



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
COMPÓSITOS DE  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}$  PARA FINS  
DOSIMÉTRICOS**

**ANDERSON MANOEL BEZERRA DA SILVA**

**SÃO CRISTÓVÃO – SE**

**2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS  
DE  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}$  PARA FINS DOSIMÉTRICOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física, na linha de pesquisa Física da Matéria Condensada.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Divanizia do Nascimento Souza

Coorientador: Dr. Danilo Oliveira Junot

**SÃO CRISTÓVÃO – SE**

2019

*Dedico este trabalho ao meu pai (in memoriam), onde estiver estará sempre torcendo e acreditando em mim e à minha mãe, fonte de amor, dedicação, força e vitória.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, em quem acredito e confio, pelos passos guiados, pela presença constante, pelo perdão ensinado, pelo seu infinito amor e cuidado para comigo.

Aos meus pais Fernando José Bezerra (*in memoriam*) e Maria Selma Amaro de Araújo, pelo infinito amor, pela grandeza de cultivar e regar sonhos, pela proeza de enxergar horizontes ainda não conquistados, por apoiar e servir de exemplo na minha vida.

Aos meus irmãos Fernanda, Manoela e Fernandinho pelo amor e apoio incondicional que sempre me deram em todos os momentos da minha vida, e aos meus sobrinhos Maria Alice e Lucas Fernando, vocês são os maiores presentes que Deus me concedeu.

Aos meus anjos que me guiam e me iluminam em todos os momentos: Painho, vó Jesus e Lelinha. Eu sempre me lembrarei de vocês e guardarei em meu coração.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Divanizia do Nascimento Souza, pela oportunidade proporcionada de crescimento durante toda a graduação e mestrado, por toda dedicação, disponibilidade em ajudar, por toda paciência, por vibrar com cada conquista alcançada, e pela amizade que construímos.

Aos meus queridos coorientadores e amigos, Dr. Danilo Junot, Dr<sup>a</sup>. Luiza Souza e Dr<sup>a</sup>. Carolina Abreu, pela confiança, sugestões precisas, orientações e incentivos durante execução das minhas pesquisas científicas.

Ao IPEN pela oportunidade de execução desse trabalho, em especial à Dr<sup>a</sup>. Linda Caldas e à Dr<sup>a</sup>. Patrícia Lara Antônio, pelo carinho e por todo auxílio prestado.

Aos grandes amigos Diogo Martins, Karoline Ferreira, Caroline Castro, Iraján Moreira, Greiciane Cesário, Bárbara Matos, Bruno Mesquita, Fabiano Lira, Francisco Weldem, Iury Silveira e Leo Souza, pelos conhecimentos transmitidos, pela disponibilidade e auxílios prestados. Serei eternamente grato pela amizade e por todo incentivo.

Aos professores e coordenadores do programa de pós-graduação em Física pelos ensinamentos e sugestões que em muito colaboraram para a realização deste trabalho, bem como aos funcionários da secretária e da limpeza, que sempre me ajudaram quando precisei.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Marcia Rizzutto, por permitir a utilização do DRX no laboratório de cristalografia no IF- USP.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia da UFS (LCNT/NUPEG), por intermédio dos professores Dr<sup>ª</sup>. Eliana Midori e Dr. Frederico Cunha, pela disponibilidade dos equipamentos necessários para execução desse trabalho.

Ao professor Dr. Rogério Machado por ter disponibilizado o DRX e pelas demais sugestões feitas.

Ao Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (UFS) pela disponibilidade do microscópio eletrônico de varredura.

Aos técnicos do Departamento de Física, em especial à técnica em radiologia Juliana Lima Barreto, responsável pelo Laboratório de Física Médica.

A meus tios, primos e amigos por serem parte essencial de minha vida e sem cujo apoio teria sido muito mais difícil chegar até aqui.

À Universidade Federal de Sergipe, por intermédio do Departamento de Física, pela oportunidade.

Aos órgãos governamentais CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que contribuíram diretamente ou indiretamente de alguma forma para a realização desse trabalho, serei eternamente grato.

*“Que a força do medo que tenho não me impeça de  
ver o que anseio.  
Que a morte de tudo que acredito não me tape os  
ouvidos e a boca.”*

*(Oswaldo Montenegro)*

## RESUMO

Diferentes materiais com propriedades luminescentes têm sido utilizados para dosimetria das radiações ionizantes através da técnica da termoluminescência (TL) e da luminescência opticamente estimulada (LOE). Além disso, diversas pesquisas têm proposto o desenvolvimento de novos materiais TL/LOE e o aperfeiçoamento das propriedades dosimétricas dos materiais já em uso. Conforme resultados da literatura, elementos terras raras não usuais mostraram-se promissores como dopantes na matriz de  $\text{CaSO}_4$ , sendo um deles o térbio. A prata também tem sido utilizada na função de co-dopante. Como não há relatos sobre a caracterização estrutural de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  com a incorporação de prata, a proposta do presente trabalho foi produzir e caracterizar cristais de  $\text{CaSO}_4$  dopado com térbio, e também com uma segunda dopagem de óxido de prata ( $\text{Ag}(\text{OX})$ ) e nanopartículas de prata ( $\text{Ag}(\text{NP})$ ), com finalidade de utilizá-los como dosímetros TL/LOE alternativos aos difundidos comercialmente. Os fósforos foram produzidos por meio da rota de evaporação lenta e caracterizados por difração de raios X (DRX), confirmando a viabilidade da rota, e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O co-dopante prata, que foi incorporado na forma de nanopartículas, foi produzido pelo método de Lee e Meisel e caracterizado por espectroscopia vibracional na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), MEV e DRX. Os compósitos na forma de pastilhas foram obtidos a partir da adição de Teflon aos fósforos. As emissões TL e LOE dos novos materiais produzidos foram investigadas. Foi observado que a adição da prata como co-dopante na matriz de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  altera a quantidade de picos de emissão TL e que a presença de  $\text{Ag}(\text{NP})$  aumenta a intensidade desses picos. Por meio das curvas de emissões TL das pastilhas foram calculados alguns parâmetros associados aos processos de transferências de carga nos materiais. Também foram avaliados o limite inferior de detecção e os espectros de emissão TL dos compósitos. Os fósforos apresentaram uma curva típica de decaimento exponencial de LOE, com mudança de componente rápida para componente muito lenta devido à incorporação da prata na matriz de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ , o que indica que os novos centros de captura de carga possuem baixa seção de choque de fotoionização para LEDs azuis empregados. As amostras de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Ag}(\text{NP})$  apresentaram maior sensibilidade que o  $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Ag}(\text{Ox})$ . Todas as amostras apresentaram sinal luminescente reprodutível e linear, com respostas TL/LOE proporcionais à dose absorvida.

**Palavras-chaves:** Dosimetria, Termoluminescência, Luminescência Opticamente Estimada, Detectores de radiação,  $\text{CaSO}_4$ .

## ABSTRACT

Various materials with luminescent properties are used for ionizing radiation dosimetry by thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) techniques. In addition, several researches are being developed new TL / LOE materials and studies to improve the dosimetric properties of materials already in use. Results from the literature, some unusual rare earth elements have been shown to be promising as a dopant in CaSO<sub>4</sub> matrix, one of which is terbium. Silver has also been used in the co-dopant function. As there are no reports on the structural characterization of CaSO<sub>4</sub>:Tb with the incorporation of silver, the purpose of this work was to produce and characterize CaSO<sub>4</sub> crystals doped with terbium, and also with a second doping of silver oxide (Ag (OX)) and silver nanoparticles (Ag (NP)), with the purpose of using them as TL /OSL dosimeters as alternatives to those commercially available. The phosphors were produced by the slow evaporation route and characterized by X-ray diffraction (XRD), confirming the viability of the route, and by scanning electron microscopy (SEM). The silver co-dopant, which was incorporated in the form of nanoparticles, was produced by the method of Lee and Meisel and characterized by ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis), SEM and XRD. The composites in the form of tablets were obtained from the addition of Teflon to the phosphors. The TL and OSL emissions of the new materials produced were investigated. It was observed that addition of silver as a co-dopant in the CaSO<sub>4</sub>:Tb matrix alters the amount of TL emission peaks, and the presence of Ag (NP) increases the intensity of these peaks. By means of the TL emission curves of the pellets, some parameters associated to the transfer processes of the materials were determined. The lower limit of detection and the TL emission spectrum of the composites were also evaluated. The phosphors presented a typical exponential OSL decay curve, with change from fast component to very slow component due to the incorporation of silver in the CaSO<sub>4</sub>:Tb matrix, which indicates that the charge capture centers are not highly optically active for LEDs blue. The crystals of CaSO<sub>4</sub>:Tb,Ag (NP) presented higher sensitivity than CaSO<sub>4</sub>:Tb,Ag (OX). All samples have a luminescent signal reproducible and linear, with TL /OSL responses proportional to the absorbed dose.

**Keywords:** Dosimetry, Thermoluminescence, Optically Stimulated Luminescence, Radiation Detectors, CaSO<sub>4</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Predominância dos principais tipos de interação de fótons com a matéria em função da energia do fóton e do número atômico do material (Adaptado de KNOL, 2011). .....	6
<b>Figura 2:</b> Representação esquemática das bandas energéticas dos cristais. (Adaptada de Yukihiro e McKeever, 2011). .....	8
<b>Figura 3:</b> Curva de emissão TL típica do LiF:Mg,Ti (Adaptado de McKEEVER <i>et al.</i> , 1995). .....	15
<b>Figura 4:</b> Curva de decaimento LOE típica do BeO (GROPPO, 2013). .....	19
<b>Figura 5:</b> Solução de AgNO <sub>3</sub> , após a adição do citrato de sódio. ....	21
<b>Figura 6:</b> No almofariz, pó obtido após a homogeneização manual do carbonato de cálcio com dopantes; no béquer, ácido sulfúrico no agitador magnético. ....	22
<b>Figura 7:</b> Esquema do aparato experimental utilizado no crescimento dos cristais de CaSO <sub>4</sub> . Adaptado de JUNOT (2017). .....	23
<b>Figura 8:</b> Cristais formados na parede do balão volumétrico. ....	24
<b>Figura 9:</b> Forno EDG-1800 utilizado para as calcinações, pertencente ao LFM/DFI. .	25
<b>Figura 10:</b> a) Material após a calcinação; b) Peneiras utilizadas para o selecionamento dos grãos. ....	25
<b>Figura 11:</b> Policristais de CaSO <sub>4</sub> e Teflon em almofariz para serem homogeneizados.	26
<b>Figura 12:</b> a) Balança analítica; (b) pastilhador de aço de 6 mm; (c) prensa hidráulica utilizada para produzir as pastilhas. ....	26
<b>Figura 13:</b> Forno 671 IRD/CNEN utilizado para as sinterizações das pastilhas no IPEN/USP. ....	27
<b>Figura 14:</b> (a) Irradiador beta de <sup>90</sup> Sr+ <sup>90</sup> Y; (b) Pastilhas acomodadas em suporte de PMMA, prontas para serem irradiadas. ....	28
<b>Figura 15:</b> Leitora TL/LOE Risø com detalhe (em vermelho) da parte em que está a fonte de <sup>90</sup> Sr+ <sup>90</sup> Y utilizada para expor as amostras à radiação beta. ....	28
<b>Figura 16:</b> (a) Difratorômetro Rigaku pertencente ao IFUSP. (b) Difratorômetro Bruker D8 Advance Rigaku pertencente ao Laboratório de Difratorimetria de Raios X da UFS. ....	29
<b>Figura 17:</b> (a) Equipamento utilizado para fazer as micrografias. (b) Aparelho metalizador (sputtering). ....	31
<b>Figura 18:</b> (a) Leitora TL /LOE da Risø e seu controlador. (b) Carrossel da leitora com capacidade para 48 amostras. ....	32

