

Utilização de Discos Policristalinos de Fluorita Natural para Medidas Termoluminescentes de Exposição à Radiação Ultravioleta (RUV)

Use of Polycrystalline Pellets of Natural Fluorite for Thermoluminescent Measures of Exposure to Ultraviolet Radiation (UV)

DOI:10.34117/bjdv7n7-563

Recebimento dos originais: 15/06/2021

Aceitação para publicação: 27/07/2021

Ana Clara Freitas Santos

Acadêmica do Curso de Engenharia Civil

Instituição: Universidade Estadual de Montes Claros – UNIMONTES

Endereço: Campus Universitário Prof. Darcy Ribeiro, Av. Prof. Rui Braga, s/n – Vila Mauricéia, 39401-089, Montes Claros – MG.

e-mail: anaclarafreitas4@hotmail.com

Álvaro Barbosa de Carvalho Júnior

Professor do Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional e Sistemas

Instituição: Universidade Estadual de Montes Claros – UNIMONTES

Endereço: Campus Universitário Prof. Darcy Ribeiro, Av. Prof. Rui Braga, s/n – Vila Mauricéia, 39401-089, Montes Claros – MG.

e-mail: alvaro.junior@unimontes.br

Maria Helena Teles Lopes

Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional e Sistemas

Instituição: Universidade Estadual de Montes Claros – UNIMONTES

Endereço: Campus Universitário Prof. Darcy Ribeiro, Av. Prof. Rui Braga, s/n – Vila Mauricéia, 39401-089, Montes Claros – MG.

e-mail: mariahelenat123@gmail.com

Debora Santos Rodrigues

Professora do Curso de Matemática

Instituição: Universidade Estadual de Montes Claros – UNIMONTES

Endereço: Campus Universitário Prof. Darcy Ribeiro, Av. Prof. Rui Braga, s/n – Vila Mauricéia, 39401-089, Montes Claros – MG.

e-mail: debora.rodrigues@unimontes.br

René Rojas Rocca

Professor do Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia do Mar (BICT-Mar)

Instituição: Universidade Federal de São Paulo, Campus Baixada Santista.

Endereço: Rua Dr. Carvalho de Mendonça, 144 Encruzilhada, 11070-100, Santos – SP.

e-mail: rene_r_r_@hotmail.com

RESUMO

O objetivo deste estudo foi investigar a resposta TL da fluorita natural (CaF_2) exposta a radiação ultravioleta (RUV). Para isso, fragmentos de um cristal natural de fluorita foram moídos e peneirados em cinco faixas de tamanho classificadas entre 38 e 475 μm . O efeito do tamanho dos grãos na resposta TL da fluorita foi investigado usando alíquotas de cada faixa de tamanho exposta à luz do Sol e também a luz proveniente de uma lâmpada fluorescente comum. Os resultados mostraram que o sinal TL integrado na região entre 225 °C e 375 °C cresce com o aumento dos grãos de 38 para 300 μm expostos à luz do Sol. Por outro lado, o sinal TL cresce com o aumento dos grãos de 38 para 150 μm , quando os grãos são expostos à luz de uma lâmpada fluorescente. Para obter discos policristalinos com diâmetro de 6 mm, a fluorita particulada na faixa 75x150 μm foi compactada com Teflon na proporção de 1:1. A sensibilidade e a linearidade da resposta TL dos discos de fluorita expostos à radiação UVA (390 nm) e UVB (300 nm) se mostraram adequadas para um futuro uso destes discos como dosímetro TL das radiações ultravioletas.

Palavras-chave: fluorita, discos, dosimetria, termoluminescência, radiação ultravioleta.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the TL response of the natural fluoride (CaF_2) to ultraviolet radiation exposure (UV). For this, fragments from a natural crystal were crushed and sieved into five fractions ranging from 38 to 475 μm . The effect of particles size in the TL response of fluoride was investigated using aliquots of each fraction exposed to Sun light and light from the fluorescent lamp. The results showed that the TL signal integrated from 225 °C to 375 °C increases with particles from 38 to 300 μm exposed to Sun light. On the other hand, TL signal increases with particles from 38 to 150 μm , when the particles are exposed to light from the fluorescent lamp. In order to obtain polycrystalline pellets with 6 mm diameter, the fluorite in the fraction 75x150 μm was blended with Teflon powder in proportion of 1:1. The sensitivity and the linearity of TL response to fluorite pellets measurement after stimulation with UVA (390 nm) and UVB (300 nm) showed suitable properties for future use as TL dosimeter for ultraviolet radiation.

Key-words: fluorite, pellets, dosimetry, thermoluminescence, ultraviolet radiation.

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2019, o Instituto Nacional do Câncer (INCA) reafirmou os dados de que a incidência de câncer de pele tem se tornado a maior dentre todos os tipos de câncer no Brasil. O câncer de pele não melanoma é o mais incidente em homens. As regiões, Sul (160 casos /100 mil), Sudeste (89 casos /100 mil) e Centro-Oeste (69 casos /100mil) possuem os maiores números de casos, enquanto que as regiões Nordeste (53 casos /100 mil) e Norte (23 casos /100 mil), apresentam os menores números de casos a cada 100 mil habitantes.

Os efeitos deletérios das radiações ultravioletas (RUV) estão associados a alguns fatores. Entre eles, a duração e frequência da exposição à intensidade da radiação solar em função da latitude e a reação da pele de cada indivíduo, segundo sua constituição genética, como cor e fototipo (OKUNO e VILELA, 2005). Assim, o maior risco à saúde está associado aos hábitos pessoais de exposição à luz solar, que é a maior fonte natural das RUV, durante a realização de trabalhos ou atividades relacionadas com agricultura, mineração a céu aberto, pesca ou construção civil, entre outras.

Segundo o Anexo 7 da Norma Regulamentadora 15 (NR-15), do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE), as RUV são consideradas como agentes insalubres. Isto porque a exposição excessiva ao Sol está associada aos vários tipos de câncer de pele, envelhecimento precoce, doenças oculares, além de diminuir a resistência do organismo tornando-o susceptível a infecções.

A instrumentação necessária para o monitoramento de trabalhadores expostos às RUV constitui ainda um grande obstáculo. Entretanto, a dosimetria termoluminescente (TL) é uma técnica que pode ser utilizada para investigar os valores de exposição radiante recebidas pelos indivíduos (MCKEEVER, 1985; MAHESH, WENG e FURETTA, 1989; CAMPOS, 1998). A dosimetria TL é fundamentada em fenômeno físico, onde certos materiais, previamente expostos à radiação, podem emitir luz quando aquecidos (MAHESH, WENG e FURETTA, 1989; CAMPOS, 1998).

O princípio TL pode ser explicado utilizando o modelo de bandas de energia para um cristal iônico. No modelo de bandas, os elétrons que estão da banda de valência recebem energia da radiação e passam para a banda de condução. Na banda de condução eles podem movimentar-se livremente, até que a energia recebida pela radiação seja completamente dissipada. Com a perda da excitação, os elétrons tentam retornar para a banda de valência, podendo ser aprisionados em níveis metaestáveis de energia (centros de armadilhas de elétrons) localizados na banda proibida, os quais são criados a partir dos defeitos existentes na estrutura cristalina (MAHESH, WENG e FURETTA, 1989; CAMPOS, 1998).

