes preliminares.....	46
3.3.2. Resultado obtido com uso de aglomerantes de natureza mineral.....	48
3.3.3. Resultado com uso de aglomerantes à base de carboximetilcelulose .....	50
3.3.4. Resultado obtido com uso de Teflon.....	52
3.4. Avaliação da integridade dos discos compactados com Teflon.....	55
3.5. Caracterização das propriedades dosimétricas.....	56
3.5.1. Caracterização da curva de intensidade TL.....	56
3.5.2. Reprodutibilidade do sinal TL.....	56
3.5.3. Resposta TL em função da dose.....	58
3.5.4. Estudo da dependência energética.....	58
3.5.5. Estabilidade do sinal TL.....	59
<b>4. ANÁLISE DA RESPOSTA TL DO QUARTZO PARTICULADO</b> .....	61
4.1. Curva de intensidade TL do quartzo particulado: Análise qualitativa.....	61
4.2. Resposta TL do quartzo particulado: Análise quantitativa.....	65
4.3. Análise do quartzo particulado por DRX, MEV e espectroscopia RPE.....	69

<b>5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E DOSIMÉTRICA DOS DISCOS QUARTZO-TEFLON.....</b>	<b>77</b>
5.1. Influência do aglomerante na resposta TL.....	77
5.2. Integridade dos discos policristalinos produzidos com Teflon.....	81
5.2.1. Análise da perda de massa.....	81
5.2.2. Análise da integridade superficial.....	83
5.3. Propriedades dosimétricas dos discos policristalinos.....	84
5.3.1. Curva de intensidade TL.....	84
5.3.2. Reprodutibilidade.....	85
5.3.3. Linearidade e sensibilidade da resposta TL.....	87
5.3.4. Dependência energética.....	89
5.3.5. Estabilidade do sinal TL.....	91
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>95</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A dosimetria termoluminescente (TL) é uma das técnicas utilizadas para determinação da dose de radiação ionizante. Esta técnica é baseada no fenômeno TL, o qual corresponde à propriedade de certos materiais que, após serem expostos à radiação, emitem luz quando aquecidos (McKeever, 1985). O uso crescente das radiações ionizantes tem incentivado pesquisas visando ao desenvolvimento de materiais TL para aplicações dosimétricas. Atualmente, existem muitos dosímetros com propriedades TL constituídos de diferentes materiais. Suas diferentes geometrias e tamanhos permitem determinar as doses compreendidas entre  $10^{-6}$  e  $10^3$  Gy (Campos, 1998; Bos, 2001(a)). Além de suas pequenas dimensões, a possibilidade de reuso e o fato de não necessitarem de cabos ou equipamentos auxiliares durante a medida da dose, estão entre as maiores vantagens na utilização de dosímetros TL (McKeever, 1985; Campos, 1998; Bos, 2001(a)). Como consequência disso, eles são adequados para um grande número de aplicações, em diversas áreas, tais como na medicina (utilizado na radioterapia e radiologia diagnóstica), na proteção radiológica em aplicações industriais e nos protocolos de datação geológica e arqueológica (McKeever, 1985; Mahesh et al., 1989; Campos, 1998).

Hoje são produzidos vários materiais adequados às aplicações TL, dentre os quais se destacam: o fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio (LiF:Mg,Ti); o fluoreto de lítio dopado com magnésio, cobre, sódio, e silício (LiF:Mg, Cu, Na, Si); a fluorita dopada com disprósio (CaF<sub>2</sub>:Dy); o sulfato de cálcio dopado com disprósio (CaSO<sub>4</sub>:Dy); o sulfato de cálcio dopado com manganês (CaSO<sub>4</sub>:Mn); o óxido de berilo (BeO) e o óxido de alumínio dopado com carbono (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C). Essencialmente, tais dosímetros são produzidos por meio de processos de homogeneização, fusão, solidificação, moagem, sinterização e tratamentos térmicos (McKeever, 1985; Ben-Shachar et al., 1986; Campos e Lima, 1986; Mahesh et al., 1989; Carlson et al., 1990; Akselrod et al., 1993; Fureta, 1994; Shinde et al., 2001; Lee et al. 2004; Fukimori e Campos, 2007; Barros, 2008). Acredita-se que o tipo de material utilizado e todas essas etapas de fabricação contribuem para que o custo dos dosímetros comerciais seja mais elevado.

Por outro lado, existem na natureza minerais com propriedades TL, tais como: fluorita (CaF<sub>2</sub>), sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>), zirconita (ZrSiO<sub>4</sub>), microclínio (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), e quartzo (SiO<sub>2</sub>). Estes minerais são utilizados, sobretudo para fins de datação geológica e arqueológica (McKeever, 1985; Van Es et al., 2002; Correcher, et al., 2004; Tatumi et al., 2005). Com exceção do CaSO<sub>4</sub>, poucos minerais foram estudados no passado para fins dosimétricos

(McKeever 1985; Furetta, 1994). Cabe ressaltar que o Brasil se destaca como um dos principais fornecedores de quartzo natural, possuindo as maiores reservas desse mineral. Além do quartzo, o Brasil também se destaca pelas grandes reservas de feldspatos, fluorita e gipsita (Luz e Lins, 2005). Algumas impurezas presentes na estrutura desses minerais estão associadas à formação de centros de defeitos que durante o processo de irradiação e aquecimento atuam como armadilhas eletrônicas e centros de recombinação (McKeever, 1985), ou seja, essas impurezas nos minerais têm papel semelhante aos dopantes introduzidos nos dosímetros comerciais, atuando como níveis metaestáveis de energia responsáveis pela emissão TL do material.

Recentemente, medidas da emissão TL realizadas em amostras monocristalinas de quartzo natural com orientação cristalográfica específica, mostraram resultados bastante favoráveis à sua aplicação como dosímetro TL (Silva, 2005; Guzzo et al., 2006; Souza, 2008). Também foi observado que a resposta TL do quartzo depende da concentração de impurezas e da procedência dos cristais. Os cristais de quartzo com altas concentrações relativas de Li e Al (Li/Al) em relação à hidroxila OH (Li/OH) apresentam maiores níveis de emissão TL devido à maior formação das armadilhas de elétrons e dos centros de recombinação associados à impureza de Li (Guzzo et al., 2009). Além disso, foi anteriormente constatado que a emissão TL do quartzo natural depende de uma sensibilização prévia com alta dose de radiação  $\gamma$ , em torno de 25 kGy, e tratamentos térmicos (Khoury et al., 2007; Khoury et al., 2008). O processo de sensibilização induz o surgimento de um pico TL de emissão bem definido na faixa de 300 °C. Esse pico de emissão, sensível a doses da ordem de 10 mGy, situa-se na região de interesse dosimétrico, a qual está compreendida entre 200 e 400 °C. A emissão TL acima de 200 °C pode estar relacionada com as armadilhas de elétrons formadas pelos centros  $E'$  e com os centros de recombinação  $[AlO_4]^0$  (Jani et al., 1983(b); Halliburton, 1985; McKeever et al., 1985). Estes centros de defeitos são formados no quartzo através da radiação  $\gamma$ , sendo observada uma redução na concentração desses centros para tratamentos térmicos realizados acima de 350 °C. Embora o processo de sensibilização favoreça o surgimento de um pico de emissão na faixa de 300 °C, alguns estudos constataram uma variação da resposta TL entre amostras retiradas de um mesmo cristal de pequenas dimensões (Silva, 2005; Khoury et al., 2007; Guzzo et al., 2009). Essa variação pode estar associada às diferentes concentrações de Al, Li e OH de uma amostra para outra, pois é comum ocorrer segregação de impurezas durante o crescimento de cristais naturais (Ihinger e Zink, 2000).

Com a finalidade de utilizar o quartzo natural como dosímetro, busca-se encontrar um procedimento que minimize o efeito da heterogeneidade da distribuição de impurezas sobre a resposta TL. Segundo Mahesh et al (1989), a utilização de materiais particulados contribui para uma diminuição da dispersão na resposta TL, o que permitiria a utilização de blocos de quartzo com distribuição heterogênea de impurezas, normalmente aqueles com qualidade óptica inferior. Contudo, devido à propriedade piezelétrica do quartzo, existe uma dificuldade em se realizar a compactação mecânica do quartzo particulado sem adição de aglomerantes (Carvalho Jr. et al., 2007). Por outro lado, sabe-se que muitos materiais particulados com propriedades TL têm sido misturados com Teflon (politetrafluoretileno - PTFE) e aglomerados por meio de compactação mecânica e tratamento térmico (Campos e Lima, 1986; Souza et al., 2001; Yang et al., 2002; Fukimori e Campos, 2007). Neste sentido, a investigação de diferentes parâmetros tais como a escolha do aglomerante, a carga de compressão e o tratamento térmico podem contribuir para a obtenção de dosímetros de quartzo particulado com integridade estrutural satisfatória ao manuseio.

Um outro ponto de investigação necessário à viabilização do quartzo particulado como dosímetro TL, corresponde em esclarecer a dependência da resposta TL em função do tamanho de partícula. Alguns estudos têm sido realizados com o objetivo de compreender o comportamento TL de materiais com diferentes granulometrias (Driscoll et al., 1981; Dhoble et al., 1991; Ranjbar et al., 1997; Toyoda et al, 2000; Hiraga et al, 2002). Em particular para a sílica vítrea e para o quartzo natural obtido de sedimentos, foi observado que a intensidade TL dos picos abaixo de 200 °C cresce com a diminuição do tamanho de partícula para doses inferiores a 23 Gy (Ranjbar et al., 1997; Toyoda et al., 2000). Porém, até o presente, um estudo sistemático sobre a resposta TL do quartzo particulado sensibilizado ainda não foi realizado.

Neste contexto, o objetivo desta tese foi desenvolver uma metodologia para a obtenção de discos sólidos a partir do quartzo natural particulado, visando aplicações na dosimetria das radiações ionizantes. Para isso, o material empregado nesta tese foi um bloco de quartzo natural procedente de Solonópole, município localizado no Estado do Ceará. O objetivo inicial consistiu em estabelecer uma metodologia para obtenção de discos sólidos com integridade estrutural satisfatória ao manuseio. Para tanto, diferentes parâmetros operacionais tais como granulometria do quartzo particulado, natureza do aglomerante (natural e orgânico), carga de compressão e tratamento térmico mais apropriado foram investigados. Um outro objetivo da tese foi investigar

a influência do tamanho de partícula na resposta TL do quartzo natural sensibilizado. A integridade física dos discos policristalinos foi avaliada com ensaios vibratórios e perfilometria de contato. Ao término desses ensaios, a morfologia da superfície dos discos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Depois de definida a condição adequada de obtenção dos discos policristalinos de quartzo (granulometria, aglomerante, condição de compactação e tratamento térmico), foi realizada uma caracterização dosimétrica nos discos que apresentaram maior sensibilidade TL e melhor integridade estrutural. Nesta etapa, foram investigados os seguintes parâmetros: curva de intensidade TL, reprodutibilidade e sensibilidade, linearidade da resposta TL, dependência energética em relação às energias do  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  e raios X, e estabilidade do sinal TL. A viabilidade de produção de dosímetros a partir do quartzo particulado foi avaliada em função das características dosimétricas de alguns dosímetros TL comerciais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica abordando pontos que julgamos ajudar na compreensão do princípio de funcionamento dos dosímetros TL, da interação da radiação  $\gamma$  com a matéria e das etapas realizadas para a obtenção dos discos policristalinos de quartzo. Neste sentido, foi feita uma breve revisão sobre os seguintes temas: fundamentos básicos da interação da radiação  $\gamma$  com a matéria; princípio da emissão TL e propriedades dosimétricas; processo de fabricação de dosímetros TL; estrutura, defeitos pontuais e propriedades TL do quartzo; e influência do tamanho de partícula na resposta TL.

### 2.1. Fundamentos da interação da radiação $\gamma$ com a matéria

A interação da radiação  $\gamma$  com a matéria é muito diferente daquela observada para as radiações constituídas por partículas carregadas tais como as partículas  $\alpha$  e  $\beta$ . Devido ao seu caráter ondulatório, ausência de carga e massa de repouso, a radiação  $\gamma$  pode penetrar em um material, percorrendo grandes espessuras antes de sofrer a primeira interação. Os raios  $\gamma$  e os raios X, ambas radiações eletromagnéticas, apresentam absorção característica na matéria, e não têm alcance definido como se encontra para as partículas carregadas (Kaplan, 1978). As partículas carregadas, especialmente as de maior massa, perdem sua energia após várias colisões com os átomos de um material. A perda de energia ocorre gradualmente e as partículas diminuem a velocidade até serem absorvidas.

Quando um feixe de raios  $\gamma$  ou X incide sobre um material de espessura  $x$ , parte do feixe é espalhado, parte é absorvido e uma fração atravessa o material sem interagir. A intensidade do feixe emergente ( $I$ ) está associada à intensidade do feixe incidente ( $I_0$ ), conforme mostra a lei de absorção exponencial representada na Equação 2.1 (Kaplan, 1978):

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (2.1)$$

onde a constante de proporcionalidade ( $\mu$ ), chamada de coeficiente de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ), está relacionada com a probabilidade do feixe sofrer atenuação devido a eventos de interação.

Embora sejam conhecidos vários mecanismos de interação dos raios  $\gamma$  com a matéria, serão abordados aqui apenas os três principais. São eles: a absorção fotoelétrica, o espalhamento Compton pelos elétrons dos átomos e a produção de pares elétron-pósitron como um resultado da interação entre os raios  $\gamma$  e os campos elétricos dos núcleos dos átomos

(Kaplan, 1978; Gomes et al., 1996). A probabilidade de cada um destes processos ocorrer pode ser expressa como um coeficiente de absorção ou como uma seção de choque onde o fóton é absorvido. O coeficiente de absorção total, que aparece na Equação 2.1, é a soma dos coeficientes de absorção para as três diferentes interações. A seguir, será feita uma breve descrição de cada uma delas.

A absorção fotoelétrica é uma interação na qual o fóton incidente com energia  $h\nu$  é absorvida pelo átomo. Este efeito é caracterizado pela transferência total da energia da radiação  $\gamma$  ou X para um elétron, normalmente pertencente à camada mais interna do átomo. Para energias típicas de raios  $\gamma$ , um elétron da camada K é removido com uma energia cinética ( $E_c$ ), conforme a Equação 2.2 (Gomes et al., 1996):

$$E_c = h\nu - E_b \quad (2.2)$$

onde  $h$  é a constante de Plank ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  é a frequência da radiação e  $E_b$  é a energia de ligação do elétron.

A absorção fotoelétrica é predominante para baixas energias (abaixo de 0,5 MeV) e para elementos químicos de elevado número atômico ( $Z$ ) como, por exemplo, o chumbo ( $Z = 82$ ). A probabilidade de ocorrência deste tipo de interação aumenta com  $(Z)^4$  e decresce rapidamente com o aumento da energia (Gomes et al., 1996; Yoshimura, 2009).

Se a energia do fóton é muito maior do que a energia de ligação dos elétrons, esses elétrons são considerados elétrons livres e o espalhamento Compton é o principal mecanismo de remoção de fótons do feixe. Neste tipo de interação, o fóton incidente pode interagir com elétrons localizados em qualquer nível de energia. Na colisão do fóton com o elétron livre, também chamado de elétron de recuo, o elétron absorve parte da energia total do fóton incidente, dando origem a um fóton de menor energia e frequência mais baixa. A Figura 2.1 mostra um esquema do espalhamento Compton.

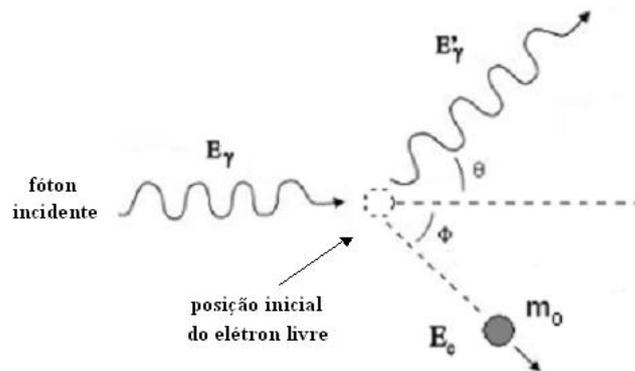


Figura 2.1 - Representação do efeito Compton (adaptado de Tipler, 1981).

Na Figura 2.1, parte da energia do fóton incidente ( $E_\gamma$ ) é transferida ao elétron livre na forma de energia cinética ( $E_c$ ) e a outra parte permanece com o fóton espalhado ( $E'_\gamma$ ). A Equação 2.3 mostra a relação entre a energia do fóton incidente ( $E_\gamma$ ) e a energia do fóton espalhado ( $E'_\gamma$ ) (Gomes et al., 1996; Yoshimura, 2009):

$$\frac{1}{E'_\gamma} - \frac{1}{E_\gamma} = \frac{1 - \cos\theta}{m_0 c^2} \quad (2.3)$$

onde  $m_0$  é a massa de repouso do elétron ( $9,1083 \times 10^{-28}$  g),  $c$  é a velocidade da luz ( $2,9979 \times 10^{10}$  cm/s) e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento do fóton. Nesta equação, o termo  $m_0 c^2$  corresponde à energia de repouso do elétron (0,511 MeV).

Aplicando as leis de conservação de momento e energia à colisão do fóton com o elétron livre, é possível calcular a variação do comprimento de onda do fóton em função do ângulo de espalhamento, dada pela Equação 2.4 (Gomes et al., 1996; Yoshimura, 2009):

$$\lambda_2 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos\theta) + \lambda_1 \quad (2.4)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\lambda_1$  é o comprimento de onda do fóton antes do espalhamento e  $\lambda_2$  é o comprimento de onda após o espalhamento.

O terceiro mecanismo pelo qual a radiação eletromagnética pode ser absorvida pela matéria é a produção de pares elétron-pósitron. A produção de pares ocorre quando fótons de energia superior a  $2 m_0 c^2$  (1,022 MeV) passam próximo de núcleos de número atômico elevado. O fóton incidente interage com o núcleo dando origem a um par de partículas, elétron ( $e^-$ ) e pósitron ( $e^+$ ), como mostra a Equação 2.5 (Gomes et al., 1996).

$$E_\gamma \rightarrow e^- + e^+ (+ \text{energia cinética}) \quad (2.5)$$

O pósitron, após ser criado, interage com um elétron, produzindo a aniquilação de ambos e dando origem a uma radiação  $\gamma$ . A Figura 2.2 mostra um esquema onde ocorre a formação de pares. A probabilidade de ocorrer este tipo de interação em elementos de elevado número atômico é proporcional a  $(Z)^2$ .

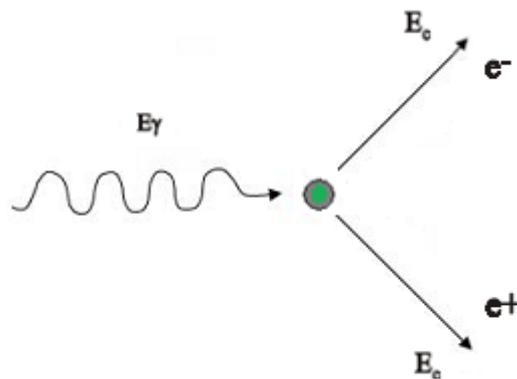


Figura 2.2 - Representação do processo de formação de pares (adaptado de Gomes et al., 1996).

A Figura 2.3 apresenta as seções de choque parciais e a seção de choque total para o chumbo ( $Z = 82$ ), bem como, as características gerais da absorção de raios  $\gamma$  pelos três tipos de interação descritos acima. Para baixas energias, é possível observar que a absorção de fotoelétrons predomina, mas decresce rapidamente com o aumento da energia. Nota-se ainda que o espalhamento Compton decresce de forma menos acentuada do que o efeito fotoelétrico para intervalo de energia entre 0,05 e 1 MeV. Para energias próximas a 1 MeV, a maior parte da atenuação é causada pelo espalhamento Compton. A absorção por produção de pares começa a crescer a partir de 1 MeV, enquanto que outras interações diminuem. Para altas energias, a absorção ocorre quase que exclusivamente pela produção de pares.

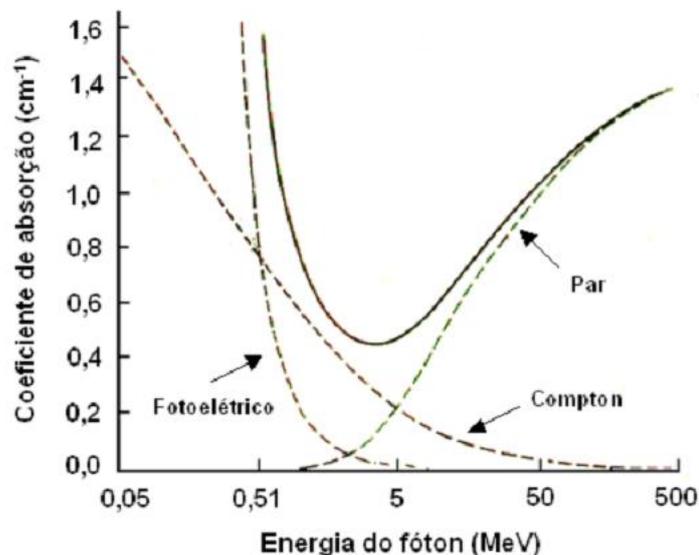


Figura 2.3 - Coeficiente de absorção total do chumbo, mostrando as contribuições das interações pelo efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares (adaptado de Kaplan, 1978).

A curva de absorção em função da energia pode variar de elemento para elemento e as contribuições do efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares ocorrem em diferentes energias. A Figura 2.4 mostra a seção de choque total para alguns elementos químicos. Nesta figura, é possível observar que o coeficiente de absorção cresce com a diminuição da energia e com o aumento do número atômico ( $Z$ ).

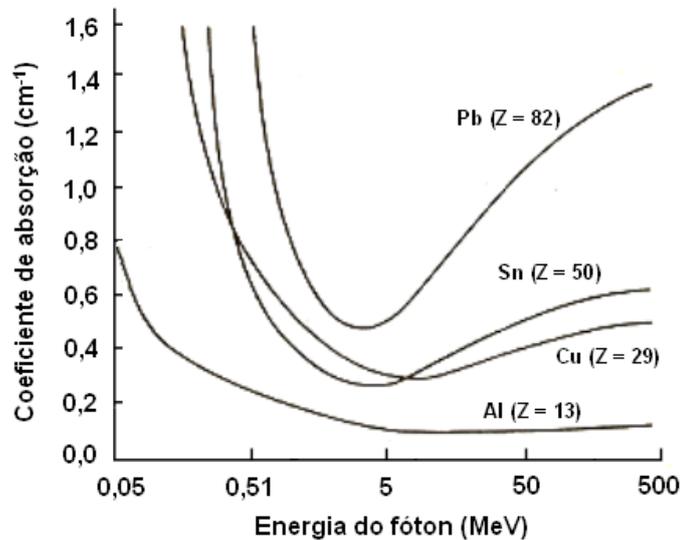


Figura 2.4 - Coeficiente de absorção total para alguns elementos químico (adaptado de Kaplan, 1978).

Para materiais compostos por mais de um elemento químico, o coeficiente de absorção pode ser analisado em função da energia e do número atômico efetivo ( $Z_{eff}$ ). O número atômico efetivo ( $Z_{eff}$ ) pode ser calculado pelas seguintes equações (Bos, 2001(a)):

$$Z_{eff} = \sum \left[ \alpha_i Z_i^{3,4} \right]^{1/3,4} \quad (2.11)$$

sendo  $\alpha_i$  obtido pela relação:

$$\alpha_i = \frac{\left( \frac{W_i}{A_i} \right) Z_i}{\sum \left( \frac{W_i}{A_i} \right) Z_i} \quad (2.12)$$

onde  $W_i$  é o percentual em massa do elemento ( $i$ ),  $Z_i$  é o número atômico do elemento ( $i$ ) e  $A_i$  é a massa atômica do elemento ( $i$ ).

Para o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), por exemplo, o valor de  $Z_{eff}$  calculado pelas Equações 2.11 e 2.12 é aproximadamente igual a 12. Neste caso, o coeficiente de absorção total apresentado para o quartzo é semelhante àquele observado na Figura 2.4 para o alumínio ( $Z = 13$ ).

## 2.2. Termoluminescência: Fundamentos e Propriedades

### 2.2.1. Princípio da Emissão TL

Os materiais termoluminescentes (TL) são geralmente cristais não condutores, cuja presença de impurezas ou defeitos em sua estrutura cristalina, formam armadilhas onde os portadores de carga podem ser aprisionados. A formação das armadilhas em um cristal pode ser mais bem compreendida pelo modelo de bandas, conforme discutido por vários autores (McKeever, 1985; Mehesh et al., 1989). Neste modelo, os elétrons de um cristal podem ocupar determinados níveis de energia entre a banda de valência e banda de condução. Entre essas bandas (*gap*), existem níveis metaestáveis de energia que em um cristal perfeito não existem. Os elétrons da banda de valência poderão ser excitados para banda de condução pela absorção de energia maior que a energia correspondente ao *gap* (Kittel, 1995). Entretanto, sempre que houver defeitos pontuais na estrutura do cristal, níveis discretos de energia são criados dentro da faixa proibida, os quais poderão ser preenchidos por elétrons e buracos.

Entre os vários tipos de defeitos pontuais de um cristal iônico, destacam-se dois tipos de imperfeições: (i) defeitos tipo Schottky (lacunas catiônicas ou aniônicas criadas pela difusão de íons para a superfície do cristal); (ii) defeitos tipo Frenkel (vacâncias com átomos intersticiais) (McKeever, 1985). Estes defeitos formam armadilhas para elétrons ou para buracos. A vacância de um íon negativo na rede de um cristal, por exemplo, cria uma região capaz de aprisionar elétrons, através da força de atração coulombiana. Nesta região, a energia necessária para libertar o elétron desta armadilha é menor que a energia necessária para ionizar um átomo. Portanto, a vacância do íon negativo está associada a um nível de energia discreto localizado entre as bandas de valência e de condução. De forma semelhante, a vacância de um íon positivo cria uma região onde a energia necessária para liberar os elétrons dos ânions vizinhos é menor que o *gap*. No entanto, para vacâncias de cátions, os níveis de energia criados estão abaixo da Energia de Fermi<sup>1</sup>. A Figura 2.5 apresenta o princípio da emissão TL. Quando o cristal é exposto à radiação ionizante, ele recebe energia, fazendo com que os elétrons sejam excitados da banda de valência para banda de condução, conforme ilustra a Figura 2.5(a). Ao passarem para a banda de condução, os elétrons deixam buracos na banda de valência. Estes buracos podem caminhar pela estrutura do cristal podendo ser capturados por níveis de energia formados por centros de defeitos, que recebem o nome de

---

<sup>1</sup> Segundo a distribuição de Fermi-Dirac, em um sistema com equilíbrio termodinâmico próximo do zero absoluto (0 K), os níveis de energia abaixo da Energia de Fermi estão completamente cheios de elétrons e acima desta energia estão vazios.

centros de buracos. Após cessar a excitação causada pela radiação ionizante, elétrons e buracos permanecem capturados pelos centros de defeitos em um sistema de equilíbrio metaestável, como mostra a Figura 2.5(b).

Com o aquecimento do cristal, os elétrons ganham energia e passam novamente à banda de condução podendo ser recapturados pelas armadilhas, voltar à banda de valência ou então se recombinarem com os buracos armadilhados nos chamados centros de recombinação. Quando os elétrons se recombinam com os buracos e ocorre a emissão de luz visível, caracteriza-se o fenômeno da termoluminescência, como mostra a Figura 2.5(c). A quantidade de luz emitida durante a estimulação térmica pode ser medida e sua intensidade é função da população de elétrons ou buracos armadilhados. Desta forma, a emissão TL depende da população de elétrons e buracos, que, por sua vez, depende em um primeiro momento dos centros de armadilhas e dos centros de recombinação e, num segundo momento, da dose absorvida pelo cristal (Mahesh et al., 1989).

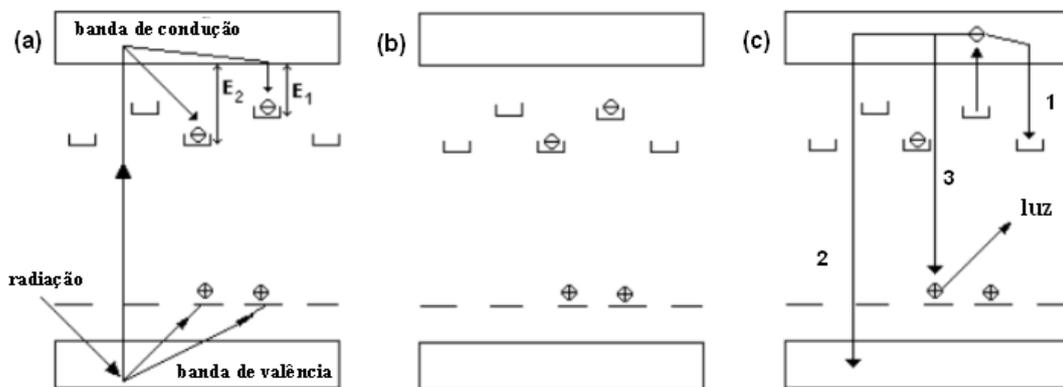


Figura 2.5. Princípio da emissão TL: (a) elétrons excitados pela radiação ionizante passando para banda de condução e formando buracos; (b) sistema em equilíbrio metaestável; (c) elétrons liberados das armadilhas pela energia térmica, sendo aprisionados em armadilhas mais profundas [1], voltando à banda de valência [2] ou se recombinando com os buracos dando origem à emissão TL [3] (adaptado de Mahesh et al., 1989).

A energia térmica necessária para liberar os elétrons das armadilhas está diretamente relacionada com a energia das armadilhas. Quanto mais rasas as armadilhas, menores são os níveis de energia e a liberação dos elétrons pode ocorrer à temperatura ambiente. Na Figura 2.5(a), nota-se que o nível de energia  $E_1$  (armadilha mais rasa) é menor do que o nível de energia  $E_2$  (armadilha mais profunda). Assim, os elétrons aprisionados em  $E_1$  necessitam de menor energia para serem liberados (Mahesh et al., 1989; Campos, 1998).

Alguns modelos físicos têm sido propostos para explicar o fenômeno da termoluminescência. Um modelo físico simples foi proposto em 1945 por Randall e Wilkins. O modelo de Randall-Wilkins é constituído por um único tipo de armadilha com energia de ativação ( $E$ ) e um tipo de centro de recombinação (Chen e McKeever, 1997). A probabilidade ( $p$ ) por unidade de tempo de um elétron escapar da armadilha é descrita pela Equação 2.6 a seguir (Mahesh et al., 1989):

$$p = s.e^{-E/k_B T} \quad (2.6)$$

onde  $E$  é a energia de ativação (diferença de energia entre a armadilha e a banda de condução),  $s$  é o fator de frequência do elétron (varia entre  $10^{12}$  e  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ) e  $T$  é a temperatura (K). O esquema na Figura 2.6 ilustra o significado de  $E$  e  $s$  no aprisionamento de um elétron em uma armadilha. Quando  $E \gg k_B T$ , o tempo médio que o elétron permanece aprisionado ( $p^{-1}$ ) é bastante longo. Por exemplo, se  $E = 1,5 \text{ eV}$ ,  $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  e  $T = 298 \text{ K}$ , então  $p^{-1} = 7,3 \times 10^5 \text{ anos}$  (Chen e McKeever, 1997).

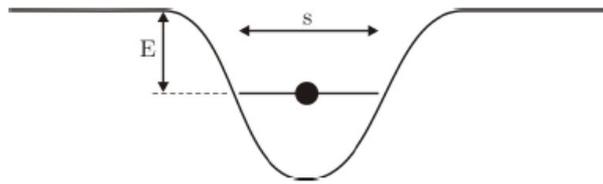


Figura 2.6 - Esquema de uma armadilha para elétrons ilustrando a energia de ativação  $E$  e o fator de frequência  $s$ .

O modelo Randall-Wilkins baseia-se na teoria do quase-equilíbrio, ou seja, que a probabilidade de rearmadilhamento é desprezível, quando comparada com a probabilidade de recombinação. A intensidade ( $I$ ) da termoluminescência é proporcional à taxa de preenchimento dos centros de recombinação que, por sua vez, é igual à taxa de esvaziamento das armadilhas. Por meio deste modelo, a intensidade TL pode ser descrita pela seguinte equação (Mahesh et al., 1989):

$$I(T) = n_o s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (2.7)$$

onde  $n_0$  é a concentração inicial de elétrons nas armadilhas,  $s$  é o fator de frequência para cinética de primeira ordem,  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C/s}$ ),  $E$  é a energia de ativação (eV),  $T$  é a temperatura (K) e  $k$  é a constante de Boltzmann.

O modelo de Randall-Wilkins, descrito pela Equação 2.7, também é conhecido como modelo de primeira ordem, pois a intensidade TL depende da concentração dos portadores de cargas elevada à primeira potência. Este modelo é válido quando os picos de emissões presentes na curva de intensidade TL estão suficientemente separados. Contudo, deve-se ressaltar que os picos presentes na curva de intensidade TL são geralmente compostos pela superposição de dois ou mais picos e, nesses casos, a discriminação dos picos é feita por meio de processos de deconvolução (McKeever, 1985; Mahesh et al., 1989). Esta superposição está relacionada com a probabilidade de rearmadilhamento dos elétrons.

O modelo proposto em 1948 por Garlick e Gibson considera a possibilidade do rearmadilhamento, ou seja, os elétrons liberados de suas armadilhas, durante o aquecimento térmico podem ser novamente aprisionados. No modelo Garlick-Gibson, a intensidade da emissão TL é expressa pela seguinte equação (Mahesh et al., 1989):

$$I(T) = \frac{n_0^2 \cdot s' \cdot \exp\left[-\frac{E}{kT}\right]}{\left[1 + \left(\frac{n_0^2 \cdot s'}{\beta}\right) \times \int_0^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT\right]^2} \quad (2.8)$$

onde  $n_0$  é a concentração inicial de elétrons nas armadilhas,  $s'$  é o fator de frequência para cinética de segunda ordem,  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C/s}$ ),  $E$  é a energia de ativação (eV),  $T$  é a temperatura (K) e  $k$  é a constante de Boltzmann. O modelo Garlick-Gibson, descrito pela Equação 2.8, também é conhecido como modelo de segunda ordem, pois a intensidade TL depende da concentração dos portadores de cargas elevada a segunda potência.

A Figura 2.7 apresenta picos TL característicos para os modelos de primeira e segunda ordem. Nesta figura, as curvas foram simuladas numericamente com o valor da energia de ativação ( $E$ ) e normalizadas em relação à intensidade máxima (McKeever e Chen, 1997). Para o modelo de primeira ordem, nota-se uma assimetria do pico TL, sendo mais largo do lado de menor temperatura que do lado de maior temperatura, em relação ao pico. O modelo de primeira ordem apresenta algumas características importantes tais como: (i) aumento da intensidade do pico com o aumento da concentração inicial de elétrons nas armadilhas ( $n_0$ ); (ii) aumento da intensidade do pico e deslocamento para temperaturas mais

elevadas com o aumento da taxa de aquecimento ( $\beta$ ); (ii) diminuição da intensidade, aumento da largura do pico e deslocamento para temperaturas mais elevadas, quanto maior for a energia de ativação ( $E$ ).

Uma diferença básica entre o comportamento da curva de emissão TL calculada pelo modelo de Garlick-Gibson em relação à curva calculada pelo modelo de Randall-Wilkins, é que o pico de emissão de segunda ordem é mais simétrico que o pico de emissão de primeira ordem. Para o modelo de segunda ordem, encontram-se as seguintes características: (i) deslocamento do pico de emissão para menores temperaturas com o aumento da taxa de aquecimento ( $\beta$ ); (ii) deslocamento do pico de emissão para temperaturas mais elevadas com o aumento da concentração inicial de elétrons nas armadilhas ( $n_0$ ); (iii) deslocamento do pico de emissão para temperaturas mais elevadas com o aumento da energia de ativação ( $E$ ).

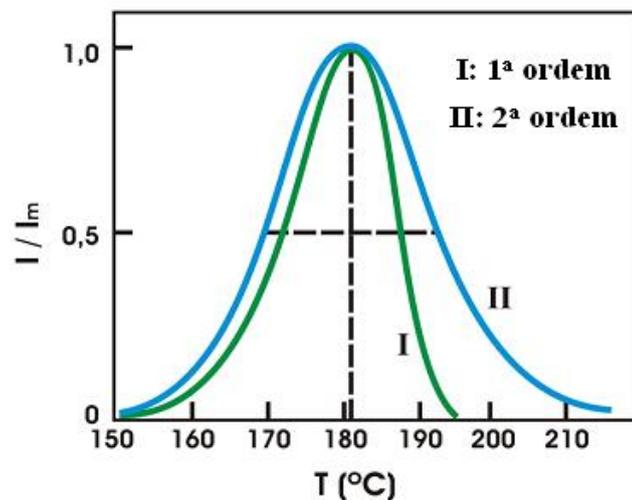


Figura 2.7 - Picos TL característicos para as cinéticas de primeira (I) e segunda (II) ordens (adaptado de Chen e McKeever, 1997).

Os modelos de primeira e segunda ordem aplicam-se às curvas de emissão TL que possuem um único pico de emissão. Entretanto, alguns fósforos tais como o fluoreto de lítio dopado com magnésio (LiF:Mg,Ti), a fluorita dopada com túlio (CaF<sub>2</sub>:Tm) e o óxido de berilo (BeO), apresentam curvas de emissão TL compostas por vários picos. Nestes casos, faz-se necessário a utilização de outros modelos que expliquem de forma mais abrangente os mecanismos existentes no processo de emissão TL (Mahesh et al., 1989).