<b>Figura 19:</b> Pastilhas posicionadas em plaquetas de alumínio para o tratamento térmico de reutilização. ....	33
<b>Figura 20:</b> Definição dos parâmetros $\omega$ , $\tau$ ou $\delta$ utilizados no Método do Formato do Pico. ....	34
<b>Figura 21:</b> Aspecto visual das soluções de nanopartículas de prata: (a) antes da adição do $\text{AgNO}_3$ , (b) após a etapa de adição do agente redutor, (c) ao final da síntese.....	38
<b>Figura 22:</b> Curva referente ao espectro de absorção na região do UV-Vis das NPsAg	39
<b>Figura 23:</b> Imagens de MEV de superfície das partículas de prata: A) com aumento de 500X e (B) com aumento de 3500X. ....	40
<b>Figura 24:</b> Difratoogramas de raios X das partículas de prata metálica utilizadas como co-dopante na matriz de $\text{CaSO}_4$ , apresentado juntamente com o padrão cristalográfico. ...	41
<b>Figura 25:</b> Difratoogramas de raios X dos pós de $\text{CaSO}_4$ :Pura, $\text{CaSO}_4$ :Tb, $\text{CaSO}_4$ :Tb,Ag(Ox), e $\text{CaSO}_4$ :Tb,Ag(NP), apresentado juntamente com o padrão cristalográfico. ....	42
<b>Figura 26:</b> (A) MEV dos grãos calcinados de $\text{CaSO}_4$ obtidos após moagem e a separação granulométrica dos pós com aproximação 1500X e B) 650X.....	43
<b>Figura 27:</b> A) Micrografias das pastilhas de $\text{CaSO}_4$ após a sinterização a $450^\circ\text{C}$ por 1 h com aproximação de 30X, e B) 350X. ....	43
<b>Figura 28:</b> Curvas de emissão TL de amostras de $\text{CaSO}_4$ dopado com Tb (0,1 mol%, 0,01 mol% e 0,05 mol%), irradiados com fonte beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com dose de 1 Gy. ....	45
<b>Figura 29:</b> Curvas de emissão TL de amostras de $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,01</sub> %, $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,05</sub> % e $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,1</sub> %, irradiados com fonte beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com dose de 1 Gy. ....	46
<b>Figura 30:</b> Curvas de emissão TL de amostras de $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,01</sub> %(NP), $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,05</sub> %(NP) e $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,1</sub> %(NP) irradiadas com fonte beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com dose de 1 Gy.....	47
<b>Figura 31:</b> Curvas de emissão TL de amostras de $\text{CaSO}_4$ :Pura, $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %, $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,01</sub> %(Ox) e $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,01</sub> %(NP), irradiados com a fonte beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com dose de 1 Gy.....	48
<b>Figura 32:</b> Resposta TL das amostras de $\text{CaSO}_4$ :Pura, $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %, $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,01</sub> %(Ox) e $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,01</sub> %(NP) após cada ciclo de irradiação, leitura e tratamento térmico. ....	50
<b>Figura 33:</b> Resposta TL do $\text{CaSO}_4$ :Pura, $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %, $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,01</sub> %(Ox) e $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,01</sub> %(NP) em função da dose absorvida de radiação beta ( $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ ). 51	

<b>Figura 34:</b> Sensibilidade TL das pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Pura}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,01\%}\text{(Ox)}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,01\%}\text{(NP)}$ quando expostos à radiação beta de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ .....	52
<b>Figura 35:</b> Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$ . .....	56
<b>Figura 36:</b> Espectro de emissão TL de pastilha de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ após irradiação com 100 Gy de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .....	57
<b>Figura 37:</b> Espectro de emissão TL de pastilha de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$ após irradiação com 100 Gy de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .....	58
<b>Figura 38:</b> Espectro de emissão TL de pastilha de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$ após irradiação com 100 Gy de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .....	58
<b>Figura 39:</b> Curvas LOE das pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,01\%}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,05\%}$ , após irradiação com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (1 Gy).....	60
<b>Figura 40:</b> Curvas LOE das pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,1\%}\text{(Ox)}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,01\%}\text{(Ox)}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,05\%}\text{(Ox)}$ , após irradiação com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (1 Gy). .....	61
<b>Figura 41:</b> Curvas LOE das pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,1\%}\text{(NP)}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,01\%}\text{(NP)}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,05\%}\text{(NP)}$ , após irradiação com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (1 Gy). .....	61
<b>Figura 42:</b> Curvas de LOE das pastilhas $\text{CaSO}_4\text{:Pura}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,1\%}\text{(Ox)}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,1\%}\text{(NP)}$ , irradiados com fonte beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com dose de 1 Gy. ....	62
<b>Figura 43:</b> Curvas LOE das amostras $\text{CaSO}_4\text{:Pura}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,1\%}\text{(Ox)}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,1\%}\text{(NP)}$ após irradiação com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (1-10 Gy). .....	63
<b>Figura 44:</b> Resposta LOE dos compósitos $\text{CaSO}_4\text{:Pura}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,1\%}\text{(Ox)}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,1\%}\text{(NP)}$ em função da dose absorvida, após irradiação com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (0,169-10 Gy) e estímulo através de LOE de modo contínuo. ....	64
<b>Figura 45:</b> Sensibilidade LOE das pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Pura}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}$ , $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,01\%}\text{(Ox)}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb}_{0,1\%}\text{,Ag}_{0,01\%}\text{(NP)}$ quando expostos à radiação beta de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ .....	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Temperaturas de calcinação do $\text{CaSO}_4$ (SINGH e MIDDENDORF, 2007). .	14
<b>Tabela 2:</b> Sistema cristalino das fases da anidrita (CALLISTER, 2012). .....	14
<b>Tabela 3:</b> Dados técnicos dos reagentes utilizados na produção das amostras.....	20
<b>Tabela 4:</b> Materiais produzidos no presente trabalho e as respectivas porcentagens de dopantes, co-dopantes e massas.....	22
<b>Tabela 5:</b> Valores para as constantes $c\alpha$ e $b\alpha$ para $\alpha = \tau, \delta, \text{ e } \omega$ para o caso de cinética de primeira e segunda ordem (PAGONIS <i>et al.</i> , 2006). .....	36
<b>Tabela 6:</b> Valores para as constantes $ca$ e $ba$ da Equação 4.9 para o caso de ordem geral. ....	37
<b>Tabela 7:</b> Valores obtidos (nC) para avaliação da reprodutibilidade das pastilhas de $\text{CaSO}_4$ :Pura. ....	49
<b>Tabela 8 :</b> Valores obtidos (nC) para avaliação da reprodutibilidade das pastilhas de $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %.. .....	49
<b>Tabela 9:</b> Valores obtidos (nC) para avaliação da reprodutibilidade das pastilhas de $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %,Ag <sub>0,01</sub> %(Ox). .....	49
<b>Tabela 10:</b> Valores obtidos (nC) para avaliação da reprodutibilidade das pastilhas de $\text{CaSO}_4$ :Tb <sub>0,1</sub> %Ag <sub>0,01</sub> %(NP). .....	49
<b>Tabela 11:</b> Doses mínimas detectáveis dos compostos produzidos e as suas incertezas. ....	53
<b>Tabela 12:</b> Temperaturas da intensidade máxima ( $T_M$ ) e da metade da intensidade máxima ( $T_1$ e $T_2$ ) dos picos TL dos compósitos produzidos. ....	54
<b>Tabela 13:</b> Parâmetros geométricos calculados pelo Método da Formato do Pico. ....	54
<b>Tabela 14:</b> Energia de ativação e fator de frequência para pico TL principal do $\text{CaSO}_4$ :Pura e do $\text{CaSO}_4$ :Tb. ....	55
<b>Tabela 15:</b> Energia de ativação e fator de frequência para os picos TL do $\text{CaSO}_4$ :Tb,Ag(Ox) e $\text{CaSO}_4$ :Tb,Ag(NP). .....	55

## SUMÁRIO

<b>Resumo.....</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 Interação da radiação com a matéria.....</b>	<b>5</b>
<b>3.2 Dosimetria das radiações .....</b>	<b>6</b>
<b>3.3 Luminescência .....</b>	<b>7</b>
<b>3.3.1 Termoluminescência.....</b>	<b>7</b>
<b>3.3.2 Luminescência Ópticamente Estimulada.....</b>	<b>11</b>
<b>3.4 Defeitos em Sólidos .....</b>	<b>13</b>
<b>3.5 Sulfato de Cálcio .....</b>	<b>13</b>
<b>3.6 Propriedade dosimétrica TL e LOE .....</b>	<b>15</b>
<b>3.6.1 Curva de Emissão TL .....</b>	<b>15</b>
<b>3.6.2 Reprodutibilidade e Homogeneidade.....</b>	<b>16</b>
<b>3.6.3 Curva Dose-Resposta.....</b>	<b>16</b>
<b>3.6.4 Sensibilidade.....</b>	<b>17</b>
<b>3.6.5 Dependência Energética .....</b>	<b>17</b>
<b>3.6.6 Desvanecimento .....</b>	<b>18</b>
<b>3.6.7 Limite Inferior de Detecção.....</b>	<b>18</b>
<b>3.6.8 Curva de Decaimento LOE .....</b>	<b>19</b>
<b>4. MATERIAS E MÉTODOS.....</b>	<b>20</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>20</b>
<b>4.2 Métodos .....</b>	<b>20</b>

4.2.1 Metodologia de obtenção das amostras.....	20
4.2.1.1 Síntese e caracterização das NPsAg.....	20
4.2.1.2 Crescimento de cristais de CaSO <sub>4</sub> .....	22
4.2.1.3 Produção das pastilhas .....	25
4.2.2 Metodologia de caracterização e análise .....	27
4.2.2.1 Sistema de radiação .....	27
4.2.2.2 Difratorômetro de raios X (DRX).....	28
4.2.2.3 Espectroscopia vibracional na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) .....	30
4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
4.2.2.5 Leitor TL/LOE .....	31
4.2.2.6 Tratamento térmico de reutilização.....	33
4.2.2.7 Análise de parâmetros cinéticos.....	33
4.2.2.7.1 Método da forma do pico.....	34
4.2.2.7.2 Metodologia para determinação da energia de ativação e do fator de frequência .....	35
4.2.2.7.2.1 Método de Grossweiner .....	35
4.2.2.7.2.2 Método de Lushchik .....	35
4.2.2.7.2.3 Método de Halperin e Braner.....	35
4.2.2.7.2.4 Método de Urbach.....	36
4.2.2.7.2.5 Método de Chen.....	36
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>38</b>
5.1 Caracterização das NPsAg .....	<b>38</b>
5.2. Caracterização das amostras de CaSO <sub>4</sub> .....	<b>41</b>
5.2.1 Difração de raios X (DRX) .....	<b>41</b>
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	<b>42</b>
5.3. Termoluminescência.....	<b>44</b>
5.3.1. Curvas de emissão TL .....	<b>44</b>
5.3.2. Homogeneidade e reprodutibilidade .....	<b>48</b>

5.3.3 Linearidade de resposta .....	50
5.3.4 Sensibilidade TL .....	51
5.3.5. Limite inferior de detecção.....	52
5.3.6. Análise dos parâmetros cinéticos.....	53
5.3.6.1 Ordem de cinética.....	53
5.3.6.2 Energia de Ativação e Fator de Frequência.....	54
5.3.7. Espectros de emissão TL .....	56
5.4 Luminescência Opticamente Estimulada .....	59
5.4.1 Curvas de decaimento LOE .....	59
5.4.2 Dependência da emissão LOE em função da dose.....	62
5.4.3 Sensibilidade LOE .....	64
6 .CONCLUSÕES .....	66
7 .PERSPECTIVAS .....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

## 1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos raios X em 1895 por Röntgen e da radioatividade em 1896 por Becquerel, a radiação tornou-se parte integrante da vida do homem, sendo empregada constantemente a favor da humanidade em diversas atividades, dentre elas, podemos ressaltar as aplicações nas áreas de radioterapia, radiodiagnóstico, monitoração individual e ambiental, dosimetria de altas doses e datação arqueológica.

Com a necessidade de técnicas aprimoradas de medidas e proteção, a fim de garantir que qualquer procedimento esteja em conformidade com os níveis aceitáveis ao indivíduo, ao ambiente e que seja executado de maneira que alcance os objetivos da prática, originou-se um novo ramo das ciências nucleares denominado de dosimetria das radiações.

Por meio de sistemas dosimétricos, a dosimetria apresenta papel fundamental nos processos de irradiação, associando os efeitos físico-químicos produzidos na matéria à quantidade de radiação empregada na exposição. O avanço de pesquisas científicas e aplicações na área nuclear está vinculado ao desenvolvimento de novos detectores, requerendo o uso de detectores cada vez mais sensíveis, estáveis e reproduzíveis (SOUZA, 2016).

Dentre os detectores disponíveis estão os dosímetros passivos que registram a radiação acumulada por um período longo de tempo, como o de um mês no qual um trabalhador foi exposto à radiação (KITTEL *et al.*,1996; TURNER,2007). Os dosímetros passivos abrangem o uso de técnicas como a termoluminescência (TL) e a luminescência opticamente estimulada (LOE). Essas são técnicas amplamente aplicadas na dosimetria de radiações ionizantes, que fazem uso da emissão luminescente de um material previamente irradiado e, em seguida, estimulado. Ambas as técnicas são análogas, exceto que a estimulação é realizada termicamente (calor) para TL e opticamente (luz) para LOE. A quantidade de luz emitida pelo material é proporcional à dose de radiação absorvida (McKEEVER *et al.*,1995).

A dosimetria TL foi aperfeiçoada e se destaca como um dos principais métodos em dosimetrias clínicas de rotina (SMITH *et al.*,1995), sendo uma técnica versátil para a avaliação da dose absorvida por tecidos humanos.

Desde a primeira aplicação bem sucedida de Daniels *et al.*(1953), utilizando o fluoreto de lítio (LiF) para a dosimetria das radiações durante testes com bomba atômica, diferentes materiais foram propostos como dosímetros termoluminescentes (TL), e um

dos mais comuns é o  $\text{CaSO}_4$ , que tem sido dopado com vários elementos terras raras nas últimas décadas (YAMASHITA *et al.*, 1968,1971; PROKIC,1978; LAKSHMANAN, 1999; INGLE *et al.*, 2008; JUNOT *et al.*, 2016).

O disprosio e o túlio são os dopantes mais comumente usados na dosimetria de rotina com o  $\text{CaSO}_4$ . Ambos  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$  apresentam ampla faixa de linearidade de resposta à dose de radiação ionizante (LAKSHMANAN, 1999).