De forma semelhante, os buracos eletrônicos deixados na banda de valência pelos elétrons podem ser aprisionados em níveis metaestáveis criados na banda proibida (centros de armadilhas de buracos). Com o aquecimento do cristal para a realização da medida TL, os elétrons ganham energia suficiente para deixarem as armadilhas e

retornarem para banda de valência. Entretanto, algumas possibilidades podem ocorrer neste percurso, estando entre elas, o rearmadilhamento dos elétrons e a recombinação com os centros de buracos, que representam os centros luminescentes. Neste caso, as recombinações entre os elétrons e os centros de buracos, também chamados de centros de recombinação, ocasionam a emissão da luz TL (MAHESH, WENG e FURETTA, 1989; CAMPOS, 1998).

Na natureza, existem vários minerais com propriedades TL. Entre eles, os mais conhecidos são o quartzo, o feldspato e a calcita, tendo em vista que as propriedades TL destes minerais são amplamente utilizadas nos estudos que envolvem datação geológica e arqueológica. Geralmente, o sinal TL dos minerais naturais está associado à natureza de suas ligações atômicas e a presença de canais abertos paralelos ao eixo de crescimento dos cristais, que permitem a presença de defeitos pontuais responsáveis pelo surgimento dos picos TL (PREUSSER *et al.*, 2009).

Além dos minerais relatados acima, o fluoreto de cálcio (CaF_2), também conhecido como fluorita, têm se destacado nos últimos anos por apresentar um comportamento linear da resposta TL para uma ampla faixa de doses de radiação (seja β , γ ou X) compreendida entre μGy e kGy . Adicionalmente, a fluorita também apresenta uma alta sensibilidade TL quando exposta às RUV, sendo um excelente material para medida de exposições a essas radiações (OGUNDARE, BALOGUN e HUSSAIN, 2004; TOPAKSU e YAZICI, 2007; CARVALHO JR *et al.*, 2012; BIBIANO, 2015; SANTOS, 2016). Entretanto, assim como observado para a maioria dos cristais naturais, as propriedades TL da fluorita na forma particulada são muito dependentes dos tamanhos dos grãos e da procedência do cristal (MAHESH, WENG e FURETTA, 1989; CARVALHO JR *et al.*, 2010; CARVALHO JR *et al.*, 2012).

Alguns estudos mostram que a curva de intensidade TL da fluorita natural é composta por vários picos TL, que podem surgir na região entre $100\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$. Estes picos TL estão relacionados com armadilhas de elétrons formadas por íons terras raras, cujos principais são: cério (Ce), disprósio (Dy), térbio (Tb), érbio (Eb), samário (Sm), ítrio (Y), európio (Eu) e gadolínio (Gd), e pelos centros de recombinação formados pelos íons de flúor e por oxigênios substitucionais (SUNTA, 1984; ZIDAROVA, 2003; EL-KOLALY, 2008; TUGAY *et al.*, 2009). Em alguns casos, os picos TL da fluorita podem se apresentar sobrepostos, sendo necessária a realização de procedimentos de

deconvolução das curvas TL para melhor compreender o comportamento desse mineral quando exposto à radiação (SAHINER, 2017).

Com base nos conhecimentos acima, este trabalho buscou investigar a resposta TL da fluorita natural, visando seu uso no monitoramento de indivíduos expostos ocupacionalmente às RUV. A disponibilidade da fluorita como insumo mineral e o tempo de permanência cada vez maior dos indivíduos em ambientes com a presença das RUV, estão entre os principais motivadores para a realização deste estudo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO DA FLUORITA PARTICULADA

Para a obtenção do material particulado, fragmentos de um cristal natural de fluorita, procedente do estado do Rio Grande do Norte (RN), foram submetidos a um ataque químico com ácido clorídrico (HCl-20%) durante o período de 2 horas. Em seguida, os fragmentos foram lavados com água destilada e colocados em uma estufa, onde permaneceram a uma temperatura de 80 °C durante 1 hora. Depois da secagem, os fragmentos foram moídos manualmente com almofariz e pistilo. O material particulado foi peneirado e classificado nas seguintes faixas granulométricas utilizando peneiras da serie *Tyler*: 300x475 µm, 150x300 µm, 75x150 µm, 38x75 µm e < 38 µm. Em seguida, os lotes de material particulado, contendo aproximadamente 1 g de massa cada lote, foram submetidos a um tratamento térmico a 400 °C durante 1 hora. Esse tratamento foi adotado por ser eficiente para apagar o sinal TL das amostras de fluorita particulada expostas às pequenas doses de radiação γ (da ordem de 20 mGy) e às RUVA (BIBIANO, 2015; ALKIMIM, 2019). Ao término do tratamento térmico, o material particulado foi armazenado na ausência da luz natural e artificial.

2.2 ANÁLISE POR DRX

Para atestar que o material investigado se tratava de um cristal natural de fluorita foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) em alíquotas da faixa granulométrica 75x150 µm. Os difratogramas foram feitos no Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), utilizando a energia do Cu-K α ($\lambda = 1,54054 \text{ \AA}$) e com os valores de 2θ variando entre 5° e 80°. Depois disso, os resultados fornecidos foram comparados com uma base de dados de DRX encontrados na literatura para a fluorita natural.

2.3 SELEÇÃO DA FAIXA GRANULOMÉTRICA

Para produzir discos a partir da fluorita particulada as faixas granulométricas foram investigadas em função da sensibilidade TL às RUV. Assim, alíquotas de cada faixa de tamanho, contendo aproximadamente 25 mg de massa, foram previamente expostas à luz natural e artificial, sendo posteriormente feitas as leituras TL. No primeiro procedimento, as medidas TL para a luz natural correspondem às leituras realizadas nas alíquotas expostas ao Sol, durante 30 minutos. No segundo procedimento, as medidas TL para a luz artificial correspondem às leituras realizadas nas alíquotas expostas à luz proveniente de uma lâmpada fluorescente comum, tubular, modelo T12, com potência de 40 W, a qual possui espectro de emissão com comprimento de onda entre 380 nm e 780 nm. Neste procedimento, as alíquotas foram posicionadas abaixo da lâmpada, a uma distância de 1,75 m, onde permaneceram durante 30 minutos.

As curvas de intensidade TL foram obtidas em uma leitora TL *Harshaw-Bicron*. Para cada faixa de tamanho foi obtida uma leitura TL média a partir de três alíquotas contendo 25 mg de massa. A região de leitura foi entre 100 °C e 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/s. Pequenos sinais TL remanescente da leitura das alíquotas previamente tratadas a 400 °C por 1 hora (leitura do branco) foram subtraídos das leituras das alíquotas expostas à luz natural e artificial. A leitura do branco representa uma verificação da eficiência do tratamento térmico, onde nesta etapa são lidas algumas alíquotas removidas dos lotes de material particulado tratado termicamente para assegurar a ausência de luminescência decorrente de níveis metaestáveis de energia.

Os dados obtidos com as leituras TL foram processados no programa *OriginPro*, sendo obtidas as curvas de intensidade TL da fluorita particulada em função da temperatura. Depois de analisar os resultados foi possível identificar a faixa granulométrica mais sensível à luz natural e artificial. Isto foi feito integrando o sinal TL na região compreendida entre 225 °C e 375 °C.