Para calcular a dose absorvida pelos materiais TL, analisa-se na curva de intensidade TL em função da temperatura, a altura do pico de emissão, ou a área sob o pico. Essas medidas indicam a quantidade de portadores de carga armadilhados pela incidência do feixe de radiação ionizante no material. A forma da curva TL depende de vários fatores dentre os

quais se destacam: a natureza das armadilhas e dos centros de recombinação existentes no cristal, a população dos portadores de carga armadilhados e a taxa de aquecimento durante a leitura TL. A curva TL (*glow curve*) representa a luz emitida pelo cristal em função da temperatura ou do tempo de aquecimento. A Figura 2.8 mostra a curva de emissão TL característica do dosímetro comercial TLD-100, onde cada pico está associado a uma determinada armadilha de profundidade (E), sendo caracterizado pela temperatura onde ocorre o máximo de emissão TL. Nesta figura, é possível observar a presença de seis picos na região entre 27 e 327 °C. Para o dosímetro TLD-100, o pico dosimétrico corresponde ao pico mais intenso (pico 5), que ocorre a aproximadamente 200 °C.

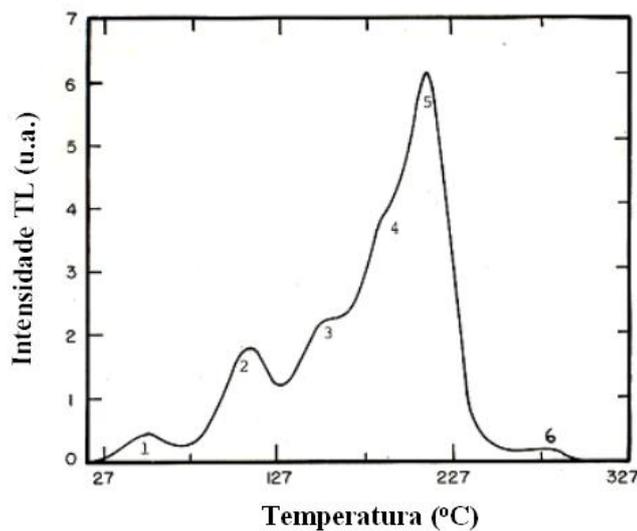


Figura 2.8 - Curva de emissão TL característica para o TLD-100 (LiF:Mg,Ti) (adaptado de Mahesh et al., 1989).

### 2.2.2. Propriedades requeridas para dosimetria TL

De certa forma, existe uma dificuldade em encontrar todas as propriedades dosimétricas reunidas em um único material. Entretanto, algumas propriedades são fundamentais e indispensáveis para a aplicação de um material como dosímetro TL. Entre as principais propriedades que um dosímetro TL deve apresentar podem ser citadas as seguintes (McKeever, 1985; Mahesh et al., 1989):

(i) *pico dosimétrico definido na região entre 180 e 400 °C.* Os picos de emissão TL que ocorrem em temperaturas inferiores a 150 °C estão associados a armadilhas mais rasas e por esta razão são muito instáveis. Por sua vez, os picos que ocorrem a temperaturas superiores a 400 °C podem ter a leitura do sinal TL comprometida, tendo em vista a emissão dos raios

infravermelhos provocada pelo aquecimento da bandeja de leitura. A Figura 2.9 apresenta uma curva de emissão TL característica para o sulfato de cálcio dopado com disprósio ( $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ). Esta curva, apropriada para dosimetria TL, apresenta um pico bem definido e centrado a aproximadamente 210 °C.

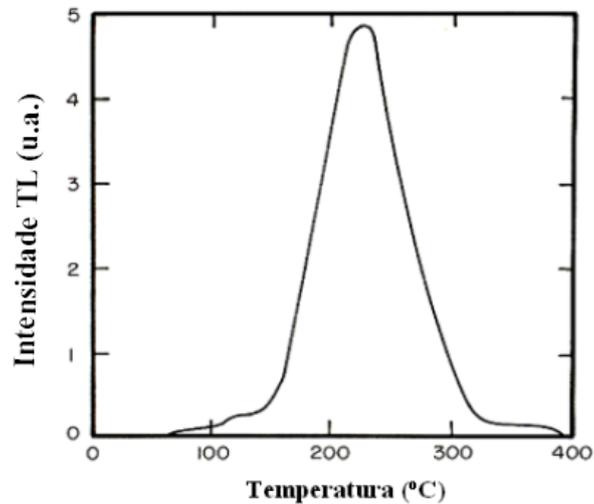


Figura 2.9. Curva de emissão TL característica para sulfato de cálcio dopado com disprósio ( $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ) (adaptado de Mahesh et al., 1989).

(ii) *reprodutibilidade e estabilidade da resposta TL armazenada.* A reprodutibilidade se refere às respostas TL obtidas por repetições sucessivas usando o mesmo método de medida, mas com diferentes operadores e/ou equipamentos. Os resultados são normalizados dividindo cada leitura média pelo valor da massa da amostra correspondente. As amostras que apresentam respostas com variações fora de um padrão previamente estabelecido são ditas não-reprodutíveis e devem ser descartadas. Se a resposta TL de um material é instável ao longo do tempo, isto é, decresce com o tempo decorrido após a irradiação, caracteriza-se um fenômeno conhecido como desvanecimento ou *fading*. Esse desvanecimento pode ter várias causas, sendo necessário investigar se os portadores de carga armadilhados, após a exposição do material à radiação ionizante, são liberados antes do procedimento de leitura TL, por calor (*fading* térmico), luz (*fading* óptico) ou qualquer outro meio (*fading* anômalo). A probabilidade ( $p$ ) dos elétrons serem liberados de suas armadilhas pode ser calculada conforme descrito anteriormente pela Equação 2.6.

(iii) *sensibilidade para baixas doses.* A sensibilidade de um material TL é uma medida da intensidade da emissão luminescente em relação à dose absorvida de radiação por unidade de massa. Assim, se dois fósforos de igual massa são irradiados com a mesma dose, aquele que

apresentar a maior resposta TL terá maior sensibilidade (Bos, 2001a). A sensibilidade de um material TL depende principalmente da distribuição e da população dos portadores de carga armadilhados nos níveis metaestáveis da banda proibida. Além disso, esta grandeza depende do sistema de leitura TL utilizado, o que torna difícil a intercomparação de resultados de diferentes laboratórios. Para facilitar a comparação, define-se a sensibilidade relativa, ou seja, compara-se o sinal TL do material em estudo com a resposta TL do TLD-100 (LiF:Mg,Ti), que é considerado com sensibilidade igual a 1 (McKeever, 1985):

$$S(D) = \frac{F(D)_{mat}}{F(D)_{TLD-100}} \quad (2.9)$$

onde  $F(D)_{mat}$  é a resposta TL do material estudado e  $F(D)_{TLD-100}$  é a resposta TL do TLD-100.

Um importante efeito observado em muitos materiais TL é o aumento da intensidade de um pico específico por meio de tratamentos térmicos, exposição a altas doses de radiação ionizante ou pela ação de ambos (Lima et al., 2002; Kitis et al., 2006; Khoury et al., 2007; Khoury et al., 2008). Este processo, conhecido como sensibilização, pode ser explicado pela criação ou destruição de defeitos causados pela interação da radiação ionizante com o material, aliado ao efeito do tratamento térmico. Por exemplo, quando o TLD-100 é exposto à dose de 1 kGy de radiação  $\gamma$ , seguido de tratamento térmico a 280 °C durante 30 minutos, observa-se um aumento de cerca de seis vezes do pico TL próximo a 200 °C (Driscoll et al., 1986).

(iv) *variação linear da resposta TL para um amplo intervalo de doses.* A resposta TL em função da dose absorvida é a característica mais importante dos materiais para aplicações em dosimetria TL. É desejável que o material TL apresente uma resposta linear em uma ampla faixa de doses. Entretanto, muitos materiais apresentam uma variedade de efeitos não lineares, sendo caracterizados por uma resposta linear para baixos valores de dose, seguida por regiões de supralinearidade e de sublinearidade. A Figura 2.10 ilustra as regiões de linearidade, supralinearidade e sublinearidade, para um material TL (Nail et al., 2002). Inicialmente, para doses menores, o material apresenta uma resposta TL linear. A partir de uma dose  $d_1$ , o material apresenta uma região supralinear que se estende até a dose  $d_2$ . Acima desta dose, uma região de sublinearidade é observada. As regiões de supralinearidade e sublinearidade podem interferir na resposta TL do dosímetro. Contudo, a ocorrência dessas regiões não descarta seu

uso para a dosimetria, desde que seja feita uma correção da resposta TL, a fim de minimizar os efeitos da não-linearidade (McKeever, 1985).

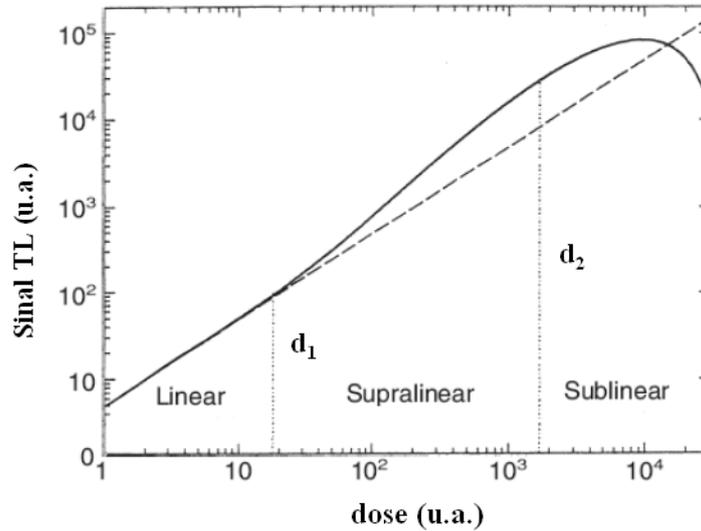


Figura 2.10 - Resposta TL em função da dose, indicando as regiões de linearidade, supralinearidade e de sublinearidade (adaptado de Nail et al., 2002).

(v) *baixa dependência energética por unidade de massa do material.* A dependência energética de um dosímetro é a variação da sua resposta TL para uma determinada dose em função da energia da radiação incidente tais como raios X e raios  $\gamma$ . Na prática, a resposta TL para radiação de fótons pode ser obtida calculando a resposta relativa com a energia  $(RER)_E$  em relação à resposta TL do material irradiado com raios  $\gamma$  de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  ( $E = 1,25 \text{ Mev}$ ), como mostra a seguinte equação (Campos, 1998):

$$(RER)_E = \frac{S_E(E)}{S_E(1,25 \text{ Mev})} \quad (2.10)$$

onde  $S_E(E)$  é a resposta TL do material em estudo para uma determinada energia e  $S_E(1,25 \text{ Mev})$  é a resposta TL do material irradiado com raios  $\gamma$  de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ .

Conforme discutido no item 2.1, a energia depositada pela radiação de fótons em um material composto por mais de um elemento químico, depende do mecanismo de interação (efeito fotoelétrico, espalhamento Compton ou produção de pares), da energia do feixe de radiação e do número atômico efetivo do material ( $Z_{eff}$ ).

A Figura 2.11 apresenta a resposta relativa de diferentes materiais TL em função da energia do fóton, calculada como a razão entre a energia depositada no material e a energia depositada no tecido humano (Cameron et al., 1968). Nesta figura, nota-se que a resposta TL

de materiais TL como  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e o  $\text{SiO}_2$ , é dependente da energia, enquanto que, materiais como o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e o  $\text{LiF}$ , apresentam pequena variação da resposta TL em função da energia do feixe de radiação. Como a maior parte das aplicações na dosimetria TL consiste em determinar a dose absorvida no corpo humano, materiais como o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $Z_{\text{eff}} = 7,4$ ) e o  $\text{LiF}$  ( $Z_{\text{eff}} = 8,2$ ) são mais utilizados por possuírem números atômicos equivalentes ao tecido humano ( $Z_{\text{eff}} = 7,4$ ) (McKeever, 1985; Mahesh et al., 1989).

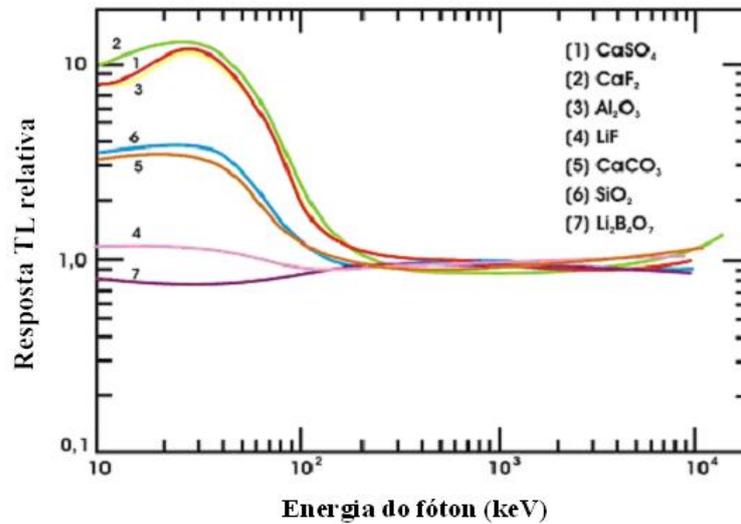


Figura 2.11 - Resposta TL relativa em função da energia para diferentes materiais (adaptado de Cameron et al., 1968).

(vi) *resistência a fatores ambientais.* Os dosímetros TL devem possuir resistência a variações ambientais tais como, calor (temperatura), luminosidade, umidade e agentes químicos. A exposição do dosímetro ao calor pode provocar o desarmadilhamento de elétrons, ocorrendo a perda do sinal TL armazenado. Além disso, pode ocorrer a degradação do dosímetro quando exposto ao calor excessivo. Elétrons também podem ser desarmadilhados por excitação óptica se o dosímetro é exposto à luz. É desejável que os dosímetros não sejam armazenados em ambientes úmidos, pois a umidade pode comprometer a leitura do sinal TL por meio da liberação de vapores de  $\text{H}_2\text{O}$ . Por sua vez, os dosímetros devem resistir a agentes químicos como solventes orgânicos, tendo em vista os processos de limpeza onde normalmente são empregados produtos químicos como álcool e acetona.

(vii) *reutilização do dosímetro TL.* Uma das grandes vantagens e facilidades do uso da dosimetria TL é o fato dos dosímetros poderem ser reutilizados inúmeras vezes sem a perda de suas propriedades dosimétricas. Para isso, são realizados tratamentos térmicos após cada etapa de utilização (irradiação e leitura), a fim de restaurar suas propriedades originais. Estes

tratamentos garantem o completo esvaziamento dos níveis metaestáveis de energia, eliminando sinais residuais e permitindo a reutilização do material. Desta forma, o tratamento térmico tem a função de restabelecer o equilíbrio dos defeitos presentes no material TL antes de cada irradiação a qual é submetido. Para os dosímetros TLD-100 (LiF:Mg,Ti), por exemplo, recomenda-se que esses dosímetros TL sejam submetidos a um tratamento térmico a 400 °C durante 1 h, antes dos procedimento de irradiação e leitura TL (Moharil e Kathuria, 1985). Entretanto, a realização de vários tratamentos térmicos ou tratamentos muito prolongados pode ter influência direta sobre a sensibilidade dos dosímetros, ou ainda, ocasionar danos à sua estrutura (Driscoll et al., 1986). No caso do LiF:Mg,Cu,P, sabe-se que a realização de vários tratamentos térmicos a 280 °C durante 10 minutos, provoca um aumento de aproximadamente 25 % na intensidade TL do pico próximo a 210 °C (Shine et al., 2001).

*(viii) processo de fabricação simples.* É importante que o processo de fabricação de dosímetros TL seja simples, tendo em vista a redução dos custos e a possibilidade de ampliação de seu uso para diversos tipos de aplicações. A obtenção de dosímetros TL, principalmente os sintetizados, não ocorre de forma simples porque são necessárias várias etapas de preparação do material. Atualmente, os dosímetros comerciais mais utilizados são os da família do LiF (TLD-100, TLD-600 e TLD-700). Estes dosímetros são produzidos pela empresa americana Harshaw Chemicals, que utiliza materiais cujas características lhes conferem propriedades bastante adequadas à sua finalidade. Basicamente, esses materiais são produzidos por meio de homogeneização, fusão, solidificação, moagem, classificação granulométrica, extrusão, corte e polimento. A preparação desses dosímetros é muito delicada, sendo necessário laboratórios equipados e mão de obra especializada para produzi-los com boa qualidade (Mahesh et al., 1989). As etapas de fabricação de alguns dosímetros TL comerciais serão descritas com mais detalhe no item seguinte.

### **2.3. Processos de fabricação de dosímetros TL**

Poucos autores descrevem detalhadamente os processos utilizados na fabricação de dosímetros TL comerciais. Entretanto, sabe-se que os processos de fabricação são semelhantes para uma grande variedade de dosímetros sólidos. Os dosímetros sólidos podem ser obtidos a partir de cristais ou policristais, como será mostrado nos Itens 2.3.1 e 2.3.2.

### 2.3.1. Obtenção de dosímetros TL monocristalinos

Em geral, muitos materiais TL podem ser obtidos na forma monocristalina por meio de homogeneização, fusão, solidificação e tratamento térmico (Mahesh et al., 1989). Por outro lado, Khoury et al (2008) descrevem as seguintes etapas para a obtenção de discos monocristalinos de quartzo natural para fins dosimétricos: (i) corte do cristal e obtenção de lâminas com 2 mm de espessura; (ii) lapidação manual das lâminas utilizando abrasivos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em quatro faixas granulométricas decrescentes (entre 75 e 6  $\mu\text{m}$ ); (iii) obtenção de lâminas com 1 mm de espessura; (iv) usinagem por abrasão ultrassônica de discos com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura; (v) limpeza dos discos com acetona; (vi) irradiação dos discos com dose de 25 kGy, utilizando raios  $\gamma$  de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ ; (vii) realização de três tratamentos térmicos consecutivos dos discos monocristalinos a 400 °C durante 1 h.

O crescimento de cristais é outro método utilizado na obtenção de materiais TL, como por exemplo, o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Normalmente, os cristais de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  são produzidos pelos métodos de Czochralsky, Verneuil ou Stepanov, a partir do coríndon natural ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) liquefeito a altas temperaturas ( $\sim 2050$  °C), sob uma atmosfera redutora e em alto vácuo (Akselrod et al., 1990; Akselrod et al., 1993). A desvantagem destas técnicas está na necessidade de infra-estrutura para crescimento de cristais em altas temperaturas. Além disso, sabe-se que os cristais de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  não apresentam reprodutibilidade da resposta TL, tendo em vista as mudanças não-controláveis na quantidade de material dopante e as variações das condições de crescimento desses cristais (Akselrod e Akselrod, 2002). Segundo Akselrod et al., (1993), cristais de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  para dosimetria TL podem ser produzidos da seguinte forma: (i) crescimento de cristais de coríndon dopados com carbono a temperatura de 2050 °C; (ii) corte do cristal na forma de disco com 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura; (iii) tratamento térmico dos discos monocristais a 950 °C durante 30 minutos. Com o objetivo de reduzir o efeito da heterogeneidade da distribuição do material dopante sobre a resposta TL de cristais de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , o uso desse material na forma particulada também tem sido investigado. Assim, com o objetivo de reduzir a dispersão na resposta TL, muitos materiais são produzidos na forma policristalina. As etapas de fabricação e alguns dosímetros TL comerciais na forma policristalina serão descritas a seguir.

### 2.3.2. Obtenção de dosímetros TL policristalinos

A maioria dos dosímetros TL policristalinos são obtidos por meio de homogeneização, fusão, solidificação, moagem, classificação granulométrica, compactação,

sinterização e tratamento térmico. McKinlay (1981) e Mahesh et al (1989), descrevem de forma sucinta algumas dessas etapas, as quais são utilizadas para fabricação dos dosímetros TLD-100. Segundo esses autores, o LiF:Mg,Ti é obtido a partir de uma mistura homogênea composta por LiF, MgF<sub>2</sub>, TiF<sub>3</sub> e Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. A fusão dessa mistura resulta na formação de monocristais contendo aproximadamente 300 ppm de Mg e 20 ppm de Ti. Esses monocristais são pulverizados e os grãos classificados por meio de peneiras. Depois disso, o material particulado é aquecido em temperaturas elevadas e comprimido através de uma abertura formando uma espécie de bastão. Após o resfriamento, o bastão é cortado em monocristais e, em seguida, os mesmos são polidos.

Outros autores descrevem com mais detalhes as etapas de fabricação do LiF:Mg, Cu, Na, Si. Segundo Lee et al (2004), esse material pode ser produzido da seguinte forma: (i) homogeneização do LiF particulado com percentuais em mol iguais a 0,2% de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,05% de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O e 0,45% de Na<sub>2</sub>O.2SiO<sub>2</sub>.9H<sub>2</sub>O, utilizando agitador magnético e água destilada; (ii) secagem da mistura a 150 °C; (iii) tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a 825 °C durante 30 minutos; (iv) resfriamento rápido da solução (até a temperatura ambiente) sobre uma superfície metálica (alumínio ou cobre) onde ocorre a formação de cristais; (v) pulverização dos cristais e ataque químico com HCl para remoção de impurezas; (vi) lavagem do material particulado com água destilada, secagem e classificação granulométrica na faixa entre 80 e 200 µm; (vii) compactação mecânica do material particulado na forma de discos com 4,5 mm de diâmetro e 0,8 mm de espessura; (viii) sinterização dos discos em atmosfera de nitrogênio a 830 °C durante 10 minutos; (ix) resfriamento dos discos sobre uma bandeja de alumínio; (x) tratamento térmico a 250 °C durante 10 minutos e resfriamento até a temperatura ambiente.

Atualmente, muitos dosímetros TL têm sido produzidos a partir da mistura do material de base particulado com algum material aglomerante como borracha de silicone ou Teflon. Por exemplo, Fukumori e Campos (2007), descrevem as seguintes etapas para obtenção do CaSO<sub>4</sub>:Mn, produzido no Instituto de Pesquisas Nucleares e Energéticas - IPEN: (i) dissolução do CaCO<sub>3</sub> e MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (ii) eliminação dos vapores ácidos e adição de percentuais em mol em torno de 1% de Mn<sup>2+</sup> (iii) formação de cristais de CaSO<sub>4</sub>:Mn; (iv) lavagem e secagem dos cristais; (v) moagem dos cristais e classificação granulométrica na faixa entre 75 e 180 µm; (vi) homogeneização do material particulado com Teflon; (vii) obtenção de discos com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura por meio de compactação mecânica; (viii) tratamento térmico a 400 °C durante 1 hora; (viii) exposição dos

discos a microondas durante 30 minutos. A Tabela 2.1 sumariza alguns procedimentos utilizados para produção de outros dosímetros TL policristalinos.

Tabela 2.1 - Síntese dos procedimentos utilizados para fabricação de vários tipos de dosímetros TL policristalinos.

Dosímetro	Procedimento	Referência
CaSO <sub>4</sub> :Dy	homogeneização do CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O com Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; obtenção de cristais, moagem e separação dos grãos na faixa 63 x 185 µm; compactação dos grãos com Teflon na razão 1:4 ou 3:7; obtenção de disco com 6 mm de diâmetro e 0,8 mm de espessura; tratamento térmico dos discos a 400 °C por 1 h.	1, 2, 7
CaSO <sub>4</sub> :Eu	obtenção de policristais a partir de solução composta por Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaCl <sub>2</sub> e EuCl <sub>3</sub> ; compactação dos policristais com carga de 500 kgf e formação de discos com 7 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura; sinterização dos discos.	9
CaF <sub>2</sub> :Mn	obtenção dos precipitados de CaF <sub>2</sub> e MnF <sub>3</sub> a partir da solução CaCl <sub>2</sub> +MnCl <sub>2</sub> +(NH <sub>4</sub> )F; secagem e tratamento térmico a 1200 °C; moagem e separação dos grãos; obtenção de dosímetros sinterizados ou compactados com Teflon.	2, 3
CaF <sub>2</sub> :Tb	homogeneização do CaF <sub>2</sub> com Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> e Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; compactação e obtenção de discos com 6 mm de diâmetro e 0,7 mm de espessura; sinterização a 1250 °C por 2 h; resfriamento até a temperatura ambiente.	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	calcinação da alumina-α; compactação a frio; obtenção de disco com 8 mm de diâmetro e 1 mm de espessura; sinterização a 1650 °C.	4
Topázio	moagem do cristal e separação dos grãos na faixa 75 x 150 µm; compactação dos grãos com Teflon na razão 1:2; obtenção de disco com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura; tratamento térmico a 300 °C/30 min; tratamento térmico a 400 °C por 1,5 h.	5
Ametista	moagem do cristal e separação dos grãos com diâmetro médio igual a 75 µm; compactação dos grãos com Teflon; obtenção de disco com 5 mm de diâmetro e 0,8 mm de espessura; tratamento térmico a 300 °C/30 min; tratamento térmico a 400 °C por 1,5 h.	8
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Mn	homogeneização do Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> com H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ; adição de MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O, tratamento térmico a 100 °C/12 h; aquecimento a 950 °C e resfriamento brusco; moagem e separação dos grãos na faixa 75 x 175 µm; adição de sílica, sinterização a 900 °C ou aglomeração dos grãos com borracha de silicone ou Teflon.	2

Fonte: (1); Campos e Lima, 1986; (2) Mahesh et al., 1989; (3) Carlson et al., 1990; (4) Rocha e Caldas, 1999; (5) Souza et al., 2001; (6) Fukuda, 2002; (7) Yang et al., 2002; (8) Rocha et al., 2003; (9) Bernal et al., 2008.

A vantagem na produção de dosímetros TL por meio da mistura do material particulado com algum material aglomerante está na redução da dispersão da resposta TL e na possibilidade de obtenção de dosímetros em diferentes formas geométricas. Além da forma de discos, os dosímetros policristalinos podem ser confeccionados na forma de bastonetes, micro-hastes, ou qualquer forma arredondada. A Tabela 2.2 apresenta as principais formas geométricas que podem ser encontradas para os dosímetros TL policristalinos.

Tabela 2.2 - Formas geométricas encontradas para os dosímetros TL policristalinos.

Dosímetro	Formas geométricas	Referência
LiF (Mg,Ti,Cu,Na,Si)	bastonetes, discos, micro-hastes	3, 7, 10
CaSO <sub>4</sub> :Dy	bastonetes, discos	2, 3, 9
CaSO <sub>4</sub> :Mn	Discos	3, 11
CaF <sub>2</sub> :Dy	bastonetes, discos	1, 3
CaF <sub>2</sub> :Tb	Discos	8
CaF <sub>2</sub> :Mn	bastonetes, discos, micro-hastes	3, 4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C	discos	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Discos	6
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Mn	bastonetes, micro-hastes	3

Fonte: (1) Ben-Shachar et al., 1986; (2); Campos e Lima, 1986; (3) Mahesh et al., 1989; (4) Carlson et al., 1990; (5) Akselrod et al., 1993; (6) Rocha e Caldas, 1999; (7) Shinde et al., 2001; (8) Fukuda, 2002; (9) Yang et al., 2002; (10) Lee et al., 2004; (11) Fukimori e Campos, 2007.

## 2.4. Quartzo: Estrutura e Propriedade TL

Algumas impurezas presentes na estrutura do quartzo estão associadas à formação de centros de defeitos que durante o processo de irradiação e aquecimento atuam como armadilhas eletrônicas e centros de recombinação. Essas impurezas atuam como níveis metaestáveis de energia responsáveis pela emissão TL do quartzo. Assim, uma breve revisão sobre a estrutura, defeitos pontuais e propriedades TL do quartzo será apresentada a seguir.

### 2.4.1. Estrutura Cristalina

A fase estável da sílica (SiO<sub>2</sub>) à temperatura ambiente é conhecida como quartzo- $\alpha$  (Klein e Hurlbut, 2002). Ela ocorre na composição de rochas magmáticas, sedimentares e

metamórficas, na forma monocristalina (quartzo hialino, ametista, citrino, quartzo esfumado, róseo, leitoso, morion e prásio), na forma policristalina (quartzito, calcedônia, e ágata) e amorfa (opala) (Guzzo, 2005). Suas diferentes colorações estão relacionadas com a presença de defeitos pontuais e/ou impurezas na estrutura cristalina, tais como: alumínio (Al), ferro (Fe) e titânio (Ti) (Halliburton e Martin, 1985; Guzzo, 1992; Putnis, 1992). O quartzo apresenta algumas propriedades físicas tais como: piezeletricidade, triboluminescência e a termoluminescência, entre as quais a piezeletricidade é a mais conhecida.

O quartzo- $\alpha$  segue o sistema cristalino trigonal ou romboédrico. Sua classe de simetria é a 32, pertencendo a um dos dois grupos espaciais seguintes:  $P3_221$  (quartzo direito) e  $P3_121$  (quartzo esquerdo). O eixo  $c$  tem simetria de ordem 3 (ternário) e corresponde à direção de maior simetria da célula unitária. Perpendiculares a este eixo, estão três eixos polares ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ) de ordem 2 (binários), separados entre si por  $120^\circ$ . A Figura 2.12 apresenta a projeção da estrutura cristalina do quartzo direito ( $P3_221$ ), sobre o plano (0001), perpendicular ao eixo  $c$ . Na Figura 2.12(a), é possível observar que a célula unitária do quartzo- $\alpha$  é constituída de três átomos de Si e seis átomos de O. As ligações Si-O têm caráter misto, 60% covalente e 40% iônica. Os parâmetros da célula unitária do quartzo- $\alpha$  à temperatura ambiente são  $a = 4,913 \text{ \AA}$  e  $c = 5,405 \text{ \AA}$ . Os íons  $\text{Si}^{4+}$  têm coordenação tetraédrica e estão posicionados nos centros dos tetraedros cujos vértices são ocupados pelos íons  $\text{O}^{2-}$ , como ilustra a Figura 2.12(b). A coesão do tetraedro é garantida por forças interatômicas de natureza eletrostática, entre os íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  adjacentes (Halliburton, 1985; Putnis, 1992; Guzzo, 2005).

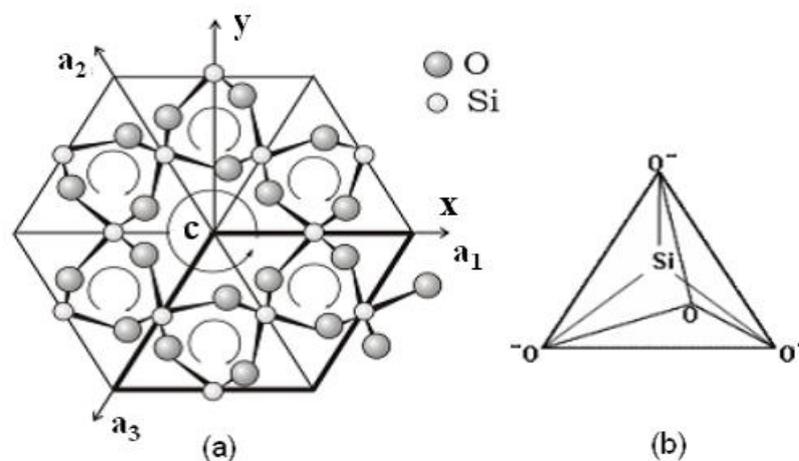


Figura 2.12 - Projeção das posições atômicas do quartzo direito ( $P3_221$ ) sobre o plano perpendicular ao eixo  $c$  (a) e tetraedro formado pelos átomos de Si e O (b) (adaptado de Guzzo, 2005).

O quartzo- $\alpha$  apresenta uma estrutura aberta, ou seja, espaços vazios da ordem de 1 Å de diâmetro, que formam canais ao longo do eixo **c**. Outros canais de menor diâmetro também ocorrem segundo os eixos **a**. Esses canais permitem a presença de impurezas intersticiais na estrutura do quartzo, como por exemplo, íons monovalentes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ), sem provocar grandes distorções nos átomos vizinhos (Halliburton, 1985; Guzzo, 2005).

### 2.4.2. Defeitos pontuais

Assim como na maioria dos sólidos cristalinos, o quartzo apresenta uma grande variedade de defeitos estruturais. Esses defeitos são classificados em três grupos, quais sejam: defeitos pontuais, defeitos lineares e defeitos de plano cristalino (Putnis, 1992). Dentre estes, os mais relevantes para o estudo da termoluminescência são os defeitos pontuais. Esses defeitos podem ser gerados durante o crescimento do cristal, por tratamentos térmicos prolongados ou pela ação da radiação ionizante. Os defeitos pontuais agem como armadilhas para os portadores de cargas, centros luminescentes e centros não-luminescentes competidores. Entre os principais defeitos pontuais de maior interesse para o estudo TL destacam-se: os centros associados ao alumínio, os centros relacionados com a presença de germânio, os centros gerados pelas vacâncias de oxigênio e os centros relacionados à presença de radicais  $\text{OH}^\cdot$  e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (McKeever, 1984; Gotze et al., 2005). Esses defeitos serão sumariamente descritos a seguir.

#### 2.4.2.1. Centros de alumínio

O alumínio (Al) é uma das principais impurezas encontradas na estrutura do quartzo, quer seja ele natural ou sintético. Na rede cristalina do quartzo, os íons de  $\text{Al}^{3+}$  podem facilmente substituir o  $\text{Si}^{4+}$ . Como o íon de Si é tetravalente, o balanceamento de cargas deve ser estabelecido. Desta forma, uma carga positiva deve ser adicionada quando o íon  $\text{Al}^{3+}$  substitui o íon  $\text{Si}^{4+}$ . Os íons monovalentes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$  ou os buracos de elétrons (*hole*) são os principais compensadores de carga do Al substitucional. Esses íons monovalentes normalmente estão localizados adjacentes aos íons substitucionais de  $\text{Al}^{3+}$  devido às forças de atração eletrostática e a grande mobilidade iônica. Este fato resulta na formação de diferentes centros de defeitos associados ao Al, quais sejam:  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ ,  $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$  onde  $\text{M} = \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , e  $[\text{AlO}_4]^\cdot$ , também conhecido como Al-buraco ou *Al-hole* (Halliburton et al., 1981; Halliburton, 1985). A representação desses centros está apresentada na Figura 2.13.

A Figura 2.13(a) representa o centro  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ . Este centro é formado através da ligação de um próton  $\text{H}^+$  intersticial com um íon  $\text{O}^{2-}$ , formando assim um radical  $\text{OH}^\cdot$

adjacente ao íon  $\text{Al}^{3+}$  substitucional. O centro  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$  pode ser observado por meio de espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) devido às vibrações dos radicais OH (Kats, 1962; Halliburton et al., 1981). Kats (1962) observou diversas bandas na região entre  $3600$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . No quartzo natural, as bandas de absorção a  $3383$  e  $3318 \text{ cm}^{-1}$ , observadas nos espectros de IV obtidos em baixas temperaturas ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ), são atribuídas a presença dos centros  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ . Nos espectros de IV obtidos à temperatura ambiente, apenas uma banda resultante dos centros  $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$  é observada a  $3380 \text{ cm}^{-1}$ , sendo constatado um aumento de sua intensidade após irradiação (Kats, 1962; Brown e Kahan, 1975).

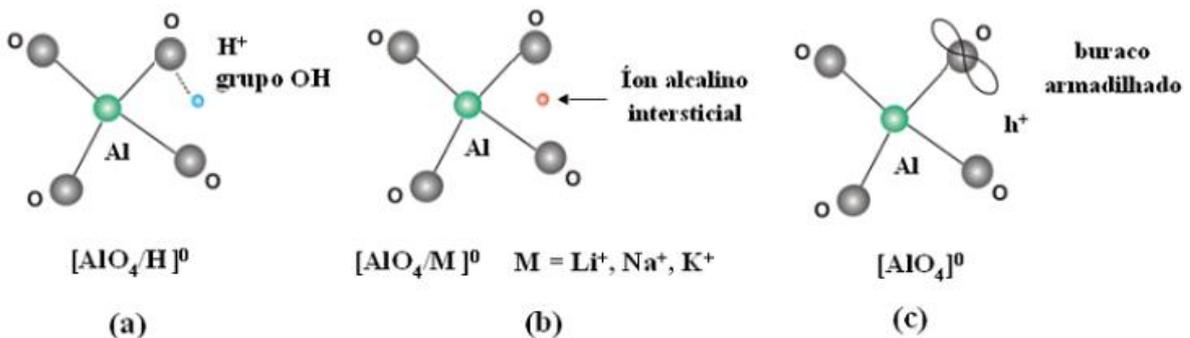


Figura 2.13 - Representação esquemática dos centros de defeitos associados ao alumínio substitucional (adaptado de Halliburton, 1985).

A Figura 2.13(b) representa o centro  $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$ . Este centro é formado durante o crescimento do cristal e consiste em um íon intersticial M ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) adjacente ao íon  $\text{Al}^{3+}$  substitucional. Os centros  $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$  não são paramagnéticos, não apresentam picos de absorção característicos no espectro de IV, e não podem ser detectados por nenhuma técnica espectroscópica. Entretanto, podem ser monitorados por meio de medidas de perda acústica ou dielétrica em função da temperatura (Halliburton, 1985). No caso da perda acústica, sua observação é possível devido à deformação elástica causada pelo íon alcalino quando este passa de uma posição de equilíbrio para outra em relação ao íon  $\text{Al}^{3+}$  (Halliburton e Martin, 1985). A radiação ionizante ao interagir com os centros  $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$  pode ocasionar a remoção dos íons M da zona de atração dos íons  $\text{Al}^{3+}$  e permitir sua difusão ao longo dos canais paralelos ao eixo *c*, sendo armadilhados em sítios ainda desconhecidos. Para que isto ocorra, é necessário que exista energia térmica suficiente para o deslocamento dos íons M, sendo este efeito observado após irradiação a temperaturas superiores a  $-73 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com o aquecimento do cristal a aproximadamente  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , os íons M retornam dos sítios desconhecidos para os sítios adjacentes aos íons  $\text{Al}^{3+}$ , restabelecendo a configuração original do centro  $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$  (Halliburton et al., 1981).

Análises de absorção atômica, realizadas a fim de determinar as concentrações de impurezas presentes em cristais de quartzo natural e sintético, revelaram que as concentrações de Al e Li apresentam uma tendência linear. Entretanto, este comportamento não foi observado para o Na e o K. Isto indica que os centros  $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$  são mais prováveis de existir do que os centros  $[\text{AlO}_4/\text{Na}]^0$  e  $[\text{AlO}_4/\text{K}]^0$ . Essa afirmação se baseia no pressuposto de que o  $\text{Li}^+$  possui raio atômico inferior ao raio do  $\text{Na}^+$  e do  $\text{K}^+$  ( $\text{Li}^+ = 0,68 \text{ \AA}$ ;  $\text{Na}^+ = 0,97 \text{ \AA}$ ;  $\text{K}^+ = 1,33 \text{ \AA}$ ). Desta forma, o  $\text{Li}^+$  provoca menor deformação elástica na rede cristalina do quartzo, tendo maior mobilidade através da rede, o que facilita sua ligação ao Al substitucional (Iwasaki et al., 1991; Guzzo et al., 1997).