Pesquisas recentes têm proposto a incorporação de novos elementos como co-dopantes do  $\text{CaSO}_4$  (KÁSA *et al.*, 2007; NUNES e CAMPOS, 2008; CHAGAS *et al.*, 2010; JUNOT *et al.*, 2014; DOULL *et al.*, 2014). Por exemplo, Junot *et al.* (2011, 2014) observaram que a incorporação de prata ao  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$  possibilita emissões TL mais intensas do que no material sem prata. O aumento das intensidades das emissões foi ainda mais expressivo (cerca de 5 vezes maior) quando a prata foi incorporada como co-dopante na forma de nanopartículas ( $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ ).

Elementos terras raras não usuais como o térbio (Tb) têm se mostrado igualmente promissores como dopantes do  $\text{CaSO}_4$ . Junot *et al.* (2016) produziram cristais de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}$  e verificaram que este material possui excelentes propriedades dosimétricas, com alta sensibilidade TL e dose mínima detectável da ordem de micrograys.

Desde a década de 1990 vários estudos foram realizados sobre a dosimetria por LOE. O grande avanço da técnica LOE aconteceu com o desenvolvimento de dosímetros de óxido de alumínio dopado com carbono ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ) (AKSELROD *et al.*,1990). Esse dosímetro apresenta número atômico efetivo relativamente baixo ( $Z_{\text{eff}}=11,28$ ) (BOS, 2001), ausência de fading (BØTTER-JENSEN *et al.*, 1997), centro de aprisionamento dominante que é estável à temperatura ambiente. Além disso, tal dosímetro é muito sensível à luz (MOSCOVITCH *et al.*,1993) e contém uma alta concentração de centros de luminescência que emitem em 420 nm, correspondendo assim à resposta espectral dos fotocátodos das fotomultiplicadoras (AKSELROD *et al.*, 1990). Como consequência, o  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  tornou-se um dos dosímetros LOE disponíveis comercialmente, juntamente com o óxido de berílio (BeO). O BeO vem sendo amplamente estudado nos últimos anos por causa de suas características intrínsecas, como número atômico efetivo (7,2) próximo ao tecido mole, resposta linear à dose, alta sensibilidade à radiação ionizante e disponibilidade comercial a baixo custo (MALTHEZ *et al.*,2014).

O  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  foi um dos materiais mais antigos a ser sugerido para uso como dosímetro LOE (SUNTA, 1984), e o primeiro fósforo à base de  $\text{CaSO}_4$  investigado

utilizando essa técnica. Porém, a aplicabilidade do  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  em larga escala não foi considerada, devido ao seu sinal fosforescente apresentar uma vida longa (decaimento de cerca de 50% somente após 80 segundos de estimulação óptica), o que não é viável para esse tipo de dosimetria (PRADHAN e AYYANGAR, 1977).

Pesquisas recentes têm demonstrado que o  $\text{CaSO}_4$  também pode ser utilizado na técnica LOE, o que aumenta a importância desse material no campo da dosimetria de radiação (KULKARNI *et al.*, 2014; KEARFOTT *et al.*, 2015; GUCKAN *et al.*, 2017; BAHL *et al.*, 2017).

Mesmo havendo uma diversidade de dosímetros TL produzidos e comercializados, é de suma importância a continuidade de pesquisas sobre a incorporação de novos tipos de dopantes e co-dopante à matriz de materiais conhecidos, devido todos apresentarem algum tipo de limitação, o que dificulta a aplicação de apenas um deles em diversas áreas (dosimetria pessoal, dosimetria ambiental, dosimetria de altas doses). No caso da dosimetria LOE, a pouca diversidade de materiais disponíveis é, por si só, um fator limitante. Dessa forma, a realização deste trabalho possibilitará abrir novas frentes de estudo e prover materiais alternativos para dosimetria TL/LOE no Brasil.

## 2. OBJETIVOS

Levando em consideração que não há relatos de caracterização dosimétrica de  $\text{CaSO}_4$  dopado com térbio e prata, este trabalho tem como objetivo correlacionar e ampliar os conhecimentos sobre o  $\text{CaSO}_4$ , já que apresentam limitada bibliografia ou nenhum relato na literatura. Para isso, pretende-se:

- Produzir nanopartícula de prata (NPsAg) para serem utilizadas como co-dopante na matriz e caracterizá-las estruturalmente com uso de análises de difratometria de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia vibracional na região do ultravioleta-visível (UV-VIS);
- Desenvolver compostos à base de  $\text{CaSO}_4$  dopado com térbio ( $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ ) e amostras com uma segunda dopagem de óxido de prata ( $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag}$ ) e nanopartícula de prata ( $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$ ) em diferentes concentrações de dopantes;
- Obter curvas de emissão TL e curvas de decaimento LOE das amostras quando expostas à radiação beta;
- Investigar por meio da técnica de TL a reprodutibilidade, homogeneidade, sensibilidade, linearidade, limite inferior de detecção, parâmetros cinéticos e espectro de emissão;
- Investigar também a sensibilidade LOE e a dependência da emissão LOE em função da dose absorvida pelos materiais.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Interação da radiação com a matéria

Radiação ionizante é qualquer radiação, com ou sem massa de repouso, capaz de arrancar elétrons de orbitais de átomos ou moléculas (YOSHIMURA,2009). Os elétrons adquirem energia suficiente para se deslocar pelo interior da matéria podendo interagir com outros elétrons ou núcleos, resultando na criação de átomos carregados denominados íons. Caso a energia depositada pela radiação seja baixa, incapaz de arrancar elétrons e provocar ionização, ela é classificada como radiação não ionizante.

A radiação, ao entrar em contato com a matéria, pode induzir ionização direta ou indiretamente. As partículas carregadas (elétrons, prótons, partículas alfas e os fragmentos de fissão) atuam por meio dos seus campos elétricos transferindo a energia para muitos átomos simultaneamente e assim são denominadas de radiação diretamente ionizante.

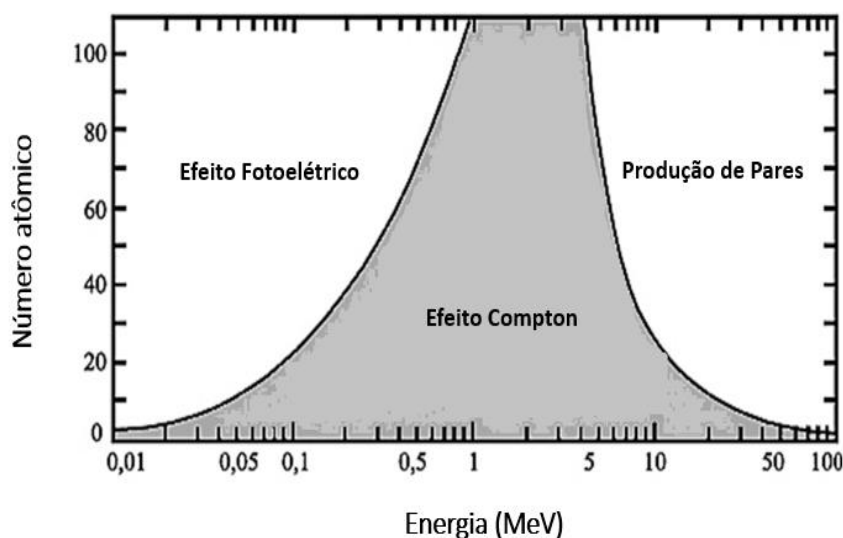
Já os nêutrons e as radiações eletromagnéticas (radiação X e gama) são chamadas de radiações indiretamente ionizantes por não possuírem carga elétrica e por interagirem de maneira individual. Os nêutrons atuam sobre prótons e nêutrons de núcleos atômicos por meio da força nuclear forte. No caso de fótons, a interação se dá pela ação de campos eletromagnéticos que atuam sobre as partículas carregadas do meio, podendo ocorrer vários efeitos. Dentre eles, destacam-se: Efeito Compton, efeito fotoelétrico e produção de pares elétron-pósitron.

O efeito fotoelétrico é caracterizado pela transferência total de energia, proveniente de fótons, a um único elétron orbital, que ao ganhar energia é ejetado com uma certa energia cinética  $K$ . A vacância deixada pelo elétron ejetado é preenchida por um elétron de uma camada mais energética. Nessa transição o excesso de energia é liberado na forma de radiação X característica ou de elétrons *Auger* (SCAFF, 1997).

O processo de interação para o efeito Compton é dado por um fóton com um elétron orbital que está fracamente ligado ao átomo. Nesse processo, o fóton tem sua trajetória desviada e sua energia diminuída, pois transfere parte de sua energia ao elétron de camadas mais externa, que por sua vez é ejetado do átomo.

O efeito de produção de pares elétron-pósitron consiste em interações de um fóton com o campo elétrico do núcleo, no qual toda a energia do fóton é cedida ao núcleo que gera duas partículas: um elétron e um pósitron. Para que ocorra a produção de pares a energia necessária que o fóton tenha deve ser no mínimo 1,022 MeV (equivalente a duas

massas de repouso de elétron) para que toda sua energia se converta em massa de repouso e energia cinética do par (YOSHIMURA, 2009). Sob o ponto de vista de probabilidades de ocorrência, na Figura 1 é mostrado que para elementos químicos de números atômicos elevados o efeito fotoelétrico é o mais provável para energias baixas e a produção de pares para energias elevadas. O efeito Compton é predominante para todos os elementos da tabela periódica se as energias de fótons estão entre algumas centenas de keV e alguns MeV, e predomina para todas as energias se os números atômicos são baixos (YOSHIMURA,2009).



**Figura 1:** Predominância dos principais tipos de interação de fótons com a matéria em função da energia do fóton e do número atômico do material (Adaptado de KNOL, 2011).

### 3.2 Dosimetria das radiações

O objetivo principal da dosimetria das radiações é a determinação, de forma quantitativa através de medidas e/ou cálculos, da dose de radiação ionizante num ponto específico de um meio material. Suas finalidades são o controle, o registro e a proteção dos envolvidos que estão submetidos às práticas que envolvam o uso de radiações ionizantes.

Para se obter uma proteção adequada contra os possíveis efeitos indesejados causados pela radiação ionizante, sem inibir as atividades benéficas do uso das radiações, é indispensável a utilização de um detector de radiação. Tal dispositivo funciona a partir da transferência de energia da radiação incidente ao material sensível do detector, sendo

capaz de produzir um sinal resposta, possível de ser medido ou indicar características dessas radiações.

A grandeza física utilizada na dosimetria para se saber o quanto de radiação foi absorvido por um material é a dose absorvida, que é definida como a quantidade de energia depositada ( $dE$ ) pela radiação ionizante em qualquer meio, por unidade de massa ( $dm$ ) do material absorvedor.

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (3.1)$$

A dose absorvida é expressa em gray (Gy), que corresponde a joules por quilograma ( $1\text{Gy} = 1\text{J.kg}^{-1}$ ).

### 3.3 Luminescência

Luminescência é o fenômeno de emissão de luz por alguns materiais isolantes ou semicondutores, devido à liberação de energia após a excitação do seu sistema eletrônico. Dependendo da maneira como o meio foi excitado ou o tempo decorrido entre a irradiação e a posterior emissão de luz, diferentes denominações de luminescência são utilizadas. Catodoluminescência (excitação por feixe de elétrons), fotoluminescência (excitação por fótons), triboluminescência (excitação por forças mecânicas), radioluminescência (excitação causada por radiação ionizante), termoluminescência (excitação causada pelo calor) e luminescência opticamente estimulada (excitação causada pela luz) são alguns exemplos de classificações da luminescência de acordo com o tipo de estímulo.

Em relação ao tempo entre a excitação e a emissão de luz, o fenômeno luminescente é classificado como fluorescência ou fosforescência. Se a emissão de luz ocorrer até um tempo ( $t < 10^{-8}$  s), denomina-se fluorescência, contudo, quando a emissão ocorre após a excitação desaparecer e persiste por um longo tempo ( $t > 10^{-8}$ s), a luminescência é chamada de fosforescência (HEWITT, 2011).

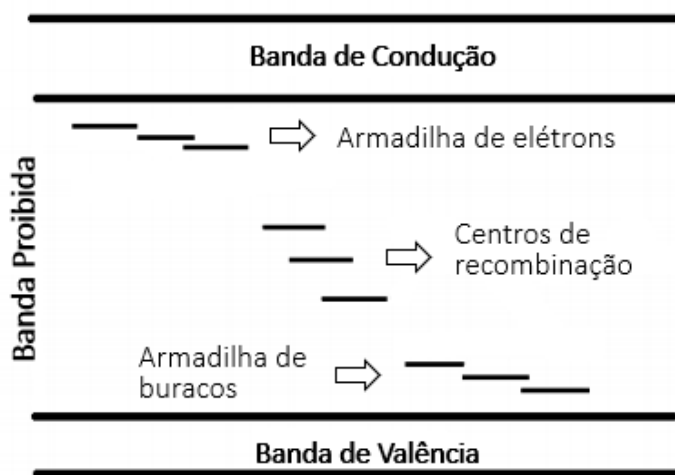
#### 3.3.1 Termoluminescência

A termoluminescência (TL) é um fenômeno fosforescente no qual se tem a emissão de luz (liberação de energia) de um certo material previamente irradiado quando este é aquecido.

O processo que ocorre durante a emissão termoluminescente pode ser explicado usando o modelo de bandas para os níveis de energia dos elétrons nos sólidos.

Os materiais termoluminescentes, em geral, são policristais que contêm impurezas e defeitos estruturais que atuam como armadilhas para os elétrons e buracos, correspondendo aos estados metaestáveis de energia na banda proibida (BOS, 2007).