Para analisar os picos TL sobrepostos na região da curva de intensidade TL compreendida entre 225 °C e 375 °C foi utilizado um procedimento de deconvolução por meio das equações de cinética TL descrita por Kitis (1998). A precisão do método utilizado para a determinação dos picos TL é semelhante àquela encontrada com as equações de cinética TL de primeira, segunda e de ordem geral, descritas previamente por Mckeever (1985). O procedimento foi validado analisando o valor da Figura de

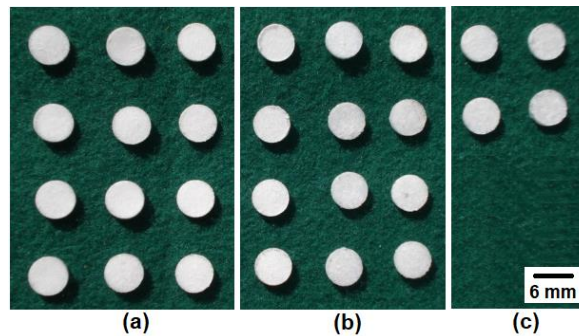
Mérito (*FOM – Figure of Merit*), que consiste no grau de semelhança entre as curvas teórica e experimental e que deve ter valor inferior a 5. Neste estudo, foi considerado cinco picos para a deconvolução, sendo um deles de primeira ordem, outro de segunda ordem e três deles de ordem geral, com energias de ativação variando entre 1,44 e 2,82 eV. Com este procedimento foi possível encontrar um valor de *FOM* menor do que 5, sendo este valor igual a 3,56.

2.4 OBTENÇÃO E LEITURA TL DOS DISCOS DE FLUORITA

Depois de investigar as faixas granulométricas, a fluorita particulada na faixa 75x150 µm foi misturada com Teflon (PTFE) na proporção 1:1 (25 mg de fluorita + 25 mg de Teflon). A partir desta mistura, alguns discos policristalinos com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram obtidos por compactação mecânica, utilizando diferentes valores de cargas compressivas. Os discos foram produzidos com o auxílio de uma matriz metálica com pino de compressão confeccionado em aço VC130. A proporção em massa e os valores de cargas de compactação foram fundamentados nas observações relatadas por Carvalho Jr *et al.* (2012) e Freire *et al.* (2020). No total, doze discos foram produzidos com uma carga de 200 kgf, doze discos com carga de 500 kgf e quatro discos com carga de 2000 kgf.

Depois de compactados, os discos foram submetidos a um tratamento térmico a 400 °C durante 1 hora. Esse tratamento térmico foi realizado com o intuito de obter discos mais coesos. A massa média dos discos após o tratamento térmico foi de aproximadamente 50 mg. A Figura 1 sumariza os grupos de discos de fluorita obtidos com diferentes cargas. As cargas utilizadas provocaram diferentes espessuras nos discos produzidos. Por exemplo, para as cargas de 200 kgf, 500 kgf e 2000 kgf, foram observados discos com valores de espessura em torno de 1,4 mm, 1,0 mm e 0,7 mm, respectivamente.

Figura 1: Discos de fluorita produzidos com diferentes cargas de compactação: (a) 200 kgf, (b) 500 kgf e (c) 2000 kgf.



Depois de analisar o efeito da carga na integridade física dos discos e sua influência sobre a intensidade TL, optou-se em utilizar os discos obtidos com carga de 200 kgf para o estudo da resposta TL em função da exposição radiante às RUVA e RUVB. Para a exposição radiante foi utilizado um equipamento *Ultraviolet Translinker*, da marca UVP, modelo TL-2000. O equipamento é composto por lâmpadas de UVA e UVB, que emitem luz com comprimentos de onda próximos a 390 nm e 300 nm, respectivamente. Os discos foram posicionados a uma distância de aproximadamente 20 cm do centro do feixe das RUVA e RUVB. A taxa de exposição radiante foi de $141,25 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{min}$ e os tempos de exposição foram de 30, 60, 90, 120 e 150 segundos.

Para a investigação dos discos, a região de leitura e a taxa de aquecimento foram às mesmas utilizadas para a leitura da fluorita particulada. Nesta etapa, foi possível investigar a resposta TL dos discos de fluorita em função da energia das RUV em mJ/cm^2 . Depois disso, o desvanecimento da resposta TL dos discos em função do tempo de estocagem foi avaliado no período entre 12 e 48 horas.

A reprodutibilidade da resposta TL na região entre $225 \text{ }^\circ\text{C}$ e $375 \text{ }^\circ\text{C}$ foi avaliada repetindo três vezes o procedimento de exposição à RUVA, no tempo de 30 segundos, e leitura TL dos discos produzidos com cargas de 200 kgf e 500 kgf. Assim, foi constatada uma reprodutibilidade de 10% para os lotes de discos produzidos com uma variância de 8% para cada disco.

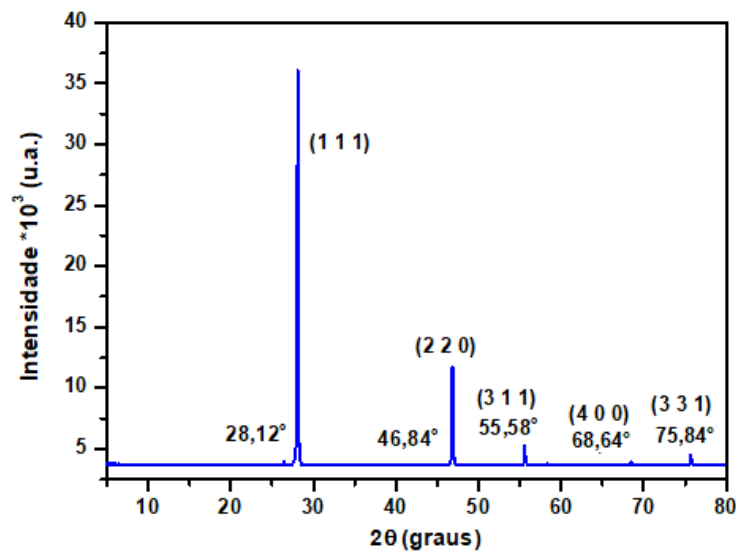
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O resultado de DRX para uma fluorita particulada na faixa $75 \times 150 \text{ }\mu\text{m}$ está apresentado na Figura 2. Os picos presentes nas posições $2\theta = 28,12^\circ$, $46,84^\circ$, $55,58^\circ$,

68,64° e 75,84°, correspondem aos planos cristalinos da fluorita natural. O difratograma mostrou parâmetros cristalográficos de uma célula unitária cúbica ($a = b = c = 5,4712 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), atestando que o material em estudo é essencialmente composto por fluoreto de cálcio (CaF_2). O resultado de DRX também está de acordo com os resultados observados por outros autores em amostras monocristalinas e policristalinas de fluorita natural com coloração esverdeada (TOPAKSU e YAZICI, 2007; SARIKAYA, 2011; BIBIANO, 2015).

Figura 2: DRX para a fluorita particulada na faixa 75x150 μm .