A Figura 2.13(c) representa o centro  $[\text{AlO}_4]^0$ . Este centro é formado pelo armadilhamento de uma vacância eletrônica em um orbital  $p$  de um dos íons  $\text{O}^{2-}$  adjacentes ao íon  $\text{Al}^{3+}$  substitucional (Halliburton, 1985). Este centro de defeito é o que melhor caracteriza um defeito pontual paramagnético na rede cristalina do quartzo, podendo ser observado por espectroscopia RPE e perda acústica. O centro  $[\text{AlO}_4]^0$  ocorre quando a radiação ionizante remove o íon M e um elétron de um dos íons  $\text{O}^{2-}$  adjacente ao  $\text{Al}^{3+}$  substitucional. Este centro também é responsável pela coloração esfumada do quartzo natural após ser submetido à alta dose de radiação ionizante (Guzzo et al., 2009). Sabe-se também que a banda de absorção a aproximadamente 470 nm, observada no espectro de absorção óptica do quartzo, está relacionada com sinal RPE do centro  $[\text{AlO}_4]^0$  (Koumvakalis, 1980; Halliburton, et al., 1981). Logo, estes centros podem ser identificados, de maneira indireta, por espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta-visível. É importante ressaltar que estes centros são observados apenas após a irradiação e estão associados à emissão TL acima de 200 °C, agindo como centro de recombinação. Além disso, uma redução na concentração desses centros é observada para tratamentos térmicos realizados acima de 350 °C (Jani et al., 1983a; McKeever et al., 1985).

#### 2.4.2.2. Centros de germânio

Além do Al, outras impurezas tais como, o ferro (Fe), o titânio (Ti) e o germânio (Ge), podem substituir o Si na rede cristalina do quartzo. No quartzo natural, a concentração de Ge (1,4–7,1 ppm) é muito inferior àquela encontrada para o Al (41–636 ppm). Entretanto, esta impureza pode formar centros de defeitos paramagnéticos facilmente detectados por espectroscopia (RPE) (Weil, 1984; Gotze et al., 2004; Gotze et al., 2005). No passado, os centros de Ge foram bem caracterizados em cristais de quartzo sintético dopados com concentrações entre 10 e 1000 ppm de Ge (Halperin e Ralph, 1963; Feigl e Anderson, 1970).

Quando o  $\text{Si}^{4+}$  é substituído por  $\text{Ge}^{4+}$  na rede cristalina do quartzo ocorre a formação do centro de defeito diamagnético  $[\text{GeO}_4]^0$ . O centro  $[\text{GeO}_4]^0$  é instável acima de  $20^\circ\text{C}$ , sendo estabilizado pela presença dos íons  $\text{Li}^+$  localizados adjacentes aos  $\text{Ge}^{4+}$  substitucionais. Neste caso, o centro  $[\text{GeO}_4]^0$  assume a configuração  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$ . A radiação  $\gamma$  ao interagir com os centros  $[\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$  ocasiona a remoção dos íons  $\text{Li}^+$ , formando assim os centros paramagnéticos  $[\text{GeO}_4]^-$ .

### 2.4.2.3. Grupo OH

Os átomos de H presentes na rede cristalina do quartzo geralmente estão ligados aos átomos de O, podendo ser encontrados em diferentes concentrações e formas de incorporação. Entre as formas de incorporação da associação O-H na estrutura do quartzo destacam-se: (i) íon  $\text{OH}^-$  associado a impurezas metálicas substitucionais ou intersticiais tais como  $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$  e Li-OH; (ii) íons  $\text{OH}^-$  presos diretamente ao Si formando os centros Si-OH; (iii) moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ; (iv) centros  $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ , formados pela vacância de um átomo de Si compensado por quatro átomos de H.

Alguns desses defeitos podem ser identificados por espectroscopia de absorção no infravermelho. Segundo Aines e Rossman (1984), os espectros de IV para o quartzo são constituídos por bandas de absorção finas sobrepostas por uma banda larga de absorção. Kats (1962), observou anteriormente que as bandas a  $3300$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos harmônicos da vibração Si-O. Nesse estudo, também foi constatado que as bandas de absorção finas próximas a  $3380$  e  $3484\text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos centros  $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$  e Li-OH, respectivamente. A banda larga observada nos espectros de IV está associada aos grupos OH. Essa denominação abrange todas as formas de OH incorporados à rede cristalina do quartzo, exceto os defeitos  $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$  e Li-OH.

Alguns minerais podem ter suas propriedades físicas afetadas com a incorporação do OH. Por exemplo, no caso da ametista, se a concentração de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  for muito alta na rede cristalina, seu centro de cor pode ser inibido (Aines e Rossman 1986). Para o quartzo cristalino, foi constatado que o aumento das razões das concentrações de Li e Al (Li/Al) e Li e OH (Li/OH) contribuem para o aumento da resposta TL (Guzzo et al., 2009).

### 2.4.2.4. Vacâncias de oxigênio e silício

As vacâncias de O são outro grupo de defeitos presentes na estrutura do quartzo, sendo denominados de centros  $E'$ . Estes centros podem ser do tipo  $E'_1$ ,  $E'_2$ ,  $E'_4$ ,  $E''_1$ ,  $E''_2$  e  $E''_3$ ,

onde os mais conhecidos são os centros  $E'_1$  e  $E'_2$ . A aspa simples ou dupla indica a existência de um ou dois elétrons desemparelhados ( $S = 1/2$  ou  $S = 1$ ) associados com o centro. O sub-índice numérico distingue a posição da vacância de O no tetraedro  $SiO_4$ . Os centros  $E'$ , encontrados em todas as variedades de quartzo, são os principais responsáveis pela ocorrência de elétrons desemparelhados nos átomos de Si (Halliburton, 1985). A Figura 2.14 apresenta o centro  $E'_1$ , cujo modelo mais provável corresponde a uma vacância de O com um elétron desemparelhado no orbital  $sp^3$ , localizado no sítio Si(I), resultando em uma distorção na rede em torno da vacância. Uma característica importante deste modelo é a possibilidade de relaxação assimétrica dos dois silícios adjacentes à vacância, pois o Si(I) com um elétron desemparelhado caminha em direção a vacância, enquanto que o outro átomo de Si(II) caminha em direção oposta à vacância, causando uma distorção na rede do quartzo. Este centro pode ser observado à temperatura ambiente por espectroscopia RPE (Jani et al., 1983(b); Pan et al., 2006; Weeks et al., 2008). No centro  $E'_2$ , o elétron desemparelhado encontra-se no sítio Si(II). Além disso, existe na proximidade da vacância a presença de um íon  $H^+$  (Halliburton, 1985; Pan et al., 2006).

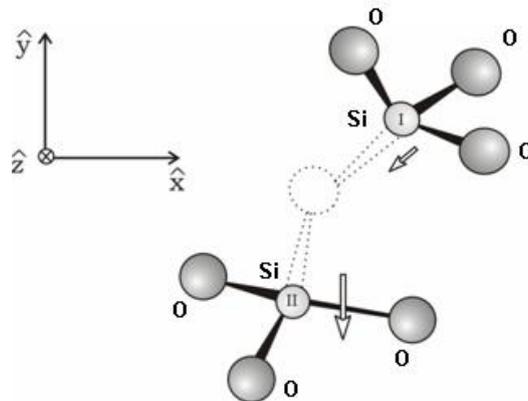


Figura 2.14 - Esquema representativo do centro  $E'_1$  associado a vacância de oxigênio (adaptado de McKeever, 1984).

Embora muitos estudos relativos aos centros  $E'_1$  tenham sido realizados, questões significantes sobre seus mecanismos de formação e estabilização, ainda não são bem conhecidos (Jani et al., 1983(b); Toyoda, 2005; Pan et al., 2006; Weeks et al., 2008). Um consenso, é que estes centros são formados quando o quartzo é irradiado à temperatura ambiente. A radiação  $\gamma$  quebra ligações Si-O, gerando vacâncias de O, que podem ser convertidas em centros  $E'_1$  pelo subsequente aquecimento a  $300^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 15 minutos. Entretanto, uma redução na concentração desses centros é observada para

temperaturas acima de 350 °C. Os centros  $E'_1$  são facilmente formados em cristais de quartzo com alta concentração de íons alcalinos, após serem irradiados com radiação  $\gamma$  a temperaturas a partir de -73 °C. Todavia, não existe uma evidência direta da associação dos íons alcalinos com estes centros. (Jani et al., 1983(b); Ikeya, 1993).

Um outro grupo de defeitos presentes na rede cristalina do quartzo são os defeitos associados às vacâncias de Si. Quando uma vacância de Si ocorre na rede cristalina do quartzo, outros centros de defeitos podem ser formados. Por exemplo, Nuttall e Weil (1980), constataram que as vacâncias de Si podem ser ocupadas por íons  $H^+$  formando centros do tipo  $[H_4O_4]^0$ . Estes centros podem assumir a configuração  $[H_3O_4]^0$ , quando expostos à radiação ionizante. Estudos anteriores sugerem que a vacância de Si é formada pelo armadilhamento de um buraco entre os íons  $O^{2-}$  e  $O^-$ , assumindo a configuração  $O_2^{3-}$  (Mashkovtsev et al; 1978; Marfunin, 1979). Segundo esses estudos, a ocorrência de íons  $H^+$  ou M adjacentes aos centros  $O_2^{3-}$  podem ocasionar a formação de centros de defeitos do tipo  $O_2^{3-}/H^+$  e  $O_2^{3-}/M$  ( $M = Li^+, Na^+$ ), respectivamente. Esses centros de defeitos podem ser detectados por espectroscopia RPE, quando o quartzo é irradiado com feixes de nêutrons, elétrons ou raios  $\gamma$ , (Mashkovtsev et al., 1978; Weil, 1984; Pan et al., 2006; Nilges et al., 2008). Entretanto, assim como os centros do tipo  $E'$ , questões sobre os mecanismos de formação, estabilização e configuração desses centros, ainda estão sendo investigados (Pan et al., 2006; Nilges et al., 2008; Preusser et al., 2009).

Além dos centros de defeitos citados acima, outros centros podem ser formados a partir das vacâncias de Si, como por exemplo, os centros de radicais de peróxido (*Peroxy Radicals - POR*) e os centros de buracos formados por oxigênios não ligados (*Non-Bridging Oxygen Hole Centers - NBOHC*) (Pan et al., 2006; Nilges et al., 2008; Preusser et al., 2009). Os centros *POR* são formados na rede cristalina do quartzo através de ligações do tipo O-O. Quando o quartzo é submetido à radiação  $\gamma$ , as ligações O-O são quebradas e os centros *NBOHC* são formados através da dissociação dos centros *POR*. Os centros *NBOHC* são paramagnéticos e atuam como armadilhas de buracos.

Alguns estudos mostraram que os centros associados à vacância de Si também podem ser induzidos, na superfície de partículas de quartzo ou da sílica vítrea, através de procedimentos de moagem. Além disso, a concentração desses centros de defeitos pode ser aumentada quando o quartzo é irradiado com alta dose de radiação  $\gamma$  (Munekuni et al., 1991; Fukuchi, 1993; Takeuchi, et al., 2006).

### 2.4.3. Propriedade TL

Apesar do número de estudos realizados sobre a propriedade TL do quartzo para fins de datação geológica e arqueológica, acredita-se que ele ainda não seja utilizado como dosímetro para radiações ionizantes porque sua curva de intensidade TL é muito dependente da procedência dos cristais, das variações de impurezas em um mesmo cristal, e pelo fato dos defeitos responsáveis pelos picos de emissão TL não estarem satisfatoriamente caracterizados. Além disso, poucos estudos foram realizados para caracterizar a resposta TL do quartzo para doses de radiação  $\gamma$  da ordem de 10 mGy. A Figura 2.15 apresenta uma curva de intensidade TL típica para grãos de quartzo obtidos de sedimentos. Nesta figura, observa-se a presença de quatro picos TL na região entre 100 e 400 °C, centrados a aproximadamente 110, 170, 325 e 375 °C. Entre estes, os picos TL a 110, 325 e 375 °C foram mais estudados, tendo em vista suas aplicações na datação geológica e arqueológica, e na dosimetria retrospectiva (McKeever, 1985; Mahesh et al., 1989).

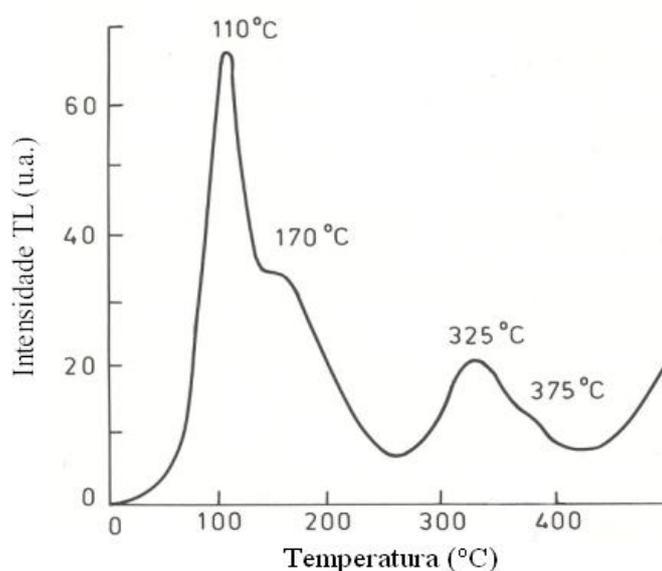


Figura 2.15 - Curva de intensidade TL típica de grãos de quartzo obtidos de sedimentos apresentando picos TL a aproximadamente 110, 170, 325 e 375 °C (Mahesh et al., 1989).

Estudos sugerem que as armadilhas de elétrons formadas pelos centros  $[\text{GeO}_4]^-$  e  $E'$ , e os centros de recombinação formados pelos centros  $[\text{AlO}_4]^0$  e  $[\text{H}_3\text{O}_4]^0$ , são responsáveis pela emissão do pico TL próximo a 110 °C. Por sua vez, acredita-se que as armadilhas de elétrons e os centros de recombinação responsáveis pelos picos TL acima de 200 °C são, respectivamente, os centros  $E'$  e os centros  $[\text{AlO}_4]^0$  (Jani et al., 1983(a); Jani et al., 1983(b); McKeever et al., 1985; Bahadur, 2004).

Um importante efeito observado no quartzo é o aumento na sensibilidade dos picos TL através da aplicação de altas doses de radiação  $\gamma$ , tratamentos térmicos ou pela ação de ambos (Yang e McKeever, 1990; Dai et al., 1998; Lima et al., 2002). No passado, o processo de sensibilização do quartzo por altas doses de radiação  $\beta$  ou  $\gamma$ , seguido de tratamentos térmicos, foi estudado quase que exclusivamente para o pico TL a 110 °C (Zimmerman, 1971; Bailiff et al., 1983; Yang e McKeever, 1990). Como resultado, esses estudos concluíram que o aumento da sensibilidade do pico TL a 110 °C pode estar associado ao aumento dos centros de recombinação  $[\text{AlO}_4]^0$  e  $[\text{H}_3\text{O}_4]^0$ .

Recentemente, estudos revelaram que a emissão TL do quartzo natural entre 200 e 300 °C pode ocorrer em altas intensidades, mesmo para doses de poucos mGy, dependendo da procedência dos cristais (Khoury et al., 2007; Khoury et al., 2008). Verificou-se também que amostras preparadas a partir de um mesmo monocristal podem apresentar variações significativas na intensidade do pico TL, tendo em vista a variação na concentração dos centros de defeitos de uma amostra para outra (Guzzo et al., 2009). Estes estudos constataram que a sensibilização por altas doses de radiação  $\gamma$  e tratamentos térmicos aumenta a presença dos centros de recombinação  $[\text{AlO}_4]^0$ , os quais estão associados com o aumento da sensibilidade da região próxima a 300 °C. A Figura 2.16 mostra as curvas de intensidade TL em função da temperatura para cristais de quartzo procedentes de diferentes depósitos.

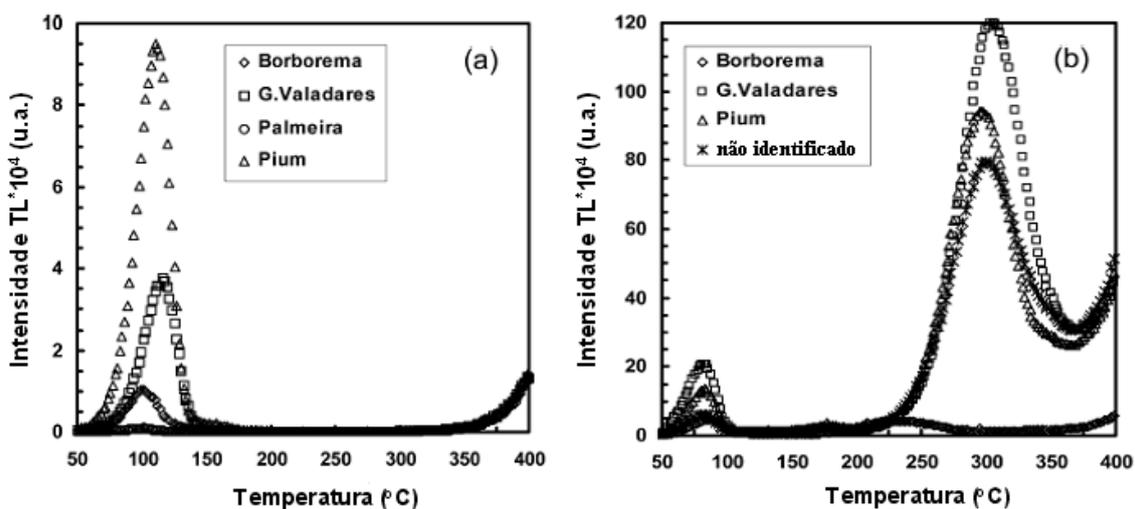


Figura 2.16 - Curvas de intensidade TL antes do procedimento de sensibilização (a) e após a sensibilização por altas doses (175 kGy) (b) (dose-teste: 10 mGy) (Khoury, et al., 2007).

Antes do processo de sensibilização, observar-se que os cristais de quartzo, irradiados com uma dose-teste de 10 mGy, apresentam apenas um pico TL centrado a aproximadamente 110 °C, como mostra a Figura 2.16(a). Decorrido o processo de

sensibilização, observa-se que além do aumento da sensibilidade do pico TL próximo a 110 °C, houve a sensibilização de um pico TL próximo a 300 °C, conforme mostra a Figura 2.16 (b). Nesta figura, os picos TL foram obtidos com a mesma dose-teste utilizada na Figura 2.16(a). Portanto, observando a escala vertical da Figura 2.16(a), é possível constatar uma maior sensibilidade para esses picos. Na Figura 2.16(b), observa-se ainda que a máxima sensibilização varia de acordo com a procedência dos cristais de quartzo, a qual depende da relação entre as concentrações de Al, Li, e OH na estrutura cristalina do quartzo. Segundo Guzzo et al (2009), os centros que atuam como armadilhas de elétrons, responsáveis pela intensidade do pico TL próximo a 300 °C, estão associados à impurezas de Li. Assim, o aumento das razões entre as concentrações de Li e Al (Li/Al) e Li e OH (Li/OH) são condições favoráveis para emissão TL na região entre 200 e 400 °C.

## **2.5. Influência do tamanho de partícula na resposta TL**

Assim como no quartzo, muitos materiais apresentam variação da resposta TL em função das diferentes concentrações de impurezas (ou dopantes) que atuam como armadilhas de elétrons, centros luminescentes ou mesmo centros competidores. Neste caso, um caminho que pode contribuir para diminuir a dispersão da resposta TL entre amostras monocristalinas de mesma procedência é a utilização de materiais particulados (Mahesh et al., 1989). Entretanto, sabe-se que as emissões TL também são muito dependentes do tamanho de partícula.

Driscoll e McKinlay (1981), observaram o efeito do tamanho de partícula na resposta TL do dosímetro comercial TLD-700 da família do LiF. Nesse estudo, amostras particuladas com diâmetros médios entre 20 e 80 µm foram irradiadas com raios β de uma fonte de <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y com uma dose-teste de 100 mGy. O comportamento do sinal TL integrado na região entre 160 e 240 °C foi investigado em função do tamanho de partícula. Como resultado, os autores constataram que a resposta TL do dosímetro TLD-700 cresce com o aumento das partículas de 20 para 80 µm. Este comportamento também foi observado para o dosímetro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C irradiado nas mesmas condições (Akselrold et al., 1993). Neste caso, foi constatado que a intensidade TL do pico a 190 °C cresce com o aumento das partículas de 40 para 200 µm. Por outro lado, outros materiais TL podem sofrer diferentes influências do tamanho de partícula e da dose de radiação absorvida. Por exemplo, para o quartzo natural obtido de sedimentos e irradiado em uma fonte de <sup>60</sup>Co com uma dose-teste de 10 Gy, foi observado que a intensidade do pico TL próximo a 110 °C diminui com o aumento das partículas de 45 para 250 µm (Toyoda et al., 2000).

Outros autores investigaram o comportamento dos sinais TL e RPE para sílica vítrea particulada nas seguintes faixas granulométricas: 300x500  $\mu\text{m}$ , 212x250  $\mu\text{m}$ , 38x63  $\mu\text{m}$  e 20x38  $\mu\text{m}$  (Ranjbar et al., 1999). Nesse estudo, alíquotas de cada faixa foram irradiadas em uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  com uma dose-teste de 22 Gy. As curvas de intensidade TL em função da temperatura foram obtidas na região entre 50 e 500  $^{\circ}\text{C}$  e o sinal RPE foi obtido à temperatura ambiente na região entre 3370 e 3580 G (Gauss)<sup>2</sup>. A Figura 2.17 mostra a curva de intensidade TL em função da temperatura para as faixas granulométricas estudadas. Nesta figura, é possível observar um intenso pico TL próximo a 180  $^{\circ}\text{C}$  e outro de menor intensidade a aproximadamente 400  $^{\circ}\text{C}$  que se desloca para temperaturas mais elevadas com o aumento do tamanho de partícula. Observa-se ainda que a diminuição no tamanho de partícula provoca um aumento na intensidade TL para o pico a 180  $^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, nota-se que a intensidade TL diminui para alíquotas na faixa 20x38  $\mu\text{m}$ . Comportamento semelhante foi anteriormente observado para o pico TL próximo a 220  $^{\circ}\text{C}$  de partículas de iodeto de potássio (IK), irradiadas nas mesmas condições, com uma dose-teste de 490 Gy (Dhoble et al., 1991).

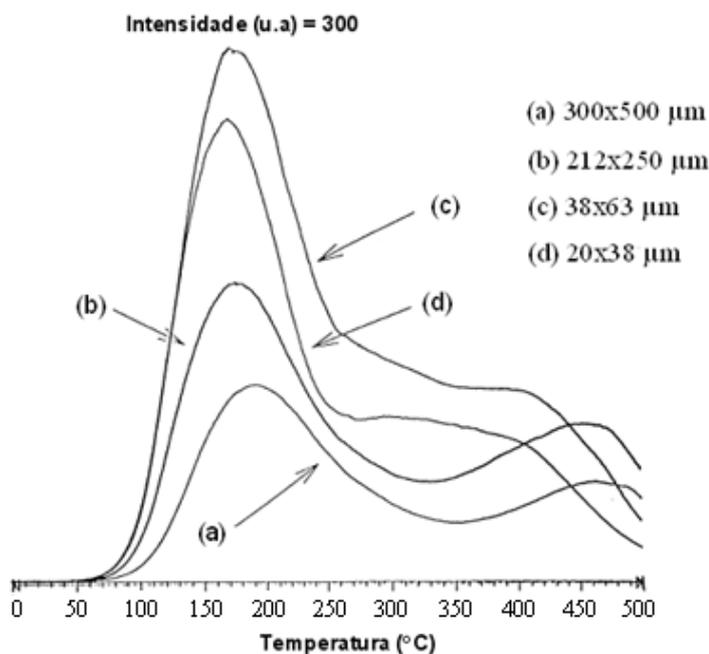


Figura 2.17 - Curvas de intensidade TL para sílica vítrea particulada (dose-teste: 22 Gy; taxa de aquecimento: 2,5  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) (adaptado de Ranjbar et al., 1999).

O efeito observado sobre a resposta TL da sílica com a redução do tamanho de partícula foi complementado com espectroscopia RPE, como mostra a Figura 2.18. Nesta

<sup>2</sup> Embora Tesla (T) seja a unidade no SI, alguns autores apresentam o sinal RPE em Gauss (G). Neste sentido, os resultados apresentados nesta tese serão expressos em Gauss para efeito de comparação. 1 G (Gauss) =  $10^{-4}$  T (Tesla).

figura, o sinal RPE observado na região entre 3480 e 3500 G foi caracterizado pelo fator  $g = 2,00026$  e atribuído aos centros paramagnéticos formados durante a moagem pela quebra de ligações Si-O. Segundo Fukuchi (1993), o valor encontrado para o fator  $g$  indica a presença de centros de defeitos do tipo  $E'_1$ . Na Figura 2.18, observa-se ainda que a intensidade do sinal RPE cresce com o aumento do tamanho de partícula. Este comportamento é oposto àquele observado para intensidade do pico TL a 180 °C, conforme mostrado na Figura 2.18. A partir da análise das Figuras 2.17 e 2.18, os autores sugeriram que o aumento da intensidade do pico TL a 180 °C está associado a diminuição dos centros  $E'_1$ , que podem estar atuando como centros competidores de armadilhas de elétrons. Adicionalmente, o aumento da área superficial para as partículas mais finas também pode estar relacionado com aumento da intensidade do pico TL a 180 °C. Neste caso, acredita-se que o material mais fino quando colocado sobre a bandeja de leitura possui uma maior área para emissão luminescente. Entretanto, a queda na intensidade TL observada para a faixa 20x38  $\mu\text{m}$  foi atribuída a destruição das armadilhas de elétrons e dos centros de recombinação responsáveis pela emissão TL do pico a 180 °C.

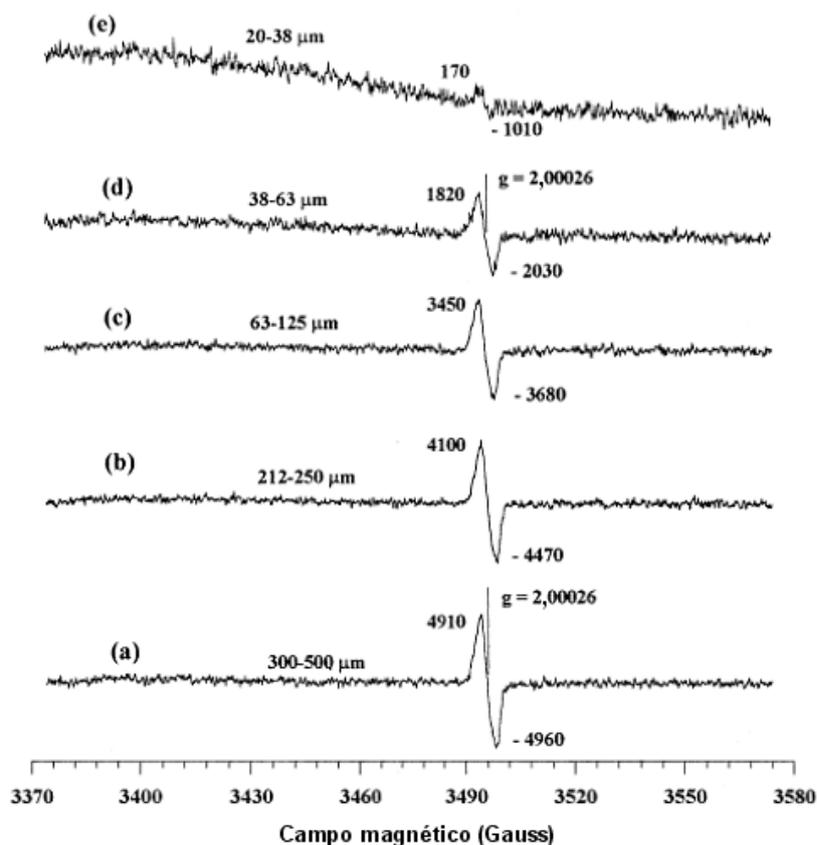


Figura 2.18 - Espectros RPE obtidos à temperatura ambiente para sílica particulada: (a) 300 x 500  $\mu\text{m}$ ; (b) 212 x 250  $\mu\text{m}$ ; (c) 63 x 125  $\mu\text{m}$ , (d) 38 x 63  $\mu\text{m}$  e (e) 20 x 38  $\mu\text{m}$  (adaptado de Ranjbar et al., 1999).

Conforme apresentado neste item, os materiais TL podem sofrer diferentes influências do tamanho dos grãos utilizados e da dose de radiação absorvida. Portanto, conclui-se que um ponto de investigação necessário à viabilização de um material TL particulado como dosímetro, consiste em esclarecer a dependência da resposta TL em função do tamanho de partícula, sendo este um dos objetivos desta pesquisa.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos utilizados na preparação do quartzo particulado e os resultados preliminares obtidos na produção dos discos policristalinos. Para obtenção dos discos policristalinos, lotes com amostras pulverizadas em diferentes faixas granulométricas foram preparados a partir de um bloco de quartzo natural. Após a caracterização da resposta TL do quartzo particulado, discos policristalinos de quartzo foram produzidos utilizando compressão mecânica e tratamento térmico. Para a preparação dos discos, foram testados diferentes tipos de aglomerantes de natureza mineral e orgânica. A integridade física dos discos foi avaliada com ensaios vibratórios e perfilometria de contato. Ao término desses ensaios, a morfologia da superfície dos discos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A preparação do quartzo particulado e dos discos policristalinos foi realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas (DEMINAS) da UFPE.

Neste capítulo, também são apresentados os procedimentos utilizados para o estudo das propriedades dosimétricas desses discos, onde foram investigados os seguintes parâmetros: característica da curva de intensidade TL, reprodutibilidade do sinal TL, resposta TL em função da dose, dependência energética e estabilidade do sinal TL. Os procedimentos de irradiação e leitura do sinal TL foram realizados no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE.

#### 3.1. Preparação do quartzo particulado

O cristal selecionado para esse estudo é procedente da Mina dos Tonhos, localizada no município de Solonópole, no Estado do Ceará. Esse cristal, o qual está apresentado na Figura 3.1, apresentava coloração ligeiramente esfumada e massa de aproximadamente 475 g. Sua morfologia externa era constituída essencialmente por fraturas conchoidais provocadas pelo processo de extração, apresentando apenas parte de duas faces romboédricas. Depois de ser lavado com água e detergente, o cristal foi colocado em um recipiente com proporções iguais de água e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) durante um período de doze horas. O ataque químico foi realizado a fim de remover incrustações existentes na superfície do bloco.

Após remover as incrustações superficiais, o cristal foi seccionado em lâminas com aproximadamente 2 mm de espessura, paralelas a uma das faces romboédricas remanescentes, ou seja, paralelas a um dos planos cristalográficos  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ . Os cortes foram feitos utilizando uma serra de disco diamantado refrigerada a óleo. Depois de cortadas, as lâminas

foram colocadas em um béquer de 250 ml contendo acetona e submetidas à agitação ultrassônica durante 15 minutos.



Figura 3.1 - Cristal de quartzo natural procedente de Solonópole (CE).

Para a obtenção de discos monocristalinos, algumas lâminas foram lapidadas utilizando abrasivos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em quatro faixas granulométricas, na seguinte ordem: 75, 38, 20 e 6  $\mu\text{m}$ . As lapidações foram realizadas manualmente em placas de vidro e a espessura final das lâminas foi de 1 mm. Depois de lapidadas, alguns discos com 6 mm de diâmetro foram extraídos de regiões das lâminas que não apresentavam inclusões visíveis a olho nu. A Figura 3.2 apresenta algumas das lâminas cortadas e alguns discos monocristalinos produzidos pelo processo de usinagem por abrasão ultrassônica.

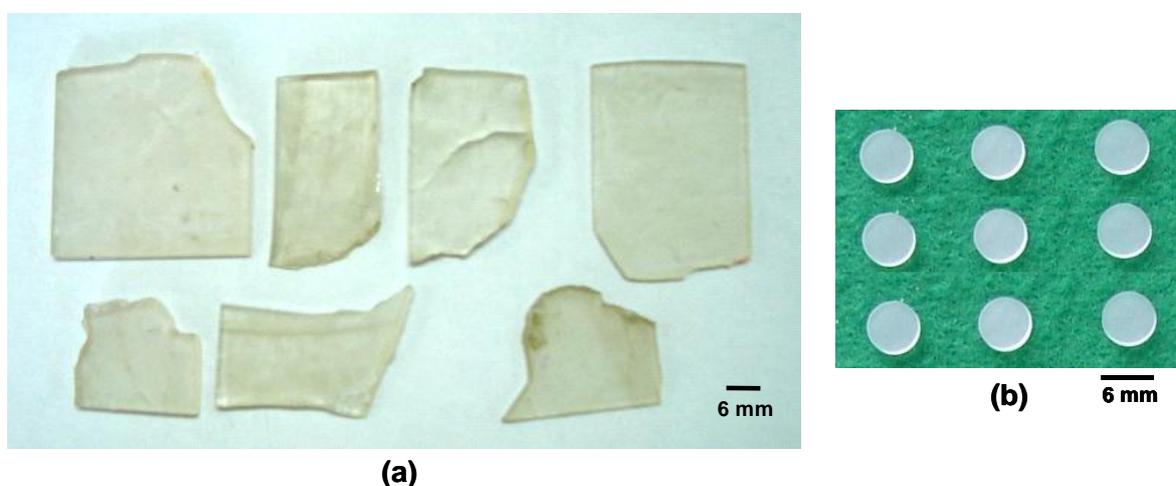


Figura 3.2 - Lâminas obtidas do cristal de quartzo (a) e discos monocristalinos com 1 mm de espessura e 6 mm de diâmetro (b).

Os discos monocristalinos foram usinados utilizando uma ferramenta confeccionada em aço inoxidável, acoplada a um banco de usinagem por abrasão ultrassônica, modelo Sonic Mill AP 3000 HD, localizada no Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da UFPE. O abrasivo utilizado durante a usinagem foi o SiC, com granulometria de 38  $\mu\text{m}$ . Após limpeza com agitação ultrassônica, a massa dos discos foi medida utilizando uma balança analítica com resolução de 0,0001g. O valor da massa para cada disco foi de aproximadamente 74 mg. Optou-se pela usinagem de discos com 6 mm de diâmetro, tendo em vista o diâmetro máximo das bandejas das leitoras TL utilizadas neste estudo.

Para a obtenção do quartzo particulado, foram utilizadas algumas das lâminas com 2 mm de espessura e os fragmentos das lâminas de onde foram extraídos os discos monocristalinos. As lâminas e os fragmentos foram pulverizados manualmente utilizando almofariz e pistilo de ágata. Após a moagem, o material foi classificado em dez faixas granulométricas, utilizando peneiras da série Tyler, quais sejam: 2800x4760  $\mu\text{m}$ , 2000x2800  $\mu\text{m}$ , 1700x2000  $\mu\text{m}$ , 850x1700  $\mu\text{m}$ , 300x425  $\mu\text{m}$ , 300x315  $\mu\text{m}$ , 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ . Depois de classificado, o material de cada faixa granulométrica foi dividido em dois lotes e armazenado em invólucros de plástico.

Um dos lotes foi submetido ao procedimento de sensibilização por alta dose de radiação  $\gamma$  e tratamentos térmicos, conforme anteriormente proposto por Khoury et al (2007). Para sensibilizar o quartzo particulado, o material foi colocado dentro de um béquer de 1000 ml e exposto a uma dose de 25 kGy. Alguns discos monocristalinos também foram encapsulados em invólucros de plástico e colocados junto com os lotes de quartzo particulado. O material foi irradiado no Laboratório GamaLab (DEN/UFPE), utilizando o irradiador n<sup>o</sup>1 Gammacell 220 Excel, da marca Nordion, que possui uma fonte de <sup>60</sup>Co, cuja taxa de dose absorvida no ar em março de 2007 era igual a 10,04 kGy/h. Depois de irradiado, o material foi envolvido em papel laminado prata e acondicionado entre duas bandejas de alumínio. Em seguida, o material foi colocado dentro de um forno tipo mufla da marca PTW, modelo TLDO, sendo submetido a três tratamentos térmicos consecutivos. O forno PTW é usado para o tratamento térmico de dosímetros do tipo TLD-100 (LiF:Mg,Ti) e possui um ciclo térmico com dois patamares de temperatura. O primeiro a 400 °C durante 1 h e o segundo a 100 °C durante 2 h, como mostra a Figura 3.3. Ao término dos tratamentos, o material particulado foi colocado em recipientes de plástico de 30 ml e guardados na ausência da luz. O tratamento térmico descrito acima também foi empregado para o acondicionamento das amostras antes dos procedimentos de irradiação e leitura TL.

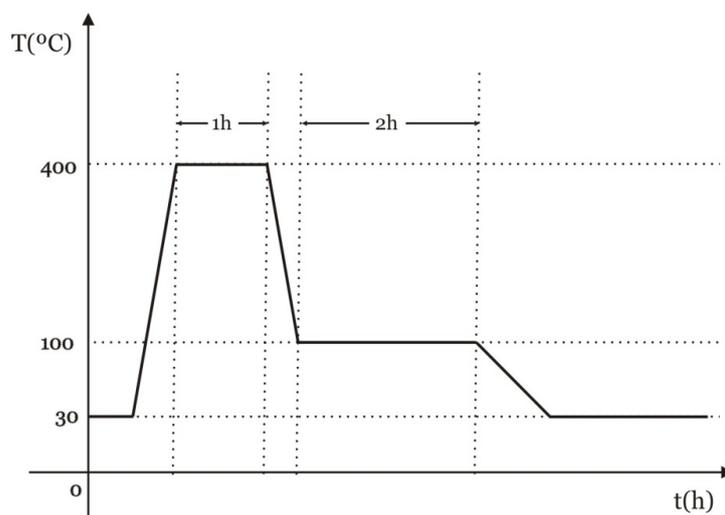


Figura 3.3 - Ciclo de tratamento térmico utilizado no processo de sensibilização e antes dos procedimentos de irradiação e leitura TL das amostras.