A banda proibida é uma das três bandas energéticas dos cristais, a qual apresenta uma larga faixa de estados energéticos onde não há probabilidade de encontrar elétrons. As outras bandas de energia permitidas para os elétrons é a banda de valência, repleta de elétrons em seu estado fundamental e a banda de condução que se encontra vazia. Um esquema representando o modelo descrito é mostrado na Figura 2.



**Figura 2:** Representação esquemática das bandas energéticas dos cristais. (Adaptada de Yukihiro e McKeever, 2011).

Durante o processo de excitação do cristal, os elétrons da banda de valência são excitados e promovidos para a banda de condução, deixando um buraco (ausência de elétron ou vacância) na banda de valência. Esses pares elétron-buraco são livres para se mover nas respectivas bandas até que se recombinem ou que sejam capturados em estados metaestáveis de energia, localizados na banda proibida.

Durante a aplicação de um estímulo externo, no caso da termoluminescência, calor, os portadores de carga (elétrons ou buracos) aprisionados nos estados metaestáveis podem ganhar energia suficiente para serem liberados, podendo migrar pelo material até se recombinarem e emitirem luz (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

Dessa forma, a luz medida na emissão termoluminescente está diretamente ligada à população de elétrons e buracos aprisionados, que depende da exposição recebida pelo

cristal. Assim, é possível relacionar a dose absorvida com a intensidade TL do material (JUNOT, 2017).

Apesar de outros modelos matemáticos terem sido propostos para explicar o fenômeno da termoluminescência, o modelo de Randall-Wilkins (1945) é o mais simples. Baseado no modelo de bandas de energia, esse modelo pressupõe que haja dois níveis metaestáveis entre a banda de condução e a banda de valência, um atuando somente como centro de aprisionamento de elétrons e o outro, aprisionando buracos, como centro de recombinação.

No caso do estímulo térmico, supondo que nenhum elétron liberado da armadilha seja recapturado e que os elétrons quando aprisionados têm uma distribuição Maxwelliana de energia, a probabilidade por unidade de tempo de um elétron escapar da armadilha é descrita pela equação de Arrhenius:

$$p(T) = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.2)$$

onde  $s$  é o fator de frequência ( $s^{-1}$ ), relacionado com a oscilação do elétron na armadilha,  $E$  é a distância entre a armadilha e a base da banda de condução chamada de energia de ativação (eV),  $k$  é a constante de Boltzmann ( $8,618 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).

No entanto se  $E \gg kT_0$ , com  $T_0$  a temperatura ambiente, os elétrons permanecem aprisionados nas armadilhas por um longo período de tempo, pois não possuem energia cinética suficiente para escapar. Dessa forma, com o aumento da temperatura, cresce a probabilidade de liberação elétrons das armadilhas (McKEEVER, 1988, FURETTA, 2003), ou seja, aquecer o material faz com que os elétrons aprisionados nos estados metaestáveis passem para a banda de condução mais facilmente.

A intensidade de luz emitida  $I(t)$  é mensurável e é proporcional à variação na concentração de cargas ou elétrons ( $dn$ ) presos nas armadilhas ao longo do tempo ( $dt$ ) de estimulação. Considerando-se que as cargas liberadas das armadilhas não são capturadas novamente, a equação que descreve um decaimento exponencial da fosforescência é dada por:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = pn \quad (3.3)$$

onde  $n$  é o número de elétrons capturados na temperatura  $T$ .

Integrando a Equação (3.3) obtém-se:

$$n = n_0 \exp \left[ -s \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (3.4)$$

em que  $n_0$  é a concentração elétrons capturados no instante inicial  $t_0 = 0$ .

Substituindo-se as Equações (3.2) e (3.4) em (3.3), obtém-se:

$$I(t) = n_0 \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \exp \left[ -s \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (3.5)$$

Durante o aquecimento, se há uma variação constante da temperatura,  $\beta = dT/dt$ .

Utilizando operações matemáticas em (3.4), obtém-se:

$$n = n_0 \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) dT \right] \quad (3.6)$$

Substituindo (3.6) em (3.3) é obtida a Equação (3.7) desenvolvida por Randall e Wilkins (1945) que descreve o modelo cinético de primeira ordem da termoluminescência.

$$I(T) = n_0 s \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) dT \right] \quad (3.7)$$

A partir de alterações do modelo de cinética de primeira ordem, é possível chegar ao modelo de cinética de segunda ordem, considerando-se que ao invés da taxa de esvaziamento variar com a primeira potência do número de elétrons capturados, conforme apresentado na Equação (3.3), vai variar com a segunda potência do número de elétrons armadilhados ( $n^2$ ), sendo assim, a intensidade  $I(T)$  para o modelo de cinética de segunda ordem é descrito como:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = pn^2 \quad (3.8)$$

Para uma taxa de aquecimento  $\beta$  constante, obtém-se a seguinte relação:

$$n(t) = n_0 \left[ 1 + n_0 s \int \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) dT \right]^{-1} \quad (3.9)$$

Realizando alguns cálculos e substituições, podemos encontrar a intensidade TL em função da temperatura  $T$ , para o modelo cinético de segunda ordem:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s}{N \beta} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \times \left[ 1 + \frac{n_0 s}{N \beta} \int_{T_0}^T \exp \left( \frac{-E}{kT'} \right) dT' \right]^{-2} \quad (3.10)$$

O modelo de cinética de segunda ordem, desenvolvida por Garlick e Gibson (1948), é usado para descrever a situação na qual a probabilidade de rearmadilhamento é predominante. Para essa cinética considera-se que os elétrons têm probabilidade de serem rearmadilhados várias vezes antes de se recombinarem nos centros de luminescência.

Para os casos em que as condições de primeira ou segunda ordem cinética não são obedecidas, May e Partridge (1964) desenvolveram uma expressão empírica que aborda

um modelo para o caso de processos cinéticos intermediários, chamados de cinética de ordem geral, considerando que o número de portadores  $n$  de carga presente em um único nível de energia é proporcional a  $n^b$ , então a emissão termoluminescente pode ser expressa por:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.11)$$

onde  $b$  representa o parâmetro de ordem geral que varia entre 1 e 2 e  $s'$  significa o fator pré-exponencial dado por  $s' = s/N$ .

Integrando a Equação (3.11) obtém-se:

$$n = n_0 \left[ 1 + s' n_0^{b-1} (b-1) t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (3.12)$$

Substituindo-se a Equação (3.12) em (3.11) obtém-se:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n_0^{b-1} n_0 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ 1 + s' n_0^{b-1} (b-1) t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (3.13)$$

A partir da Equação (3.12), considerando a taxa de aquecimento constante, temos:

$$n = n_0 \left[ 1 + \frac{s' n_0^{b-1} (b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (3.14)$$

Assim a intensidade  $I(T)$  para o modelo de cinética de ordem geral, é descrita como:

$$I(T) = s' n_0^{b-1} n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ 1 + \frac{s' n_0^{b-1} (b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{b}{1-b}} \quad (3.15)$$

Simplificando a Equação (3.15), a cinética de ordem geral também pode ser expressa por:

$$I(T) = s' n_0^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ 1 + n_0^b \int_{T_0}^T \frac{s'}{\beta} (b-1) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{b}{1-b}} \quad (3.16)$$

### 3.3.2 Luminescência Oticamente Estimulada

Luminescência Oticamente Estimulada (LOE) é a emissão luminescente emitida, devido à exposição à luz de um material (isolante ou semicondutor), previamente irradiado (GUIDELLI, 2015). O princípio físico da LOE se assemelha ao da termoluminescência, sendo também explicado pela teoria dos sólidos. O processo se

inicia quando o material é irradiado, fazendo com que os elétrons e os buracos sejam excitados e conseqüentemente ocorra a formação dos pares elétron-buraco. Os defeitos da rede cristalina promovem o aprisionamento dos elétrons livres e os buracos em estados metaestáveis. Durante a aplicação do estímulo óptico as cargas dos centros de captura são liberadas, resultando na recombinação entre elétrons e buracos. Assim, após esta recombinação, ocorre a emissão de luz, ou seja, a luminescência (BOTTER-JENSEN *et al.*, 2003).

Assumindo que as cargas liberadas das armadilhas não são capturadas novamente durante a estimulação óptica, a variação da concentração de cargas ( $dn/dt$ ) aprisionadas em função do tempo é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (3.17)$$

tendo  $n$  como a quantidade de cargas aprisionadas em função do tempo ( $t$ ) de estimulação e  $p$  a probabilidade das cargas escaparem das armadilhas e migrarem para a banda de condução.

Integrando a Equação (3.17), obtém-se:

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \quad (3.18)$$

Fazendo  $t=0$  nesta equação, temos que a concentração inicial de cargas aprisionadas é  $n_0=n(0)$ .

Considerando que as recombinações de todos os elétrons liberados das armadilhas durante a estimulação são imediatas e que a intensidade luminescente do material é proporcional à variação da concentração de cargas ( $dn/dt$ ), a expressão que descreve a intensidade  $I(t)$  é obtida através da Equação (3.19):

$$I(t) \propto \frac{dn}{dt} = n_0 p e^{-pt} \quad (3.19)$$

A LOE pode ser obtida empregando-se dois modos de estimulação: o modo de onda contínua e o modo pulsado. O modo de onda contínua consiste na excitação da amostra com intensidade de luz constante enquanto ocorre a monitoração da intensidade LOE. O modo pulsado resulta na estimulação do material com pulsos de luz em intervalos de tempo curto enquanto a intensidade LOE é detectada (SOUZA, 2016).

### 3.4 Defeitos em Sólidos

Defeitos podem ser interpretados como quaisquer alterações que quebrem a periodicidade da rede cristalina. Essas irregularidades alteram diretamente várias propriedades dos materiais, que, por sua vez, proporcionam diversas aplicações tecnológicas a materiais e dispositivos, com características específicas que não ocorrem em cristais perfeitos (SANTOS, 2014).

Um defeito causado em uma pequena região nos sítios atômicos da estrutura do material é chamado de defeito pontual. Os defeitos pontuais são classificados como defeitos intrínsecos e defeitos extrínsecos.

Os defeitos intrínsecos são defeitos formados apenas com os átomos ou íons que constituem a rede do cristal. São exemplos de defeitos intrínsecos as vacâncias (falta de átomos em um sítio regular da rede cristalina); íons intersticiais (íons ocupando posições em sítios que não fazem parte da rede); anti-sítios (íons em sítios trocados).

Os defeitos extrínsecos são imperfeições causadas pela incorporação de íons que não fazem parte do cristal entrando em algum sítio da rede. Esses íons são chamados de dopantes ou impurezas. Esses dopantes geram níveis de energia dentro da banda proibida, proporcionando o aprisionamento das cargas que darão origem às emissões luminescentes do material.

### 3.5 Sulfato de Cálcio

O sulfato de cálcio possui uma vasta gama de aplicações, podendo ser utilizado na agricultura, em produtos médicos, construção civil, arte estatutuária e como material largamente aplicado na dosimetria das radiações.

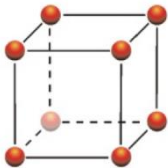
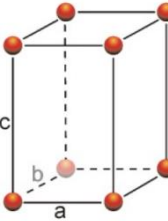
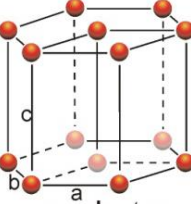
Esse composto químico é dado por  $\text{CaSO}_4$ , em que um cátion de cálcio se soma a um ânion de sulfato por ligação bivalente. Existe sob três formas principais, conforme seu grau de hidratação: gipsita (dihidratado,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bassanita (hemihidratado,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidrita (anidro,  $\text{CaSO}_4$ ). A anidrita existe sob diferentes formas, segundo a temperatura de calcinação em que é produzida: anidrita III, anidrita II e anidrita I, conforme descrito na Tabela 1.

**Tabela 1:** Temperaturas de calcinação do  $\text{CaSO}_4$  (SINGH e MIDDENDORF, 2007).

$\text{CaSO}_4$	Temperatura de Calcinação ( $^{\circ}\text{C}$ )
Anidrita I	1180
Anidrita II	> 300
Anidrita III	110 – 220

Essas anidritas possuem diferenças entre suas estruturas cristalográficas e a solubilidade. A anidrita I é considerada uma fase insolúvel com estrutura cristalina cúbica. A anidrita II possui estrutura cristalina ortorrômbica e sua solubilidade apresenta um caráter mais solúvel do que insolúvel, e enquanto a anidrita III é totalmente solúvel, apresentando estrutura hexagonal (PRIETO-TABOADA *et al.*, 2015). Na Tabela 2 são apresentadas as características das anidritas quanto à forma cristalina.