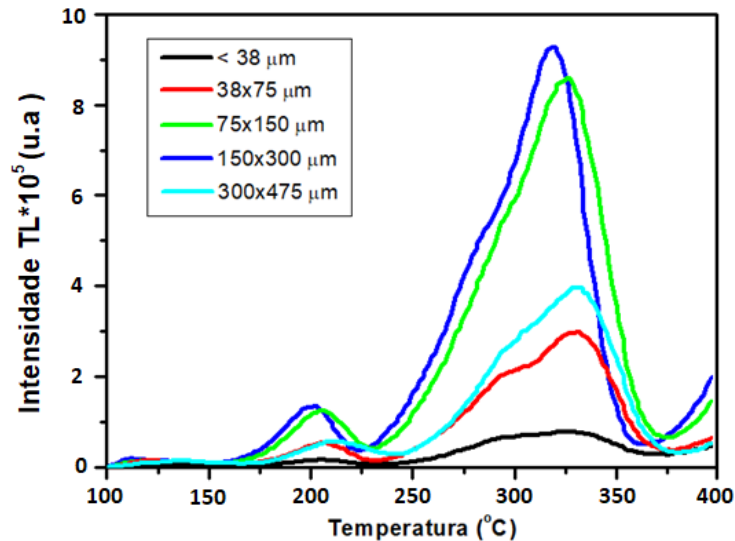


3.2 CURVAS DE INTENSIDADE TL DA FLUORITA EXPOSTA À LUZ NATURAL E ARTIFICIAL

As curvas de intensidade TL para a fluorita particulada exposta ao Sol estão apresentadas na Figura 3. Cada curva na figura representa a média das leituras de três alíquotas com massa de 25 mg. Para todas as faixas granulométricas investigadas nota-se a presença de um pico TL situado a 200 °C e outro de maior intensidade em torno de 325 °C. Observa-se também um crescimento na intensidade TL com o aumento dos grãos da faixa < 38 μm para 38x75 μm . As curvas de intensidade TL para as faixas de grãos < 38 μm e 38x75 μm , sugerem a presença de outros picos TL que se encontram sobrepostos na região compreendida entre 225 °C e 350 °C. Devido à alta intensidade do pico TL próximo a 325 °C, os picos TL sobrepostos ficam mais difíceis de serem observados para os grãos maiores, que estão classificados nas faixas 75x150 μm e 150x300 μm .

Entretanto, com a queda na intensidade do pico TL a 325 °C para a faixa de grãos 300x475 μm , é possível evidenciar novamente os picos TL sobrepostos na região entre 225 °C e 375 °C.

Figura 3: Curvas de intensidade TL para a fluorita exposta ao Sol (tempo de exposição = 30 minutos).



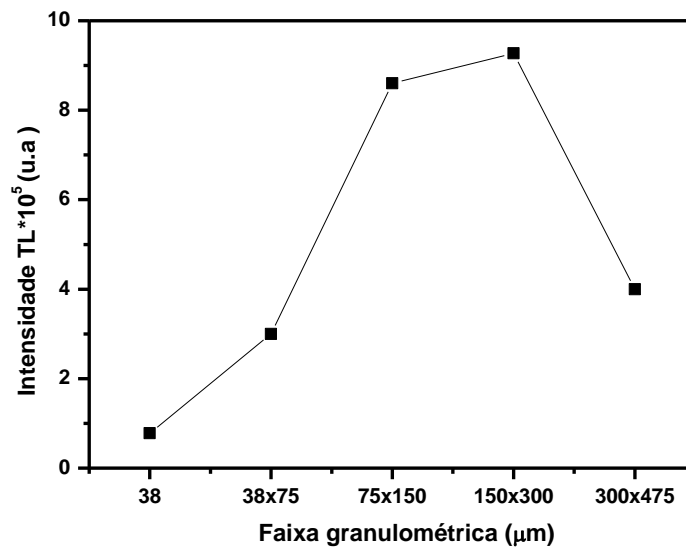
Com a exposição da fluorita particulada ao Sol foi observado que os grãos classificados nas faixas 75x150 μm e 150x300 μm apresentam intensidades TL semelhantes. Entretanto, a faixa 75x150 μm apresenta uma pequena redução de aproximadamente 7,3% na intensidade do pico TL a 325 °C.

A Figura 4 sumariza o comportamento do sinal TL integrado na região entre 225 °C e 375 °C, em função das faixas granulométricas. Esse resultado mostra de forma mais clara que a intensidade do pico TL próximo a 325 °C cresce com o aumento dos grãos da faixa < 38 μm para 150x300 μm , mas diminui bruscamente para os grãos na faixa 300x475 μm . Nesta análise fica evidente o comportamento dos grãos das faixas 75x150 μm e 150x300 μm , que são mais sensíveis à exposição da luz solar.

Sabe-se que a intensidade luminescente dos materiais TL particulados é dependente de vários fatores. Entre eles, se destacam: o diâmetro médio dos grãos, o tipo de radiação ionizante na qual os grãos foram expostos e a concentração de impurezas, que atuam como armadilhas de elétrons, centros luminescentes ou mesmo centros competidores (DRISCOL e MCKINLAY, 1981; AKSELROLD *et al.*, 1993; TOYODA *et al.*, 2000; CARVALHO JR *et al.*, 2010). Portanto, para a produção de dosímetros TL a partir de

materiais particulados é importante identificar a faixa granulométrica que possui maior sensibilidade TL na região de interesse dosimétrico, a qual está compreendida entre 200 °C e 400 °C (MAHESH, WENG e FURETTA, 1989; CAMPOS, 1998).

Figura 4: Sinal TL integrado na região entre 225 °C e 375 °C em função da faixa de grãos da fluorita exposta à luz solar.



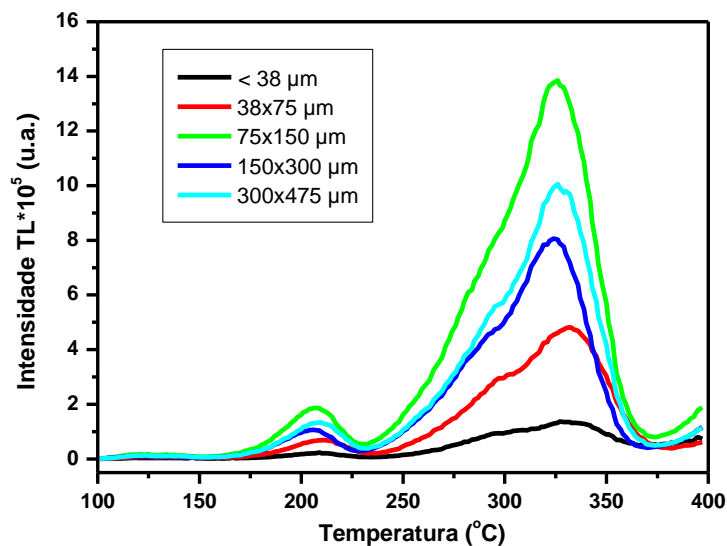
A Figura 5 apresenta as curvas de intensidade TL para a fluorita particulada exposta à luz artificial proveniente de uma lâmpada fluorescente. Para todas as faixas granulométricas se observa a presença de um pico TL situado em torno de 210 °C e outro de maior intensidade a 325 °C, sendo estes picos TL semelhantes àqueles observados na Figura 3, quando a fluorita foi exposta à luz solar. A intensidade do pico TL a 325 °C cresce com o aumento dos grãos da faixa < 38 µm para 75x150 µm, mas diminui com os aumentos consecutivos dos grãos para as faixas 150x300 µm e 300x475 µm.

Embora o comportamento do pico TL a 325 °C seja diferente para as faixas de grãos, a forma das curvas de intensidade TL para a fluorita particulada exposta à luz de uma lâmpada fluorescente é muito semelhante àquela apresentada pela fluorita exposta à luz solar. A semelhança entre as curvas TL apresentadas nas Figuras 3 e 5 pode estar associada aos comprimentos de ondas presentes na luz da lâmpada fluorescente (entre 380 nm e 790 nm), que também são encontrados na luz solar. Entretanto, comparando as escalas verticais entre as Figuras 3 e 5 é possível perceber uma menor intensidade TL para a fluorita exposta à luz solar. Acredita-se que outros comprimentos de onda presentes

na luz do Sol, além daqueles observados na lâmpada fluorescente, possam provocar processos simultâneos de armadilhamento e desarmadilhamento dos elétrons.