## 3.2. Caracterização do quartzo particulado

### 3.2.1. Análise granulométrica e morfologia das partículas

A análise granulométrica do quartzo particulado foi realizada em duas etapas. Inicialmente, para as faixas granulométricas inferiores a 300  $\mu\text{m}$ , foram obtidas curvas de distribuição granulométrica utilizando um analisador de tamanho de partículas a laser, modelo Malvern Mastersizers 2000. Para cada faixa granulométrica, foram separadas três alíquotas com massa de aproximadamente 1 g. As medidas foram feitas utilizando o acessório via úmido, modelo Hidro 2000 MU, e índice de obscuridade igual a 10%. O equipamento disponibiliza relatórios na forma de histogramas e curvas de frequência acumulada, assim como parâmetros estatísticos da curva de distribuição tais como:  $D[0,5]$ ,  $D[0,1]$  e  $D[0,9]$ . Os parâmetros estatísticos  $D[0,1]$  e  $D[0,9]$  estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que o parâmetro estatístico  $D[0,5]$  está relacionado à mediana da distribuição. A Figura 3.4 apresenta uma curva de distribuição granulométrica para uma alíquota de quartzo particulado na faixa 150x300  $\mu\text{m}$ , obtida com o equipamento Malvern Mastersizers 2000. Neste resultado, o parâmetro estatístico  $D[0,1]$  estipula que 10% em volume da distribuição possui um diâmetro abaixo de 187  $\mu\text{m}$ . Para o parâmetro  $D[0,9]$ , 90% em volume da distribuição possui um diâmetro abaixo de 506  $\mu\text{m}$ . O parâmetro estatístico  $D[0,5]$  divide a distribuição granulométrica exatamente ao meio, ou seja, 50% em volume da distribuição possui um diâmetro abaixo 309  $\mu\text{m}$ . Este parâmetro corresponde ao diâmetro médio ( $D_m$ ) de cada faixa granulométrica.

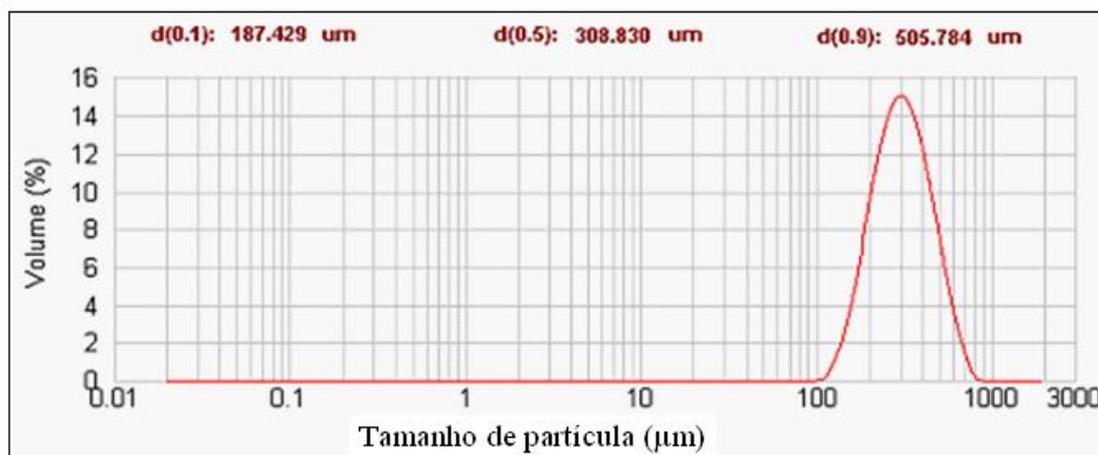


Figura 3.4 - Curva de distribuição granulométrica característica do quartzo particulado (fração 150x300  $\mu\text{m}$ ).

Para as faixas granulométricas superiores a 300  $\mu\text{m}$ , o valor de  $D_m$  corresponde ao diâmetro médio medido em 10 partículas, ao longo de três dimensões (x,y,z). As medidas foram feitas utilizando um microscópio digital Bodelin Technologies, modelo Proscope HR. A Tabela 3.1 apresenta os valores de  $D_m$  obtidos a partir das curvas de distribuição granulométricas e com o microscópio digital. Nesta tabela, nota-se que para as faixas granulométricas maiores que 300  $\mu\text{m}$ , os valores de  $D_m$  estão acima da faixa de tamanho onde as partículas foram classificadas. Este fato pode ser explicado pela formação de partículas alongadas durante a moagem, que atravessam a malha da peneira, sendo computadas no cálculo do  $D_m$ .

Tabela 3.1 - Diâmetro médio ( $D_m$ ) das diferentes faixas de tamanho do quartzo particulado.

Faixa de tamanho ( $\mu\text{m}$ )	$D_m$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>medida com microscópio digital</b>	
2800x4760	4489 $\pm$ 599
2000x2800	3089 $\pm$ 597
1700x2000	2911 $\pm$ 389
850x1700	2226 $\pm$ 591
300x425	486 $\pm$ 95
300x315	432 $\pm$ 50
<b>medida com analisador de partículas</b>	
150x300	304 $\pm$ 8
75x150	138 $\pm$ 13
38x75	61 $\pm$ 1
< 38	18 $\pm$ 1

A morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para este estudo, foram separadas alíquotas das seguintes faixas granulométricas: 300x425  $\mu\text{m}$ , 300x315  $\mu\text{m}$ , 150x300  $\mu\text{m}$  e 75x150  $\mu\text{m}$ . Em seguida, as alíquotas foram cobertas com filme de carbono, utilizando uma evaporadora Cressington, modelo 108. As medidas foram realizadas no Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas (Departamento de Eletrônica e Sistemas, UFPE), usando um microscópio eletrônico, modelo JEOL-JSM-6460. As micrografias foram obtidas com elétrons secundários (ES) e tensão de aceleração igual a 30 kV.

Para verificar se o procedimento de moagem utilizado na redução do tamanho das partículas provocou amorfização do quartzo, alíquotas das faixas 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$  foram investigadas com difração de raios X. As medidas de difração foram feitas com energia do Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) e com valores de  $2\theta$  variando entre  $10^\circ$  e  $60^\circ$ . Depois disso, as difrações obtidas para os planos (1 0  $\bar{1}$  0), (1 0  $\bar{1}$  1) e (1 1  $\bar{2}$  0) foram analisadas com o método da largura à meia altura (Cullity, 2001). Os difratogramas foram realizados no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

### 3.2.2. Curva de intensidade TL

A caracterização da curva de intensidade TL do quartzo particulado foi realizada em duas etapas. Inicialmente, o lote contendo material particulado não-sensibilizado foi submetido ao tratamento térmico padrão, cujo ciclo térmico foi mostrado na Figura 3.3. Após o tratamento, foram separadas três alíquotas das seguintes faixas: 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ . As alíquotas, com massa de aproximadamente 20 mg, foram encapsuladas em invólucros de plástico e irradiadas atrás de uma placa de acrílico com aproximadamente 5 mm de espessura, para garantir as condições de equilíbrio eletrônico (Johns e Cunningham, 1974). Para efeito comparativo, foram colocados junto com as alíquotas três monocristais não sensibilizados. O material foi irradiado no Laboratório GamaLab (DEN/UFPE), utilizando o irradiador n $^\circ$ 2, que possui uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , cuja taxa de dose absorvida no ar em março de 2007 era igual a 6,67 Gy/h. As curvas de intensidade TL para essas alíquotas foram obtidas com doses-teste de 5 Gy, 50 Gy, 500 Gy, 2 kGy e 5 kGy. Para as doses-teste de 5, 50 e 500 Gy, as leituras foram feitas 1 hora após a irradiação. Para as alíquotas expostas à doses-teste de 2 e 5 kGy, as leituras foram feitas 48 horas após a irradiação. Este procedimento foi realizado a fim de evitar a saturação da fotomultiplicadora da leitora TL devido ao intenso sinal do primeiro pico a  $110^\circ\text{C}$ , logo após a irradiação.

Para o quartzo sensibilizado, foram separadas três alíquotas das seguintes faixas: 300x425  $\mu\text{m}$ , 300x315  $\mu\text{m}$ , 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ . A fim de evitar a saturação da fotomultiplicadora da leitora TL, a massa das alíquotas foi reduzida para 5 mg. Também foram separados três monocristais sensibilizados e três fragmentos de monocristal das seguintes faixas: 2800x4760  $\mu\text{m}$ , 2000x2800  $\mu\text{m}$ , 1700x2000  $\mu\text{m}$  e 850x1700  $\mu\text{m}$ . Para essas faixas, foram escolhidos os fragmentos de monocristal que apresentaram valores próximos entre suas dimensões e massa. O valor da massa para essas amostras variou entre 4 e 26 mg. O material foi irradiado na condição de equilíbrio eletrônico com uma dose-teste de 50 mGy, utilizando a fonte de  $^{60}\text{Co}$  descrita anteriormente.

As curvas de intensidade TL foram obtidas com uma leitora TL Harshaw-Bicron, modelo M3500, equipada com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R6094. O software utilizado para aquisição dos dados foi o Net-Rems, do mesmo fabricante da leitora TL. Os dados obtidos com este software foram convertidos para o formato .asc, a fim de que pudessem ser processados nos aplicativos Microsoft Excel e Origin. As leituras foram realizadas no modo de aquecimento rampa, no intervalo entre 50 e 400  $^{\circ}\text{C}$ . A taxa de aquecimento utilizada foi de 2  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . Para as amostras particuladas, a leitura foi feita em cadinhos de platina colocados sobre a bandeja do equipamento. A Figura 3.5 apresenta uma curva de intensidade TL característica para o quartzo particulado na faixa 75x150  $\mu\text{m}$ , obtida na leitora Harshaw M3500. As medidas de interesse para este estudo correspondem ao sinal TL integrado na segunda região de leitura, entre 175 e 390  $^{\circ}\text{C}$ . Após as leituras, o sinal TL integrado foi normalizado em relação à dose e massa das respectivas amostras.

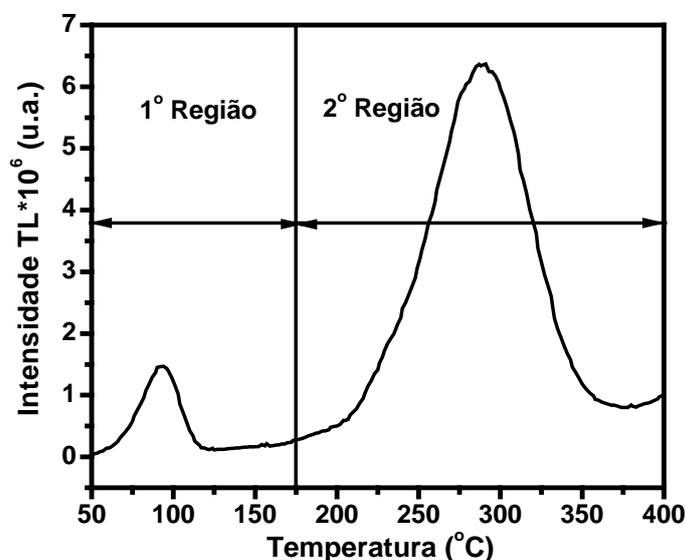


Figura 3.5 - Curva de intensidade TL característica do quartzo particulado (75x150  $\mu\text{m}$ ) obtida com taxa de aquecimento de 2  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ .

### 3.2.3. Espectroscopia RPE do quartzo particulado

Os efeitos da moagem e sensibilização com alta dose de radiação  $\gamma$  sobre a resposta TL do quartzo particulado foram complementados com espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Para este estudo, foram utilizadas alíquotas de quartzo particulado nas seguintes faixas: 300x425  $\mu\text{m}$ , 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ . As alíquotas, com massa de aproximadamente 200 mg, foram lidas em tubos de sílica vítrea de alta pureza (quartzo fundido), com diâmetro interno de 3 mm. As medidas foram feitas no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI-DEN/UFPE), utilizando um espectrômetro Bruker EMX<sup>+</sup>, operando na banda X (~9.83 GHz), à temperatura ambiente (~23 °C). Para obter a melhor condição de leitura, a intensidade do sinal RPE foi inicialmente investigada, variando a potência de microondas entre 0,002 e 63,25 mW, com atenuação de 5 dB. As medidas de interesse correspondem aos sinais observados na região entre 3400 e 3526 G (Gauss), pois neste intervalo ocorrem as observações relacionadas aos defeitos E', vacâncias de oxigênio e outros centros paramagnéticos associados da quebra de ligações Si-O (Munekuni et al; 1991; Fukuchi, 1993; Teixeira et al; 2005). Os sinais RPE foram registrados após a realização de 10 varreduras com os seguintes parâmetros: amplitude de modulação: 1 G; frequência de modulação: 100 kHz; constante de tempo: 10,24 ms; tempo de conversão: 20 ms e ganho:  $1 \times 10^4$ . Os fatores  $g$  dos sinais mais intensos foram identificados e posteriormente analisados em função do diâmetro médio das partículas. Para efeito comparativo, o sinal RPE de alíquotas de quartzo não sensibilizado na faixa 75x150  $\mu\text{m}$ , também foi investigado. A Figura 3.6 mostra o espectro RPE característico do quartzo particulado na faixa 75x150  $\mu\text{m}$ , após o procedimento de sensibilização.

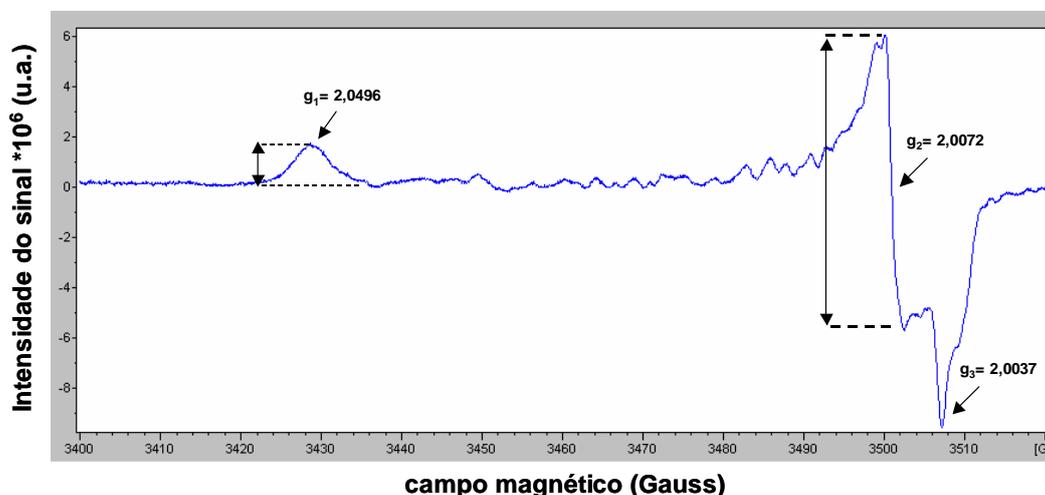


Figura 3.6 - Espectro RPE característico para o quartzo particulado na faixa 75x150  $\mu\text{m}$ , após o procedimento de sensibilização.

### 3.3. Preparação dos discos policristalinos e resultados obtidos

#### 3.3.1. Matriz de compactação e testes preliminares

Inicialmente tentou-se compactar o quartzo natural, previamente moído, sem adição de aglomerantes. Para isso, várias alíquotas com aproximadamente 50 mg foram separadas das seguintes faixas: 300x425  $\mu\text{m}$ , 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ . As alíquotas foram prensadas com uma força de 2500 kgf, utilizando uma prensa hidráulica Solotest, com capacidade para 20000 kgf, e uma matriz de compactação confeccionada por usinagem convencional. A Figura 3.7 apresenta as partes integrantes da matriz e suas dimensões. A parte externa da matriz foi confeccionada em bronze e a parte interna em aço inoxidável. O pino de compressão, com 6 mm de diâmetro, foi produzido em aço ferramenta VC130 e projetado para suportar uma carga de 3000 kgf.

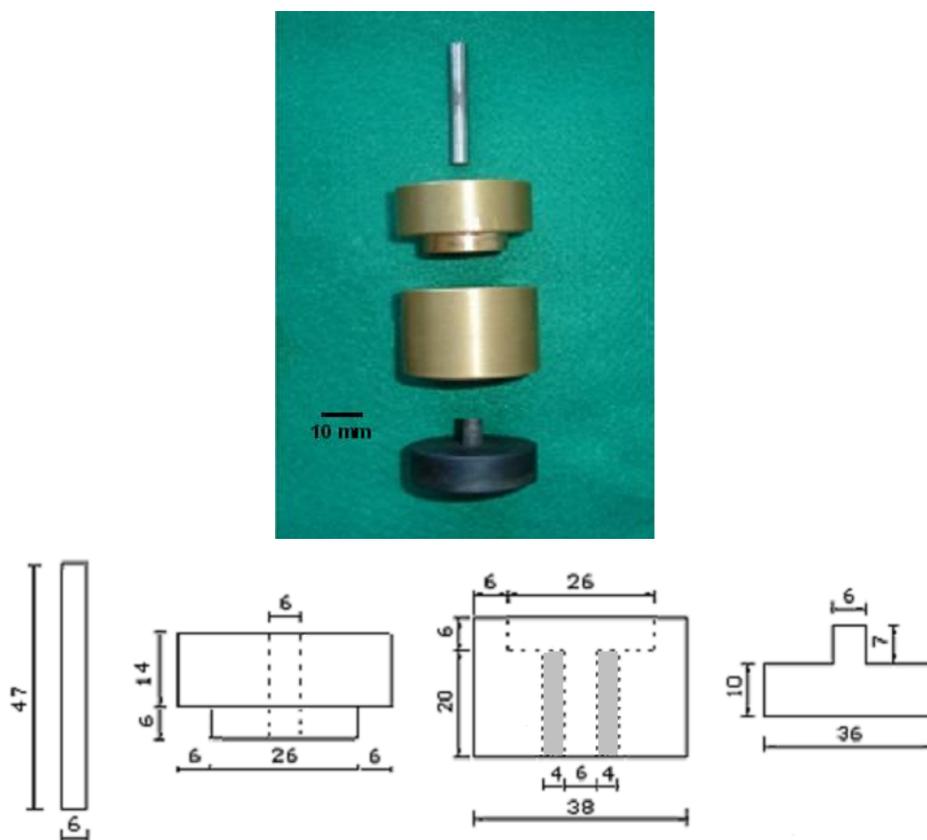


Figura 3.7 - Elementos constituintes da matriz de compactação utilizada na obtenção dos discos policristalinos.

Os resultados obtidos com a compactação do quartzo sem adição de aglomerante não foram satisfatórios, tendo em vista que para todas as faixas granulométricas os discos produzidos se apresentaram extremamente frágeis. Outras tentativas de compactação foram

feitas utilizando cargas compreendidas entre 3000 e 10000 kgf. Neste caso, foi utilizada uma matriz de compactação, semelhante à descrita na Figura 3.7, mas projetada para suportar uma carga máxima de 10000 kgf. Contudo, os discos produzidos com cargas maiores apresentaram a mesma fragilidade observada anteriormente, sem possibilidade de serem manipulados. Além de testar vários níveis de cargas, tentou-se também a aglutinação dos grãos de quartzo através da adição de acetona e etilenoglicol. Acredita-se que a dificuldade de obtenção de discos de quartzo puro, usando apenas a compactação mecânica, pode estar associado à sua propriedade piezométrica.

Para obtenção de discos policristalinos de quartzo, buscou-se a condição de compactação que permitisse a obtenção de discos resistentes ao manuseio. Neste sentido, tentou-se aglutinar o quartzo particulado utilizando diferentes tipos de aglomerantes de natureza mineral (caulim e bentonita) e orgânica (ADCER, CMC, TIXOLAM e Teflon). A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros utilizados na produção dos discos policristalinos com os diferentes tipos de aglomerantes testados. Nos Itens 3.3.2, 3.3.3 e 3.3.4, serão apresentadas as condições utilizadas para obtenção desses discos.

Tabela 3.2 - Condições de obtenção de discos policristalinos testados com diferentes aglomerantes.

<b>Aglomerante</b>	<b>Carga (kgf)</b>	<b>Tamanho de partícula (µm)</b>	<b>Proporção em massa % (aglomerante : quartzo)</b>	<b>Quantidade de discos</b>
<b>caulim</b>	(3x) 2200	150x300	80:20	10
		75x150	60:40	10
		38x75	60:40	10
		<38	60:40	10
		-	100:0	03
<b>bentonita</b>	2600	300x425		08
		150x300		08
		75x150	50:50	08
		38x75		08
		< 38		08
		-	100:0	03
<b>ADCER</b>			50:50	05
			100:0	04
<b>CMC</b>	500	150x300	50:50	05
			100:0	04
<b>TIXOLAN</b>			50:50	05
			100:0	04
<b>Teflon</b>	500	300x425		08
		150x300		33
		75x150	50:50	90
		38x75		03
		< 38		03
		-	100:0	03

### 3.3.2. Resultado obtido com uso de aglomerantes de natureza mineral

O primeiro material testado para aglomerar o quartzo particulado foi o caulim. O caulim é formado por um grupo de silicatos de alumínio hidratados, principalmente caulinita e haloisita, que apresentam estrutura triclínica e monoclínica, respectivamente. O caulim, cuja fórmula química é expressa por  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ , tem composição química teórica de 39,50% de  $Al_2O_3$ , 46,54% de  $SiO_2$  e 13,96% de  $H_2O$ . No entanto, pequenas variações em sua composição podem ser observadas (Luz e Lins, 2008).

Optou-se pelo uso do caulim, pois este mineral não apresenta emissão TL até 300 °C e é facilmente obtido com alto nível de pureza em granulometria fina (Guinea et al., 1999; Luz e Lins, 2005). Além disso, sabe-se que o caulim tem sido aplicado como material pozolânico para argamassas e concretos, devido à sua capacidade de reagir e combinar com o hidróxido de cálcio, formando compostos com poder aglomerante (Oliveira et al., 2004). O caulim utilizado neste estudo possui granulometria passante em malha de 75  $\mu m$ , e é procedente da empresa Armil Mineração do Nordeste Ltda (Parelhas, RN). Para a obtenção de discos com as granulometrias 150x300  $\mu m$ , 75x150  $\mu m$ , 38x75  $\mu m$  e < 38  $\mu m$ , o quartzo foi misturado com caulim na proporção mássica de 60% caulim para 40% quartzo. Na confecção dos discos com granulometria 150x300  $\mu m$ , a proporção mássica utilizada foi 80% caulim para 20% quartzo, como apresentado na Tabela 3.2.

A diminuição na proporção de quartzo na faixa 150x300  $\mu m$  foi devido à dificuldade de produzir discos coesos com granulometria superior a 150  $\mu m$ . O caulim e o quartzo particulado foram homogeneizados sobre um vidro relógio, utilizando uma espátula metálica durante 10 minutos. Após homogeneização, discos com aproximadamente 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram obtidos com força de 2200 kgf, aplicada três vezes consecutivas. Os materiais foram prensados utilizando a matriz de compactação apresentada na Figura 3.7. Para verificar a influência do aglomerante na resposta TL do quartzo, também foram produzidos discos com 100% de caulim. Posteriormente, foi constatado que o caulim não interfere na resposta TL do quartzo, pois a resposta TL dos discos com 100% de caulim não ultrapassou o valor de 1,7 nC/mg para doses-teste entre 50 e 200 mGy. A obtenção de discos com integridade estrutural aceitável às manipulações só foi possível após três repetições consecutivas da carga utilizada. Depois de prensados, os discos foram submetidos ao tratamento térmico padrão, descrito no Item 3.1. O tratamento térmico padrão foi realizado com o objetivo de aumentar a coesão dos discos através da desidratação do caulim. Ao término do tratamento térmico, a massa dos discos foi medida utilizando uma balança

analítica com resolução de 0,0001 g. A massa de cada disco foi de aproximadamente 50 mg. A Figura 3.8 apresenta alguns discos obtidos com caulim e quartzo particulado nas faixas compreendidas entre 38 e 300  $\mu\text{m}$ . Com a introdução do caulim, foi possível realizar a manipulação dos discos durante todas as etapas deste estudo. Logo, constatou-se que o caulim pode ser empregado satisfatoriamente como um aglomerante do quartzo para partículas menores que 150  $\mu\text{m}$ .

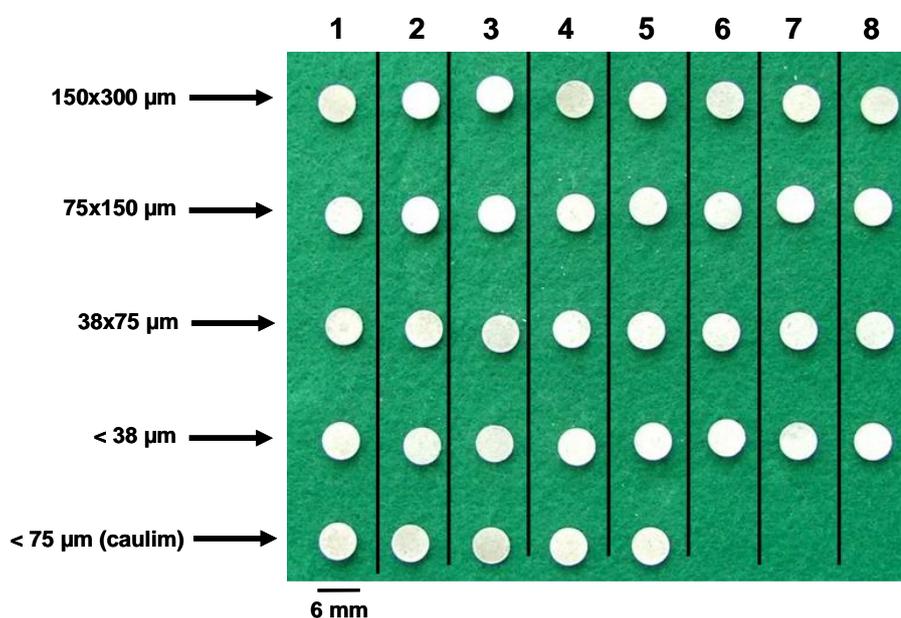


Figura 3.8 - Discos de quartzo particulado aglomerados com caulim.

O segundo material testado para aglomerar o quartzo particulado foi a bentonita. A bentonita é uma mistura de argilas, essencialmente formada por montmorilonita (60-80%), outras argilas (ilita e caulinita), além de quartzo, feldspato, pirita (sulfeto) e micas. A argila montmorilonítica faz parte do grupo das esmectitas, uma família de argilas com propriedades expansivas em meio aquoso. A bentonita pode ser sódica, cálcica ou mista, sendo que a bentonita sódica apresenta alta capacidade de expansão em meio aquoso em relação à bentonita cálcica (Luz e Lins, 2005).

Optou-se pela bentonita, pois esta matéria prima é utilizada como aglutinante de areias de moldagem (sobretudo sílica) usadas em fundição (Luz e Lins, 2005). A bentonita utilizada neste estudo, conhecida como Verde-Lodo (bentonita cálcica), possui granulometria passante em malha de 38  $\mu\text{m}$ , e é procedente do município de Boa Vista (PB). Para a obtenção de discos com as granulometrias 300x425  $\mu\text{m}$ , 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ , o quartzo foi misturado com bentonita em proporções mássicas iguais, conforme apresentado na Tabela 3.2. Com a utilização da bentonita, foi possível a obtenção de discos

com maior percentual de quartzo. Além disso, não houve dificuldade na confecção de discos coesos com granulometria superior a 150  $\mu\text{m}$ . Para verificar a influência desse aglomerante na resposta TL do quartzo, também foram produzidos discos com 100% de bentonita. A resposta TL para esses discos não ultrapassou o valor de 2,0 nC/mg para doses-teste entre 50 e 200 mGy. O procedimento utilizado para a obtenção de discos de quartzo com bentonita foi o mesmo utilizado na produção dos discos de quartzo com caulim. Contudo, discos coesos foram obtidos com carga de 2600 kgf, aplicada uma única vez. A massa dos discos produzidos com bentonita foi de aproximadamente 50 mg. A Figura 3.9 apresenta alguns discos aglomerados com bentonita e quartzo particulado nas faixas entre 38 e 425  $\mu\text{m}$ .

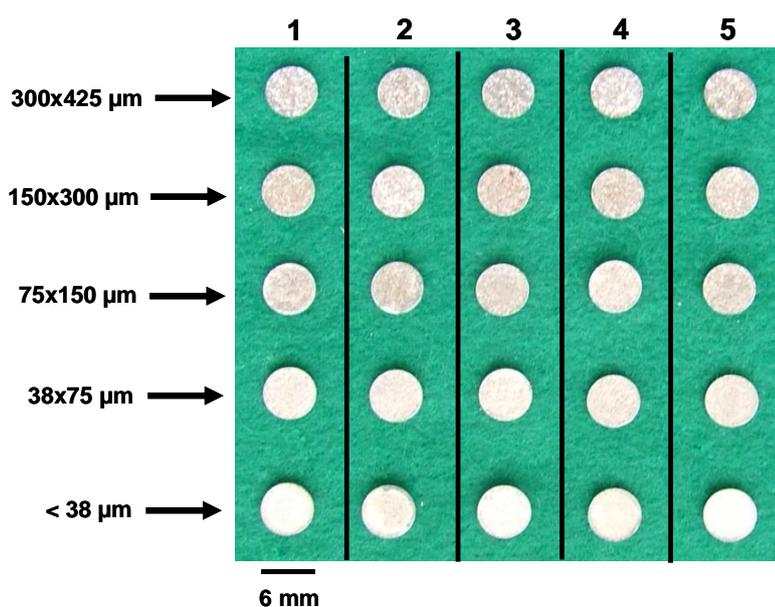


Figura 3.9 - Discos de quartzo particulado aglomerados com bentonita.

### 3.3.3. Resultado obtido com uso de aglomerantes à base de carboximetilcelulose

Posteriormente foram testados alguns aglomerantes a base de carboximetilcelulose de sódio, obtidos comercialmente na forma floculada. Os aglomerantes industriais ADECER, CMC e TIXOLAM foram escolhidos por serem utilizados com frequência na fabricação de cerâmicas para próteses dentárias (Ramos Filho, 2008). Estes aglomerantes são materiais resultantes do tratamento da celulose em solução de hidróxido de sódio (NaOH) e monocloroacetato de sódio ( $\text{ClCH}_2\text{-COONa}$ ), que substituem os grupos ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) na cadeia da celulose formando ésteres (Nie et al., 2004). O CMC é procedente da empresa Manchester Química do Brasil Ltda e o ADCER é procedente da empresa Adcer Produtos Químicos Ltda. O TIXOLAM é fornecido pela empresa Lamberti Ceramic Additives e distribuído no Brasil pela empresa Lambra Produtos Químicos Auxiliares. Para cada aglomerante foram

produzidos 5 discos utilizando quartzo particulado na faixa 150x300  $\mu\text{m}$ , conforme apresentado na Tabela 3.2. Esses discos foram produzidos em proporções mássicas iguais de aglomerante e quartzo. A carga utilizada foi de 500 kgf. Nesta etapa, também foram produzidos discos com 100% destes aglomerantes. Depois de prensados, os discos foram submetidos ao tratamento térmico padrão, descrito no Item 3.1. Ao término do tratamento, observou-se que os discos produzidos com esses materiais não resistiam ao tratamento realizado a 400 °C, apresentando baixa resistência ao manuseio e escurecimento provocado pela combustão do aglomerante. A Figura 3.10 mostra alguns discos antes e após o tratamento térmico a 400 °C. Na Figura 3.10(a), é possível observar o escurecimento dos discos produzidos com 100% de aglomerante, após o tratamento térmico padrão. Esse escurecimento também pode ser observado para os discos de quartzo produzidos com CMC e ADCER, como mostra a Figura 3.10(b). Nota-se ainda, que os discos produzidos com CMC e ADCER apresentam grande degradação, decorrente da manipulação realizada com pinça. Os discos produzidos com TIXOLAM não apresentaram resistência ao manuseio após o tratamento térmico, sendo impossível a manipulação dos mesmos.

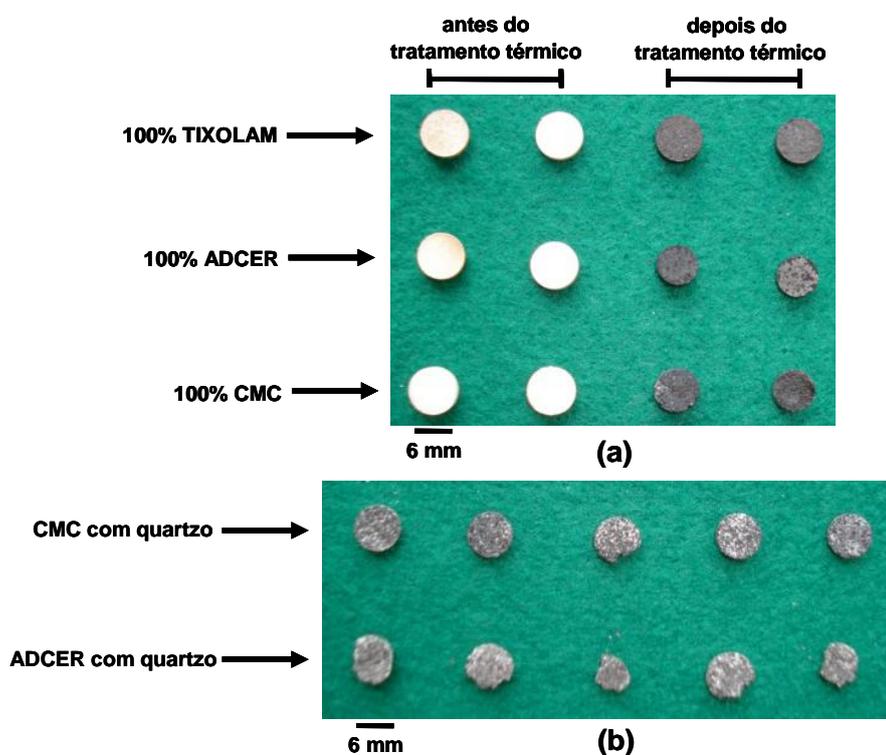


Figura 3.10 - Discos produzidos com 100% de TIXOLAM, ADECER e CMC, antes e após o tratamento térmico padrão (a) e discos de quartzo particulado (150x300  $\mu\text{m}$ ) aglomerados com CMC e ADCER (b).

### 3.3.4. Resultado obtido com uso de Teflon

Um outro aglomerante investigado foi o Teflon (politetrafluoretileno - PTFE). O material aqui utilizado é procedente da empresa Du Ponts Ltda, o qual foi obtido comercialmente na forma floculada. O Teflon foi escolhido por ser empregado na obtenção de dosímetros com tratamento térmico a 400 °C durante 1 h (Shawbow e Condon, 1968; Yang et al., 2002; Fukimori e Campos, 2007). Alguns testes preliminares foram realizados com esse material utilizando quartzo particulado das faixas 300x425 µm, 150x300 µm, 75x150 µm, 38x75 µm e < 38 µm, conforme apresentado na Tabela 3.2. Os discos produzidos com proporções mássicas iguais de Teflon e quartzo apresentaram resistência mecânica satisfatória ao manuseio após aplicação da carga de 500 kgf. Além disso, foi observado um aumento na coesão desses discos após a realização de três tratamentos térmicos consecutivos a 400 °C durante 1 h, não sendo observados sinais de combustão do Teflon. Para verificar a influência do Teflon na resposta TL do quartzo, também foram produzidos discos com 100% de Teflon. Posteriormente, foi constatado que o Teflon não interfere na resposta TL do quartzo, pois a resposta TL dos discos produzidos com 100% de Teflon não ultrapassou 0,5 nC/mg para doses-teste entre 50 e 200 mGy. A leitura TL foi realizada em um equipamento Victoreen, modelo 2800M. A Figura 3.11 ilustra o registro de uma leitura TL para um disco produzido com 100% de Teflon.



Figura 3.11 - Leitura TL característica para um disco produzido com 100% de Teflon (dose-teste: 50 mGy).

Após os testes preliminares com Teflon, dois lotes contendo 30 discos cada foram obtidos com a carga de 500 kgf. O primeiro lote foi produzido com quartzo particulado na

faixa de 150x300  $\mu\text{m}$  e o outro utilizando a faixa granulométrica 75x150  $\mu\text{m}$ . A massa de cada disco foi de aproximadamente 50 mg. Para analisar o efeito do tratamento térmico sobre a coesão dos discos, os mesmos foram colocados sobre uma bandeja de alumínio e submetidos a vários tratamentos térmicos. Os tratamentos foram realizados a 400 °C durante 1 h. Para isso, foi utilizado um forno tipo mufla da marca Linn High Therm, modelo Linn 111 (volume interno igual a 1,5 litros). Ao fim de cada tratamento, os discos foram manipulados utilizando uma pinça e, em seguida, a massa de cada disco foi aferida. O primeiro tratamento térmico foi realizado em 20 discos de cada lote. Antes de realizar o segundo tratamento térmico, 5 discos de cada lote foram removidos e estocados. Este procedimento foi repetido após a finalização do quinto e do décimo tratamento. A massa dos discos remanescentes foi determinada após cada tratamento. A Tabela 3.3 sumariza o procedimento utilizado para analisar o efeito do tratamento térmico sobre a coesão dos discos.

Tabela 3.3 - Massa média dos discos após um determinado número de tratamentos térmicos.