**Tabela 2:** Sistema cristalino das fases da anidrita (CALLISTER, 2012).

Designação	Sistema Cristalino
Anidrita I	 <p>Cúbica</p> <p><math>a=b=c</math></p> <p><math>\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}</math></p>
Anidrita II	 <p>Ortorrômbica</p> <p><math>a \neq b \neq c</math></p> <p><math>\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}</math></p>
Anidrita III	 <p>Hexagonal</p> <p><math>a=b \neq c</math></p> <p><math>\alpha=\beta=90^{\circ}; \gamma=120^{\circ}</math></p>

### 3.6 Propriedade dosimétrica TL e LOE

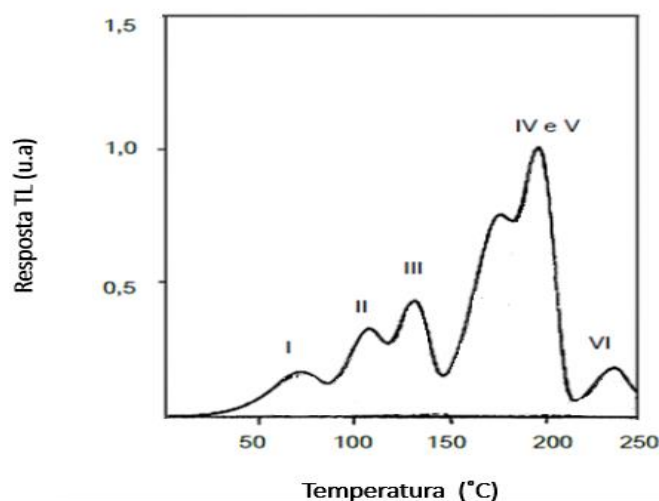
#### 3.6.1 Curva de Emissão TL

A curva de emissão TL é a intensidade de luz emitida por um material TL em função da temperatura a que o material é submetido, sendo caracterizada por apresentar um ou mais picos, que estão associados a determinados centros de captura de cargas. A Figura 3 representa uma curva de emissão TL de um dos dosímetros mais populares comercialmente, o LiF:Mg,Ti.

Com o aquecimento do material TL, que foi previamente irradiado, aumenta-se a probabilidade de escape dos elétrons (ou buracos) das armadilhas, causando um aumento da emissão TL, de forma que a intensidade TL atinge uma região de emissão máxima. A intensidade TL decresce, em seguida, devido à redução do número de portadores de carga aprisionados.

Sendo assim, a presença de mais de um pico em uma curva de emissão indica que no cristal existem diferentes centros de captura com diferentes energias de ativação.

A forma da curva de emissão é dependente de vários fatores dentre os quais se destacam: a taxa de aquecimento à qual as amostras são submetidas durante a leitura da emissão TL; os tipos de armadilhas e centros de recombinação existentes no cristal; a população dos portadores de carga armadilhados e da ordem de cinética (MAHESH e VIJ, 1985).



**Figura 3:** Curva de emissão TL típica do LiF:Mg,Ti (Adaptado de McKEEVER *et al.*, 1995).

### 3.6.2 Reprodutibilidade e Homogeneidade

O teste de reprodutibilidade consiste no selecionamento dos dosímetros após serem submetidos a ciclos sucessivos de irradiação-leitura-tratamento térmico, sendo necessário para averiguar a consistência do sinal luminescente de cada dosímetro individualmente. É importante que um mesmo dosímetro apresente sempre a mesma intensidade TL para as mesmas condições de análise.

A verificação da homogeneidade também é uma forma de controle de qualidade na dosimetria; para isso é desejável que dentro de um mesmo lote composto por dois ou mais dosímetros, os dosímetros TL apresentem as mesmas respostas após serem submetidos a ciclos sucessivos de irradiação-leitura -tratamento.

Para a sua determinação, a reprodutibilidade e a homogeneidade são representadas pelo coeficiente de variação percentual da leitura dos dosímetros ( $CV_{\%}$ ) e pelo coeficiente de variação da homogeneidade do lote ( $CV_H\%$ ), respectivamente, como mostram as Equações 3.20 e 3.21.

$$CV_{\%} = \left(\frac{s}{M}\right) \times 100 \quad (3.20)$$

$$CV_H\% = \left(\frac{s_L}{M_L}\right) \times 100 \quad (3.21)$$

em que  $s$  é o desvio padrão das leituras individuais das pastilhas TL;  $M$  é a média das leituras individuais das pastilhas TL;  $s_L$  é o desvio padrão das leituras do lote de pastilhas TL e  $M_L$  é a média das leituras do lote de pastilhas TL.

De acordo com os critérios de seleção da ISO 12794:2000 (ISO, 2000) para a reprodutibilidade devem ser aceitos apenas dosímetros que apresentam resposta TL com  $CV_{\%}$  menores ou iguais a 10%, e para a homogeneidade devem ser aceitos apenas dosímetros que apresentam resposta TL com  $CV_H\%$  menores ou iguais a 15%.

### 3.6.3 Curva Dose-Resposta

A determinação da curva dose-resposta do material TL ou LOE é de extrema importância para aplicações dosimétricas, pois permite a verificação da faixa de linearidade entre a dose absorvida e a intensidade TL/LOE do material e a ocorrência de supralinearidade ou saturação no intervalo de dose a ser estudado.

A região da curva dose-resposta de maior interesse para a utilização de dosímetros é a região linear, que apresenta uma linearidade da resposta TL/LOE com a dose de radiação; ou seja, as armadilhas responsáveis pelo fenômeno são preenchidas linearmente em função da dose. No entanto, a maioria dos materiais utilizados em dosimetria apresenta um comportamento não linear, associado aos centros competidores, que são armadilhas ou centros de recombinações existentes no material, que atuam durante o processo de irradiação e estímulo, reduzindo as emissões luminescentes (McKEEVER e CHEN, 1997).

### 3.6.4 Sensibilidade

A sensibilidade ( $S$ ) de um dosímetro é definida pela razão da quantidade de luz emitida pela amostra por unidade de dose absorvida, de acordo com a Equação 3.22.

$$S = \frac{\text{Intensidade TL/LOE}}{\text{Dose}} \quad (3.22)$$

A sensibilidade depende de fatores tais como eficiência do sistema de detecção, taxa de aquecimento, forma física do material de interesse, do tratamento térmico aplicado, do tipo e da energia da radiação ionizante (FUKUMORI, 2012).

### 3.6.5 Dependência Energética

Os sinais TL e LOE emitidos por um material dependem da energia da radiação ionizante incidente no material. Essa dependência energética do material advém do coeficiente de absorção de energia ou do coeficiente mássico de absorção de energia para o fóton de energia definida (McKEEVER e MOSCOVITCH, 2003).

Uma característica desejável para os materiais utilizados como dosímetros TL/LOE é que apresentem comportamento semelhante ao do tecido humano, ou seja, tenham número atômico efetivo ( $Z_{\text{eff}}$ ) próximo ao do tecido mole do corpo, que é 7,4. As respostas dos dosímetros com valores de  $Z_{\text{eff}}$  alto devem ser corrigidas para a dependência energética, pois superestimam a dose absorvida após exposições a radiações de energias baixas. Isso ocorre devido à maior concentração de prótons e elétrons nesses materiais,

que, por sua vez, provocam aumento na densidade e na probabilidade de interação da radiação (secção de choque).

### 3.6.6 Desvanecimento

Outra característica desejável para a dosimetria TL/LOE é que os dosímetros apresentem pouco desvanecimento (ou *fading*) do sinal luminescente. Esse fenômeno consiste na liberação espontânea dos portadores de cargas armadilhados na banda proibida, que proporciona, assim, recombinações e perda da intensidade TL/LOE do material com o tempo.

É importante ressaltar também que as armadilhas mais rasas são mais afetadas pelo efeito de desvanecimento do que as armadilhas mais profundas, visto que são mais próximas à banda de valência ou à banda de condução e possuem baixa energia de ativação. Por isso, para a dosimetria TL é interessante que a curva de emissão de certo dosímetro possua picos localizados entre 200 e 300 °C, já que para temperaturas altas a liberação indesejável de portadores de cargas é mínima.

### 3.6.7 Limite Inferior de Detecção

A dose mínima detectável ou limite inferior de detecção (LID) pode ser definida como sendo a soma da média da leitura da dose zero de dosímetros após o tratamento térmico de reutilização, sem sofrerem irradiação (OBERHOFER e SCHARMANN, 1979).

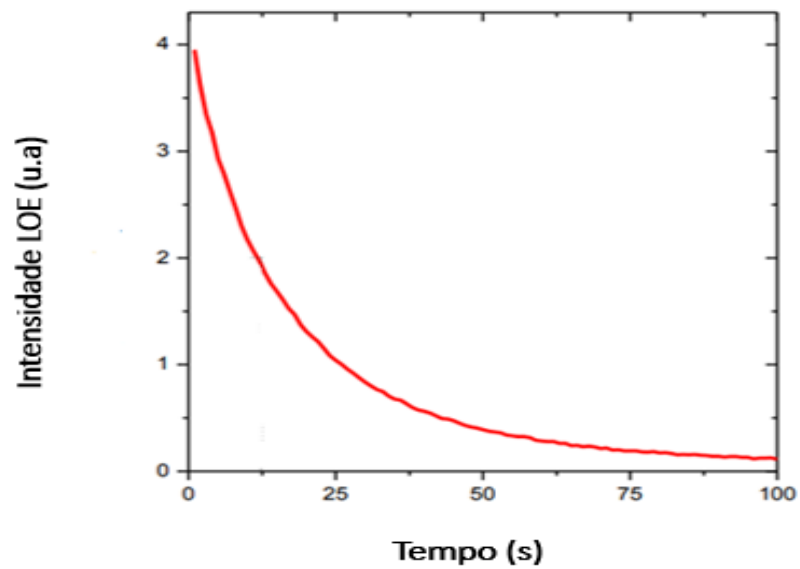
O LID é apresentado na Equação 3.23 como:

$$LID = (\bar{B} + 3\sigma_{\bar{B}})f_c \quad (3.23)$$

onde  $\bar{B}$  é a média das leituras dos dosímetros não irradiados;  $\sigma_{\bar{B}}$  é o desvio padrão das leituras dos dosímetros não irradiados e  $f_c$  é o fator de calibração que corresponde ao inverso do coeficiente angular da reta da resposta luminescente com a dose.

### 3.6.8 Curva de Decaimento LOE

É a intensidade da luz emitida pelo material em função do tempo de estimulação com a luz, tendo um comportamento de decréscimo exponencial da intensidade LOE à medida que o material irradiado é iluminado [Figura 4]. Este comportamento está vinculado à liberação dos portadores de carga dos centros de captura (BOTTER-JENSEN *et al.*, 2003).



**Figura 4:** Curva de decaimento LOE típica do BeO (GROPPO, 2013).

## 4. MATERIAS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Os reagentes e os solventes utilizados para a síntese das NPsAg e no crescimento dos cristais estão listados na Tabela 3. Os dados apresentados foram retirados dos próprios rótulos das embalagens dos compostos ou dos sites dos respectivos fabricantes

**Tabela 3:** Dados técnicos dos reagentes utilizados na produção das amostras.

Reagente	Fórmula linear	Massa molar (g/mol)	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de prata	AgNO <sub>3</sub>	169,87	Neon	99,8
Citrato de sódio	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	294,10	Neon	99,6
Carbonato de cálcio	CaCO <sub>3</sub>	100,09	Merck	99,0
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	Vetec/Dinâmica	95,0-99,0
Óxido de térbio	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	747,69	Alfa Aesar	99,9
Óxido de prata	Ag <sub>2</sub> O	231,74	Sigma-Aldrich	99,0

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Metodologia de obtenção das amostras

##### 4.2.1.1 Síntese e caracterização das NPsAg

O método de síntese empregado foi baseado no proposto por Lee e Meisel (1982). As nanopartículas de prata foram sintetizadas por redução química de íons de prata (AgNO<sub>3</sub>), usando citrato de sódio como reagente redutor e estabilizante. A reação padrão entre o sal de prata e o íon citrato ocorre segundo a equação que segue:



Em um béquer contendo 250 mL de solução de AgNO<sub>3</sub> (0,001 mol.L<sup>-1</sup>), a solução foi aquecida até entrar em ebulição e, em seguida, foram adicionados 5 mL de uma solução de citrato de sódio 1% (m/v). A mistura foi mantida sob agitação magnética

vigorosa à temperatura fixa de 100°C por cerca de 60 min, até apresentar coloração amarelo âmbar, conforme demonstrado na Figura 5. Após esse processo, a solução foi resfriada até à temperatura ambiente.



**Figura 5:** Solução de  $\text{AgNO}_3$ , após a adição do citrato de sódio.

Todas as soluções aquosas utilizadas nas sínteses de nanopartículas foram preparadas utilizando água destilada coletada de um destilador da marca Quimis. As massas foram pesadas em balança analítica, e as agitações foram realizadas com o auxílio do agitador magnético.

O tamanho das NPsAg foi estimado de acordo com a teoria de Mie-Drude (Equação 4.1), onde o raio médio ( $R$ ) é dado pela relação entre a velocidade de Fermi no metal e a largura à meia altura da banda de absorção ( $\Delta\omega_{1/2}$ ), com relação ao máximo de absorção (SABATINI, 2007).

$$R = \frac{V_f}{\Delta\omega_{1/2}} \quad (4.1)$$

onde:

$R$  = raio da partícula;

$V_f$  = velocidade de Fermi no metal ( $1,39 \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$ );

$\Delta\omega_{1/2}$  = largura à meia altura da banda de absorção, em unidades de frequência.

A caracterização das nanopartículas foi realizada por meio de medições espectroscópicas no UV-Visível, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 4.2.1.2 Crescimento de cristais de $\text{CaSO}_4$

Inicialmente, por meio da rota de Yamashita *et al.* (1971), Nunes (2012) e Junot (2017), foram produzidos cristais de  $\text{CaSO}_4$  dopados com o íon térbio. Amostras com uma segunda dopagem (co-dopagem), de óxido de prata e nanopartícula de prata, também foram produzidas.