A luz proveniente da lâmpada fluorescente favorece uma maior intensidade TL para a fluorita particulada na faixa 75x150 μm , mas os mecanismos físicos que envolvem este fenômeno ainda não são bem compreendidos e necessitam de maiores investigações em estudo futuros.

Figura 5: Curvas de intensidade TL para a fluorita exposta à luz proveniente de uma lâmpada fluorescente (tempo de exposição = 30 minutos).

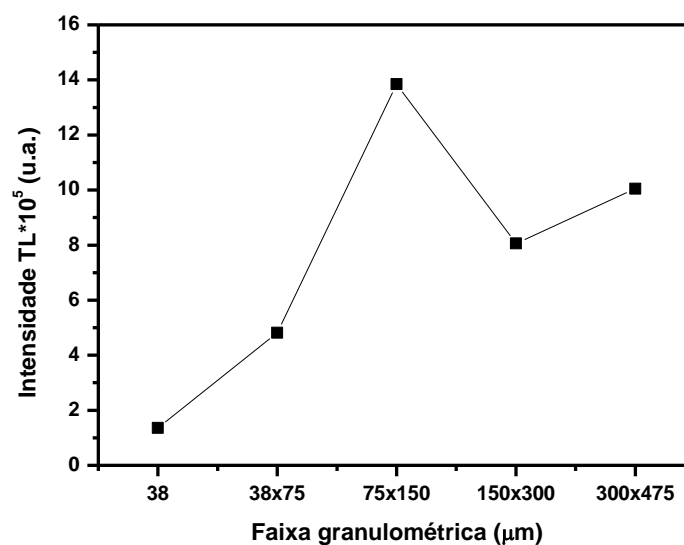


A Figura 6 apresenta o comportamento do sinal TL integrado na região entre 225 °C e 375 °C, em função da faixa de grãos. No resultado fica evidenciado que a intensidade do pico TL a 325 °C cresce com o aumento dos grãos da faixa < 38 μm para 75x150 μm , mas diminui de forma acentuada com o aumento dos grãos para as faixas de 150x300 μm e 300x475 μm . Os resultados preliminares realizados com a fluorita exposta à luz natural e artificial ressaltaram a faixa granulométrica 75x150 μm como a mais sensível para o sinal TL. Portanto, esta faixa de tamanho foi escolhida para o estudo de discos policristalinos de fluorita compactados com Teflon e expostos às RUV.

Em um estudo realizado por Alkimim (2019) foi constatado que a faixa de grãos 75x150 μm apresenta uma morfologia diversificada, onde foi possível observar grãos grandes e pequenos, finos, translúcidos, com forma alongada e/ou triangular. O padrão de fratura observado nos grãos indicou que a propagação de microtrincas foi o principal

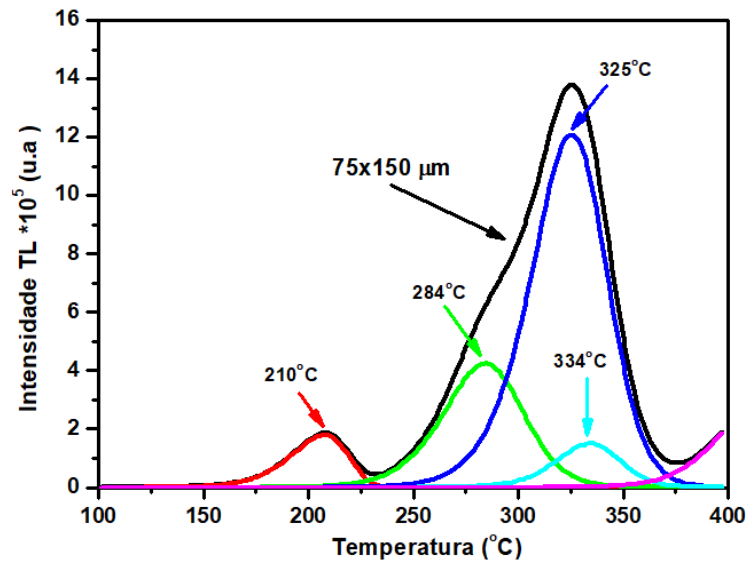
mecanismo de redução de partículas. Portanto, a fluorita na faixa 75x150 μm possui uma maior intensidade TL, tendo em vista que os grãos menores preenchem os espaços vazios entre os grãos maiores, resultando em uma superfície mais homogênea sobre a bandeja de leitura TL. A menor espessura dos grãos e a sua translucidez, são fatores que contribuem para um melhor sinal TL.

Figura 6: Sinal TL integrado na região entre 225 °C e 375 °C em função da faixa de grãos da fluorita exposta à luz de uma lâmpada fluorescente.



Com o intuito de melhor investigar os picos TL sobrepostos na região entre 225 °C e 375 °C foi realizada a deconvolução da curva de intensidade TL da faixa 75x150 μm apresentada na Figura 5. O resultado obtido com a deconvolução, que está apresentado na Figura 7, sugere que a região investigada é de fato constituída por três picos TL, sendo um deles o pico principal a 325 °C e outros dois picos TL próximos às temperaturas de 284 °C e 334 °C, respectivamente. A localização dos picos TL na fluorita pode sofrer variação em função do tipo de radiação, da taxa de aquecimento utilizada ou do formato da amostra. Por exemplo, amostras monocristalinas, policristalinas ou no formato de discos prensados, apresentam picos TL que podem ter sua localização variando em até 10 °C (TOPAKSU e YAZICI, 2007; CARVALHO JR, 2010; BIBIANO, 2015).

Figura 7: Deconvolução da curva de intensidade TL da fluorita particulada na faixa granulométrica 75x150 μm .



O pico TL a 284 °C também foi observado por Santos (2016) após análise por deconvolução da curva de intensidade TL de discos policristalinos de fluorita verde. Neste caso, a fluorita verde, que era procedente do estado de Santa Catarina (SC), foi exposta aos raios γ provenientes de uma fonte de céσιο (^{137}Cs). Por outro lado, El-Kolaly (2008) ressalta que os picos TL em torno de 330 °C, a exemplo do pico TL a 334 °C, são observados com frequência na fluorita sintética dopada com íons terras-raras e exposta aos raios γ de uma fonte de cobalto (^{60}Co).