Discos	Nº de tratamentos térmicos	lote 75x150 $\mu\text{m}$	lote 150x300 $\mu\text{m}$
		massa $\pm$ desvio (mg)	massa $\pm$ desvio (mg)
30	0	49,89 $\pm$ 0,34	49,94 $\pm$ 0,30
20	1	49,63 $\pm$ 0,45	49,58 $\pm$ 0,54
15	5	48,97 $\pm$ 0,44	48,70 $\pm$ 0,94
10	10	48,55 $\pm$ 0,41	48,24 $\pm$ 1,01
5	20	48,04 $\pm$ 0,44	47,14 $\pm$ 1,34

A Figura 3.12 apresenta a perda de massa dos discos observada em função do número de tratamentos térmicos. Na Figura 3.12(a), observa-se uma queda acentuada da massa dos discos produzidos com grãos 150x300  $\mu\text{m}$  para os primeiros 10 tratamentos. Depois disso, a massa desses discos tende a estabilizar embora o desvio-padrão seja relativamente alto. A Figura 3.12(b) mostra uma perda de massa mais suave para os discos produzidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$ , comparada com a perda de massa dos discos produzidos com grãos 150x300  $\mu\text{m}$ . Após 20 tratamentos térmicos, a perda de massa observada para os discos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$  foi de aproximadamente 3,7%, enquanto que, para os discos com grãos 150x300  $\mu\text{m}$  foi de aproximadamente 5,6%. Além disso, os discos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$  apresentam menor desvio-padrão ao longo dos tratamentos térmicos, sugerindo uma maior estabilidade na massa. Depois de analisar o comportamento da massa para os dois lotes, a superfície dos discos produzidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$  e 150x300  $\mu\text{m}$  foi investigada por MEV.

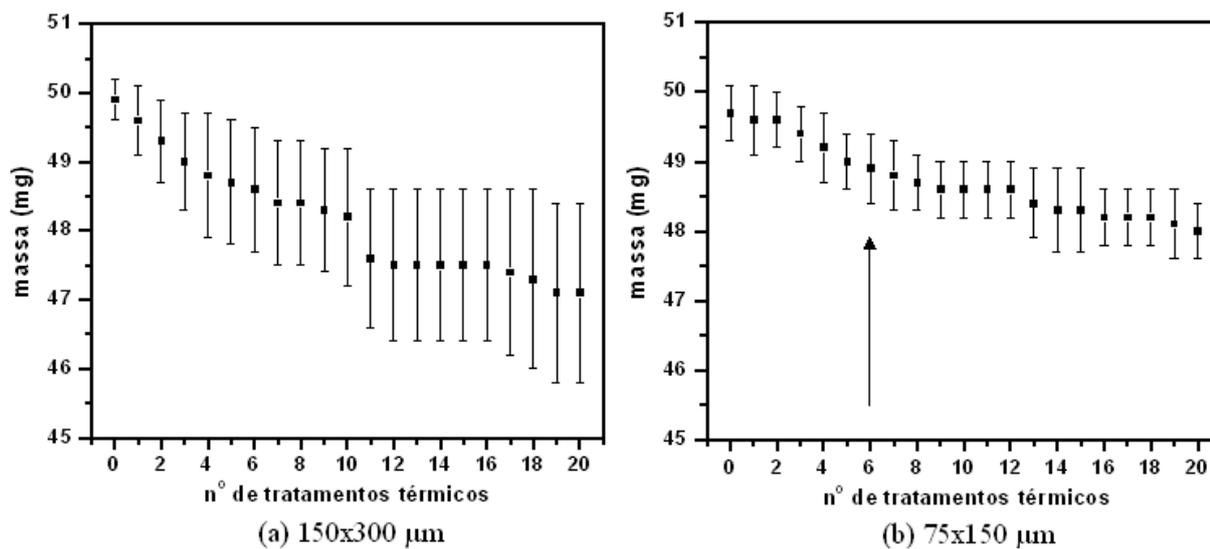


Figura 3.12 - Perda de massa observada nos discos produzidos com quartzo particulado compactado com Teflon.

A partir dos resultados apresentados acima, foi possível definir a condição mais favorável para a confecção de um novo lote de discos compactados com Teflon. O tempo de tratamento foi escolhido com base nas observações feitas na Figura 3.12, onde a massa dos discos produzidos com grãos 75x150 µm apresenta-se mais estável a partir do sexto tratamento. Para este método de fabricação, não foi possível a utilização de tratamentos térmicos acima de 400 °C, tendo em vista o ponto de fusão do aglomerante Teflon e também porque a sensibilização do quartzo pode ser afetada pela redução dos centros  $E'$  e  $[AlO_4]^0$ . Assim, um novo lote contendo 60 discos foi produzido com grãos na faixa 75x150 µm e tratamento térmico a 400 °C durante 6 horas. A Figura 3.13 apresenta alguns desses discos.

Para avaliar as dimensões e a rugosidade da superfície dos discos, foi utilizado um lote de 30 discos. As dimensões dos 30 discos foram medidas utilizando um micrômetro digital Mitutoyo-156/101. A espessura e o diâmetro médios desses discos foram, respectivamente,  $0,96 \pm 0,50$  mm e  $6,02 \pm 0,50$  mm. O perfil de rugosidade dos discos foi avaliado utilizando um perfilômetro de contato Mitutoyo SurfTest SJ-400 e valor de *cut-off* igual a 0,8 mm. Para cada disco, foram realizadas seis medidas em direções aleatórias sendo três medidas em cada face. A média aritmética dos desvios verticais ( $R_a$ ) e a média aritmética dos cinco maiores desvios pico-vale ( $R_z$ ) foram os parâmetros escolhidos para caracterizar a rugosidade da superfície. A Figura 3.14 apresenta um perfil de rugosidade característico da superfície de um disco de quartzo particulado 75x150 µm compactado com Teflon.

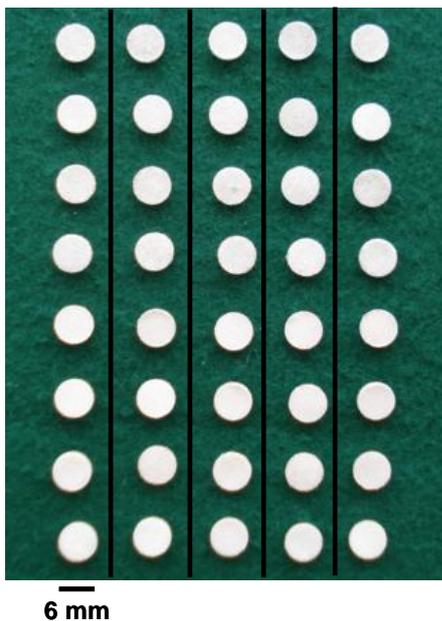


Figura 3.13 - Discos de quartzo particulado 75x150  $\mu\text{m}$  aglomerados com Teflon.

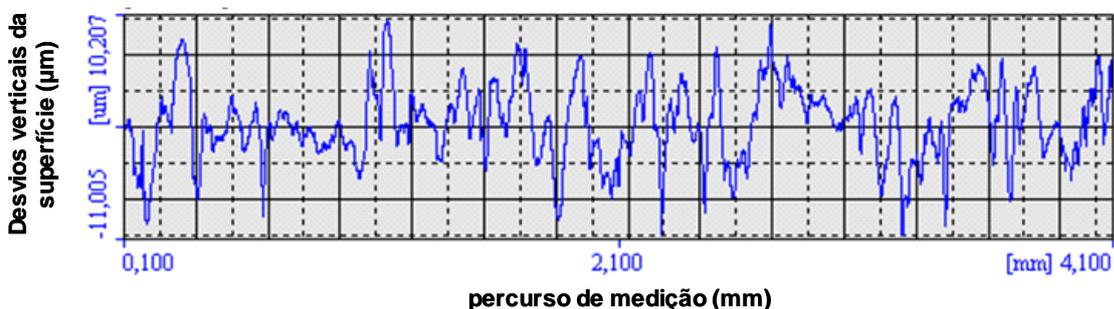


Figura 3.14 - Perfil de rugosidade característico da superfície de um disco de quartzo 75x150  $\mu\text{m}$  aglomerado com Teflon.

### 3.4. Avaliação da integridade dos discos compactados com Teflon

A integridade física dos discos produzidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$  foi avaliada por meio de ensaios vibratórios utilizando duas metodologias distintas. O primeiro procedimento constituiu em avaliar a perda de massa dos discos após serem submetidos à agitação ultrassônica. Para realizar este ensaio, 5 discos foram colocados separadamente em béquers de 100 ml, os quais foram colocados dentro de béquers de 250 ml. Depois disso, o conjunto foi submetido à agitação ultrassônica em tempos progressivos entre 3 e 60 minutos. A perda de massa dos discos foi avaliada após um determinado tempo de agitação. Este ensaio foi realizado utilizando um equipamento UltraSonic Cleaner com frequência de 40 kHz.

O segundo teste de vibração consistiu em avaliar a perda de massa dos discos utilizando um sistema de agitação que propiciasse maior amplitude de vibração. Para realizar

este ensaio, 5 discos foram colocados separadamente em recipientes de plástico com 40 ml e submetidos a um grau de agitação mais severo para o intervalo de tempo entre 3 e 60 minutos. Este ensaio foi realizado utilizando um equipamento de peneiramento Rot-up, marca Via Test, com frequência de 100 Hz.

Após realizar os ensaios vibratórios de ultrassom e Rot-up, o perfil de rugosidade foi medido e comparado com o perfil de rugosidade antes desses ensaios. Depois disso, a morfologia da superfície dos discos foi avaliada por MEV.

### **3.5. Caracterização das propriedades dosimétricas**

Neste item, serão apresentados os procedimentos utilizados para estudo das propriedades dosimétricas de outros 30 discos produzidos com grãos 75x150 µm e tratados termicamente a 400 °C durante 6 h. Para estes discos, foram investigados os seguintes parâmetros: curva de intensidade TL, reprodutibilidade do sinal TL, resposta TL em função da dose, dependência energética e estabilidade do sinal TL.

#### **3.5.1. Caracterização da curva de intensidade TL**

Para caracterizar a curva de intensidade TL foram utilizados 5 discos do novo lote. Esses discos foram irradiados na condição de equilíbrio eletrônico com uma dose-teste de 50 mGy. A irradiação foi feita no Laboratório GamaLab (DEN/UFPE), utilizando o irradiador n°2, que possui a fonte de <sup>60</sup>Co. As curvas de intensidade TL para esses discos foram obtidas com a leitora TL Harshaw-Bicron M3500. Nesta etapa, também foram caracterizadas as curvas de intensidade TL para os discos compactados com caulim e bentonita. Os procedimentos para caracterização da curva de intensidade TL dos discos, bem como os parâmetros de leitura e aquisição dos dados, foram os mesmos utilizados para caracterização da curva de intensidade TL dos discos monocristalinos e do quartzo particulado, conforme anteriormente descritos no Item 3.2.2.

#### **3.5.2. Reprodutibilidade do sinal TL**

O estudo da reprodutibilidade da resposta TL foi realizado em 30 discos do novo lote. Os discos foram irradiados no Laboratório de Metrologia e Radiações Ionizantes (DEN/UFPE), utilizando uma fonte de <sup>137</sup>Cs, cuja taxa de dose absorvida no ar em janeiro de 2009 era igual a 41,49 Gy/h. Os discos foram posicionados a uma distância de 1,5 m do centro do feixe de radiação e irradiados na condição de equilíbrio eletrônico com uma dose-teste de 10 mGy. A Figura 3.15 apresenta o arranjo utilizado para a irradiação dos discos.

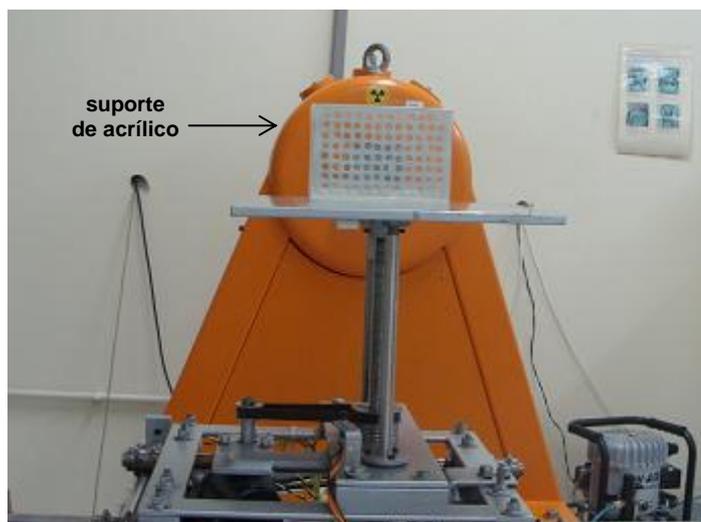


Figura 3.15 - Arranjo utilizado para a irradiação dos discos 75x150  $\mu\text{m}$  com a fonte de  $^{137}\text{Cs}$ .

Depois de irradiar os discos, a leitura TL foi realizada no equipamento Victoreen, utilizando o modo de aquecimento rampa. Os parâmetros de aquecimento foram: 1ª rampa: aquecimento entre a temperatura ambiente e 200 °C em 10 segundos (primeira região); 2ª rampa: aquecimento entre 200 e 350 °C em 25 segundos (segunda região). As medidas de interesse para este estudo correspondem ao sinal TL apresentado na segunda região de leitura, no intervalo entre 200 e 350 °C. Esta região foi escolhida como região de interesse, por apresentar maior estabilidade do sinal TL. A área de cada região é apresentada em unidades de carga elétrica (nC ou  $\mu\text{C}$ ). A Figura 3.16 ilustra o registro de uma leitura TL para um disco de quartzo do novo lote produzido com grãos 75x150  $\mu\text{m}$ .

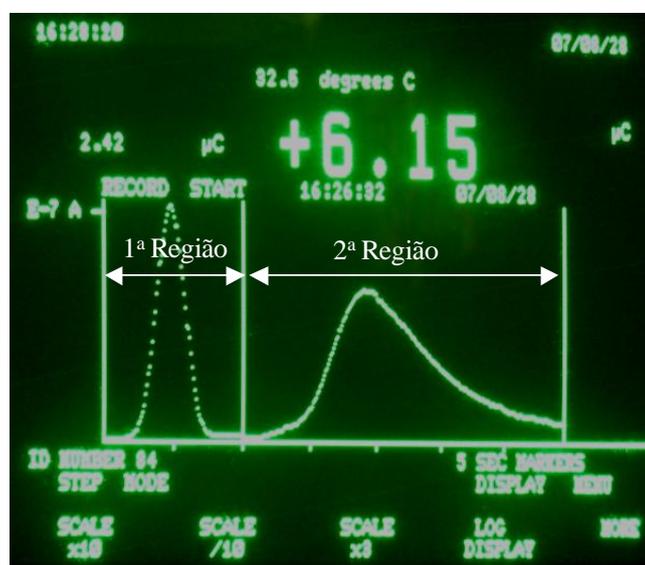


Figura 3.16 - Picos de emissão TL e regiões de leitura na leitora Victorren 2800M.

O procedimento de irradiação e leitura TL foi repetido cinco vezes, sendo calculados o valor médio das leituras ( $\bar{x}$ ) os respectivos desvios-padrão (s). Antes de cada irradiação, os discos foram tratados termicamente de acordo com o procedimento descrito no Item 3.1 e, em seguida, novamente lidos para verificação da eficiência do tratamento térmico (leitura do branco). A média dos valores do branco foi subtraída da leitura obtida de cada disco após irradiação. O valor médio das leituras do branco foi de aproximadamente  $2,90 \pm 0,65$  nC. Depois de subtrair o valor do branco, o sinal TL foi normalizado em relação à dose e à massa dos discos.

Para avaliar a reprodutibilidade do sinal TL, dois critérios de seleção foram adotados. Inicialmente, foram removidos os discos que apresentaram variância em torno da média geral com valor maior ou igual a 9 %. Em seguida, foram removidos os discos que apresentaram valor médio fora do intervalo  $\bar{x} \pm 1s$ . No total, 12 discos não atenderam aos critérios de seleção, sendo descartados.

### **3.5.3. Resposta TL em função da dose**

Para o estudo da resposta TL em função da dose, os 18 discos que atenderam aos dois critérios de seleção descritos acima foram irradiados com doses-teste entre 0,5 e 200 mGy, utilizando as fontes de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ . Para cada dose, foram utilizados 3 discos, sendo calculados o valor médio das leituras e os respectivos desvios-padrão. As leituras dos discos foram feitas no equipamento Victoreen 2800M, utilizando o mesmo procedimento descrito no Item 3.5.2. Nesta etapa, as curvas de calibração dos discos monocristalinos de quartzo, do quartzo particulado e dos dosímetros TLD-100 (LiF:Mg,Ti), também foram obtidas. Para os dosímetros TLD-100, os parâmetros de aquecimento utilizados no equipamento Victoreen 2800M foram: 1ª rampa: aquecimento entre a temperatura ambiente e 160 °C, em 10 segundos (primeira região); 2ª rampa: aquecimento entre 160 e 320 °C em 20 segundos (segunda região).

### **3.5.4. Estudo da dependência energética**

Para o estudo da dependência energética, os 18 discos que atenderam aos critérios de seleção e 20 dosímetros TLD-100 foram irradiados no ar com diferentes doses, com feixe de raios X de espectro estreito (ISO 4037-1) com as seguintes energias: 16, 24, 33, 48 e 65 keV. Para isso, esses materiais foram colocados em uma placa de isopor (poliestireno expandido) e irradiados a uma distância de 3,0 m do centro do feixe de raios X. Nesta etapa, também foram

realizadas medidas utilizando as energias das fontes de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ . Para cada energia, foram obtidas curvas de calibração com doses entre 0,6 e 8 mGy. As energias dos feixes de radiação, bem como as taxas de *kerma* no ar a 3,0 m do foco do tubo de raios X, foram previamente determinadas pelo Laboratório de Metrologia e Radiações Ionizantes da UFPE. A Tabela 3.4 apresenta a qualidade dos feixes de raios X utilizados e os valores das taxas de *kerma* no ar previamente determinados.

Tabela 3.4 - Condições de irradiação com feixes de raios X.

Qualidade do feixe de raios-X	Energia (keV)	Tensão (kV)	Filtro adicional (mm)	Taxa de <i>kerma</i> no ar a 3,0 m ( $\mu\text{Gy}/\text{min}$ )
N20	16	20	1,0 Al	178,7
N30	24	30	4,0 Al	111,1
N40	33	40	4,0 Al + 0,2 Cu	60,1
N60	48	60	4,0 Al + 0,6 Cu	94,9
N80	65	80	4,0 Al + 2,0 Cu	53,5

Para cada dose, foram utilizados 3 discos e 3 dosímetros TLD-100, sendo calculados o valor médio das leituras e os respectivos desvios-padrão. A leitura TL foi feita no equipamento Victoreen 2800M, utilizando para os discos e para os dosímetros TLD-100, os respectivos parâmetros de aquecimento. A partir das curvas de calibração foram obtidos os valores dos coeficientes angulares para cada energia do feixe de radiação. Para analisar a sensibilidade dos discos do novo lote em função da energia, os valores encontrados para os coeficientes angulares foram normalizados em relação ao valor do coeficiente angular correspondente à energia do  $^{60}\text{Co}$ .

### 3.5.5. Estabilidade do sinal TL

A estabilidade da resposta TL na região entre 200 e 350 °C em função do tempo de estocagem foi avaliada utilizando os 18 discos que atenderam aos critérios de seleção. Nesse estudo, os discos foram irradiados na condição de equilíbrio eletrônico com uma dose de 10 mGy, utilizando a fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Para isso, os discos foram envolvidos em um filme de plástico preto e posicionados a uma distância de 1,0 m do centro do feixe de radiação.

A leitura TL de 3 discos foi efetuada 1 hora após o término da irradiação. Os demais discos foram armazenados na ausência da luz natural e artificial, em ambiente com temperatura de  $(23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$  e umidade relativa do ar de  $(58 \pm 17\%)$ . Os discos foram

avaliados de 3 em 3, no período de 1, 7, 14, 21, 30, 45 e 60 dias. Todas as leituras foram realizadas utilizando o equipamento Victoreen 2800M. Ao término desse estudo, os discos foram submetidos ao tratamento térmico padrão descrito no item 3.1 e armazenados para o reuso.

## 4. ANÁLISE DA RESPOSTA TL DO QUARTZO PARTICULADO

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos para o quartzo particulado classificado em diferentes faixas granulométricas. Tais resultados são discutidos considerando as análises realizadas por DRX, MEV e espectroscopia RPE.

### 4.1. Curva de intensidade TL do quartzo particulado: Análise qualitativa

A Figura 4.1 mostra as curvas de intensidade TL em função da temperatura para o quartzo particulado não sensibilizado, classificado nas faixas granulométricas 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ , e irradiado com diferentes doses-teste. A Figura 4.1(a) mostra as curvas de intensidade TL obtidas com uma dose-teste de 5 Gy. Estas curvas apresentam um intenso pico próximo a 90 °C, o qual corresponde ao conhecido pico a 110 °C do quartzo, e outro pico de menor intensidade próximo a 140 °C. Nota-se também que a diminuição no tamanho de partícula acarretou um aumento na intensidade TL para os picos a 90 e 140 °C. Entretanto, a intensidade TL diminuiu para amostras com granulometrias < 38  $\mu\text{m}$ . Este comportamento é semelhante ao observado para partículas de iodeto de potássio (IK) e sílica vítrea, nas mesmas faixas granulométricas, expostas a doses semelhantes (Dhoble et al., 1991; Ranjbar et al., 1999). A Figura 4.1(b) mostra as curvas de intensidade TL para uma dose-teste de 50 Gy. Para esta dose, nota-se os picos a 90 e 140 °C, e o surgimento de um pico a 325 °C. Nota-se ainda que a intensidade TL para o pico a 325 °C cresce com a redução do tamanho de partícula.

A Figura 4.1(c) mostra as curvas de intensidade TL para uma dose-teste de 500 Gy. Além dos picos a 110 e 325 °C, o surgimento de um novo pico é observado próximo a 215 °C. Neste caso, observa-se um comportamento oposto com respeito ao tamanho de partícula, ou seja, a intensidade TL para o pico a 215 °C cresce com o aumento do tamanho de partícula. As Figuras 4.1(d) e (e) mostram as curvas de intensidade TL para doses-teste de 2 e 5 kGy, respectivamente. Para essas doses, o pico a 110 °C é muito intenso, podendo ocorrer a saturação da fotomultiplicadora do equipamento de leitura TL. Contudo, estudos mostram que a intensidade do pico a 110 °C decresce logo após a irradiação, evidenciando o fenômeno conhecido por desvanecimento anômalo (McKeever, 1985). Para evitar a saturação da fotomultiplicadora, as leituras TL para essas doses foram realizadas 48 horas após a irradiação. Este procedimento justifica a ausência do pico a 110 °C nestas figuras. Nota-se ainda a presença de um pico intenso a 215 °C, o qual possui maior emissão TL para partículas

mais grossas. Devido à intensidade deste pico, o pico a 325 °C não é observado sendo completamente suprimido.

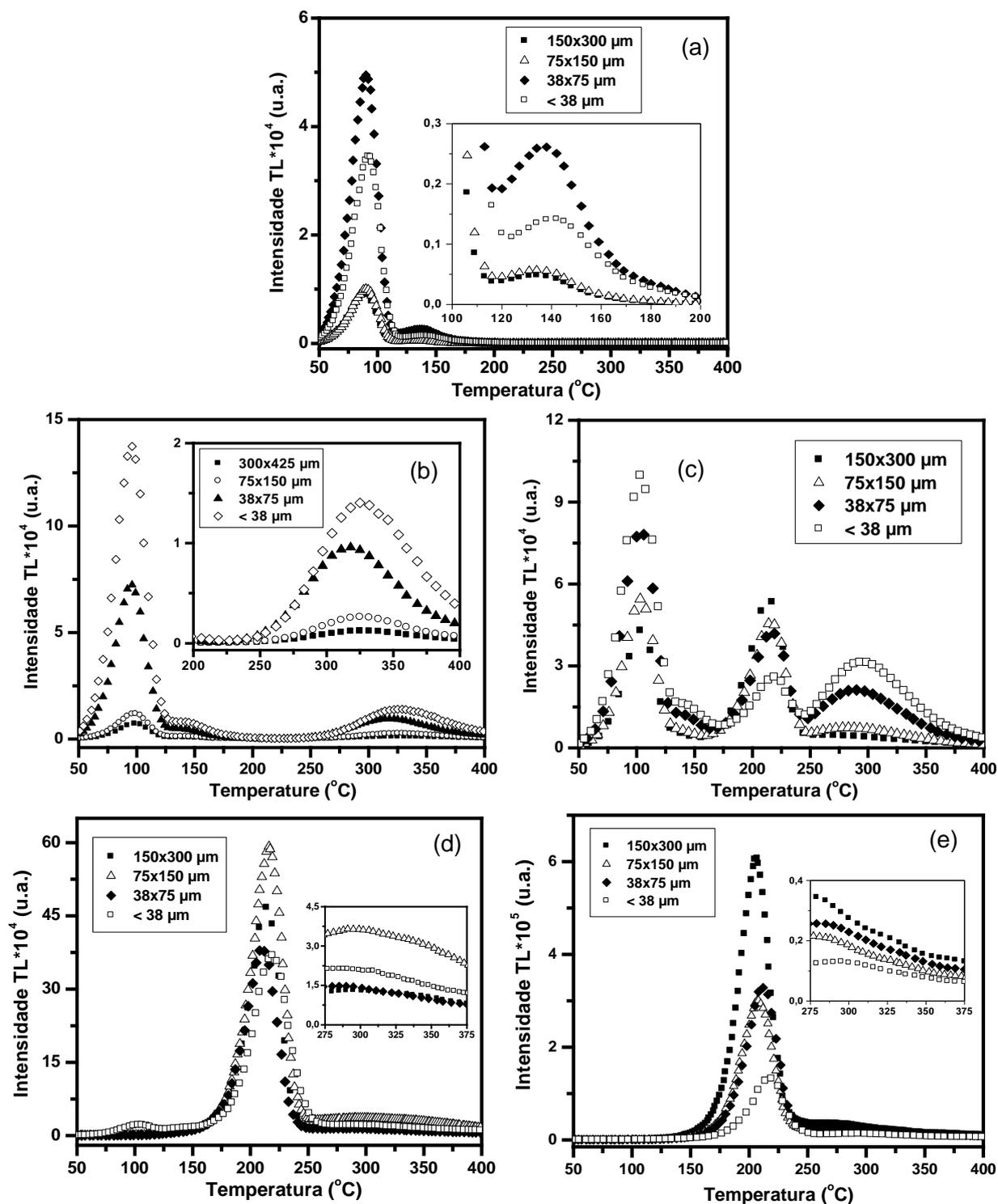


Figura 4.1 - Curvas de intensidade TL normalizada em relação à dose e à massa das alíquotas de quartzo particulado não sensibilizado (dose-teste: 5 Gy (a), 50 Gy (b), 500 Gy (c), 2 kGy (d) e 5 kGy (e)).

A Figura 4.2 apresenta as curvas de intensidade TL em função da temperatura para os discos monocristalinos extraídos das lâminas e para o quartzo particulado, após o processo de sensibilização. As curvas de intensidade TL presentes nesta figura foram obtidas com uma dose-teste de 50 mGy.

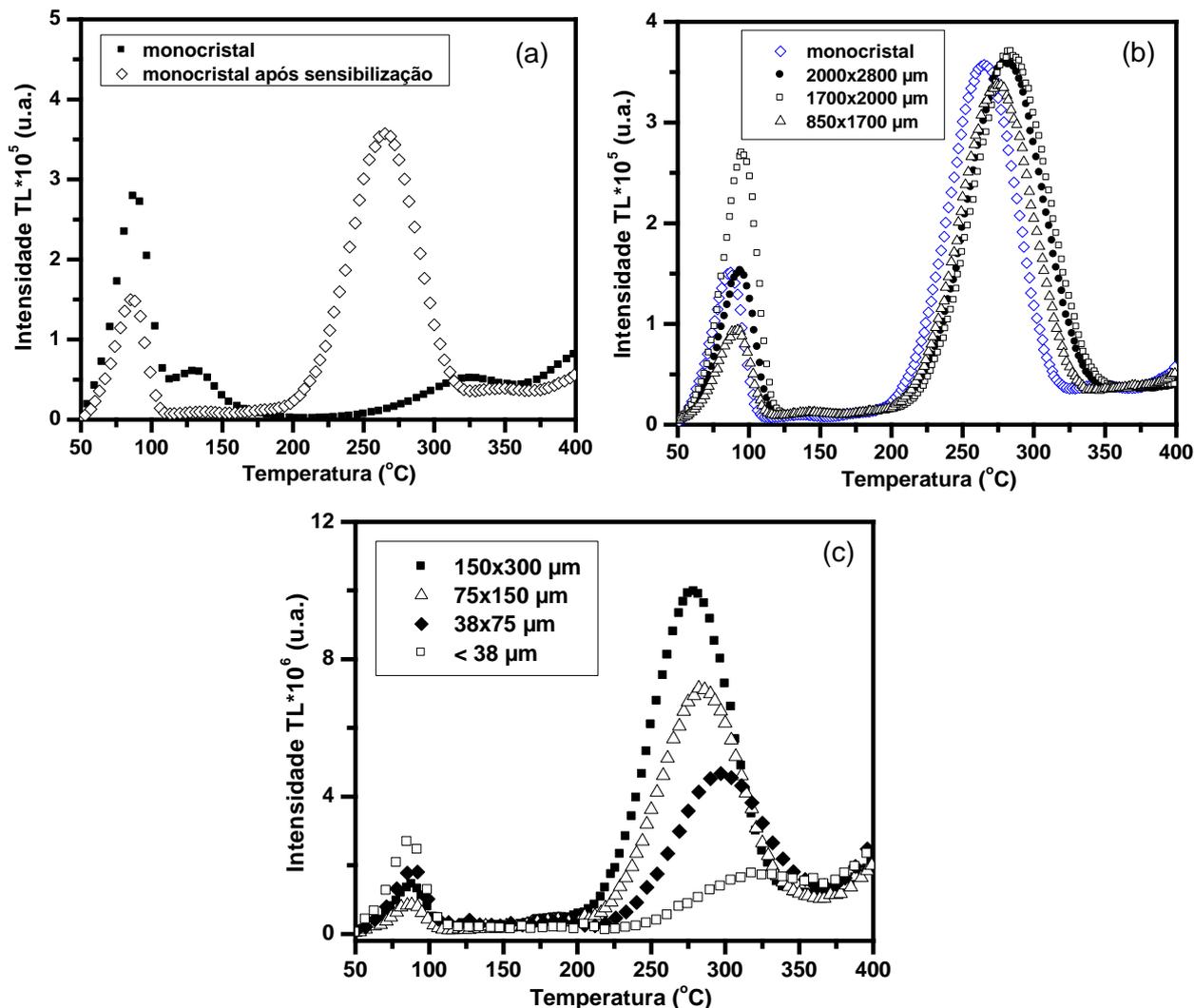


Figura 4.2 - Curvas de intensidade TL normalizada em relação à dose e massa do quartzo sensibilizado com dose de 25 kGy na forma de disco monocristalino (a), fragmentos de monocristal (b) e particulado (c) (dose-teste: 50 mGy).

A Figura 4.2(a) mostra a curva de intensidade TL para os discos monocristalinos, antes e após a sensibilização. Antes da sensibilização, a curva de intensidade TL para uma dose-teste de 5 Gy é constituída por um pico intenso a aproximadamente 90 °C, e dois picos de menor intensidade a aproximadamente 140 e 325 °C. Esta curva apresenta um comportamento semelhante àquelas das amostras de quartzo particulado para temperaturas entre 50 e 200 °C, conforme apresentado na Figura 4.1(a). Entretanto, as amostras de quartzo

particulado não apresentaram pico TL a 325 °C. Após a sensibilização, a curva de intensidade TL apresenta o pico a 90 °C, o desaparecimento dos picos a 140 e 325 °C e o surgimento de um pico a 265 °C, que, relativamente, é mais intenso do que aquele observado a 90 °C antes da aplicação da alta dose. Comportamento semelhante também é observado para fragmentos de monocristal, classificados nas faixas entre 850 e 2800 µm, como mostra a Figura 4.2(b). Nesta figura, é possível observar que o pico a 90 °C apresenta diferentes intensidades TL. Este fato pode ser explicado pelo desvanescimento anômalo do pico a 90 °C, que ocorre no intervalo de tempo entre as leituras das amostras. Nota-se também que o pico a 265 °C desloca-se para temperaturas mais elevadas, ou seja, próximas a 280 °C. Embora a massa dos discos monocristalinos seja 2,5 vezes maior que a massa dos fragmentos de monocristal, não são observadas mudanças significativas entre as intensidades TL dos picos a 265 e 280 °C.

O aparecimento do pico a 265 °C foi provocado pelo processo de sensibilização do quartzo por altas doses de radiação  $\gamma$  (Khoury et al., 2007). Segundo McKeever (1984), o surgimento de picos TL acima de 200 °C está relacionado com a recombinação de pares elétrons-buracos que ocorre nos centros  $[\text{AlO}_4]^0$ . Além da aplicação da alta dose, acredita-se que o surgimento do pico a 265 °C depende da relação entre as concentrações de impurezas de Al, Li e OH na estrutura cristalina de alguns quartzos. Guzzo et al (2009), sugerem que as armadilhas responsáveis pela intensidade do pico TL próximo a 300 °C estão associadas à presença do Li, e desta forma, o aumento das razões das concentrações Li e Al (Li/Al) e Li e OH (Li/OH) são condições favoráveis para a emissão TL próxima a 300 °C no quartzo cristalino.

A Figura 4.2(c) mostra as curvas de intensidade TL para o quartzo particulado nas faixas granulométricas 150x300 µm, 75x150 µm, 38x75 µm e < 38 µm. Estas curvas apresentam um comportamento semelhante às aquelas observadas para grãos de quartzo na forma monocristalina, conforme apresentado na Figura 4.2(b). Entretanto, estas curvas apresentam intensidade TL muito maior para os picos próximos a 90 e 280 °C, uma vez que a escala vertical da Figura 4.2(c) é uma ordem de grandeza maior do que a da Figura 4.2(b). Também é possível observar que a intensidade do pico a 280 °C cresce com o aumento do tamanho de partícula. Este comportamento foi o mesmo observado para o pico a 215 °C nas amostras não sensibilizadas, conforme mostrado na Figura 4.1(c). Adicionalmente, observa-se que o pico próximo a 280 °C desloca-se para temperaturas mais elevadas com a redução do tamanho de partícula. A princípio, o deslocamento deste pico para temperaturas mais elevadas seria esperado para partículas mais grossas, tendo em vista que durante a leitura das amostras, a temperatura para desarmadilhar os elétrons é atingida em menor tempo, quando partículas

finas estão distribuídas sobre a bandeja de leitura. Esta afirmação se baseia no pressuposto de que a taxa de aquecimento através da massa de um material isolante é maior para os grãos finos, ou seja, o início da emissão TL deve ocorrer em temperatura mais baixa para os grãos finos. Desta forma, o deslocamento do pico a 280 °C apresentado nas Figuras 4.2(b) e (c) não pode ser explicado pelo efeito do tamanho de partícula. A mudança da temperatura máxima do segundo pico pode estar relacionada com a sensibilização de vários picos TL sobrepostos que ocorrem entre 200 e 300 °C, quando o quartzo é irradiado com alta dose de radiação  $\gamma$ .

#### 4.2. Resposta TL do quartzo particulado: Análise quantitativa

A Figura 4.3 resume o comportamento do sinal TL para o quartzo particulado não sensibilizado em função do diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ). Nesta figura, o sinal TL integrado na região entre 175 e 390 °C foi normalizado em relação ao sinal das amostras na faixa granulométrica  $< 38 \mu\text{m}$ , cujo  $D_m = 18 \mu\text{m}$ . Nota-se que as amostras irradiadas com doses-teste de 50 e 500 Gy apresentam um comportamento semelhante em relação a  $D_m$ , ou seja, a intensidade TL cresce para partículas com  $D_m < 150 \mu\text{m}$ . Entretanto, para as amostras irradiadas com 2 e 5 kGy, não é possível observar de forma clara uma relação entre a intensidade TL e o tamanho das partículas, tendo em vista o surgimento do pico a 215 °C, observado nas Figuras 4.1(d) e (e), cuja intensidade cresce com o aumento do tamanho de partícula.

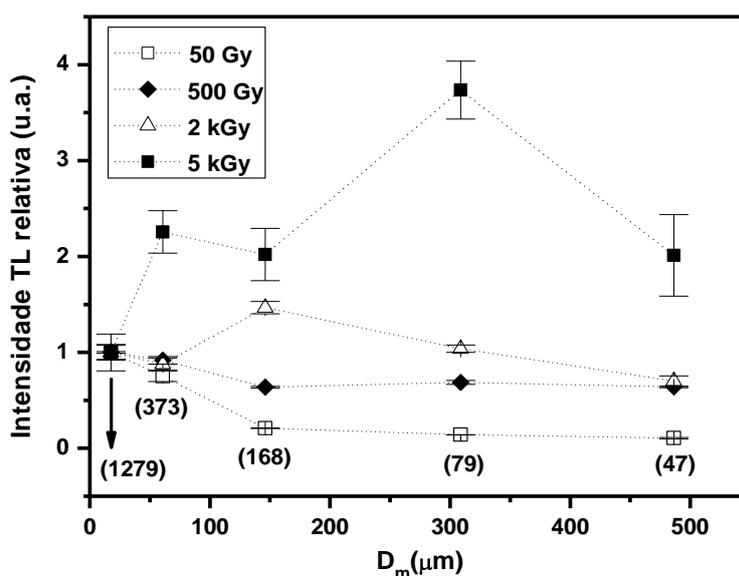


Figura 4.3 - Relação entre a intensidade TL integrada na região de 175 a 390 °C e o diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ) para o quartzo particulado não sensibilizado. Os valores apresentados entre parênteses correspondem à área superficial específica medida em  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

O efeito do tamanho de partícula sobre a resposta TL do quartzo não sensibilizado pode estar associado ao efeito combinado do aumento da área superficial específica e da dose absorvida. A Figura 4.4 mostra a relação entre a intensidade TL e a área superficial específica das partículas de quartzo.