Para cada lote de amostras, foram misturadas 6 g de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) com 150 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e a quantidade de dopante e co-dopante escolhida, com proporções em mol % da massa do  $\text{CaCO}_3$  [Figura 6].



**Figura 6:** No almofariz, pó obtido após a homogeneização manual do carbonato de cálcio com dopantes; no béquer, ácido sulfúrico no agitador magnético.

Na Tabela 4 é apresentada a lista de materiais produzidos e as respectivas porcentagens dos dopantes, co-dopantes e massas utilizadas no crescimento do cristal.

**Tabela 4:** Materiais produzidos no presente trabalho e as respectivas porcentagens de dopantes, co-dopantes e massas.

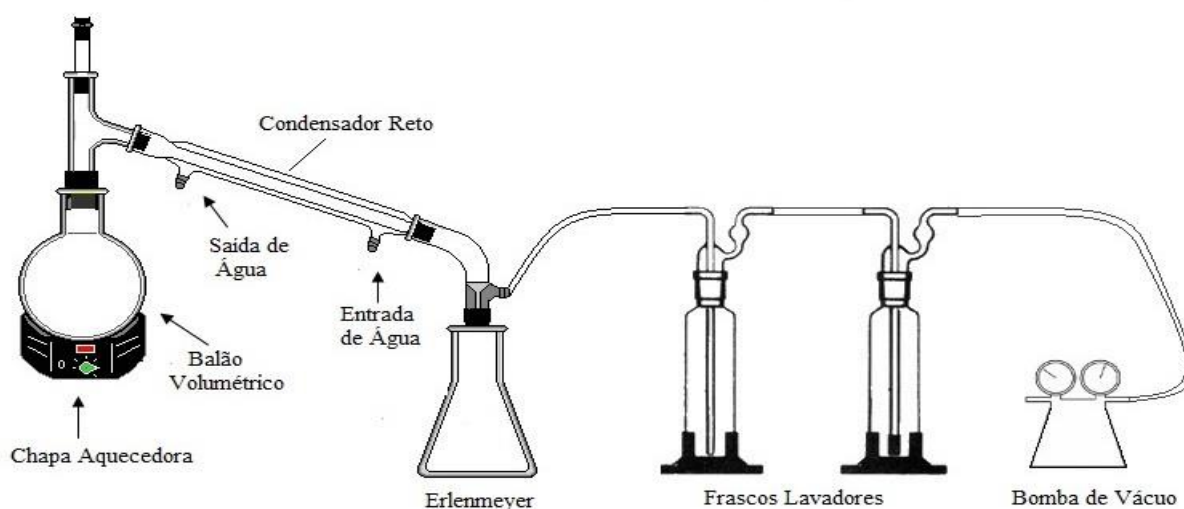
Amostra	Dopagem (%)	Co-dopagem (%)	Massa do dopante (g)	Massa do co-dopante (g)
$\text{CaSO}_4$	-----	-----	-----	-----
$\text{CaSO}_4:\text{Tb}$	0,01	-----	0,00118	-----
$\text{CaSO}_4:\text{Tb}$	0,05	-----	0,0059	-----
$\text{CaSO}_4:\text{Tb}$	0,10	-----	0,0118	-----

CaSO <sub>4</sub> :Tb,Ag	0,10	0,01	0,0118	0,00079
CaSO <sub>4</sub> :Tb,Ag	0,10	0,05	0,0118	0,00395
CaSO <sub>4</sub> :Tb,Ag	0,10	0,10	0,0118	0,00790
CaSO <sub>4</sub> :Tb,Ag(NP)	0,10	0,01	0,0118	0,00064
CaSO <sub>4</sub> :Tb,Ag(NP)	0,10	0,05	0,0118	0,00320
CaSO <sub>4</sub> :Tb,Ag(NP)	0,10	0,10	0,0118	0,00640

A solução resultante foi mantida sob agitação e aquecida ( $\approx 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) até a completa homogeneização e evaporação da água. Em seguida, a solução foi introduzida num balão volumétrico posicionado sobre uma manta aquecedora, a  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ , até que todo o ácido evaporasse. O ar ambiente utilizado como gás de arraste empurra os vapores ácidos do balão pelo condensador, permitindo que os vapores ácidos sejam condensados e recoletados num Erlenmeyer.

A rota adaptada por Junot (2017) possibilitou a reciclagem e a reutilização dos ácidos condensados durante o crescimento, minimizando consideravelmente os danos que poderiam vir a causar, se fossem evaporados na atmosfera ou descartados na rede de esgoto. Vapores não condensados no Erlenmeyer na saída do condensador foram neutralizados em frascos lavadores, contendo 250 mL de solução de hidróxido de sódio.

Os materiais foram produzidos em um sistema de crescimento, composto por três partes: sistema selado, de arraste do ar e de aquecimento, conforme mostrado na Figura 7.



**Figura 7:** Esquema do aparato experimental utilizado no crescimento dos cristais de CaSO<sub>4</sub>. Adaptado de JUNOT (2017).

Após a evaporação do excesso de ácido, e terminado o crescimento, o sistema de aquecimento foi desligado e o balão volumétrico foi desconectado do sistema selado [Figura 8]. Cristais aderidos à parede do balão foram extraídos e transferidos para um béquer, passando por uma série de lavagens com água destilada à temperatura ambiente, seguidas de lavagem com água destilada aquecida a 100° C, de forma alternada, até que o indicador universal mostrasse que a solução está com pH em torno de 6.



**Figura 8:** Cristais formados na parede do balão volumétrico.

Em seguida, as amostras foram levadas à estufa para o processo de secagem, que visa à evaporação da água. A temperatura de secagem foi mantida a 70°C por um período de aproximadamente 12 horas. Após a secagem, os policristais na forma de pó foram macerados e granulometricamente selecionados.

O composto final foi obtido por meio da calcinação do pó resultante, que foi colocado em uma barquinha de alumina e levado ao forno tipo mufla da marca EDG 1800 [Figura 9]. Os parâmetros de calcinação foram baseados em estudos prévios (CHAGAS (2010), NUNES (2012) e JUNOT (2017)) para determinação da temperatura e demais parâmetros que proporcionassem maior incremento na luminescência do material. Assim, foram adotados os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento de 10 °C/min.; temperatura de patamar de 600 °C por 1 h; e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min.



**Figura 9:** Forno EDG-1800 utilizado para as calcinações, pertencente ao LFM/DFI.

#### 4.2.1.3 Produção das pastilhas

Após a calcinação, o pó resultante [Figura 10(a)], foi novamente macerado e o seu tamanho é selecionado com auxílio de duas peneiras e uma base acoplada, sendo que a peneira de  $150\mu\text{m}$  fica em cima da peneira de  $75\mu\text{m}$  e a base em baixo. Os grãos utilizados foram os que ficavam retidos na peneira de  $75\mu\text{m}$  (200 mesh) [Figura 10(b)].



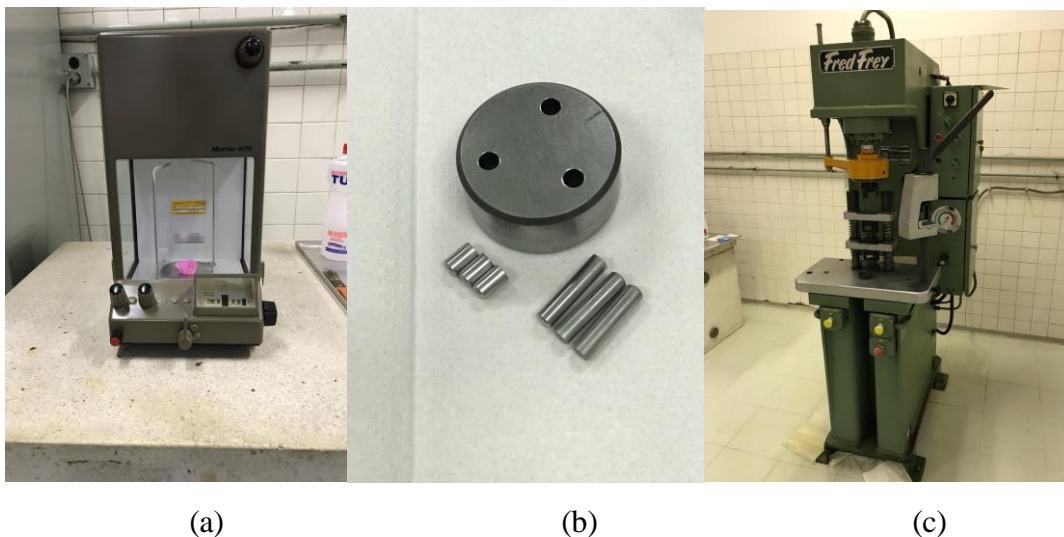
**Figura 10:** a) Material após a calcinação; b) Peneiras utilizadas para o selecionamento dos grãos.

Para a caracterização TL/LOE, os materiais foram utilizados em forma de pastilhas. Para isso, politetrafluoretileno (Teflon) foi adicionado ao pó calcinado com proporção em massas de 1:1, após serem pesados, postos em forminhas de papel e serem refrigerados a uma temperatura média de  $-6^{\circ}\text{C}$  por cerca de 1 hora. O resfriamento é necessário para que o Teflon mude de fase e se misture perfeitamente aos policristais dosimétricos com ajuda do almofariz e do pistilo [Figura 11].



**Figura 11:** Policristais de  $\text{CaSO}_4$  e Teflon em almofariz para serem homogeneizados.

A quantidade necessária de pó para a produção de cada pastilha foi pesada em balança analítica modelo H35 (Mettler) [Figura 12(a)]; em seguida, o pó pesado foi colocado no interior do pastilhador, como mostrado na Figura 12(b). O pastilhador foi posicionado em prensa hidráulica e foi aplicada uma pressão uniaxial de 0.5 ton, durante cerca de 10 s [Figura 12(c)]. As pastilhas cilíndricas produzidas possuem dimensões finais de 40 mg de massa, 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, aproximadamente.



**Figura 12:** a) Balança analítica; (b) pastilhador de aço de 6 mm; (c) prensa hidráulica utilizada para produzir as pastilhas.

As sinterizações foram feitas com todas as pastilhas posicionadas simultaneamente em plaquetas de alumínio em um forno 671 IRD/CNEN pertencente ao Centro de Metrologia das Radiações (CMR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

(IPEN-SP) [Figura 13]. Para isso, as pastilhas foram mantidas a 450°C por 1 h; em seguida, sofreram resfriamento lento até entrarem em equilíbrio térmico com o ambiente.

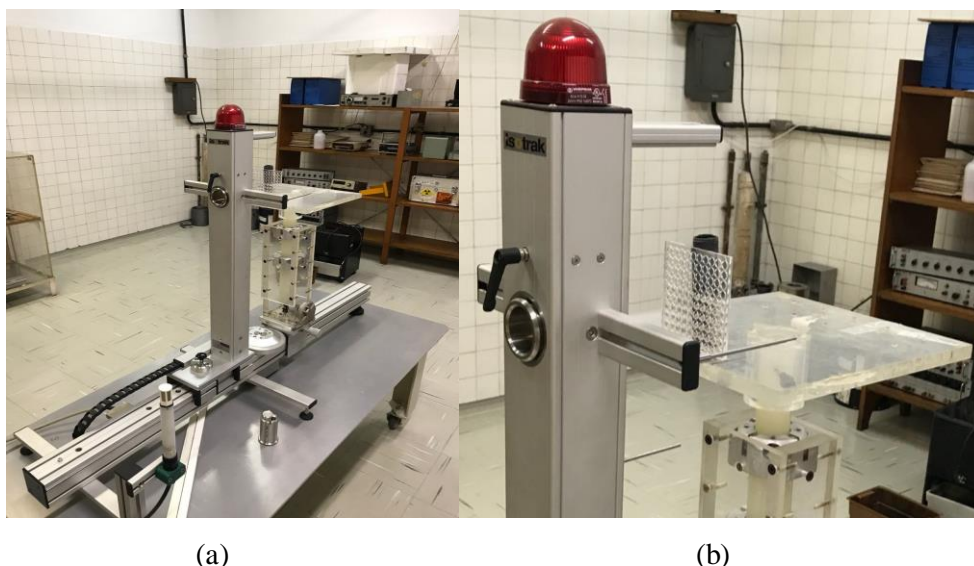


**Figura 13:** Forno 671 IRD/CNEN utilizado para as sinterizações das pastilhas no IPEN/USP.

## 4.2.2 Metodologia de caracterização e análise

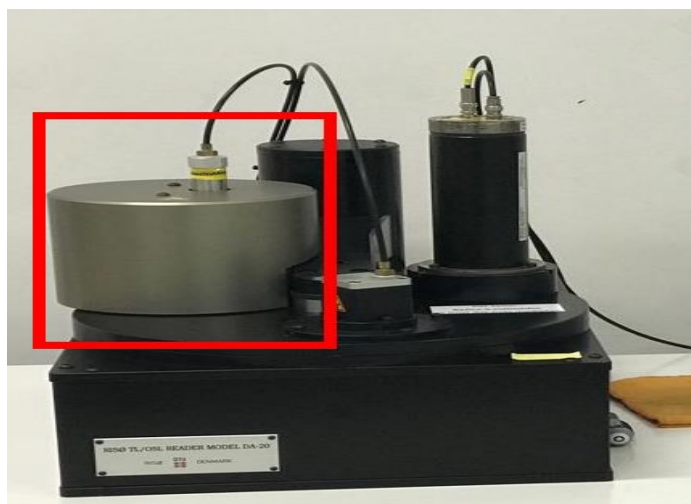
### 4.2.2.1 Sistema de radiação

Todas as irradiações foram realizadas no CMR-IPEN-SP. Antecedendo a utilização dos dosímetros confeccionados, foram realizadas irradiações de 1 Gy com a fonte beta ( $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ ) do sistema padrão secundário no Laboratório de Calibração de Instrumentos (LCI) do IPEN-SP. Os dosímetros foram acondicionados no interior de suportes de polimetilmetacrilato (PMMA) e posicionados no irradiador, conforme mostrado na Figura 14.