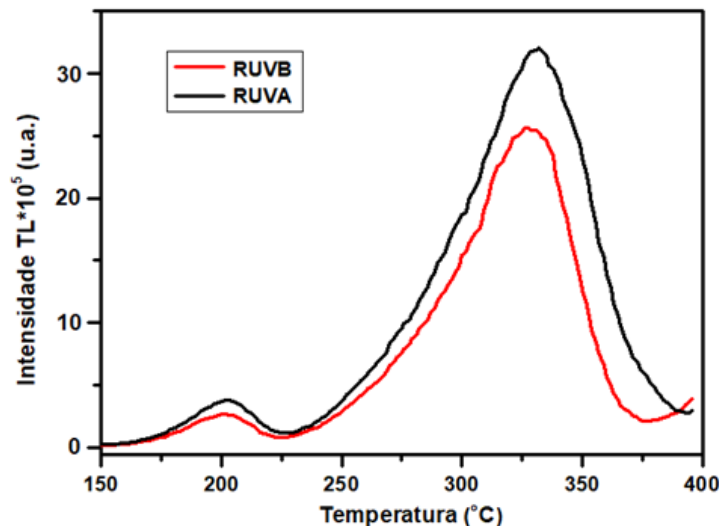
Alguns autores relatam que os picos TL próximos a 300 °C, tal como o pico TL a 284 °C, podem estar associados à presença de íons terras-raras de Ce na estrutura cristalina da fluorita (NAMBI, 1975; CHOUGAONKAR e BHATT, 2004; SANTOS, 2016). Por outro lado, os picos TL em torno de 330 °C podem estar associados à presença dos íons terras-raras de Eb e Sm (EL-KOLALY, 2008). Em um estudo prévio realizado nas amostras de fluorita verde procedentes do Rio Grande do Norte (RN) foi constatada a presença dos íons terras-raras de Dy, Tb e Y, além dos íons de Ce e Eb, que podem justificar o surgimento dos picos TL a 284 °C e 334 °C, observados após a deconvolução da curva de intensidade TL (ALKIMIM, 2019).

3.3 CURVA TL DOS DISCOS POLICRISTALINOS DE FLUORITA

A Figura 8 apresenta as curvas de intensidade TL para os discos policristalinos de fluorita produzidos com a faixa 75x150 μm e expostos às RUVA e RUVB. Os resultados mostram que nos discos de fluorita (25 mg de fluorita + 25 mg de Teflon), compactados com carga de 200 kgf, os picos TL próximos a 200 °C e 325 °C permanecem presentes, porém, nota-se um maior alargamento em torno da altura média do pico TL a 325 °C. Além disso, não é observada de forma clara a presença dos picos TL sobrepostos na região entre 225 °C e 375 °C.

Os discos de fluorita se mostraram mais sensíveis para a RUVA do que para RUVB. É importante ressaltar que os discos de fluorita obtidos com uma carga de 200 kgf apresentaram baixa resistência à manipulação e perceptível perda de massa, sendo este fato constatado durante os procedimentos de exposição às RUV e leitura TL. Portanto, a manuseio destes discos deve ser realizado com cautela, evitando excesso de pressão quando manipulados com pinça e impactos provenientes de quedas.

Figura 8: Curvas de intensidade TL para os discos de fluorita compactados com carga de 200 kgf e expostos as RUVA e RUVB (t = 30 segundos).

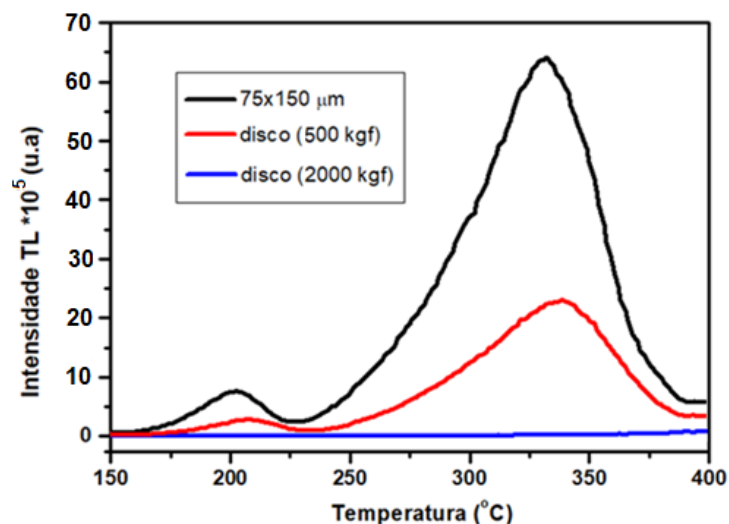


A Figura 9 apresenta as curvas de intensidade TL para os discos obtidos com diferentes cargas de compactação. Utilizando uma carga de 500 kgf foi possível obter discos mais íntegros, passíveis de manipulação e com menor perda de massa. Por outro lado, o pico principal a 325 °C sofreu um maior alargamento, sendo também deslocado

para temperaturas mais elevadas, em torno de 340 °C. Os discos de fluorita produzidos com uma carga de 200 kgf apresentam uma redução de 50% na intensidade TL, quando comparado com uma alíquota de 25 mg de fluorita particulada na faixa 75x150 µm. Já os discos produzidos com carga de 500 kgf têm sua intensidade TL reduzida em torno de 67%. Para os discos obtidos com uma carga de 2000 kgf o sinal TL foi praticamente suprimido.

A redução da intensidade com alargamento do pico TL sugere um efeito de redução no tamanho dos grãos. Esse fato parte do pressuposto de que os grãos na faixa 75x150 µm possuem maior intensidade e um pico TL mais estreito, quando comparado com os grãos nas faixas 38x75 µm e < 38 µm, que possuem menor intensidade e picos TL mais largos, conforme observado nas Figuras 3 e 5. Outro ponto que reforça esta hipótese foram os valores de espessuras observados nos discos em função da carga, sendo este valor em torno de 1,4 mm para a carga de 200 kgf e de 0,7 mm para a carga de 2000 kgf. Assim, por meio destas análises, optou-se em utilizar os discos mais sensíveis produzidos com cargas de 200 kgf para as demais etapas do estudo, uma vez que a carga de 200 kgf não influenciou a localização do pico TL principal a 325 °C.

Figura 9: Curvas de intensidade TL para os discos de fluorita compactados com cargas de 500 kgf e 2000 kgf (exposição à RUVA, t = 30 segundos).



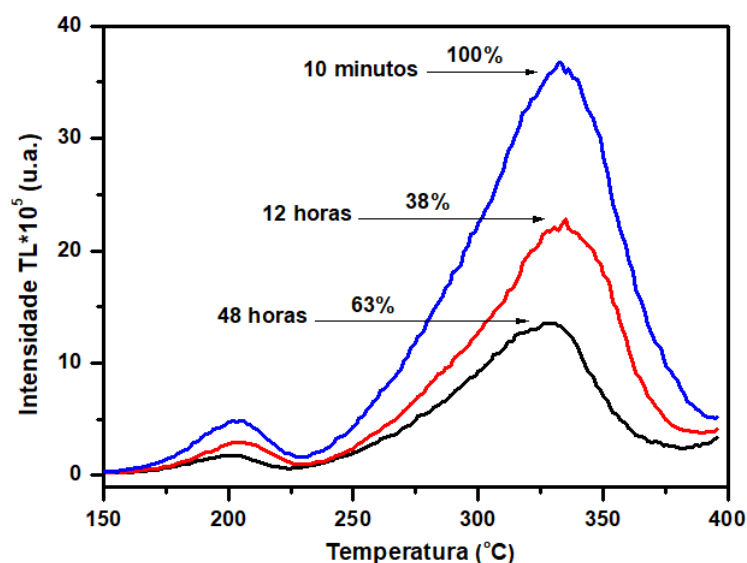
O efeito da carga de compactação sobre a intensidade TL de discos policristalinos foi investigado recentemente por Freire *et al.* (2020). Estes autores observaram que discos policristalinos de quartzo na faixa 75x150 µm, misturados com Teflon na proporção 1:1,

e, compactados com uma carga de 500 kgf, tem o sinal TL reduzido em 58%. Para uma carga de 2600 kgf, o sinal TL do pico principal do quartzo é reduzido em 92%. Como os valores das cargas de compactação e proporções e massa utilizadas por Freire *et al.* (2020) são semelhantes às utilizadas nos discos de fluorita, acredita-se que a menor redução do sinal TL observados nos discos de quartzo compactados estejam relacionados com o valor de dureza Mohs, que é igual a 7. Neste caso, o valor de dureza Mohs da fluorita igual a 4, influencia a maior redução na intensidade TL para uma carga de 500 kgf e a eliminação completa do sinal TL para uma carga de 2000 kgf. Acredita-se também que a eliminação do sinal TL para a carga de 2000 kgf esteja associada não só a redução do tamanho dos grãos, mas também a destruição dos centros de defeitos luminescentes pela energia compressiva absorvida pela estrutura cristalina da fluorita (FREIRE *et al.*, 2020).