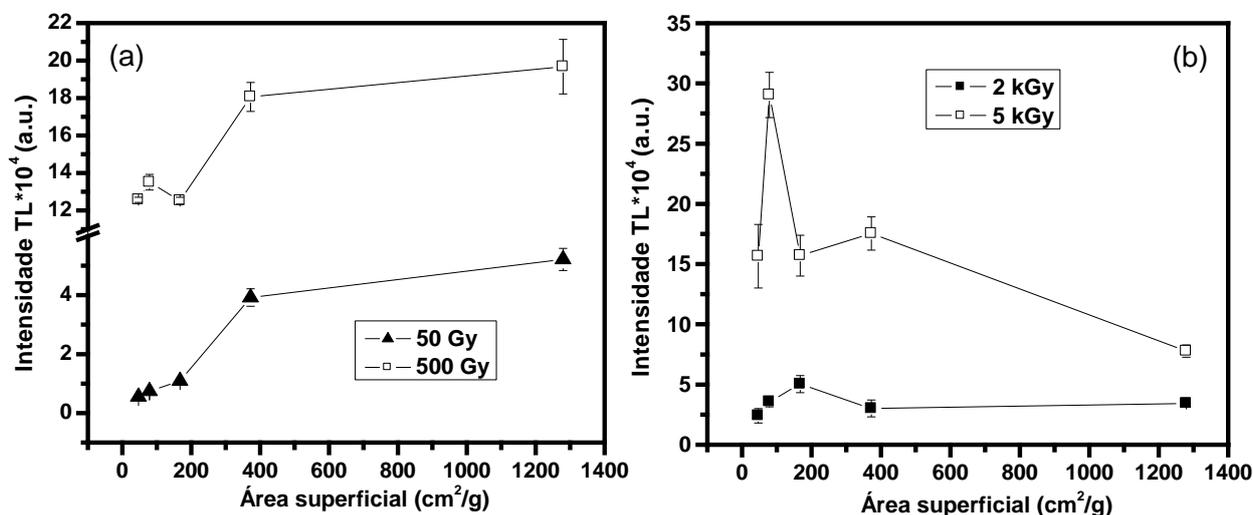


Figura 4.4 - Relação entre a intensidade TL integrada na região de 175 a 390 °C e a área superficial de partículas de quartzo não sensibilizado irradiadas com diferentes doses-teste: 50 e 500 Gy (a); 2 e 5 kGy (b).

Na Figura 4.4(a), é possível observar que para doses-teste de 50 e 500 Gy, a intensidade TL cresce com o aumento da área superficial específica. Neste caso, acredita-se que a intensidade TL aumenta com a redução do tamanho de partícula, tendo em vista que o material mais fino, quando colocado sobre a bandeja de leitura, possui uma maior área para emissão luminescente. Entretanto, para doses-teste de 2 e 5 kGy a influência da área superficial durante a emissão TL não é predominante, como mostra a Figura 4.4(b). Neste caso, observa-se que os grãos mais grossos tendem a apresentar maior intensidade TL. Acredita-se que o crescimento do pico a 215 °C para essas doses não permita observar de forma clara a relação entre a área superficial e a intensidade TL. Esta tendência sugere que o aumento da dose passa a ser predominante sobre o efeito da área superficial específica.

A Figura 4.5 sumariza o comportamento do sinal TL para o quartzo particulado sensibilizado em função de ( $D_m$ ). Este resultado mostra que a intensidade do sinal TL integrado na região entre 175 e 390 °C cresce com o aumento das partículas de 18 para 304  $\mu\text{m}$ . Depois disso, observa-se uma queda acentuada na intensidade TL para partículas com  $D_m > 304 \mu\text{m}$ .

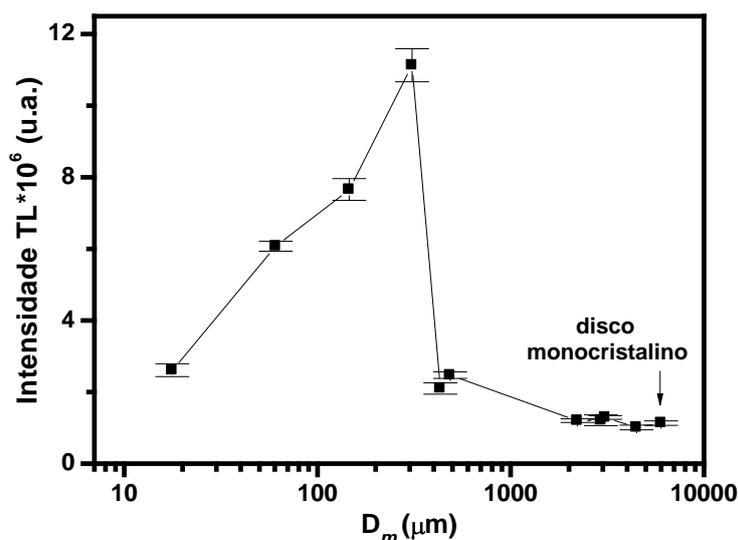


Figura 4.5 - Relação entre a intensidade TL integrada na região de 175 a 390 °C e o  $D_m$ , para o quartzo particulado sensibilizado (dose-teste: 50 mGy).

Os valores de  $D_m$  entre 2000 e 4500  $\mu\text{m}$  correspondem a grãos de quartzo grosseiros na forma de fragmentos do monocristal de origem. Embora essas amostras estejam classificadas em diferentes faixas de tamanho, não são observadas variações significativas na intensidade TL. Este resultado sugere que a intensidade do pico a 280 °C é pouco afetada por esses tamanhos de partícula. Nota-se ainda que a intensidade TL para essas amostras é semelhante àquela dos discos monocristalinos extraídos das lâminas de quartzo pelo processo de abrasão ultrassônica. Os discos monocristalinos estão representados na Figura 4.5 pelo valor de  $D_m = 6000 \mu\text{m}$ .

Antes de analisar o comportamento da intensidade TL em função do tamanho de partícula, serão apresentados outros resultados que permitiram evidenciar que o comportamento observado na Figura 4.5 está relacionado com a sensibilização diferenciada das partículas de quartzo de tamanho inferior a 300  $\mu\text{m}$ .

A Figura 4.6 apresenta as respostas TL em função da dose para o quartzo particulado, classificado nas faixas granulométricas 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ , antes e após a sensibilização. As curvas de calibração presentes nesta figura foram obtidas irradiando as alíquotas de quartzo com feixe de raios  $\gamma$  de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ . Para cada dose, foram utilizadas três alíquotas de cada faixa. O procedimento usado para irradiação e leitura TL foi o mesmo descrito no item 3.5. A variação da resposta TL em função da dose para os grãos de quartzo não sensibilizado foi avaliada com doses entre 1 e 10 Gy. Para as faixas granulométricas 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ , não foi possível realizar a leitura TL com doses

acima de 5 Gy, tendo em vista a saturação da fotomultiplicadora do equipamento de leitura TL. As amostras sensibilizadas foram avaliadas com doses aplicadas entre 25 e 100 mGy. Para cada situação, foi realizado o ajuste das curvas sobre os pontos experimentais. O menor valor encontrado para o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) foi 0,88 para o lote de partículas na faixa 38x75  $\mu\text{m}$ . Os demais valores de  $R^2$  foram acima de 0,90. Este resultado mostra que o quartzo particulado, antes e após a sensibilização, apresenta uma tendência linear entre dose e resposta TL.

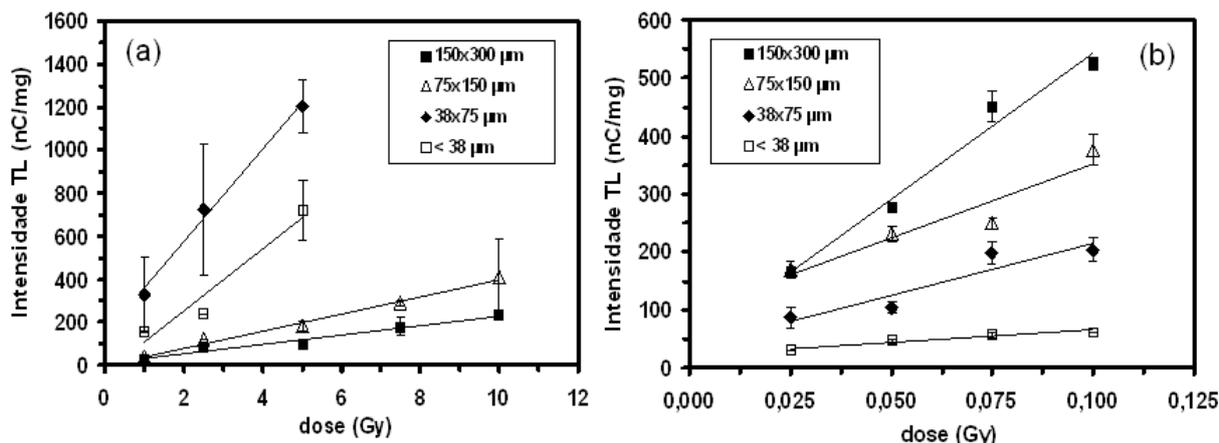


Figura 4.6 - Resposta TL em função da dose para o quartzo particulado não sensibilizado (a) e após a sensibilização (b).

A Figura 4.6(a) mostra a resposta TL em função da dose para o quartzo particulado não sensibilizado. Nesta figura, observa-se que o coeficiente angular das retas ajustadas aos pontos experimentais aumenta com a redução do tamanho de partícula até a faixa 38x75  $\mu\text{m}$ , e diminui para faixa granulométrica < 38  $\mu\text{m}$ . Este comportamento é semelhante àquele observado na curva de intensidade TL para uma dose-teste de 5 Gy, conforme apresentado na Figura 4.1(a). Como mostrado anteriormente, a curva de intensidade TL para uma dose-teste de 5 Gy não apresenta picos TL acima de 200  $^{\circ}\text{C}$ . Logo, o comportamento da resposta TL reportado na Figura 4.6(a) é uma consequência do aumento do pico TL a 140  $^{\circ}\text{C}$ .

Após a sensibilização, observa-se um aumento sistemático do coeficiente angular para todas as faixas, como mostra a Figura 4.6(b). Além disso, nota-se também que a resposta TL do quartzo particulado apresenta um comportamento oposto ao observado na Figura 4.6(a), ou seja, a resposta TL decresce à medida que o tamanho de partícula diminui. O mesmo comportamento foi anteriormente observado na curva de intensidade TL para grãos de quartzo sensibilizado, conforme visto na Figura 4.2(c). Assim, o comportamento da resposta TL reportado na Figura 4.6(b) está associado ao surgimento do pico a 280  $^{\circ}\text{C}$ .

De acordo com o resultado apresentado na Figura 4.1(c), o surgimento de um pico TL a 215 °C, que também decresce à medida que o tamanho de partícula diminui, sugere que o processo de sensibilização tem início a partir da dose-teste de 500 Gy. Com o aumento da dose-teste para 5 kGy, a intensidade do pico a 215 °C passa a ser muito maior para partículas de quartzo na faixa granulométrica 150x300  $\mu\text{m}$  ( $D_m = 304 \mu\text{m}$ ), como apresentado na Figura 4.1(e). Este comportamento está de acordo com aquele observado para o quartzo sensibilizado, apresentado na Figura 4.6(b).

### 4.3. Análise do quartzo particulado por DRX, MEV e espectroscopia RPE

Conforme verificado por vários autores (Jani et al., 1983(a); McKeever et al., 1985; Yang e McKeever, 1990; Guzzo et al., 2009), o surgimento dos picos TL a 215 e 325 °C está relacionado com a recombinação de pares elétrons-buracos que ocorre nos centros  $[\text{AlO}_4]^0$ . Estes centros podem ser identificados, de maneira indireta, por análise de espectroscopia óptica na faixa do ultravioleta-visível, onde provocam uma banda de absorção a aproximadamente 470 nm (Jani et al., 1983(a); Halliburton, 1985; Guzzo et al., 1997).

O surgimento da banda de absorção a aproximadamente 470 nm também foi observado por Souza (2008), quando alguns dos discos monocristalinos produzidos pelo processo de usinagem ultrassonora foram irradiados com doses entre 2 e 35 kGy. Os espectros no UV-VIS mostraram uma absorção entre 400 e 500 nm, a partir da dose inicial de 2 kGy. Com o aumento da dose, a absorção passa a ser mais intensa, e uma banda a 470 nm se torna evidente a partir de 15 kGy. Além disso, outros autores constataram que, para as mesmas amostras, a resposta TL em função da dose aumenta à medida que a banda a 470 nm fica mais intensa (Khoury et al., 2008). Estes autores concluíram que o processo de sensibilização tem início a partir da dose-teste de 2 kGy, e que a sensibilidade dos monocristais de quartzo está associada ao aumento dos centros  $[\text{AlO}_4]^0$ . Entretanto, o processo de sensibilização para o quartzo particulado pode ter ocorrido com doses-teste menores, a partir de 500 Gy.

Alguns estudos mostram que o processo de moagem manual utilizando almofariz e pistilo pode provocar amorfização de partículas finas de quartzo, quando estas partículas são submetidas a altas pressões (Hazen et al., 1989; Kingma et al., 1993; Surinder e Sikka, 1996). Para verificar se o procedimento de moagem utilizado na redução do tamanho de partícula provocou amorfização do quartzo, alíquotas das faixas granulométricas 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$  foram investigadas por difração de raios X. A Figura 4.7 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para essas amostras. Para melhor visualização, os difratogramas das alíquotas 75x150  $\mu\text{m}$  e 38x75  $\mu\text{m}$  foram deslocados ao longo do eixo **Y**.

Nesta figura, os picos nas posições  $2\theta = 20,8^\circ$ ,  $26,6^\circ$  e  $36,5^\circ$ , representam os planos cristalinos  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ ,  $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$  e  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$  (Frondel, 1962). Os picos de difração analisados com o método da largura à meia altura não apresentaram sinais de amorfização para as faixas granulométricas estudadas. O detalhe à direita da figura mostra uma ampliação do pico na posição  $2\theta = 26,6^\circ$  e os valores calculados com o método da largura à meia altura para estas faixas. Estes resultados mostram que o decréscimo na intensidade TL apresentado na Figura 4.5 para partículas com  $D_m < 304\ \mu\text{m}$  não está associado a deformações excessivas e amorfização da estrutura cristalina do quartzo.

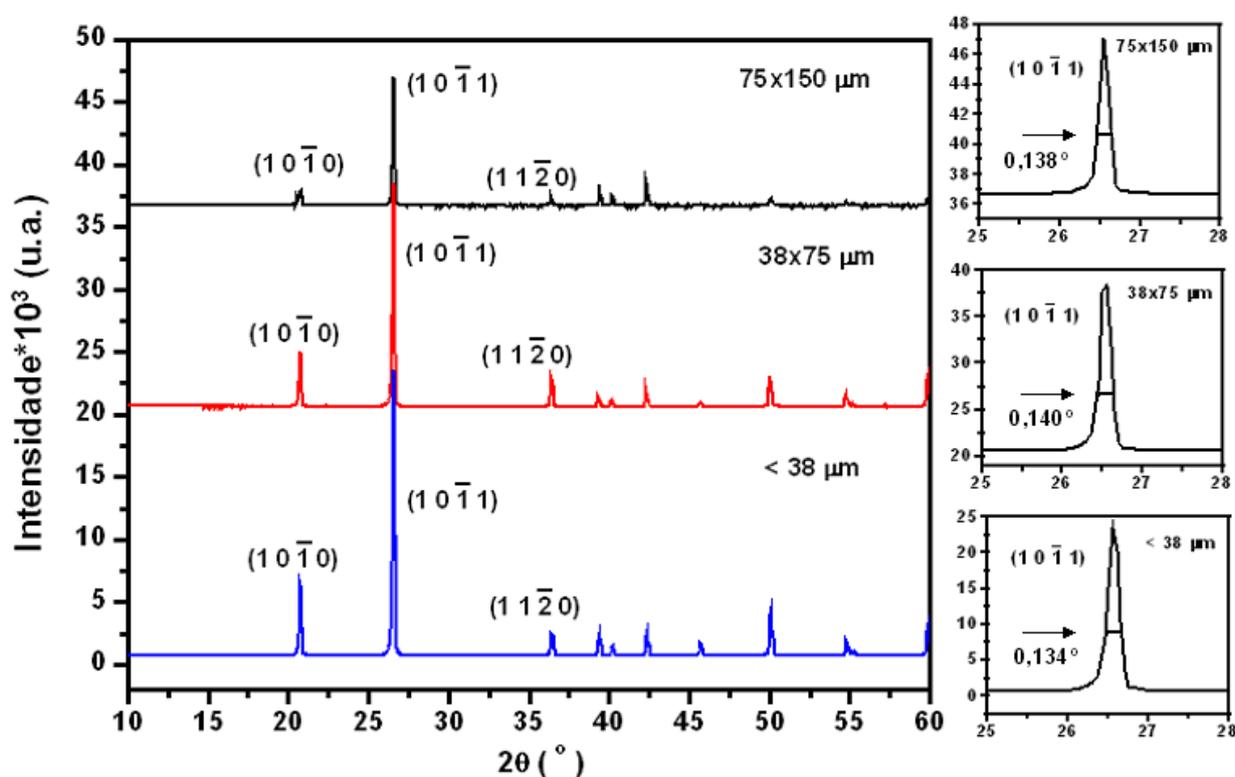


Figura 4.7 - Difratogramas de raios X para amostras de quartzo nas faixas granulométricas 75x150 μm, 38x75 μm e < 38 μm.

A Figura 4.8 apresenta as micrografias obtidas por MEV para partículas com  $D_m$  igual a 138, 304 e 486 μm. As Figuras 4.8(a), (c) e (e), mostra que além do tamanho, não são observadas diferenças na morfologia dessas partículas.

Nas Figuras 4.8(b), (d) e (f), nota-se a presença de grãos muito finos depositados na superfície das partículas. Entretanto, nenhuma diferença é observada no padrão de fratura das partículas que possa explicar a queda acentuada na intensidade TL apresentada na Figura 4.5. O padrão de fratura observado sugere que o principal mecanismo de redução de partículas foi a propagação de microtrincas.

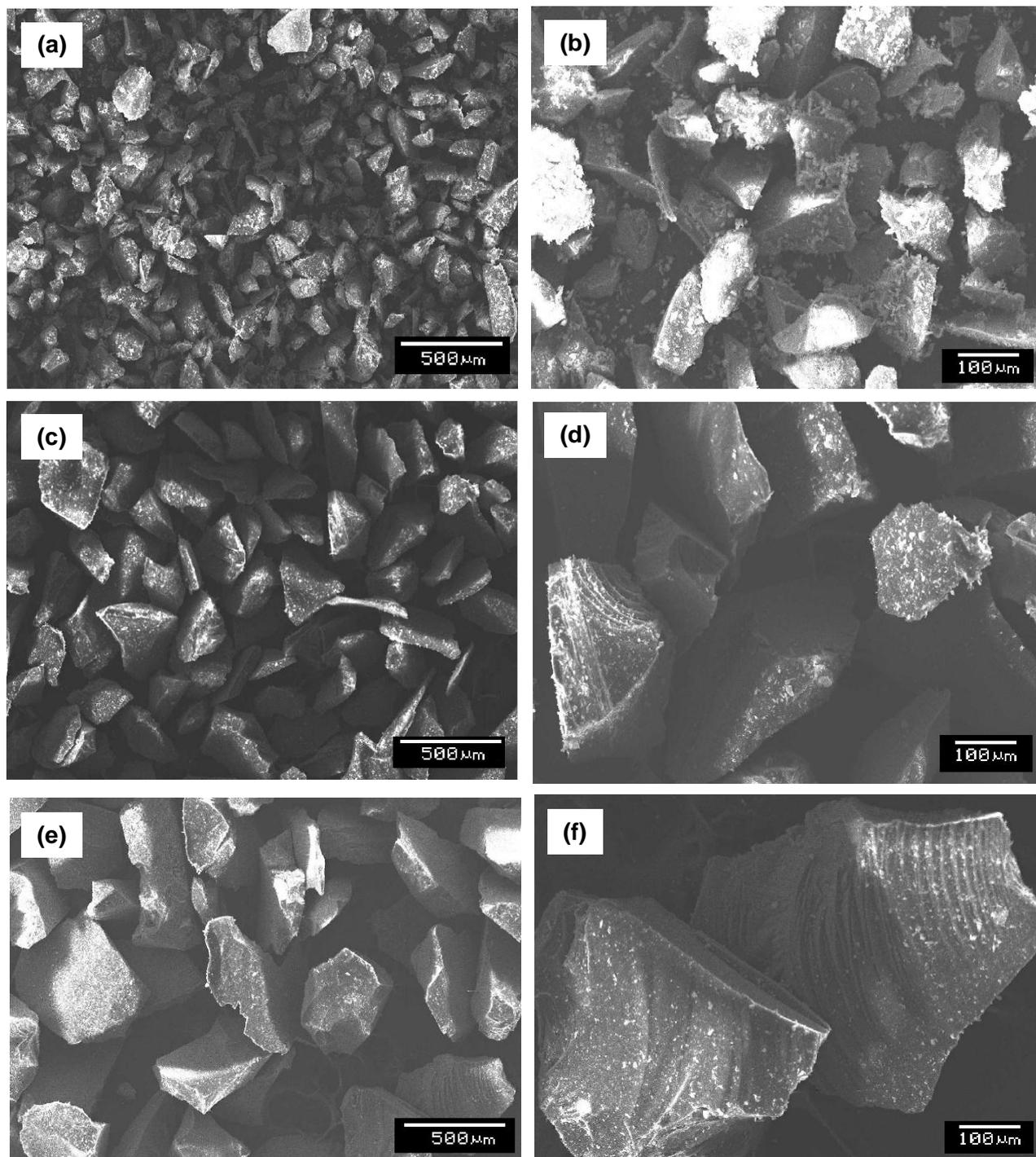


Figura 4.8 - MEV das partículas de quartzo com  $D_m = 138 \mu\text{m}$  (a) e (b),  $D_m = 304 \mu\text{m}$  (c) e (d), e  $D_m = 486 \mu\text{m}$  (e) e (f) (aumento: 50 X e 150 X).

Na Figura 4.5, foi observado que a intensidade TL para partículas com  $D_m = 486 \mu\text{m}$  é maior, quando comparada com a intensidade TL dos fragmentos de quartzo de maior tamanho. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da área superficial específica, mas a queda acentuada na intensidade TL para  $D_m < 304 \mu\text{m}$  não pode ser meramente explicada pelo efeito da área superficial específica. É possível que este comportamento esteja

associado ao efeito do tamanho de partícula durante a irradiação do quartzo com alta dose de radiação  $\gamma$ . Por alguma razão desconhecida, a sensibilização com dose de 25 kGy pode ser mais eficaz na formação de centros paramagnéticos associados a armadilhas de elétrons e centros de recombinação, para partículas com  $D_m = 304 \mu\text{m}$ . Neste sentido, acredita-se que o pico TL observado a  $280^\circ\text{C}$  pode estar relacionado ao efeito combinado da área superficial específica com maior absorção de energia por essas partículas no momento da sensibilização.

Estudos relatam que danos gerados pela moagem na superfície de partículas de quartzo natural ou de sílica vítrea podem induzir a formação de centros paramagnéticos a partir da quebra de ligações Si-O (Munekuni et al., 1991; Fukuchi, 1993). Além disso, sabe-se que a concentração desses centros pode ser aumentada quando o quartzo particulado é irradiado com alta dose de radiação- $\gamma$  (Munekuni et al., 1991; Teixeira et al., 2005). Assim, os efeitos da moagem e sensibilização com dose de 25 kGy sobre a resposta TL do quartzo particulado foram complementados com espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

A Figura 4.9 apresenta os espectros RPE característicos de partículas de quartzo na faixa  $75 \times 150 \mu\text{m}$  ( $D_m = 138 \mu\text{m}$ ), antes e após a sensibilização. Este resultado também foi observado em todas as faixas de tamanho investigadas. As Figuras 4.9(a) e (b) mostram o sinal RPE antes do procedimento de sensibilização para dois intervalos de varredura. Na Figura 4.9(a), o sinal RPE observado na região entre 3400 e 3520 G foi caracterizado pelos fatores  $g_1 = 2,0496$ ,  $g_2 = 2,0072$  e  $g_3 = 2,0037$ . Os valores encontrados para os fatores  $g$  indicam a presença de centros paramagnéticos associados às vacâncias de silício (Mashkovtsev et al., 1978; Pan et al., 2006). O modelo proposto por Mashkovtsev et al (1978) sugere que os valores encontrados para os fatores  $g$  estão relacionados com a formação de centros do tipo  $\text{O}_2^{3-}/\text{M}^+$ , onde  $\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}$ . Embora ainda não sejam bem caracterizados, os centros de vacâncias de silício podem ser observados por espectroscopia RPE em baixa temperatura ou à temperatura ambiente, quando o quartzo é irradiado com feixes de nêutrons, elétrons ou raios  $\gamma$  (Mashkovtsev et al., 1978; Weil, 1984; Pan et al., 2006). Isto indica que o espectro observado na região entre 3400 e 3520 G corresponde a centros de vacâncias de silício formados a partir do processo de moagem. Na região entre 3510 e 3524 G, nenhum sinal RPE foi observado para as partículas não sensibilizadas, como mostra a Figura 4.9(b).

As Figuras 4.9(c) e (d) apresentam o sinal RPE após o procedimento de sensibilização. Na Figura 4.9(c), observa-se um sinal RPE mais intenso para os centros de vacâncias de silício. Segundo Mashkovtsev et al (1978), estudos realizados com

espectroscopia RPE mostram que estes centros são estáveis em temperaturas até 350 °C. Assim, o resultado reportado na Figura 4.9(c) indica que a concentração desses centros aumentou, quando o quartzo particulado foi sensibilizado.

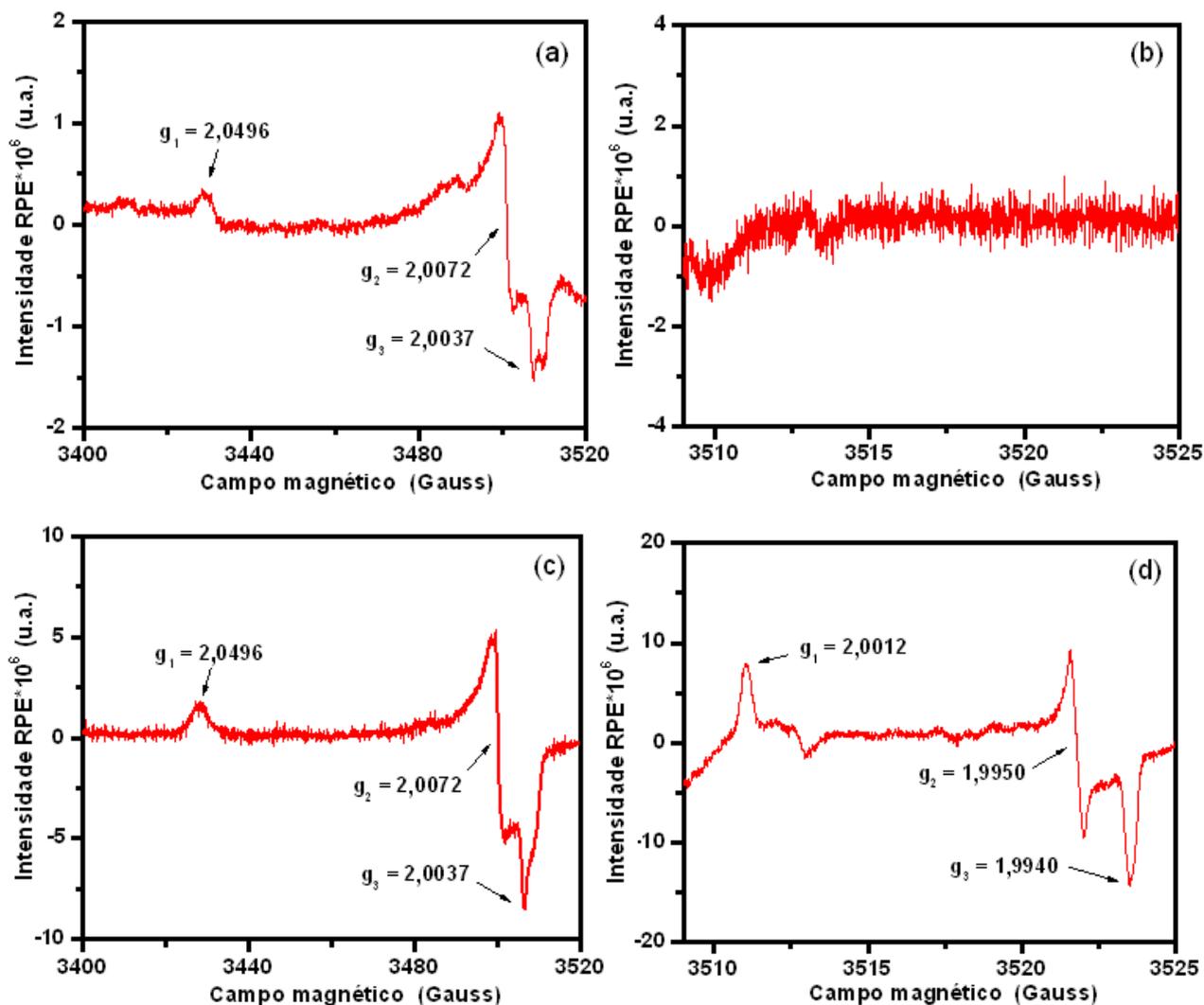


Figura 4.9 - Espectros RPE obtidos à temperatura ambiente para partículas de quartzo com  $D_m = 38 \mu\text{m}$ , em dois intervalos de leitura antes da sensibilização ((a) e (b)) e após a sensibilização ((c) e (d)).

Na Figura 4.9(d), o sinal RPE presente na região entre 3508 e 3526 G foi caracterizado pelos fatores  $g_1 = 2,0012$ ,  $g_2 = 1,9950$  e  $g_3 = 1,9940$ . Estes valores foram anteriormente observados em monocristais de quartzo sintético dopados com alto teor de germânio e atribuídos à formação de centros paramagnéticos do tipo  $E'_1$  (Feigl e Anderson, 1970; Ikeya, 1993). O centro  $E'_1$  pode ser entendido como uma vacância de oxigênio com um elétron desemparelhado no orbital  $sp^3$ , resultando em uma relaxação assimétrica dos dois íons

$\text{Si}^{4+}$  vizinhos à vacância (Halliburton, 1985). Quando um átomo de germânio encontra-se na posição substitucional ao silício, este centro passa a ser denominado de centro  $E'_1$  perturbado pela presença de germânio (Feigl e Anderson, 1970; Ikeya, 1993).

Para obter a melhor condição de leitura, a intensidade dos sinais RPE foi inicialmente investigada, variando a potência de microondas entre 0,002 e 63,25 mW. Os resultados apresentados na Figura 4.10 correspondem ao comportamento do fator  $g$  mais intenso observado para cada centro. Neste estudo, o fator  $g_2 = 2,0072$  foi escolhido para representar os centros de vacâncias de silício. Para os centros  $E'_1$ , o fator escolhido foi  $g_2 = 1,9950$ . A Figura 4.10(a) apresenta o comportamento do sinal RPE em função da potência para os centros de vacâncias de silício. Nesta figura, observa-se que a intensidade do sinal RPE é pouco afetada pelo aumento da potência de 0,002 para 0,2 mW. A partir de 0,6 mW, o sinal RPE cresce rapidamente de forma contínua sem apresentar saturação até 63,25 mW. Comportamento diferente é observado para os centros  $E'_1$ , como mostra a Figura 4.10(b). Neste caso, observa-se que o sinal RPE cresce com o aumento da potência de 0,002 para 0,20 mW, e em seguida, passa a diminuir de forma acentuada até 63,25 mW. Os resultados deste estudo permitiram obter a melhor condição de leitura, tendo em vista a variação na intensidade do sinal RPE em função da potência de microondas para os diferentes centros. Para os centros de vacâncias de silício, a melhor condição de leitura do sinal RPE foi obtida utilizando a potência de 20 mW. Para os centros  $E'_1$ , a potência utilizada foi de 0,2 mW, pois observa-se uma saturação do sinal para potências maiores que 0,2 mW. Estas condições de leitura foram utilizadas anteriormente por outros autores para observação à temperatura ambiente dos centros  $E'_1$  e vacâncias de silício (Ikeya, 1993; Pan et al., 2006).

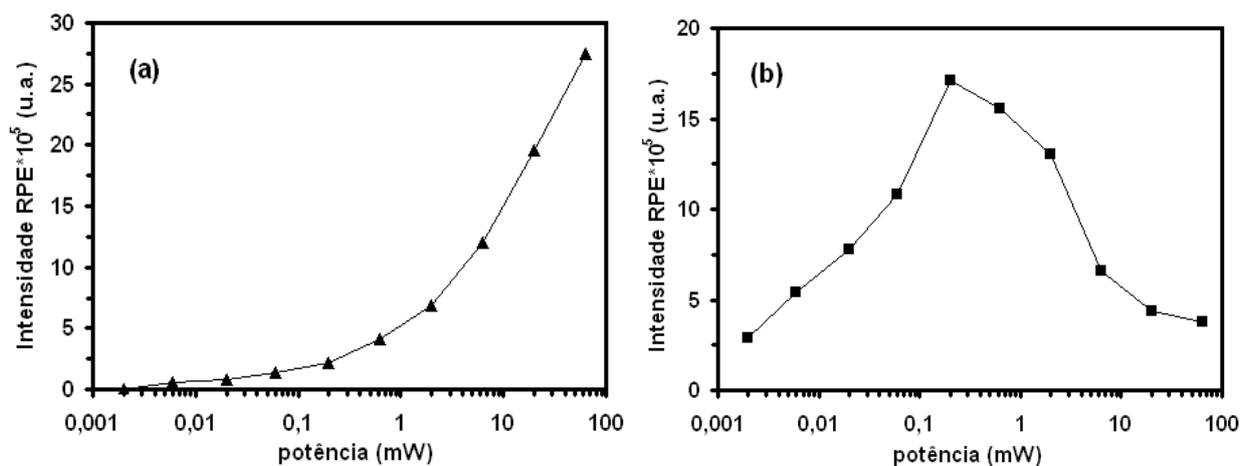


Figura 4.10 - Relação entre a intensidade do sinal RPE e a potência de microondas para os centros paramagnéticos vacância de silício (a) e centros  $E'_1$  (b).

A intensidade dos sinais RPE para o fator  $g$  dos centros investigados foi analisada em função do diâmetro médio das partículas, como mostra a Figura 4.11. A Figura 4.11(a) apresenta a intensidade do sinal RPE atribuída aos centros formados por vacâncias de silício. Nesta figura, observa-se que a intensidade do sinal cresce com o aumento do  $D_m$  de 18 para 304  $\mu\text{m}$ . Depois disso, não são observadas mudanças significativas na intensidade do sinal RPE para partículas com  $D_m$  entre 304 e 486  $\mu\text{m}$ . O comportamento do sinal RPE observado para este centro é diferente daquele apresentado na Figura 4.5 para intensidade TL em função do tamanho médio das partículas. A Figura 4.11(b) apresenta a intensidade do sinal RPE atribuída à formação dos centros  $E'_1$  em função de  $D_m$ . Neste caso, a intensidade do sinal cresce com o aumento do  $D_m$  de 18 para 138  $\mu\text{m}$ . Depois disso, uma queda na intensidade do sinal é observada para partículas com  $D_m$  entre 304 e 486  $\mu\text{m}$ . Este comportamento apresenta uma maior semelhança com o resultado obtido para intensidade TL em função do diâmetro médio das partículas, conforme apresentado na Figura 4.5, indicando que existe alguma relação entre o sinal TL e a formação de centros  $E'_1$ .

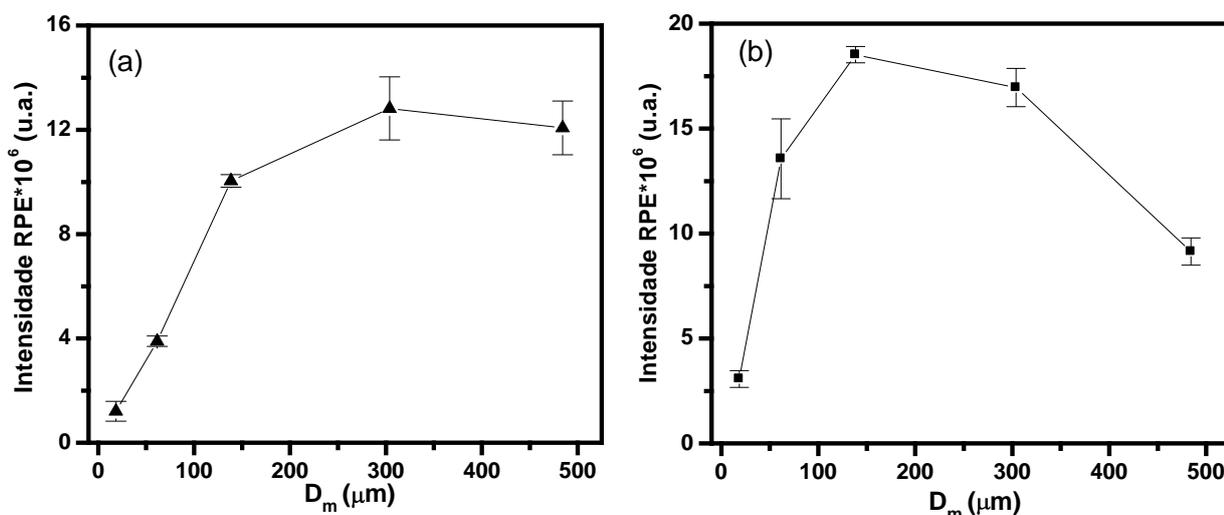


Figura 4.11- Relação entre a intensidade do sinal RPE e o diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ) para os centros de vacância de silício (a) e centros  $E'_1$  (b).