**Figura 14:** (a) Irradiador beta de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ ; (b) Pastilhas acomodadas em suporte de PMMA, prontas para serem irradiadas.

Também foram realizadas irradiações com a fonte beta de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  da leitora TL/LOE Risø [Figura 15]. Esse equipamento possui uma fonte acoplada, que apresentava taxa de dose absorvida de 0,1 Gy/s e atividade de 10,7 MBq de acordo com o certificado de calibração do instrumento (junho/2010).



**Figura 15:** Leitora TL/LOE Risø com detalhe (em vermelho) da parte em que está a fonte de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  utilizada para expor as amostras à radiação beta.

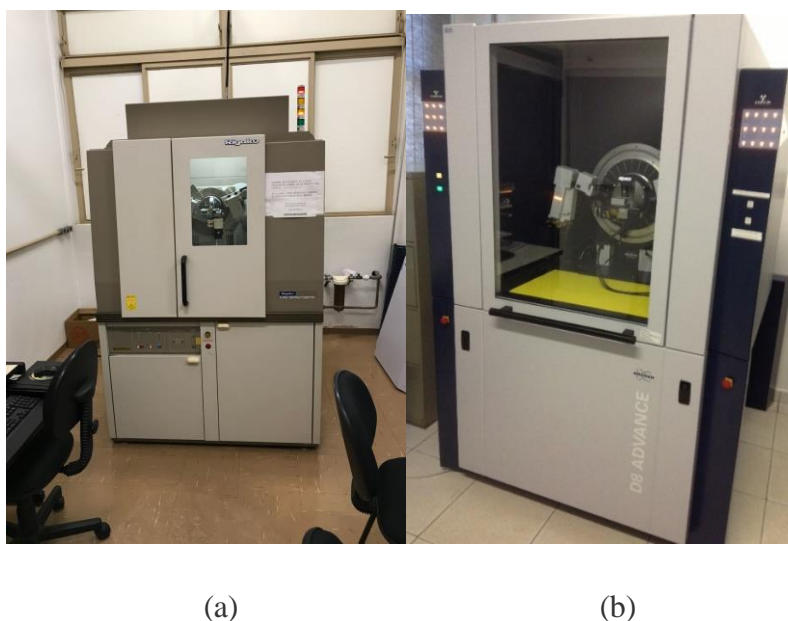
#### 4.2.2.2 Difratorômetro de raios X (DRX)

Foram realizadas análises de difração de raios X para confirmação da composição das amostras obtidas. Os difratômetros de raios X utilizados nas análises foram um da

marca Rigaku (RINT 2000/PC), pertencente ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP, e um da Brucker D8 Advance, pertencente ao Laboratório de Difractometria de Raios X da Universidade Federal de Sergipe (Figura 16 (a) e (b), respectivamente).

As análises no Rigaku foram feitas com grãos selecionados de  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ ,  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag}$  e  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$  menores que  $75\ \mu\text{m}$  em diâmetro. As medições foram realizadas utilizando a radiação  $K\alpha$  do Cu, com tubo operando em 40 kV/30 mA, no modo varredura contínua de  $20^\circ$  até  $80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ\text{min}^{-1}$ .

Foi investigada também a formação e a estrutura das nanopartículas de prata produzidas, utilizando o difratômetro da Bruker, que também possui ânodo de Cu e a radiação característica é  $K\alpha$ , operando com voltagem de 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. Obteve-se os dados no modo varredura contínua de  $20^\circ$  até  $80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ\text{min}^{-1}$ .



**Figura 16:** (a) Difratômetro Rigaku pertencente ao IFUSP. (b) Difratômetro Brucker D8 Advance Rigaku pertencente ao Laboratório de Difractometria de Raios X da UFS.

Os resultados experimentais obtidos foram comparados com dados conhecidos do banco de dados cristalográficos do PDF2 (Power Diffraction File), com o auxílio do software Match, com o intuito de identificar as fases cristalinas dos materiais.

#### 4.2.2.3 Espectroscopia vibracional na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)

Após a síntese de nanopartículas de prata, a fim de confirmar a formação dessas nanopartículas, foi realizada análise de absorção UV-Vis em espectrofotômetro do modelo Agilent Cary 100 Scan da marca Varian. Esse equipamento utiliza duas cubetas, uma de referência (contendo água destilada) e outra para análise das amostras (solução de nanopartículas).

Foi realizada uma leitura de varredura abrangendo a faixa de 200 a 800 nm, com mudança das lâmpadas no comprimento de 300 nm, devido ao interesse na região de absorção correspondente a aproximadamente 400 nm. Para a apresentação dos dados obtidos em gráficos, foi utilizado o software OriginLab 8.

#### 4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia, o grau de aglomeração e o tamanho das partículas de prata foram observados em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JCM 5700 (Figura 17 (a)), do Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Foram também realizadas análises das amostras em pó de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$  e das pastilhas desses compostos.

Para a realização das análises, as amostras em pó e as pastilhas foram metalizadas no aparelho metalizador (Sputtering 108; Kurt J. Lesker Company, Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia da UFS) (Figura 17(b)), utilizando 30 mA por 200 s. Para evitar que os materiais analisados contaminassem a coluna do equipamento MEV, eles foram fixados sobre porta amostras (*stubs*) metálicos com o auxílio de fita carbono dupla face.

Uma camada de prata (cerca de 20-30 nm de espessura) foi depositada sobre as amostras através do íon *sputtering*, visando prover ou aumentar a condutividade da superfície da amostra. Neste processo, a prata é removida de um eletrodo maciço, através de bombardeamento de íons pesados de argônio, e é depositada sobre a superfície das amostras. Após essa etapa de preparação, as amostras estavam prontas para ser examinadas no MEV.



**Figura 17:** (a) Equipamento utilizado para fazer as micrografias. (b) Aparelho metalizador (sputtering).

#### 4.2.2.5 Leitor TL/LOE

Para se avaliar os sinais termoluminescente e luminescente opticamente estimulado foi utilizada a leitora TL/LOE da Risø (Risø National Laboratory, Denmark), pertencente ao CMR/IPEN [Figura 18 (a)]. O equipamento possui duas fontes de radiação, uma de radiação alfa e outra de radiação beta, sistema de aquecimento, LEDs (azuis e infravermelhos), um sistema de detecção da luminescência que compreende um tubo fotomultiplicador (TFM) combinado com filtros ópticos e um carrossel [Figura 18 (b)], onde são posicionados *cups* de aço apropriados para o posicionamento das amostras, para a leitura de até 48 amostras individuais, em vácuo ou sob fluxo de nitrogênio.



(a)

(b)

**Figura 18:**(a) Leitora TL /LOE da Risø e seu controlador. (b) Carrossel da leitora com capacidade para 48 amostras.

Na leitora, o uso de fluxo de nitrogênio pressurizado é necessário quando as amostras são aquecidas acima de 200 °C e para ativar os irradiadores beta e alfa controlados pneumaticamente (RISO, 2015). Além do gás ser usado para eliminar o oxigênio ao redor da prancheta também evitar a oxidação dela.

Para aquisição do sinal de TL, todas as amostras foram aquecidas individualmente de forma linear, com taxa de aquecimento de 10 °C/s, temperatura final de 400°C, sob fluxo constante de nitrogênio de 1 L/min.

Os espectros de emissão TL foram medidos utilizando um espectrômetro (modelo USB4000, Ocean Optics) no lugar do tubo fotomultiplicador. O espectrômetro foi acoplado ao sistema de leitura TL/LOE, por meio de uma fibra óptica, com intuito de se obter informações sobre os centros de recombinação luminescentes responsáveis pela curva de emissão TL. Para a obtenção do espectro de emissão TL, as amostras foram tratadas termicamente no forno 671 IRD/CNEN a 450°C por 1 h; posteriormente foram expostas a uma dose de 100 Gy de radiação beta ( $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ ) e o sinal para a obtenção do espectro foi medido com os mesmos parâmetros da TL.

As amostras podem ser estimuladas opticamente para leitura LOE por 28 diodos emissores de luz (LEDs) na faixa de luz azul (470 nm) ou por outros 28 LEDs na faixa do infravermelho (830 nm), com emissão em modo onda contínua e linearmente modulada. As leituras LOE foram realizadas nas amostras utilizando apenas os LEDs azuis, na modalidade de leitura LOE de estimulação óptica com intensidade contínua, em que o sinal da amostra é captado simultaneamente ao estímulo.

Por meio do programa “*Sequence Editor*” foram estabelecidos os parâmetros de irradiação e leitura da amostra. A aquisição dos dados foi feita através do *software Analyst*, que permite acesso ao arquivo com os dados das medidas, para visualizar e analisar as curvas TL e LOE.

#### 4.2.2.6 Tratamento térmico de reutilização

Após as avaliações TL e LOE, para a reutilização, as pastilhas foram tratadas termicamente a 400 °C durante 60 min no forno 671 IRD/CNEN, em plaquetas de alumínio [Figura 19]. Conhecido também como tratamento térmico de pré-irradiação, esse procedimento restabelece o equilíbrio termodinâmico da estrutura cristalina que existia antes da irradiação e leitura; ou seja, restaura o cristal ao seu estado pré-irradiação, o que possibilita o retorno dos elétrons aprisionados nos centros de captura de carga ao estado fundamental. É relevante que o tratamento térmico não altere a capacidade de emissão de luz do material, para que ele possa ser utilizado várias vezes, com respostas reprodutíveis.



**Figura 19:** Pastilhas posicionadas em plaquetas de alumínio para o tratamento térmico de reutilização.

#### 4.2.2.7 Análise de parâmetros cinéticos

Através da curva de emissão TL foi possível extrair dados que foram utilizados para calcular valores de vários parâmetros associados aos processos de transferências de carga nos materiais. O principal parâmetro envolvido refere-se à ordem cinética ( $b$ ) dos picos termoluminescentes. A partir dele, foram determinados os valores da energia de ativação das armadilhas ( $E$ ), o que permite avaliar a energia necessária para libertar o

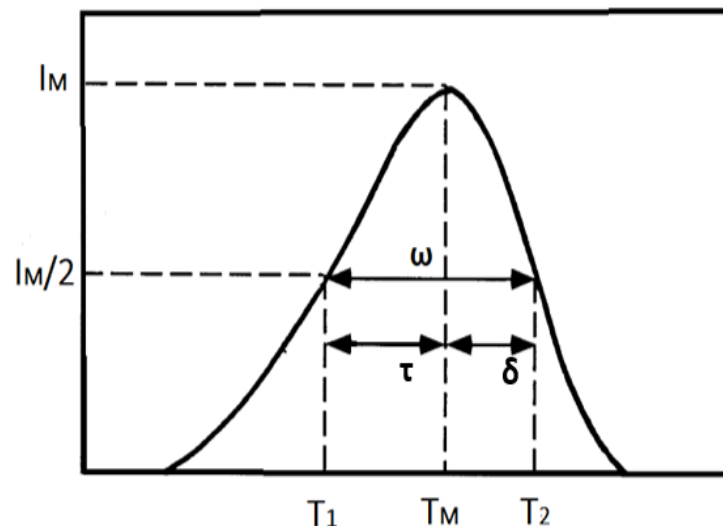
portador de carga e o fator de frequência ( $s$ ), que está associado à vibração ou frequência com que os portadores de cargas tentam escapar das armadilhas.

Deve-se ressaltar que os parâmetros cinéticos só serão obtidos com precisão caso seja feita a caracterização de cada pico isolado presente na curva de emissão TL. Neste trabalho foi utilizado o método da forma do pico para determinar o parâmetro  $b$ ; para determinação de  $E$  efetuou-se cálculos conforme descrito por Algarve (2017) usando os métodos de Grossweiner (1953), Lushchik (1956), Halperin e Braner (1960), Urbach e Chen (1969); para o parâmetro  $s$  foi utilizado o método de Chen (1969).