3.4 ANÁLISE DO DESVANECIMENTO DO SINAL TL

O desvanecimento do sinal TL para os discos de fluorita compactados com carga de 200 kgf está apresentado na Figura 10. O resultado mostra que os discos têm o sinal TL reduzido em 38%, depois de decorridos 12 horas do momento da exposição à RUVA. Após 48 horas, essa redução pode alcançar valores em torno de 63%.

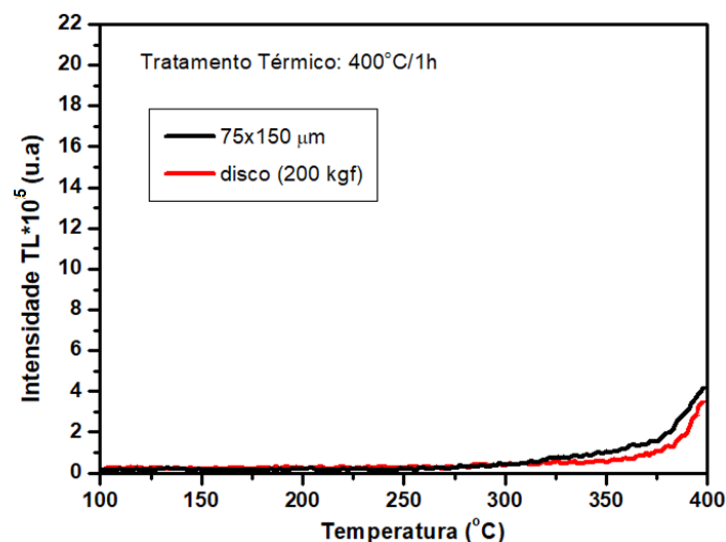
Figura 10: Desvanecimento do sinal TL dos discos de fluorita compactados com 200 kgf (exposição à RUVA, $t = 30$ segundos).



Recentemente, em um estudo realizado por Alkimim (2019) foi observado um comportamento semelhante da fluorita particulada na faixa 75x150 μm , a qual foi exposta a luz proveniente de uma lâmpada de led azul, cujos comprimentos de onda estão entre 385 nm e 390 nm. No estudo realizado por Alkimim (2019), as amostras de fluorita particulada foram da mesma procedência que as amostras investigadas no presente estudo. O alto desvanecimento da fluorita já é bem conhecido, mas esta característica não impede a sua utilização como material TL. Isso porque alguns dosímetros TL comerciais também apresentam um alto valor de desvanecimento, como por exemplo, o sulfato de cálcio dopado com manganês ($\text{CaSO}_4:\text{Mn}$), que apresenta uma perda do sinal TL em torno de 60% em 24 horas (MAHESH, WENG e FURETTA, 1989).

A Figura 11 representa a leitura dos discos compactados com 200 kgf e da fluorita particulada na faixa 75x150 μm , após a realização do tratamento térmico a 400 °C durante 1 hora. Esse resultado mostra que o tratamento térmico realizado, antes e depois dos procedimentos de exposição às RUV e leitura TL, foi eficiente para o esvaziamento dos níveis metaestáveis de energia, sendo constatado apenas um pequeno sinal TL remanescente (branco), o qual foi subtraído de todas as leituras TL.

Figura 11: Eficiência do tratamento térmico nas amostras de fluorita.



As Figuras 12 e 13 apresentam a variação da resposta TL em função da exposição dos discos de fluorita às RUVA e RUVB, respectivamente. Nessas figuras, cada ponto representa a média de três leituras do sinal TL integrado na região entre 225 °C e 375 °C.

Os resultados mostram que os discos de fluorita apresentam uma resposta TL linear em função da exposição radiante, com fator de correlação $R^2 > 0,99$ para RUVA e RUVB. Os valores encontrados a partir dos coeficientes angulares das retas ajustadas aos pontos experimentais mostraram que os discos de fluorita são cerca de quatro vezes mais sensíveis para RUVA. Portanto, os resultados sugerem que discos de fluorita são mais sensíveis aos comprimentos de onda em torno de 390 nm.

Segundo Okuno e Vilela (2005), as RUVA são mais penetrantes na pele e estão diretamente relacionados com o surgimento de melanomas e eritemas. Estes mesmos autores ressaltam também uma maior prevenção contra as RUVB, que possuem comprimentos de onda em torno de 300 nm, pois embora sejam menos penetrantes, elas são responsáveis por lesões crônicas e pelo câncer de pele.

Figura 12: Resposta TL dos discos de fluorita em função da exposição radiante à RUVA.

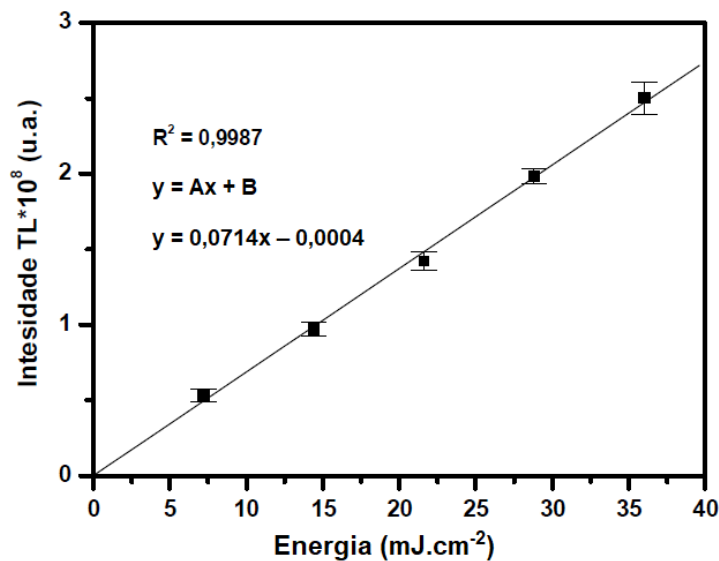
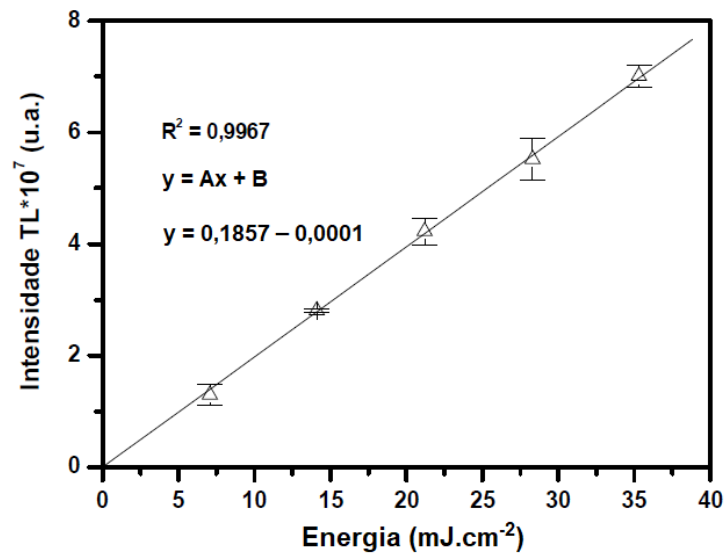


Figura 13: Resposta TL dos discos de fluorita em função da exposição radiante à RUVB.