Estudos mostram que a emissão TL acima de 200  $^{\circ}\text{C}$  pode estar relacionada com as armadilhas de elétrons formadas pelos centros  $E'_1$  e com os centros de recombinação  $[\text{AlO}_4]^0$  (Jani et al., 1983(b); McKeever et al., 1985; Bahadur, 2004). Embora os mecanismos de formação e a estrutura eletrônica do centro  $E'_1$  ainda não sejam bem conhecidos, foi observado que a formação desse centro tem um importante papel na sensibilização dos picos a 110 e 220  $^{\circ}\text{C}$  do quartzo natural extraído de sedimentos (Benny et al., 2002). Assim, a queda

acentuada na intensidade TL para partículas com  $D_m > 304 \mu\text{m}$  pode estar associada com a redução das armadilhas de elétrons formadas pelos centros  $E'_1$ . Além disso, também não é descartada a influência de outros centros não observados por espectroscopia RPE à temperatura ambiente. Entre eles, o centro de recombinação  $[\text{AlO}_4]^0$ , que só é observado em baixas temperaturas ( $-173 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Jani et al., 1983(b); Halliburton, 1985).

Os resultados apresentados neste capítulo permitem concluir que partículas de quartzo nas faixas granulométricas  $150 \times 300 \mu\text{m}$  e  $75 \times 150 \mu\text{m}$  apresentam maior emissão TL, e, por esta razão, foram escolhidas para obtenção de discos sólidos de quartzo particulado compactados com Teflon.

## 5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E DOSIMÉTRICA DOS DISCOS QUARTZO-TEFLON

A integridade física dos discos policristalinos de quartzo-Teflon foi avaliada com ensaios vibratórios e perfilometria de contato. Ao término desses ensaios, a morfologia da superfície dos discos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esses resultados são apresentados e discutidos. Neste capítulo, também são apresentados os resultados obtidos após o estudo das propriedades dosimétricas desses discos, onde foram investigados os seguintes parâmetros: curva de intensidade TL, reprodutibilidade e sensibilidade, linearidade da resposta TL, dependência energética e estabilidade do sinal TL.

### 5.1. Influência do aglomerante na resposta TL

A Figura 5.1 apresenta as curvas de intensidade TL em função da temperatura para os discos policristalinos de quartzo compactados com caulim, bentonita e Teflon. Nesse estudo, foram utilizados discos de quartzo particulado sensibilizado produzidos com as faixas granulométricas 150x300  $\mu\text{m}$ , 75x150  $\mu\text{m}$ , 38x75  $\mu\text{m}$  e < 38  $\mu\text{m}$ , e irradiados com dose-teste de 50 mGy.

A Figura 5.1(a) apresenta as curvas de intensidade TL para os discos de quartzo produzidos com caulim. Nesta figura, observa-se um pico TL a 90 °C e outro a aproximadamente 280 °C. Estes picos apresentam intensidades muito inferiores às aquelas observadas para amostras monocristalinas e para o quartzo particulado sensibilizado, conforme mostrado na Figura 4.2. O pico próximo a 280 °C, que corresponde ao pico a 265 °C observado na Figura 4.2(a), foi deslocado para temperaturas mais elevadas. Este comportamento foi observado para o quartzo particulado sensibilizado, como mostrado na Figura 4.2(c). Conforme discutido no Capítulo 4, o deslocamento do pico TL a 265 °C para temperaturas mais elevadas pode estar associado à sensibilização de vários picos TL sobrepostos que ocorrem entre 200 e 300 °C, quando o quartzo é irradiado com alta dose de radiação  $\gamma$ . Nota-se ainda que o comportamento apresentado para esse pico não mostra claramente o efeito do tamanho de partícula. A adição do caulim, aliado ao efeito da compactação sobre as partículas de quartzo, causa uma significativa atenuação na intensidade TL desses discos. Conforme apresentado na Tabela 2.1, os discos de quartzo com caulim foram obtidos com carga de 2200 kgf, aplicada três vezes consecutivas. Este procedimento provoca o esmagamento das partículas de quartzo reduzindo ainda mais a intensidade TL. A atenuação é tamanha que altera a forma do segundo pico, não sendo possível verificar de

forma clara o efeito do tamanho de partícula sobre a emissão TL dos discos. Portanto, a obtenção de discos de quartzo utilizando caulim como aglomerante é inviável.

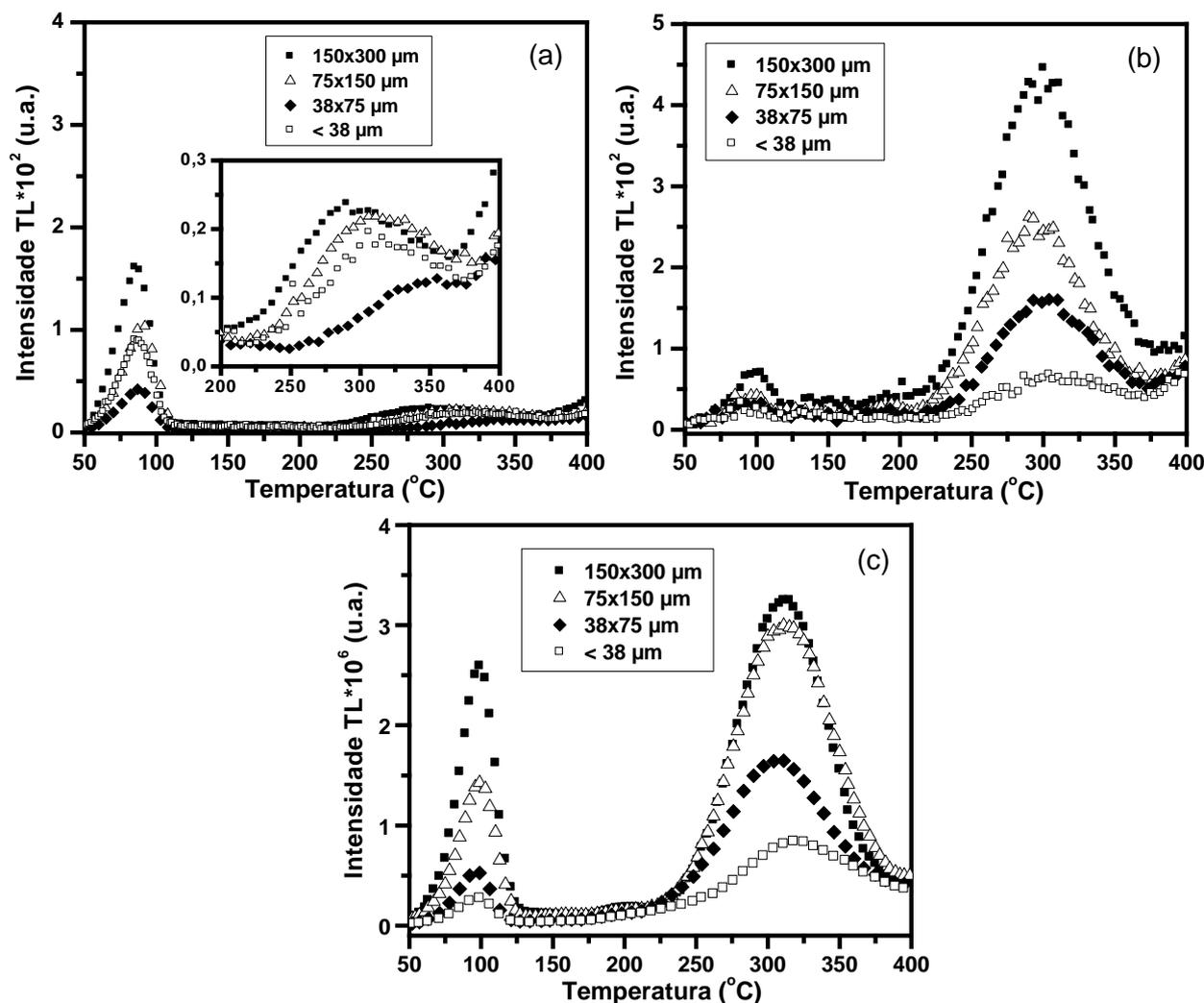


Figura 5.1 - Curvas de intensidade TL normalizada em relação à dose e à massa dos discos policristalinos de quartzo compactados com caulim (a), bentonita (b) e Teflon (c) (dose-teste: 50 mGy).

Comportamento diferente é observado para os discos de quartzo produzidos com bentonita, como mostra a Figura 5.1(b). Nesta figura, é possível observar que o pico TL a 90 °C é menor do que os respectivos picos TL a 90 °C nas Figuras 5.1(a) e 5.1(c). Este comportamento é explicado pelo desvanescimento anômalo deste pico que ocorre no intervalo de tempo entre as leituras dos discos. Para o pico próximo a 280 °C, é possível observar que a intensidade decresce com a diminuição do tamanho de partícula indicando um menor efeito de atenuação do aglomerante. Este comportamento foi o mesmo observado para o pico a 265 °C, presente nas amostras de quartzo particulado sensibilizado, conforme apresentado na

Figura 4.2(c). O procedimento utilizado para a obtenção de discos de quartzo com bentonita foi o mesmo utilizado na produção dos discos de quartzo com caulim. Contudo, esses discos foram obtidos com carga de 2600 kgf, aplicada uma única vez, conforme mostrado na Tabela 3.2. Embora a atenuação não modifique a forma do pico TL a 280 °C e permita verificar de forma clara o efeito do tamanho de partícula, ela ainda é muito intensa.

A Figura 5.1(c) apresenta as curvas de intensidade TL para os discos de quartzo aglomerados com Teflon. Nesta figura, nota-se um pico TL a 90 °C e outro a aproximadamente 310 °C. O pico próximo a 310 °C corresponde ao pico a 265 °C observado na Figura 4.2(a). O comportamento observado para o pico TL a 310 °C apresenta uma semelhança com aquele observado para os discos de quartzo aglomerados com bentonita, ou seja, a intensidade TL decresce com a redução do tamanho de partícula. Entretanto, não são observadas mudanças significativas entre as intensidades dos discos produzidos com partículas nas faixas 150x300 µm e 75x150 µm. Nota-se ainda que os picos próximos a 90 e 310 °C apresentam intensidade TL muito maior do que aqueles apresentados pelos discos de quartzo aglomerados com caulim e bentonita, uma vez que a escala vertical da Figura 5.1(c) é muito maior do que as das Figuras 5.1(a) e (b). Este resultado pode ser constatado analisando a escala vertical da Figura 5.1(c), a qual possui ordem de grandeza muito maior do que a das Figuras 5.1(a) e (b).

A Figura 5.2 apresenta a curva de intensidade TL normalizada em relação à dose e à massa para grãos de quartzo na faixa 75x150 µm e para os discos policristalinos produzidos com os três aglomerantes citados acima. Nesta figura, os discos de quartzo produzidos com Teflon e obtidos com carga de 500 kgf, apresentam uma atenuação de aproximadamente 56% na intensidade TL em relação ao quartzo particulado de mesma granulometria. Para os discos de quartzo produzidos com caulim e bentonita, obtidos com cargas maiores que 2000 kgf, esta atenuação foi de quase 100% para os discos com caulim e em torno de 98% para os discos com bentonita. Poucos autores relatam detalhadamente a influência da carga e do aglomerante sobre a resposta TL dos materiais particulados. Porém, foi observado que os dosímetros TLD-700 da família do LiF, na forma de pó, apresentam uma redução de aproximadamente 18% na intensidade TL após serem aglomerados com silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (Shambon e Condon, 1968). Portanto, o resultado apresentado na Figura 5.1 confirma que além da atenuação causada pelo uso do aglomerante, a utilização de cargas maiores que 500 kgf reduz ainda mais a emissão TL dos discos.

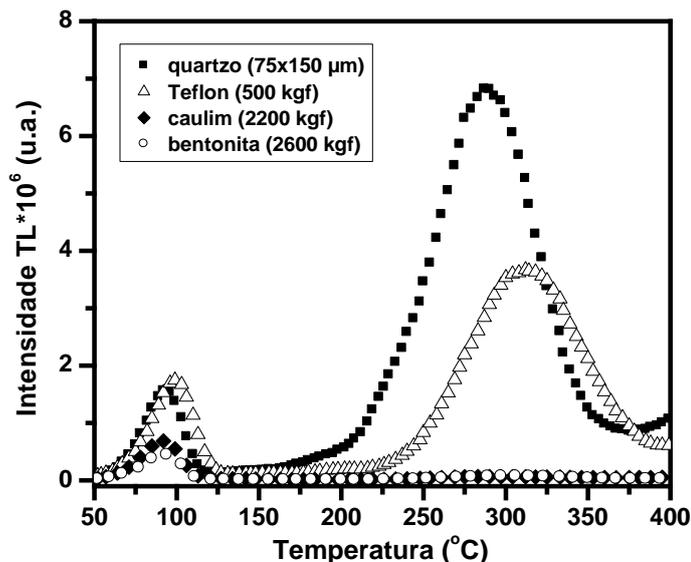


Figura 5.2 - Curvas de intensidade TL normalizada em relação à dose e à massa do quartzo particulado na faixa 75x150  $\mu\text{m}$  e dos discos policristalinos produzidos com diferentes aglomerantes e cargas (dose-teste: 50 mGy).

Do ponto de vista da atenuação TL, os resultados apresentados na Figura 5.1 e 5.2 permitiram concluir que o procedimento para obtenção de discos de quartzo particulado utilizando Teflon como aglomerante foi adequado. Assim, o comportamento do sinal TL para os discos compactados com Teflon também foi investigado em função do diâmetro médio de partículas, como mostra a Figura 5.3. Nesta figura, observa-se que a intensidade do sinal TL integrado na região entre 175 e 390  $^{\circ}\text{C}$  cresce para os discos produzidos com partículas de 18 a 138  $\mu\text{m}$ . Também é possível observar que a intensidade TL dos discos é pouco afetada com o aumento das partículas de 138 para 304  $\mu\text{m}$ . Conforme apresentado na Figura 3.11, a perda de massa para os discos produzidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$  foi de aproximadamente 3,7%, enquanto que, para os discos produzidos com grãos 150x300  $\mu\text{m}$  foi de aproximadamente 5,6%. Este resultado pode explicar porque a intensidade TL dos discos é pouco afetada com o aumento das partículas de 138 para 304  $\mu\text{m}$ . A perda de massa mostrada na Figura 3.11 foi causada pelos descolamentos dos grãos de quartzo aderidos parcialmente à superfície desses discos. Portanto, a maior perda de grãos de quartzo para discos produzidos com  $D_m = 304 \mu\text{m}$  sugere uma redução na intensidade TL para esses discos.

Para os discos produzidos com  $D_m > 304 \mu\text{m}$ , nota-se uma queda na intensidade TL. Este resultado mostra um comportamento semelhante àquele observado para o quartzo particulado sensibilizado, conforme mostrado na Figura 4.5. A partir da análise da Figura 5.3, é possível concluir que partículas de quartzo com valores de  $D_m = 138$  e 304  $\mu\text{m}$  são, de fato,

as recomendadas para produção desses discos. Esta figura também confirma que o Teflon não altera as características fundamentais da emissão TL do quartzo particulado sensibilizado.

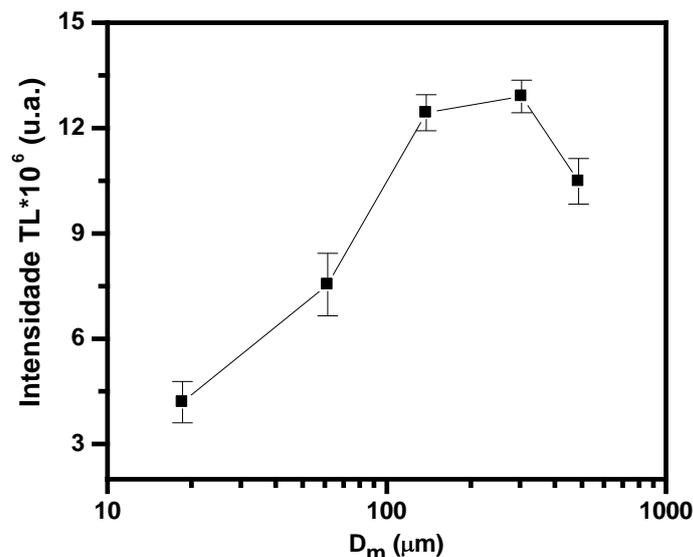


Figura 5.3 - Relação entre a intensidade TL dos discos compactados com Teflon em função do diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ) (dose-teste: 50 mGy).

## 5.2. Integridade dos discos policristalinos produzidos com Teflon

### 5.2.1. Análise da perda de massa

Após analisar os resultados apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3, dois lotes contendo 30 discos foram obtidos com carga de 500 kgf. O primeiro lote foi produzido com quartzo particulado na faixa 150x300  $\mu\text{m}$  ( $D_m = 304 \mu\text{m}$ ) e o outro utilizando a faixa granulométrica 75x150  $\mu\text{m}$  ( $D_m = 138 \mu\text{m}$ ). A perda de massa desses discos foi observada em função de vários tratamentos térmicos, conforme apresentado na Figura 3.11. Depois disso, a superfície dos discos foi investigada por MEV.

A Figura 5.4 apresenta as micrografias obtidas por MEV na superfície dos discos produzidos com grãos 150x300  $\mu\text{m}$  e 75x150  $\mu\text{m}$ . Após os tratamentos térmicos, observa-se que os discos quartzo-Teflon produzidos com grãos 150x300  $\mu\text{m}$  apresentam uma superfície irregular, conforme mostra a Figura 5.4(a). É possível observar danos nas bordas dos discos supostamente causados pela manipulação com pinça. Nota-se também a presença de porosidades na superfície dos discos causadas pelos descolamentos dos grãos de quartzo. Isto pode ser claramente observado na ampliação mostrada na Figura 5.4(b).

Por outro lado, a Figura 5.4(c) mostra que a superfície dos discos produzidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$  encontra-se de forma mais íntegra após os tratamentos térmicos. Além

disso, não foram constatados danos nas bordas dos discos. Nota-se ainda que a superfície apresenta menor porosidade indicando que os grãos de quartzo permaneceram coesos aos discos, como mostra o detalhe na Figura 5.4(d). Este resultado explica porque a perda de massa nos discos quartzo-Teflon, produzidos com quartzo na faixa 75x150  $\mu\text{m}$ , foi menos acentuada durante os procedimentos de tratamentos térmicos.

A partir da análise da perda de massa, foi possível definir a condição mais apropriada para a confecção de um novo lote de discos quartzo-Teflon. Assim, um novo lote contendo 60 discos foi produzido com grãos de quartzo na faixa 75x150  $\mu\text{m}$  e tratamento térmico a 400 °C durante 6 horas.

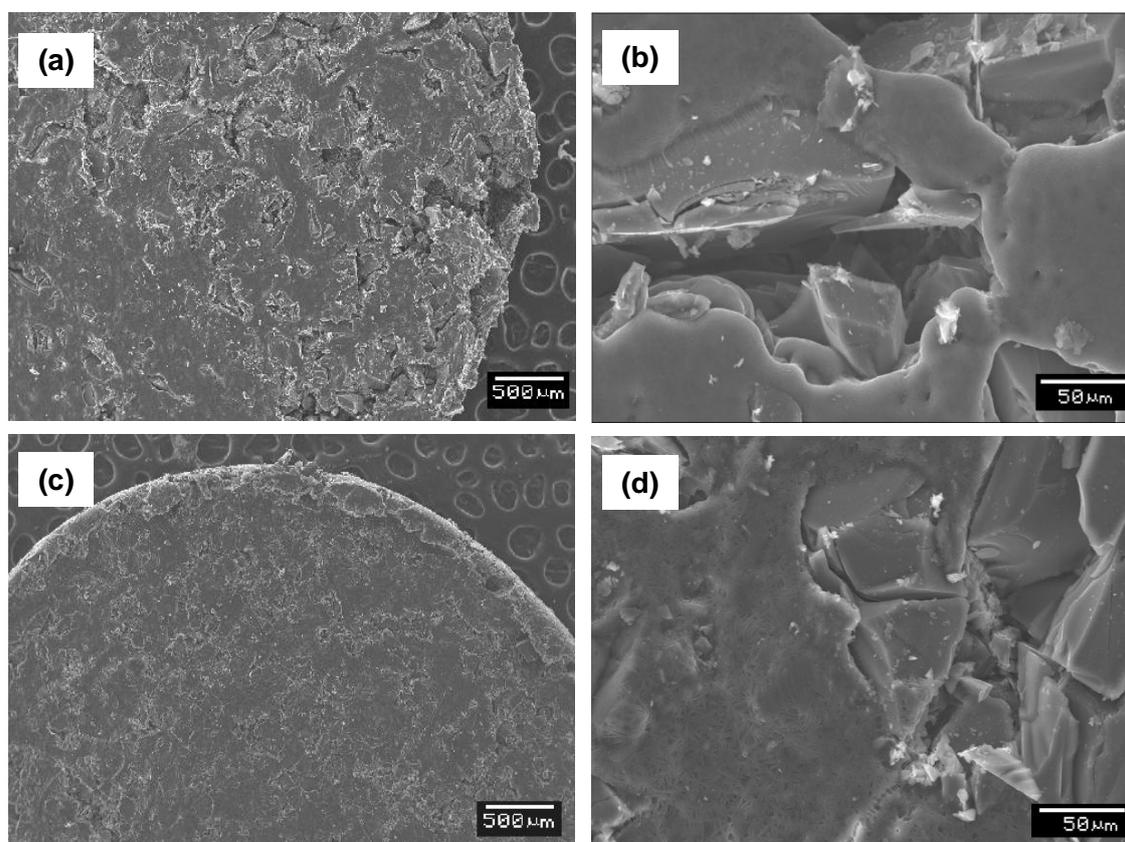


Figura 5.4 - MEV da superfície dos discos quartzo-Teflon produzidos com grãos 150x300  $\mu\text{m}$  (a) e (b) e com grãos 75x150  $\mu\text{m}$  (c) e (d) (aumento: 30 X e 400 X).

A integridade física dos novos discos produzidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$  foi então avaliada por meio de ensaios vibratórios de ultrassom (40 kHz) e Rot-up (100 Hz e maior amplitude de vibração). A Figura 5.5 apresenta os resultados obtidos após a realização desses ensaios. Nesta figura, observa-se que a massa dos discos não sofreu alteração durante o ensaio por ultrassom. Entretanto, após os 5 primeiros minutos do ensaio Rot-up, nota-se uma perda de massa de aproximadamente 0,6%. Depois disso, a massa dos discos permanece estável até

o término do ensaio. Este resultado mostra que a agitação mais severa, causada pela maior amplitude de vibração deste ensaio, causa o descolamento de grãos de quartzo aderidos parcialmente à superfície dos discos.

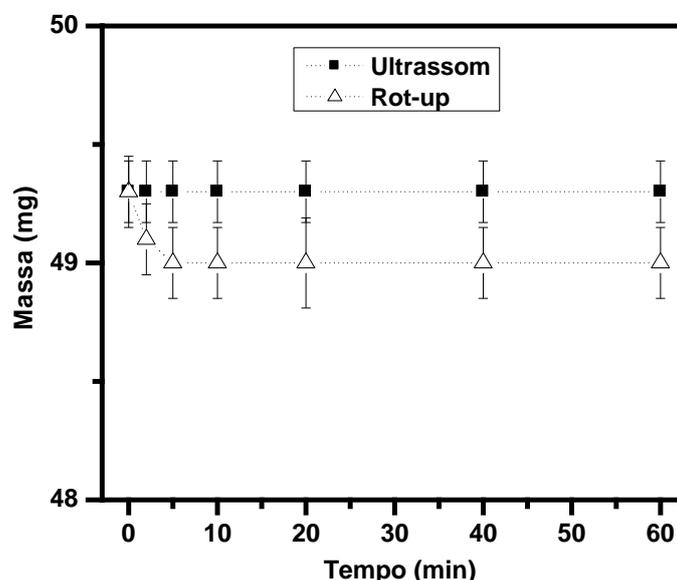


Figura 5.5. Análise da perda de massa nos discos produzidos com grãos 75x150 µm, após os ensaios de ultrassom e Rot-up.

Alguns dosímetros TL tais como o sulfato de cálcio dopado com disprósio ( $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ) e a fluorita dopada com manganês ( $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ ), também são produzidos a partir da mistura do material particulado com Teflon, como mostrado na Tabela 2.1. Embora esses materiais sejam produzidos com faixas granulométricas semelhantes àquela utilizada na obtenção dos discos quartzo-Teflon, não são relatadas perdas de massa para esses dosímetros. Este fato pode estar associado ao uso de menores proporções desses materiais em relação ao aglomerante Teflon (Carlson et al., 1990; Yang et al., 2002).

### 5.2.2. Análise da integridade superficial

A Figura 5.6 apresenta as micrografias obtidas por MEV na superfície dos discos, após os ensaios vibratórios de ultrassom e Rot-up. A Figura 5.6(a) mostra que os grãos de quartzo permaneceram coesos aos discos, após a realização desses ensaios. A morfologia na superfície dos discos é semelhante àquela observada na Figura 5.4(d), antes dos ensaios vibratórios. Também é possível observar a presença de riscos transversais na superfície dos discos. Estes riscos foram causados pelo apalpador do perfilômetro de contato durante a obtenção dos perfis de rugosidade. O resultado apresentado na Figura 5.6(a) mostra que a adesão dos grãos de quartzo à matriz de Teflon não foi afetada pelos ensaios vibratórios. Isto

indica que o Teflon adere facilmente aos grãos de quartzo na faixa 75x150  $\mu\text{m}$ , formando uma superfície coesa, como mostra o detalhe na Figura 5.6(b).

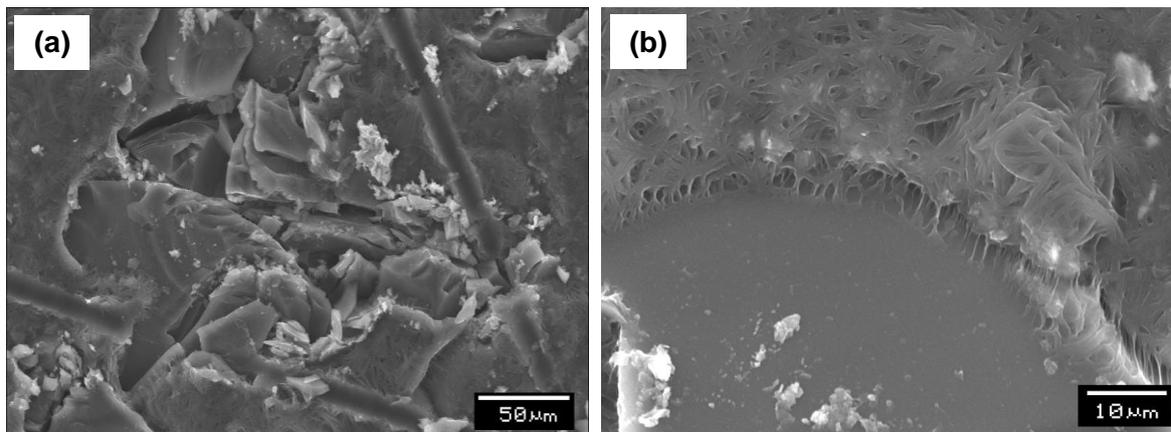


Figura 5.6 - MEV da superfície dos discos produzidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$ , após os ensaios vibratórios (a) e grãos de quartzo cobertos com Teflon formando uma superfície coesa (b) (aumento: 400 X e 1500 X).

O perfil de rugosidade da superfície dos discos foi avaliado por meio dos parâmetros  $R_a$  e  $R_z$ , medidos antes e após os ensaios vibratórios de ultrassom e Rot-up. Antes de realizar os ensaios vibratórios, os valores medidos para esses parâmetros foram  $R_a = 4,53 \pm 0,24 \mu\text{m}$  e  $R_z = 27,62 \pm 4,00 \mu\text{m}$ . Após os ensaios vibratórios, esses parâmetros foram  $R_a = 4,67 \pm 0,33 \mu\text{m}$  e  $R_z = 28,44 \pm 3,80 \mu\text{m}$ . Os valores obtidos para  $R_a$  e  $R_z$  não apresentam mudanças significativas. Este resultado indica que os ensaios vibratórios não comprometeram a integridade superficial dos discos produzidos com grãos de quartzo na faixa granulométrica 75x150  $\mu\text{m}$ .

### 5.3. Propriedades dosimétricas dos discos policristalinos

De acordo com os resultados apresentados no item 5.2, discos quartzo-Teflon produzidos com grãos 150x300  $\mu\text{m}$  apresentaram maior perda de massa se comparados àqueles produzidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$ . Portanto, apenas os resultados referentes às propriedades dosimétricas dos discos quartzo-Teflon obtidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$  serão descritos a seguir.

#### 5.3.1. Curva de intensidade TL

A Figura 5.7 apresenta a curva característica da intensidade TL em função da temperatura para os discos quartzo-Teflon produzidos com grãos de quartzo 75x150  $\mu\text{m}$  e submetidos a um tratamento térmico a 400  $^{\circ}\text{C}$  durante 6 h. Para uma dose-teste de 50 mGy,

observa-se um pico a 100 °C e outro a aproximadamente 310 °C. Esta curva apresenta um comportamento semelhante àquelas observadas para os monocristais de quartzo e para amostras de quartzo particulado, como mostrado na Figura 4.2. Segundo McKeever (1985), uma curva de intensidade TL simples com alta eficiência de emissão de luz associada ao processo de recombinação e um pico TL definido na região entre 180 e 400 °C, estão entre as principais propriedades de um dosímetro termoluminescente. Portanto, o resultado apresentado na Figura 5.7 mostra que os discos quartzo-Teflon produzidos com quartzo particulado na faixa 75x150 µm atendem a este requisito como dosímetro TL.

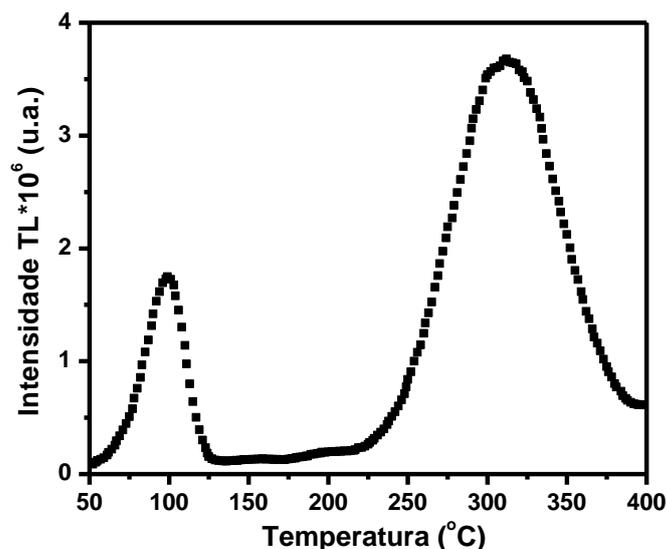


Figura 5.7 - Curva da intensidade TL normalizada em relação à dose e massa dos discos quartzo-Teflon produzidos com grãos 75x150 µm (dose-teste: 50 mGy; taxa de aquecimento: 2 °C/s).

### 5.3.2. Reprodutibilidade

A Figura 5.8 apresenta a reprodutibilidade da resposta TL para um lote de 30 discos produzidos exclusivamente para avaliar as propriedades dosimétricas. Esses discos foram irradiados com uma dose-teste de 10 mGy utilizando a fonte de <sup>137</sup>Cs. Nesse estudo, foram realizados cinco ciclos de tratamento térmico–irradiação–leitura e então foram calculados o valor médio das leituras ( $\bar{x}$ ) e os respectivos desvios-padrão (s). Na Figura 5.8, a linha cheia representa a média geral das leituras, as linhas pontilhadas mais externas correspondem ao intervalo  $\bar{x} \pm 2s$  e as mais internas representam o intervalo  $\bar{x} \pm 1s$ . Para o estudo da reprodutibilidade dos discos quartzo-Teflon, dois critérios de seleção foram adotados. Inicialmente, foram removidos os discos que apresentaram variância em torno da média geral

com valor maior ou igual a 9%. Nesta etapa, foram removidos os discos 5, 7, 11 e 25. Em seguida, foram removidos os discos que apresentaram valor médio fora do intervalo  $\bar{x} \pm 1s$ . Neste caso, os discos 2, 4, 6, 12, 13, 16, 18 e 21, foram descartados.

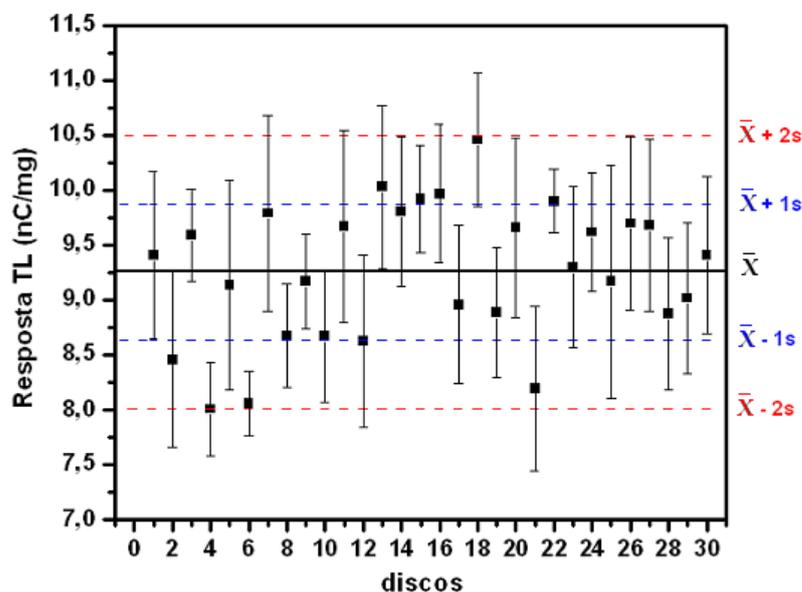


Figura 5.8 - Reprodutibilidade para os discos produzidos com grãos 75x150  $\mu\text{m}$ , irradiados com dose-teste de 10 mGy.

A Figura 5.9 apresenta a reprodutibilidade da resposta TL para o novo lote de discos quartzo-Teflon, após os critérios de seleção citados acima terem sido empregados. No total, 18 discos foram selecionados. A partir desse lote foram calculados a nova média geral, o desvio-padrão e o coeficiente de variação geral que foi de 7,1%. Nessa figura, a resposta TL para cada disco quartzo-Teflon apresentou um coeficiente de variação entre 3,1 e 8,3%. Para os discos monocristalinos produzidos pelo processo de usinagem ultrassonora, Nascimento et al. (2009) constataram que esta variação não ultrapassou 3,0%. Além disso, o coeficiente de variação geral encontrado para os discos monocristalinos foi menor que 3,9%. Assim, acredita-se que a maior variância apresentada pelos discos quartzo-Teflon em relação aos discos monocristalinos pode estar associada aos grãos de quartzo distribuídos de forma diferente sobre a superfície dos discos. Para alguns dosímetros comerciais tais como o sulfato de cálcio dopado com disprósio ( $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ) e o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), esta variação é de  $\pm 3,9\%$  (Campos e Lima, 1986; Rocha e Caldas, 1999). Outro estudo mostrou que discos produzidos com ametista particulada apresentam variância menor que 4,5% (Rocha et al., 2003). Para o fluoreto de lítio dopado com magnésio, cobre, sódio e silício ( $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,Na,Si}$ ), a variação da resposta TL sobre o valor médio pode ser ainda menor, não

ultrapassando 1,6% (Lee et al., 2004). Embora o desvio-padrão para alguns discos quartzo-Teflon seja relativamente alto, o resultado apresentado na Figura 5.9 mostra que os discos produzidos com grãos 75x150 µm apresentam reprodutibilidade da resposta TL.

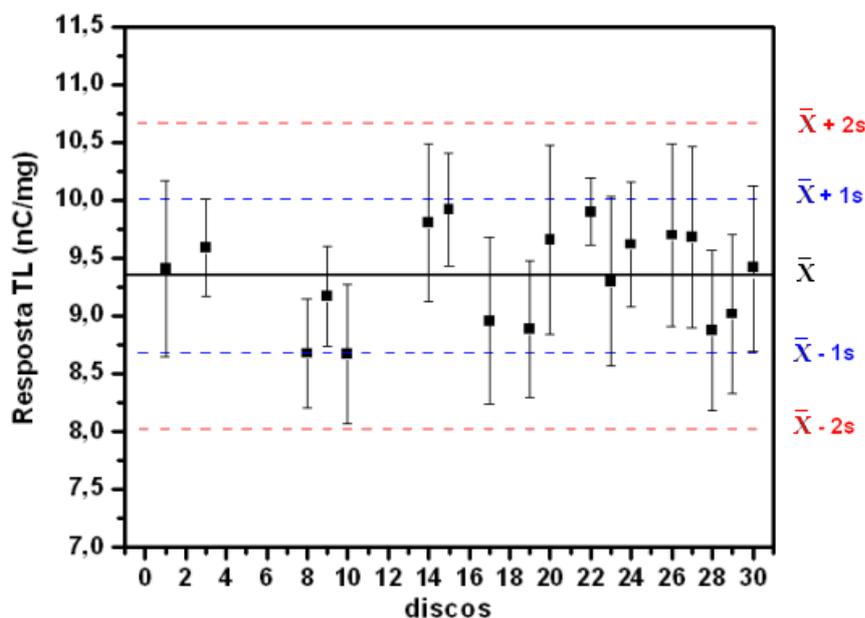


Figura 5.9 - Reprodutibilidade para o novo lote de discos após os critérios de seleção.

### 5.3.3. Linearidade e sensibilidade da resposta TL

A Figura 5.10 apresenta a variação da resposta TL em função da dose para os discos de quartzo e para os dosímetros TLD-100. Nesse estudo, as doses-teste foram obtidas utilizando as fontes de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ . Cada ponto apresentado na figura corresponde à média de três leituras. A Figura 5.10(a) mostra o comportamento da resposta TL para doses entre 0,5 e 30 mGy obtidas com a fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Para essa faixa de dose, observa-se que os discos de quartzo e os dosímetros TLD-100 apresentam uma resposta TL linear em função da dose aplicada. O mesmo comportamento foi observado para doses compreendidas entre 25 e 200 mGy, obtidas com a fonte de  $^{60}\text{Co}$ , como mostra a Figura 5.10(b).