O tempo máximo de exposição às RUVA e RUVB pode ser calculado por meio da exposição radiante, que por sua vez não deve ultrapassar 30 J/m². Já para a exposição radiante total sobre os olhos sem proteção, este valor não deve exceder o limite de 10 kJ/m² em um período de 8 horas (OKUNO e VILELA, 2005). Logo, investigar o comportamento dos discos de fluorita em função da exposição radiante pode contribuir com informações para o estudo de trabalhadores expostos às radiações ultravioleta.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir que os discos policristalinos de fluorita compactados com carga de 200 kgf apresentaram alta sensibilidade e excelente resposta TL em função da exposição radiante às RUVA e RUVB, sendo cerca de quatro vezes mais sensíveis para à RUVA em relação à RUVB.

Um aumento na carga de compactação de 200 kgf para 500 kgf pode diminuir a sensibilidade TL dos discos de fluorita. Entretanto, este procedimento favorece uma maior coesão e resistência à manipulação, associados a uma menor perda de massa. Para uma carga de 2000 kgf, o sinal TL dos discos foi completamente suprimido. Esse fato pode estar associado não apenas a diminuição do tamanho dos grãos, mas também à destruição dos centros luminescentes pela energia da compactação mecânica absorvida pela fluorita particulada.

Embora tenha sido constatado um desvanecimento do sinal TL de 63% em 48 horas, esse resultado não inviabiliza o uso dos discos de fluorita para aplicações de dosimetria TL das RUV. Isto porque alguns dosímetros TL comerciais, a exemplo do sulfato de cálcio dopado com manganês, apresentam um desvanecimento compatível com aquele observado nos discos policristalinos de fluorita.

O processo de produção simples, a alta sensibilidade e linearidade da resposta TL, bem como a facilidade de reuso por meio de tratamentos térmico, evidencia a viabilidade de utilização dos discos policristalinos de fluorita natural para a dosimetria TL das RUV, visando no futuro, uma forma de monitoramento de indivíduos expostos ocupacionalmente a esses tipos de radiação. Logo, é importante investigar valores alternativos de cargas compressivas e também o uso de outros aglomerantes, além do Teflon, para a produção de discos fluorita com esta finalidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (LACIFID/IF/USP), pela utilização de sua infraestrutura.

REFERÊNCIAS

- AKSELROLD, M. S.; KORTOV, V. S.; GORELOVA, E. A. Preparation and properties of α -Al₂O₃:C. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 12, n. 4, p. 333-337, 1993.
- ALKIMIM, H. K. P. **Estudo da resposta termoluminescente da fluorita natural do Rio Grande do Norte (RN) exposta à radiação ultravioleta do tipo A (RUVA)**. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional e Sistemas) – Universidade Estadual de Montes Claros, Montes Claros, 2019.
- BIBIANO, J. A. **Estudo das propriedades luminescentes da fluorita natural brasileira**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2015.
- CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâmica**, São Paulo, v. 44, n. 290, p. 244-251, 1998.
- CARVALHO JR, A. B.; GUZZO, P. L.; SULLASI, H. L.; KHOURY, H. J. effect of particle size in the tl response of natural quartz sensitized by high dose of gamma radiation and heat-treatments. **Materials Research**, São Carlos, v. 13, n. 2, p. 265-271, 2010.
- CARVALHO JR, A. B; BARROS, T. F.; GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J. Manufacturing polycrystalline pellets of natural quartz for applications in thermoluminescence dosimetry. **Materials Research**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 536-543, 2012.
- CHOUGAONKAR, M. P.; BHATT, B. C. Blue light stimulated luminescence in calcium fluoride, its characteristics and implications in radiation dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 112, n. 2, p. 311–321, 2004.
- DRISCOLL, C. M. H.; MCKINLAY, A. F. Particle size effects in thermoluminescent lithium fluoride. **Physics in Medicine & Biology**, v. 26, n. 2, p. 321-327, 1981.
- EL-KOLALY, M. A. **Effect of rare elements on the thermoluminescent properties of locally prepared calcium fluoride phosphors**. Radiation Protection Dept. Nucl. Res. Centre-AEA – Cairo, Egypt. 2008.
- FREIRE, F. T.; CARVALHO JR, A. B.; VIEIRA, A. W.; GOMES, G. F. M.; LOPES, M. H. T. Efeito da compactação mecânica na intensidade termoluminescente do quartzo e da calcita. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 56958-56976, 2020.
- INCA, **Incidência de câncer no Brasil**, Instituto Nacional de Câncer, Ministério da Saúde, Coordenação de Prevenção e Vigilância, CONPREV, Rio de Janeiro, Brasil, 2018.
- KITIS, G.; GOMEZ-ROS, J. M.; TUYN, J. W. N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general order of kinetics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 31, p. 2636-2641, 1998.

MAHESH, K.; WENG, P. S.; FURETTA, C. Thermoluminescence in solids and its applications. **Nuclear Technology Publishing**, England, 1989.

MCKEEVER, S.W.S. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge University Press, 1985.

MTE, **Atividades e operações insalubres, NR-15, Ministério do Trabalho**, Brasília, Brasil, 2018.

NAMBI, K. S. V. Evaluation of the absolute TL emission spectrum and intrinsic efficiency for CaSO_4 (Dy) and CaF_2 (natural) phosphors. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 130, n. 1, p. 239-243, 1975.

OGUNDARE, F. O.; BALOGUN, F. A.; HUSSAIN, L. A. Kinetic characterization of the thermoluminescence of natural fluorite. **Radiation Measurements**, v. 38, n. 3, p. 281-286, 2004.

OKUNO, E.; VILELA, M. A. C. **Radiação ultravioleta: características e efeitos**. Editora Livraria da Física, 2005.

PREUSSER, F; CHITHAMBO, M. L.; GÖTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEZERA, E. J.; SUSINO, G. J.; WINTLE, A. G. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-Science Reviews**, v. 97, n. 1-4, p. 184-214, 2009.

SANTOS, R. S. **Caracterização da emissão termoluminescente da fluorita natural**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2016.

SAHINER, E. Deconvolution analysis of thermoluminescent glow curves in various commercial dosimeters using two different approaches in the framework of the one-trap, one- recombination model. **Turkish Journal of Physics**, v. 41, p. 477-490, 2017.

SARIKAYA, C. K. **Optically stimulated luminescence studies on natural fluorites**. Dissertação (Mestrado em Ciência no Departamento de Física), Middle East Technical University, India, 2011.

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

TOPAKSU, M.; YAZICI, A. N. The thermoluminescence properties of natural CaF_2 after β -irradiation. **Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 264, n. 2, p. 293-301, 2007.

TOYODA, S.; RINK, W. J.; SCHMARCZ, H. P.; REES-JONES, J. Crushing effects on TL and OSL on quartz: relevance to fault dating. **Radiation Measurements**, v. 32, n. 5-6, p. 667-672, 2000.

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

ZIDAROVA, B. Rare Earth Elements in Natural Fluorite as Indicators of the Mineral-Forming Environment. **Geologie Minéralogie**. v. 56, n. 11, 2003.