A Tabela 5.1 apresenta os valores dos coeficientes angulares ( $b$ ) e de correlação linear ( $R^2$ ), obtidos a partir das retas ajustadas aos pontos experimentais das Figuras 5.10 (a) e (b). Os resultados mostram que os discos de quartzo apresentam fator de correlação maior que 0,99 para as energias de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ . Este resultado também foi observado para os dosímetros TLD-100, os quais apresentam comportamento linear para uma ampla faixa de dose entre 0,01 e 10 Gy (Shinde et al., 2001; Nail et al., 2002). Observa-se também que os valores encontrados para os coeficientes angulares mostram que os discos de quartzo são cerca de 1,6 vezes mais sensíveis do que os dosímetros TLD-100.

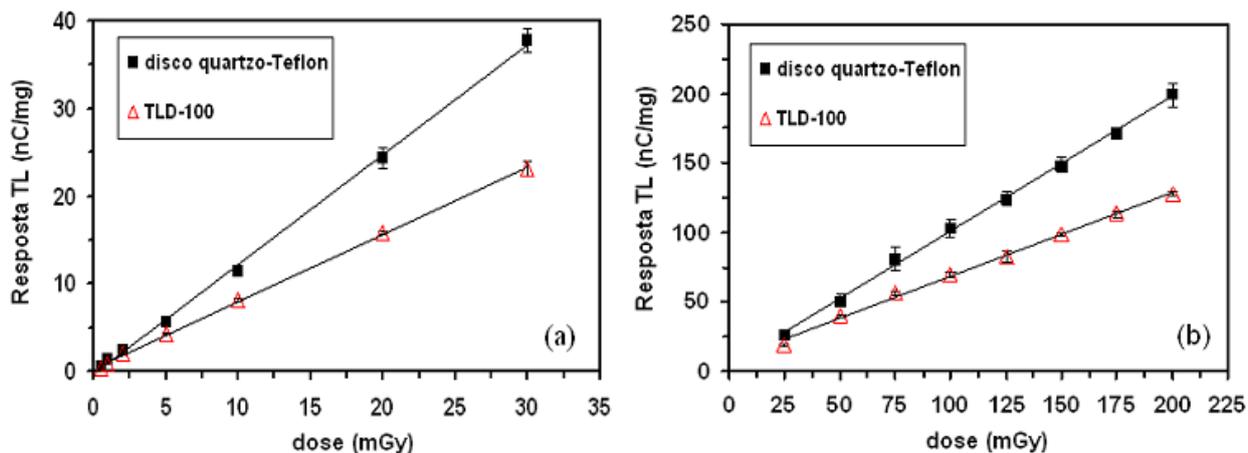


Figura 5.10 - Resposta TL em função da dose para os discos quartzo-Teflon e para os dosímetros TLD-100, irradiados com as fontes de  $^{137}\text{Cs}$  (a) e  $^{60}\text{Co}$  (b).

Tabela 5.1 - Coeficientes angulares (b) e de correlação linear ( $R^2$ ) da resposta TL vs dose dos discos quartzo-Teflon e dosímetros TLD-100.

$y = a \pm bx$		Discos quartzo-Teflon			TLD-100		
Fonte (keV)	Dose (mGy)	a	b	$R^2$	a	b	$R^2$
662 ( $^{137}\text{Cs}$ )	1-30	0,342	1,253	0,999	0,306	0,768	0,999
1250 ( $^{60}\text{Co}$ )	25-200	3,677	0,972	0,999	7,772	0,607	0,997

A variação da resposta TL para esses materiais também foi investigada com diferentes doses obtidas com feixes de raios X de energias entre 16 e 65 keV, como mostra a Figura 5.11. A Figura 5.11(a) mostra a inclinação da reta ajustada aos pontos experimentais para os discos quartzo-Teflon. Nesta figura, nota-se que a inclinação da reta cresce com o aumento da energia de 16 para 33 keV. Para energias acima de 33 keV, uma queda na inclinação da reta é observada. A Figura 5.11(b) mostra a inclinação da reta para os dosímetros TLD-100. Neste caso, nota-se que a inclinação da reta é pouco afetada com o aumento da energia. A Tabela 5.2 apresenta os valores dos coeficientes angulares (b) e de correlação linear ( $R^2$ ), obtidos a partir do ajuste das retas aos pontos das Figuras 5.11(a) e (b). Os resultados mostram que os discos de quartzo apresentam fator de correlação maior que 0,99 para todas as energias investigadas. Além disso, os valores encontrados para os coeficientes angulares mostram que os discos de quartzo se mantiveram mais sensíveis do que os dosímetros TLD-100. Para energia de 33 keV, os discos quartzo-Teflon foram 4,5 vezes mais sensíveis do que os dosímetros TLD-100.

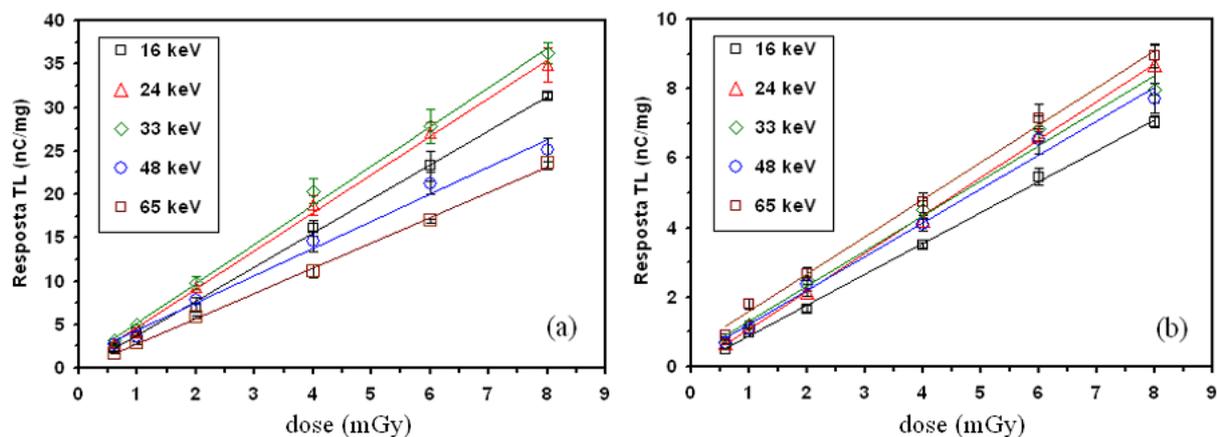


Figura 5.11 - Respostas TL em função da dose para os discos de quartzo (a) e para os dosímetros TLD-100 (b) obtidas com diferentes energias de raios X.

Tabela 5.2 - Coeficientes angulares (b) e de correlação linear ( $R^2$ ) da resposta TL vs dose dos discos quartzo-Teflon e dosímetros TLD-100, irradiados com diferentes energias de raios X.

$y = a \pm bx$	Discos quartzo-Teflon			TLD-100		
Energia (keV)	a	b	$R^2$	a	b	$R^2$
16	0,121	3,827	0,998	0,017	0,890	0,998
24	0,325	4,397	0,998	0,003	1,089	0,999
33	0,811	4,509	0,997	0,314	1,010	0,988
48	1,209	3,144	0,990	0,225	0,976	0,991
65	0,104	2,904	0,999	0,506	1,072	0,996
662 ( $^{137}\text{Cs}$ )	0,342	1,253	0,999	0,306	0,768	0,999
1220 ( $^{60}\text{Co}$ )	3,677	0,972	0,999	7,772	0,607	0,997

### 5.3.4. Dependência energética

O estudo da dependência energética foi realizado a partir dos resultados apresentados na Tabela 5.2. Para analisar a dependência energética dos discos quartzo-Teflon, os valores encontrados para os coeficientes angulares foram normalizados em relação ao valor do coeficiente angular correspondente à energia do  $^{60}\text{Co}$ . A Figura 5.12 compara o resultado obtido para os discos quartzo-Teflon e para os dosímetros TLD-100. Nesta figura, nota-se que a resposta TL dos discos quartzo-Teflon é muito dependente da energia, enquanto que os dosímetros TLD-100 praticamente não apresentam variação da resposta TL.

Alguns dosímetros comerciais tais como a fluorita dopada com disprósio ( $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ ), o sulfato de cálcio dopado com disprósio ( $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ) e o óxido de alumínio dopado com carbono ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ), também apresentam resposta TL muito dependente da energia de fótons

(Bem-Shachar et al., 1986; Campos et al., 1986; Rocha et al., 1986). A dependência da resposta TL em relação à energia de fótons está relacionada com o número atômico efetivo desses materiais. A Tabela 5.3 apresenta as principais características de alguns dosímetros TL comerciais e dos discos quartzo-Teflon. Nesta tabela, é possível observar que a dependência energética cresce com o aumento do número atômico efetivo ( $Z_{eff}$ ).

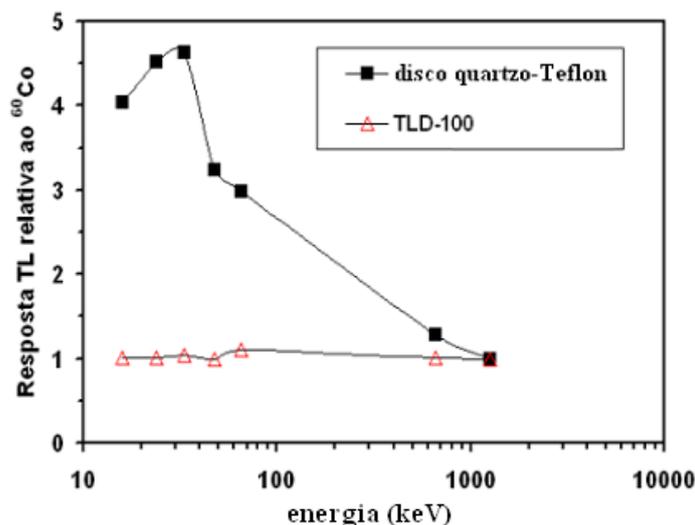


Figura 5.12 - Relação entre a resposta TL e energia para os discos quartzo-Teflon e para os dosímetros TLD-100.

Tabela 5.3 - Características gerais de alguns dosímetros TL (Mahesh et al., 1989) e dos discos quartzo-Teflon.

Dosímetro TL	Temperatura do pico ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pico de emissão TL (nm)	$Z_{eff}$	Sensibilidade relativa ao LiF:Mg,Ti	Dependência energética ( $30\text{keV}/^{60}\text{Co}$ )	Estabilidade do sinal TL
BeO	180-220	240-400	7,2	3,1	0,87	5 % / mês
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$	210	600	7,4	0,4	0,9	10 % / mês
LiF:Mg,Ti	195	400	8,2	1	1,3	10 % / ano
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$	210	480-570	8,4	7	1,5	5 % / mês
$\text{Al}_2\text{O}_3$	250	425	10,2	5	4,5	5 % / 14 dias
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$	195	552	11,0	53	4,5	3 % / mês
$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	210	480-570	15,0	38	11,5	3 % / mês
$\text{CaF}_2:\text{Dy}$	200	480-570	16,0	16	15,6	12 % / mês
$\text{SiO}_2\text{-Teflon}$	310	*	12,2	1,6	4,7	4% / mês

\*não-medido

O resultado apresentado na Figura 5.12 foi também observado para monocristais de quartzo natural submetidos à mesma faixa de energia (Guzzo et al., 2006). Segundo esses autores, esse resultado está associado ao número atômico efetivo do quartzo ( $Z_{eff} \cong 12$ ), o qual possui valor intermediário aos dos dosímetros TL (Han et al., 2009).

### 5.3.5. Estabilidade do sinal TL

A Figura 5.13 mostra a variação da resposta TL na região entre 200 e 350°C em função do tempo de estocagem. Este estudo foi realizado com os 18 discos apresentados na Figura 5.9, os quais foram irradiados com uma dose-teste de 10 mGy utilizando a fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Nesta figura, a linha cheia representa a média geral das leituras ( $\bar{x}$ ), as linhas pontilhadas mais externas correspondem ao intervalo  $\bar{x} \pm 2s$  e as mais internas representam o intervalo  $\bar{x} \pm 1s$ . Cada ponto apresentado na figura corresponde à média de três leituras com valor de desvio-padrão menor ou igual a 8,0% em torno do valor médio. A primeira leitura foi feita 1 hora após a irradiação e as demais leituras foram feitas decorridos 1, 7, 14, 21, 30, 45 e 60 dias.

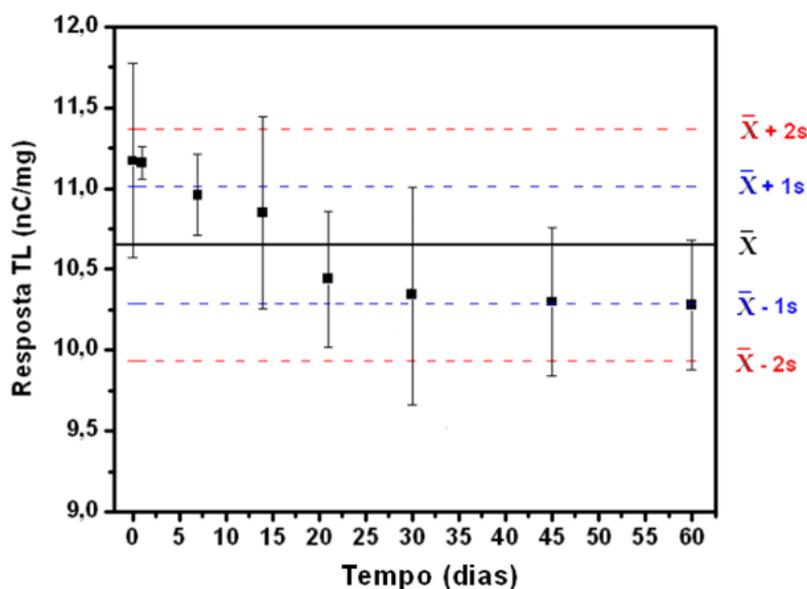


Figura 5.13 - Variação da resposta TL na região entre 200 e 350°C em função do tempo de estocagem para os discos quartzo-Teflon irradiados com dose-teste de 10 mGy.

O resultado apresentado na Figura 5.13 mostra que não houve perdas significativas do sinal TL até um período de 24 h. Entretanto, observa-se uma perda do sinal TL de aproximadamente 8% após o período de 60 dias. Nota-se ainda que a resposta TL em função

do tempo de estocagem para os discos quartzo-Teflon apresenta uma tendência decrescente exponencial típica do desvanecimento anômalo (McKeever, 1985). Este resultado mostra que perda do sinal TL para os discos quartzo-Teflon é comparável aos valores apresentados para alguns dosímetros TL tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BeO,  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$  e  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ , conforme mostrado na Tabela 5.3. Para os discos monocristalinos estocados sob as mesmas condições, Nascimento et al. (2009) não observaram perda do sinal TL para o mesmo tempo de estocagem. Este fato sugere que por alguma razão ainda desconhecida, a estabilidade do sinal TL em função do tempo de estocagem é mais afetada para o quartzo particulado do que para o quartzo monocristalino.

## 6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados nos Capítulos 4 e 5, foi possível concluir que para partículas de quartzo não sensibilizado com diâmetro médio menor que 300  $\mu\text{m}$ , o aumento do sinal TL na região entre 175 e 390  $^{\circ}\text{C}$  está associado ao crescimento do pico a 325  $^{\circ}\text{C}$ . Este resultado foi explicado pelo aumento da área superficial específica observado com doses-teste de 50 e 500 Gy. Para doses-teste de 2 e 5 kGy, o efeito da área superficial não foi observado devido ao surgimento de um intenso pico TL a 215  $^{\circ}\text{C}$ . No caso do quartzo particulado sensibilizado, a queda na intensidade TL para partículas com diâmetro médio menor que 300  $\mu\text{m}$  foi explicada pela baixa intensidade do sinal RPE, associado aos centros  $E'_1$  perturbado pelo germânio substitucional, que provavelmente atuam como armadilhas de elétrons durante a irradiação com doses-teste. Concluímos também que, para o quartzo natural procedente de Solonópole, partículas com diâmetro médio entre 138 e 304  $\mu\text{m}$  são adequadas para o uso na dosimetria TL.

O procedimento de obtenção de discos quartzo-Teflon, produzidos com partículas de diâmetro médio igual a 138  $\mu\text{m}$ , mostrou-se tecnicamente viável, pois resultou em discos com integridade superficial satisfatória e passíveis de manipulação. Contudo, um aumento na proporção mássica de Teflon da ordem de 2:1 contribuirá para uma maior coesão das partículas de quartzo e, conseqüentemente, deve reduzir a perda de massa dos discos durante a manipulação que, usando a proporção mássica 1:1 foi cerca de 4 %.

No que diz respeito às propriedades dosimétricas, os discos quartzo-Teflon apresentaram uma curva de intensidade TL simples, com um pico de emissão na região de interesse dosimétrico. O lote de discos produzidos apresentou reprodutibilidade da resposta TL da ordem de 7 %. A resposta TL vs. dose foi linear e mostrou-se 1,6 vezes mais sensível do que os dosímetros TLD-100 para doses entre 0,5 e 200 mGy, obtidas com energias de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ . Para raios X com energia de 33 keV, a resposta TL foi 4,5 vezes mais sensível. Constatou-se também que os discos quartzo-Teflon apresentam menor dependência energética que os dosímetros  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  e  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ , e valores equivalentes aos dosímetros  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$ . A perda do sinal TL na região de interesse dosimétrico é menor do que aquelas apresentadas para alguns dosímetros TL no período de 60 dias. Portanto, a sensibilidade e linearidade da resposta TL do quartzo sensibilizado, associada à simplicidade do método de preparação proposto e à quantidade de ocorrências deste recurso mineral no Brasil, corroboram a viabilidade de utilização de discos quartzo-Teflon e também do quartzo particulado com  $D_m$  entre 138 e 304  $\mu\text{m}$  para dosimetria TL das radiações ionizantes.

Para trabalhos futuros, temos as seguintes sugestões:

- Realizar uma análise no quartzo particulado sensibilizado com medidas de espectroscopia RPE em baixa temperatura.
- Realizar um ataque químico com HF no quartzo particulado sensibilizado e analisar a influência das nanopartículas e dos centros de defeitos formados durante a moagem sobre a resposta TL.
- Investigar no quartzo particulado e nos discos quartzo-Teflon a ocorrência da supralinearidade e saturação para doses maiores que 200 mGy.
- Verificar a resposta TL vs. dose dos discos quartzo-Teflon para energias de raios X maiores que 65 keV.
- Analisar a integridade estrutural de discos de quartzo produzidos com maior proporção mássica de Teflon e cargas menores.
- Investigar a possibilidade de utilização de outros aglomerantes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aines, R.D., Rossman, G.R. Water in Minerals? A peak in the infrared. *Journal Geophysics Research* 89(B6):4059-4071, 1984.
- Aines, R.D., Rossman, G.R. Relationship between radiation damage and trace water in zircon, quartz and topaz. *American Mineralogist* 71:1186-1193, 1986.
- Akselrold, M.S., Kortov, V.S., Kravetsky, D.J., Gotlib, V.I. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C single crystal detectors. *Radiation Protection Dosimetry* 32(1):15-20, 1990.
- Akselrold, M.S., Kortov, V.S., Gorelova, E.A. Preparation and Properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. *Radiation Protection Dosimetry* 12(4):333-337, 1993.
- Akselrold, A.E., Akselrold, M.S. Correlation between OSL and the distribution of TL traps in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. *Radiation Protection Dosimetry*, 100:217, 2002.
- Azorín, J., Gutiérrez, A., Niewiadomski, T., González, P. Dosimetric characteristics of LiF:Mg,Cu,P TL phosphor prepared at ININ, Mexico. *Radiation Protection Dosimetry* 33(1/4):283-286, 1990.
- Bahadur, H. Radiation induced glow peaks in Ge-doped cultured quartz crystals. *National Physical, IEEE International ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control join 50<sup>th</sup> anniversary conference*, pp.646-650, 2004.
- Bailiff, I.K., Haskell, E.H. The use of the pre-dose technique for environmental dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry* 6:245-248, 1983.
- Barros, V.S.M. Síntese e Caracterização da Alumina para dosimetria Termoluminescente, 2008. 112 p. (Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco/UFPE).
- Ben-Shachar, B., Laichter, Y., German, U., Weiser, G. An improved energy-compensating holder for CaF<sub>2</sub>:Dy-TLD crystals used for environmental measurements. *Radiation Protection Dosimetry* 12(4):333-337, 1986.
- Benny, P.G., Rao Gundu, T.K., Bhatt, B.C. The E<sub>1</sub>' - centre and its role in TL sensitization in quartz. *Radiation Measurements* 35:369-373, 2002.
- Bernal, R., García-Haro, A.R., Machi, L., Brown, F., Pérez-Salas, R., Castaño, V.M. Advances in the synthesis of newEuropium doped CaSO<sub>4</sub> phosphors and their thermoluminescence characterization. *Radiation Measurements* 43:371-374, 2008.
- Bos, A.J.J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 184:3-28, 2001(a).
- Bos, A.J.J. On the energy conversion in thermoluminescence dosimetry materials. *Radiation Measurements* 33:737-744, 2001(b).
- Brown, C.S, Kahan, A. Optical absorption of irradiated quartz in the near IR. *Journal Physics Chemicals Solids* 36:467-476, 1975.

Cameron, J.R.; Suntharalingan, N.; Kenney, G. N.; Daniels, F. Thermoluminescent Dosimetry. *Madison University of Wisconsin Press*, 1968.

Campos, L.L., Lima, M.F. Dosimetric properties of CaSO<sub>4</sub>:Dy Teflon pellets produced at IPEN. *Radiation Protection Dosimetry* 14(4):333-335, 1986.

Campos, L.L. Termoluminescencia em materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *Cerâmica* 44(290):1-21, 1998.

Carlson, G.A., Lorence, L., Vehar, D.W., Klingler, R.S. Particle size effect in CaF<sub>2</sub>:Mn/Teflon TLD response at photon energies from 5 - 1250 keV. *IEEE Transactions on nuclear science* 37(5):1560-1563, 1990.

Carvalho Jr, A.B.C, Guzzo, P.L., Khoury, H.J. Obtenção de discos policristalinos de quartzo natural para dosimetria das radiações ionizantes. In: *XXII ENTMME Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 1:767-774, 2007.

Chen, R., Mckeever, S.W.S. Theory of thermoluminescence and related phenomena. Singapura: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1997, 541p.

Correcher, V., Gomes-Roz, J.M., Garcia-Guinea, J. Radiation effect on the 400-nm-thermoluminescence emission of a potassium-rich feldspar. *Radiation Measurements* 38:689-693, 2004.

Cullity, B. D., Stock, S.R. Elements of X-Ray Diffraction, *Addison-Wesley Publishing Co.*, Reading, MA, New York, 3<sup>a</sup> ed., 2001, 664p.

Dai, F.G., Yuan, S., Chang, H., Sun, K., Zhang, L. The study on pre-dose effect of quartz. *Radiation Protection Dosimetry* 77(1/2):51-53, 1998.

Dana, J. D., Hurlbut, C.S. Manual de Mineralogia. *LCT - Livros Técnicos e Científicos*, 3<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, 1976, vol.3, 642p.

Dhoble, S.J., Sahare, P.D., Moharil, S.V. Thermoluminescence and colour centres in KI: particle size effect. *Journal of Physics* 3:1189-1195, 1991.

Driscoll, C.M.H., Mckinlay, A.F. Particle size effects in thermoluminescence lithium fluoride. *Phys. Med. Biol* 26(2):231-327, 1981.

Driscoll, C.M.H., Barthe, J.R., Oberhofer, M., Busuoli G., Hickman C. Annealing procedures for commonly used radiothermoluminescent materials. *Radiation Protection Dosimetry* 14(1):17-32, 1986.

Feigl, F.J., Anderson, J.H. Defects in crisyalline quartz: electron paramagnetic resonance of E' vacancy centers associated with germanium impurities. *J. Phys. Chem. Solids* 31:575-596, 1970.

Frondel, C. The system of mineralogy-silica minerals. *J.Wiley and Sons Inc.*, 7<sup>a</sup> ed., 1962, 334p.

Fukuchi, T. Vacancy-associated types ESR centers observed in natural silica and their application to geology. *Journal Applied Radiation and Isotopes* 44:179-184, 1993.

Fukumori, D.T., Campos, L.L. Study of Dosimetric Properties of CaSO<sub>4</sub>:Mn Pellets Produced at IPEN. In: *INAC - International Nuclear Atlantic Conference*, pp.1-6, 2007.

Fukuda, Y. Thermoluminescence in Sintered CaF<sub>2</sub>:Tb. *J.Radiat.Res.* 43: S67-S69, 2002.

Furetta, C. Techniques and Management of Personal Thermoluminescence Dosimetry Services. *Euro Curses* 1-25, 1994.

Gomes, P.R.S., Moraes, S.B., Santos, M.S., Costa, I., Almeida, A. Aplicação de Espectroscopia  $\gamma$  no Ensino de Física Moderna. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 18(4):265-273, 1996.

Gotze, J., Plotze, M., Graupner, T., Hallbauer, D.K., Bray, C.j. Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(18):3741-3759, 2004.

Gotze, J., Plotze, M., Trautmann, T. Structure and luminescence characteristics of quartz from pegmatites. *American Mineralogist* 90:13-21, 2005.

Guinea, J.G., Correcher, V., Valle-Fuentes, F.j. Thermoluminescence of kaolinite, *Radiation Protection Dosimetry* 84:507-510, 1999.

Guzzo, P.L., Iwasaki, F., Iwasaki H. Al-related centers in relation to  $\gamma$ -irradiation response in natural quartz. *Phys. Chem. Minerals* 24:254-263, 1997.

Guzzo, P.L. Revisão sobre as propriedades e aplicações do quartzo natural e seu papel no desenvolvimento da indústria de dispositivos piezelétricos. In: *XXI ENTMME Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 2:438-445, 2005.

Guzzo, P.L., Khoury, H.J., Souza, C.P., Souza Jr, A.M., Schwartz, M.O.E, Azevedo, W.M. Defect Analysis in Quartz from Brazilian sites for Ionizing Radiation Dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry* 119:168-171, 2006.

Guzzo, P.L., Khoury, H.J., Miranda, M.R., Barreto, S.B., Shinohara, A.H. Point Defects and Pre-dose Requirements for Sensitization of the 300°C TL peak in natural quartz. *Phys. Chem. Minerals* 36:75-85, 2009.

Halliburton, L.E., Koumvakalis, N., Markes, M.E., Martin, J.J. Radiation effects in crystalline SiO<sub>2</sub>: The role of aluminum. *Journal of Applied Physics* 52(5):3565-3574, 1981.

Halliburton, L. E. Defect models and radiation damage mechanisms in alpha-quartz. *Crystal Lattice Defects and Amorphous Material* 12:163-190, 1985.

Halperin, A., Ralph, J.E. Optical studies of anisotropic color centers in germanium-doped quartz. *Journal Chem. Phys.*39:63-73, 1963.

- Han, I., Demir, L., Sahin, M. Determination of mass attenuation coefficients, effective atomic and electron numbers for some natural minerals. *Radiation Physics and Chemistry* 78:760-764, 2009.
- Hazen, R.M., Finger, L.W., Hemley, R.J., Mao, H.K. High-pressure crystal chemistry and amorphization of  $\alpha$ -quartz. *Solid State Communications* 72(5):507-511, 1989.
- Hiraga, S., Morimoto, A., Shimamoto, T. Stress effect on thermoluminescence intensities of quartz grains. *Bull. Nara Univ. Educ.* 51(2):17-24, 2002.
- Ihinger, P.D., Zink, S.L. Determination of relative growth rates of natural quartz crystals. *Nature* 404:865-869, 2000.
- Ikeya, M. New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy. *World Scientific Publishing*, 1993, 500p.
- Jani, M. G.; Halliburton, L. E.; Kohnke, E. E. Point defects in crystalline SiO<sub>2</sub>: Thermally stimulated luminescence above room temperature. *Journal of Applied Physics* 54(11):6321-6328, 1983(a).
- Jani, M.G., Bossoli, R.B., Halliburton, L.E. Further characterization of the E<sub>1</sub>' center in crystalline SiO<sub>2</sub>. *Physical Review B* 27(4):2285-2293, 1983(b).
- Johns, H.E., Cunningham, J.R. The Physics of Radiology, *Springfield*, 1974, 785p.
- Kats, A. Hydrogen in  $\alpha$ -Quartz. *Philips Research Reports*, (17):113-195, 1962.
- Kaplan, I. Física Nuclear. *Guanabara Dois*, 1978, 633p.
- Khoury, H.J., Guzzo, P.L., Brito, S.B., Hazin, C.A. Effect of high gamma dose on the sensitization of natural quartz using for thermoluminescence dosimetry. *Radiation Effects and Defects in Solids* 162:101-107, 2007.
- Khoury, H.J., Guzzo, P.L., Souza, L.B.V., Farias, T.M.B., Watanabe, S. TL dosimetry of natural quartz sensitized by heat-treatment and high dose irradiation. *Radiation Measurements* 43:487-491, 2008.
- Kingma, K.J., Hemley, R.J., Mao, H.K., Veblen, D.R. New high-pressure transformation in alpha-quartz. *Physical Review Letters* 70:3927-3930, 1993.
- Kitis, G., Pagonis, V., Chen, R., Polymeris, G. A comprehensive comparative study of the predose effect for three quartz crystals of different origin. *Radiation Protection Dosimetry* 119(1-4):438-441, 2006.
- Klein, C., Hurlbut, C.S. Manual of Mineral Science. New York: John Wiley & Sons, 22 ed., p.475-480, 2002.
- Koumvakalis, N. Defects in Crystalline SiO<sub>2</sub>: Optical Absorption of the Aluminum Associated Hole Center. *Journal of Applied Physics* 51(10):5528-5532, 1980.

- Lee, J.I., Kim, S.Y., Chang, K.S., Chung, H.S. Developments in the synthesis of LiF: Mg, Cu, Na, Si, TL. *Radiation Protection Dosimetry* 108(1):79-83, 2004.
- Lima, J.F., Navarro, M.S., Valerio, M.E.G. Effects of thermal treatment on the TL emission of natural quartz. *Radiation Measurements* 35:155-159, 2002.
- Luz, A.B., Lins, F.F. Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações, *Centro de Tecnologia Mineral*, Rio de Janeiro, 2008, p.989.
- Mahesh, K., Weng P. S., Furetta C. Thermoluminescence in Solids and its Applications. *Nuclear Technology Publishing*, England, 1989, 306p.
- Marfunin A S. Spectroscopy, luminescence and radiations centers in minerals. *Springer-Verlag*, New York, 1979, 352p.
- Mashkovtsev, R.I., Scherbakova, M.Y.A., Solitsev, V.P. EPR of radiation oxygen hole centres in  $\alpha$ -quartz. *Tr. Inst. Geol. Geofiz.*, 385:78-86, 1978.
- Mckeever, S. W. S. Thermoluminescence in quartz and silica. *Radiation Protection Dosimeter* 8(1/2):81-98, 1984.
- Mckeever, S. W. S. Thermoluminescence of solids. *Cambridge Univ. Press*, 1985, 376 p.
- Mckeever, S. W. S., Chen, C.Y., Halliburton, L.E. Point defects and pre-dose effect in natural quartz, *Nucl. Tracks*. 10(4-6):489-495, 1985.
- Mckeever, S. W. S., Chen, R., Luminescence models. *Radiation Measurements* 27(5/6):625-661, 1997.
- Mckinlay, A.F. Thermoluminescence dosimetry. *Adam Hilger*, Bristol, 1981, p.32-33.
- Moharil, S.V., Kathuria, S.P. Evolution of TL and PTTL glow curves in LiF TLD-100. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 18:691-701, 1985.
- Munekuni, S., Dohguchi, N., Nishikawa, H., Ohki, Y. Si-O-Si strained bond and paramagnetic defect centers induced by mechanical fracturing in amorphous SiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* 70(9):5054-5062, 1991.
- Nail, I., Hrowitz, Y. S., Oster, L., Biderman, S. The Unified Interaction Model Applied to LiF:Mg,Ti (TLD-100): Properties of the Luminescent and Competitive Centers during sensitisation. *Radiation Protection Dosimetry* 102(4):295-304, 2002.
- Nascimento, S.R.V., Souza, L.B.V., Guzzo, P.L., Khoury, H.J. Study of dosimetric properties of sensitized Solonópole quartz. In: *INAC - International Nuclear Atlantic Conference*, pp.1-5, 2009.
- Nie, H., Liu, M., Zhan, F., Guo, M. Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hidrogel and its degradation behavior in soil. *Carbohydrate Polymers* 58:185-189, 2004.

Nilges, M.J., Pan, Y., Mashkovtsev, R.I. Radiation-damage-induced defects in quartz. I. Single-crystal W-band EPR study of hole centers in an electron-irradiated quartz. *Phys. Chem. Minerals* 35:103-115, 2008.

Nuttall, R.H.D., Weil, J.A. Two hydrogenic trapped-hole species in  $\alpha$ -quartz. *Solid State Commun* 33:99-102, 1980.

O'Brien, M. C. M., The Structure of the Colour Centre in Smoky Quartz. *Proc. Roy Soc.*, (A231):404-414., 1955.

Oliveira, M.P., Barbosa, N.P. Estudo do caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 10(2):490-496, 2006.

Pan, Y.M., Botis, S., Nokhrin, S. Application of Natural Radiation-Induced Paramagnetic Defects in Quartz to Exploration in Sedimentary Basins. *Journal of China University of Geosciences* 17(3):p.258-271, 2006.

Peterson, R. S. Experimental  $\gamma$  ray spectroscopy and investigations on environmental radioactivity. *University of the South Sewanee*, Tennessee, 1994.

Preusser, F., Chithambo, M.L., Götte, T., Martini, M., Ramseyer, K., Sendezera, E.J., Susino, G. J., Wintle, A.G. Quartz as a natural luminescent dosimeter. *Earth-Science Reviews* 97:196-226, 2009.

Putnis, A. Introduction to mineral sciences. *Cambridge University Press*, 1992, 457p.

Ramos Filho, F.B. Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas para fabricação de próteses dentárias, 2008. 88p. (Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco/UFPE).

Ranjbar, A.H., Durrani, S.A., Randle, K. Electron spin resonance and thermoluminescence in powder form of clear fused quartz: effects of grinding. *Radiation Measurements* 30:73-81, 1999.

Rocha, F.D.G., Caldas, L.V.E. Characterization of  $Al_2O_3$  sintered pellets for dosimetric applications in radiotherapy. *J. Radiol. Prot.* 19(1):51-55, 1999.

Rocha, F.D.G., Oliveira, M.L., Cecatti, S.G.P., Caldas, L.V.E. Properties of sintered amethyst pellets as thermoluminescent dosimeters. *Applied Radiation and Isotopes* 58:85-88, 2003.

Shambon, A.M.A; Condon B.S.W. LiF pellets dosemeter. *Progress in Materials Science* 40:l-11, 1996.

Shinde, S.S., Dhabekar, B.S., Gundu Rao, T.K., Bhatt, B.C. Preparation, thermoluminescent and electron spin resonance characteristics of LiF: Mg, Cu, P phosphor. *J.appl. Phys.* 34:2683-2689, 2001.

Silva, C.P.S.; Estudo da Resposta de Cristais de Quartzo Natural para Dosimetria Termoluminescente. 2005. 83p. (Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco/UFPE).

Souza, D.N., Valério, M.E.G., Lima, J.F., Caldas, L.V.E. The use of Pellets of Brazilian Natural Topaz as Radiation Dosimeters. *Radiation Effects and Defects in Solids* 156:325-330, 2001.

Souza, L.B.F. Estudo da resposta TL do quartzo de Solonópole por tratamento térmico e altas doses de radiação gama. 2008. 111p. (Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco/UFPE).

Surinder, M.S., Sikka, S.K. Pressure induced amorphization of materials. *Progress in Materials Science* 40:1-11, 1996.

Takeuchi, A., Nagahama, H., Hashimoto, T. Surface resetting of thermoluminescence in milled quartz grains. *Radiation Measurements* 41:826-830, 2006.

Tatumi, S.H., Kinoshita, A., Fukumoto, M.E., Courriol, L.C., Kassab, L.R.P., Baffa, O., Munita, C.S. Study of paramagnetic and luminescence centers of microcline feldspar. *Applied Radiation and Isotopes* 62:231-236, 2005.

Teixeira, M.I., Ferraz, G.M., Caldas, L.V.E. Sand for high-dose dosimetry using the EPR technique. *Applied Radiation and Isotopes* 62:359-363, 2005.

Tipler, P.A. Física Moderna, *Guanabara dois*, 1981, 422p.

Toyoda, S., Rink, W.J., Schwarcz, H.P., Rees-Jones, J. Crushing effect on TL and OSL on quartz: relevance to fault dating. *Radiation Measurements* 32:667-672, 2000.

Toyoda, S. Formation and Decay of The  $E'_1$  center and its Precursor in Natural Quartz: basic an applications. *Applied Radiation and Isotopes* 62:325-330, 2005.

Van Es, H.J., Vainstein, D.I., Rozendaal, A., Donoghue, J.F, De Meijer, R.J., Den Hartog, H.W. Thermoluminescence of  $ZrSiO_4$  (zircon): a new dating method? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 191:649-652, 2002.

Yang, X.H., Mckeever, S.W.S. The pre-dose effect in crystalline quartz. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23:237-244, 1990.

Yang, J.S., Kim, D.Y., Kim, J.L., Chang, S.Y., Nam, Y.M., Park, J.W. Termoluminescence Characteristics of Teflon Embedded  $CaSO_4:Dy$  TLD. *Radiation Protection Dosimetry* 100(1-4):337-340, 2002.

Yoshimura, E.M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. *Revista Brasileira de Física Médica* 3(1):57-67, 2009.

Weil, J.A. A review of electro spin resonance and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. Chem. Miner.* 10:149-165, 1984.

Weeks, R.A., Magruder III, R.H., Stesmans, A. Review of some experiments in the 50 year saga of the E' center and suggestions for future research. *Journal of Non-Crystalline Solid*, 354:208-216, 2008.

Zimmerman, J. The radiation-induced increase of the 110 °C thermoluminescence sensitivity of fired quartz. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 4:3265-3276, 1971.