#### 4.2.2.7.1 Método da forma do pico

Este método consiste em determinar a ordem cinética utilizando um número reduzido de pontos da curva de emissão TL. Estes pontos são correspondentes à temperatura de máxima intensidade ( $T_m$ ) e às temperaturas referentes à meia-altura da intensidade de máximo ( $T_1$  e  $T_2$ ), como mostrado na Figura 20. Utilizando essas temperaturas são obtidas as relações  $\delta$ ,  $\tau$ ,  $\omega$  como sendo:

$$\omega = T_2 - T_1 \quad \tau = T_M - T_1 \quad \delta = T_2 - T_M \quad \mu = \frac{\delta}{\omega} \quad (4.2)$$



**Figura 20:** Definição dos parâmetros  $\omega$ ,  $\tau$  ou  $\delta$  utilizados no Método do Formato do Pico.

A ordem cinética ( $b$ ) é identificada pelo fator geométrico ( $\mu$ ), que deve ser próximo de 0,42 para picos de primeira ordem e cerca de 0,52 para picos de segunda ordem (Chen *et al.*, 1981).

#### 4.2.2.7.2 Metodologia para determinação da energia de ativação e do fator de frequência

##### 4.2.2.7.2.1 Método de Grossweiner

Este método foi deduzido por Grossweiner (1953), considerando somente parâmetros  $T_M$ ,  $T_1$  e  $\tau$  para o cálculo da energia de ativação por meio da Equação (4.3):

$$E_\tau = \frac{\alpha k T_1 T_M}{\tau} \quad (4.3)$$

em que  $\alpha$  tem valores de 1,41 e 1,68 para ordem cinética de primeira e segunda ordem, respectivamente.

##### 4.2.2.7.2.2 Método de Lushchik

Lushchik, em 1956, sugeriu uma alteração no modelo citado anterior, considerando a hipótese do "triângulo". Ele considerou que a área do pico em declive é igual à área de um triângulo que tem a mesma altura e largura à meia altura, que a ordem cinética é de somente de primeira ou de segunda ordem, e utilizou apenas o parâmetro  $\delta$  (ALGARVE, 2017), obtendo uma expressão para determinar a energia de ativação para picos de cinética de primeira ordem:

$$E_\delta = 0,976 \times \frac{k T_M^2}{\delta} \quad (4.4)$$

e para a cinética de segunda ordem:

$$E_\delta = 1,706 \times \frac{k T_M^2}{\delta} \quad (4.5)$$

##### 4.2.2.7.2.3 Método de Halperin e Braner

Halperin e Braner (1960), sugeriram o uso do fator geométrico ( $\mu_g = \delta/\omega$ ) para determinar a ordem da cinética dos picos. Para isso, eles utilizaram apenas  $T_M$  e  $T_1$  para obter as equações para primeira e segunda ordem cinéticas. As expressões são as seguintes, respectivamente:

$$E_{\tau} = 1,52 \frac{kT_M^2}{\tau} - 3,16kT_M \quad (4.6)$$

$$E_{\tau} = 1,813 \frac{kT_M^2}{\tau} - 4kT_M \quad (4.7)$$

#### 4.2.2.7.2.4 Método de Urbach

Urbach (1930) propôs empiricamente uma equação ao estudar a termoluminescência do KCl, e para isto fixou o valor de frequência como  $10^9 \text{ s}^{-1}$ . Esse método pode ser utilizado como primeira aproximação do valor da energia de ativação, considerando apenas o valor de  $T_M$ :

$$E = \frac{T_M}{500} \quad (4.8)$$

#### 4.2.2.7.2.5 Método de Chen

Chen (1969), desenvolveu uma equação para estimar a energia de ativação, que relaciona a profundidade da armadilha, dada por:

$$E = c_{\alpha} \left( \frac{kT_M^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha} (2kT_M) \quad (4.9)$$

onde  $\alpha$  é substituído pelos parâmetros:  $\delta$ ,  $\tau$  ou  $\omega$ . Os valores para as constantes  $c_{\alpha}$  e  $b_{\alpha}$  desta Equação 4.9, para cinética de primeira ordem ou segunda ordem, estão indicados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Valores para as constantes  $c_{\alpha}$  e  $b_{\alpha}$  para  $\alpha = \tau, \delta, \text{ e } \omega$  para o caso de cinética de primeira e segunda ordem (PAGONIS *et al.*, 2006).

	Primeira Ordem			Segunda Ordem		
	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$\tau$	$\delta$	$\omega$
$c_{\alpha}$	1,51	0,98	2,52	1,81	1,71	3,54
$b_{\alpha}$	1,58	0	1,0	2,0	0	1,0

Chen *et al.* (1981) fizeram um estudo mais detalhado, a fim de determinar uma equação para obter a energia de ativação dos picos termoluminescentes de ordem geral

( $b \neq 1$  e 2) a partir do fator geométrico. Os valores definidos para as constantes  $c_\alpha$  e  $b_\alpha$  se apresentam na Tabela 6.

**Tabela 6:** Valores para as constantes  $c_\alpha$  e  $b_\alpha$  da Equação 4.9 para o caso de ordem geral.

<b>Ordem Geral</b>			
	$T$	$\delta$	$\omega$
$c_\alpha$	$1,51 + 3(\mu_g - 0,42)$	$0,97 + 7,3(\mu_g - 0,42)$	$2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42)$
$b_\alpha$	$1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42)$	0	1,0

Após ser calculada a energia de ativação ( $E$ ) e a ordem cinética ( $b$ ), o fator de frequência ( $s$ ) pode ser calculado empregando-se a seguinte equação:

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2} \times \left[ e^{-\frac{E}{kT_M^2}} \times \left( 1 + (b - 1) \times \frac{2kT_M}{E} \right) \right]^{-1} \quad (4.10)$$

onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T_M$  é a temperatura de intensidade máxima do pico TL.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização das NPsAg

A formação nas NPsAg foi comprovada ao longo do processo de síntese, mediante a observação da mudança de coloração da solução de nitrato de prata, de incolor (Figura 21 (a)) para amarelo âmbar (Figura 21 (b)), instantes após a etapa de adição do agente redutor, indicando assim a redução dos íons  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$  e a formação de nanopartículas.

A coloração amarela resultante das soluções de nanopartículas de prata é proveniente do fenômeno denominado ressonância de plasmons de superfície, o qual se caracteriza por oscilações de elétrons de condução, em ressonância com a luz incidente. Quando a fração da luz é absorvida pelo objeto, ocorre excitação dos elétrons em virtude da separação entre níveis de energia eletrônicos dos compostos que constituem o objeto. Logo, a coloração observada é proveniente de ondas resultantes da oscilação coletiva de elétrons presentes em um composto (BERNI NETO, 2010).

Na Figura 21(c), pode-se observar a alteração da coloração, a cor amarela se intensifica, passando a solução gradativamente para apresentar um tom amarronzado.



(a)

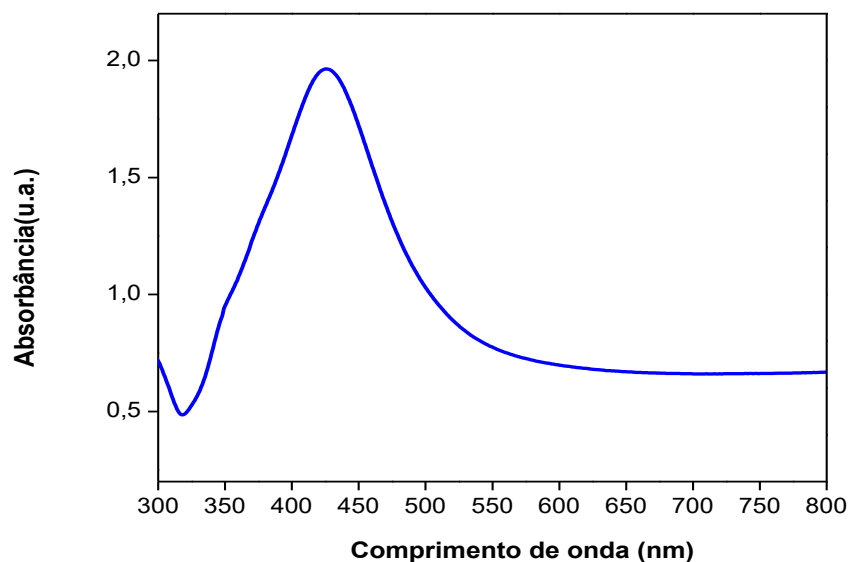
(b)

(c)

**Figura 21:** Aspecto visual das soluções de nanopartículas de prata: (a) antes da adição do  $\text{AgNO}_3$ , (b) após a etapa de adição do agente redutor, (c) ao final da síntese.

O espectro de absorção no UV-Vis da solução de nanopartículas de prata, exibido na Figura 22, apresentou uma banda de ressonância plasmônica característica de nanopartículas de prata, com seu máximo em torno de 425 nm, indicando que contém nanopartículas esféricas ou aproximadamente esféricas (GUZMÁN *et al.*, 2008). A faixa

larga de comprimento de onda dessa banda indica uma grande dispersão de tamanho das nanopartículas (WANG *et al.*, 2011).

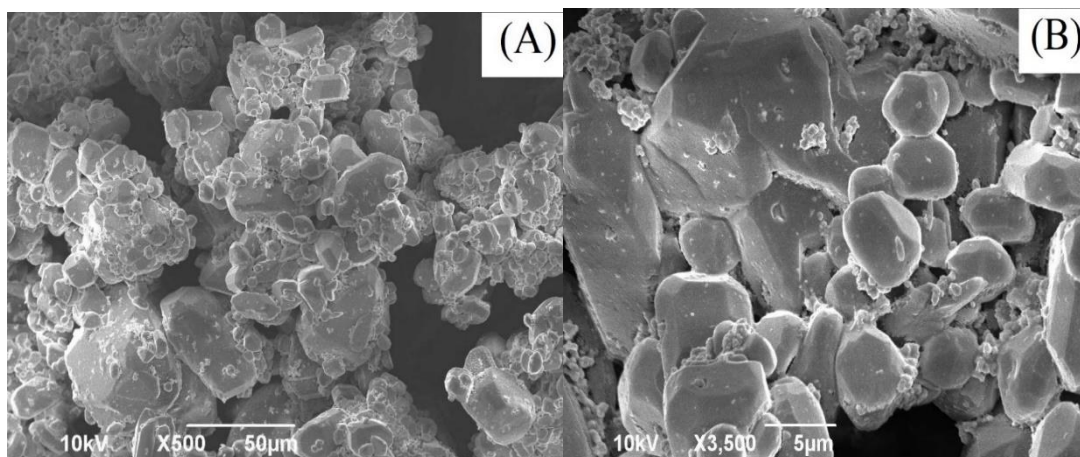


**Figura 22:** Curva referente ao espectro de absorção na região do UV-Vis das NPsAg sintetizadas com citrato de sódio em meio aquoso.

Segundo Oliveira (2005), para NPsAg pode-se obter bandas de plasmões com máximo variando entre 400 e 670 nm. Sá *et al.* (2015) encontraram um espectro na região UV-Vis para NPsAg semelhante ao obtido neste trabalho, com banda de ressonância plasmônica exibindo absorção máxima em aproximadamente 420 nm.

Com o uso da Equação 4.1, obteve-se uma estimativa teórica para o tamanho médio das partículas, em torno de 0,46 nm. Entende-se que este tamanho está abaixo do valor esperado, por isso, outras análises foram realizadas para uma estimativa mais acurada.

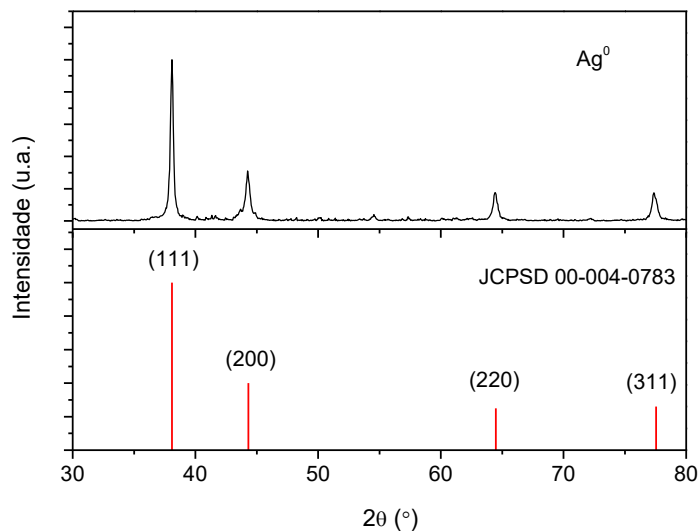
As imagens de MEV confirmaram também o formato esférico das nanopartículas obtidas (Figura 23) na forma de aglomerados, com tamanhos variáveis, presença de porosidade e uma pequena distribuição de partículas de prata em escala nanométrica, com diâmetro médio menor que 5  $\mu\text{m}$ . Os aglomerados estão mais evidentes no canto esquerdo superior da figura 23(B). Por meio das análises feitas pelas imagens de MEV, devido à limitação de aproximação do equipamento, não foi possível obter conclusões a respeito da distribuição do tamanho das partículas, sendo necessário medições futuras empregando microscopia eletrônica de transmissão (MET), que permite maiores aproximações.



**Figura 23:** Imagens de MEV de superfície das partículas de prata: A) com aumento de 500X e (B) com aumento de 3500X.

A Figura 24 mostra o padrão de difração de raios X de nanopartículas de prata em pó. Os picos em aproximadamente  $38,15^\circ$ ,  $44,32^\circ$ ,  $64,49^\circ$  e  $77,55^\circ$  concordam com os planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (FCC) da prata metálica, de acordo com o padrão de referência JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards de N°:00-004-0783).

Raza *et al.* (2016) confirmaram que o pico mais intenso localizado em  $2\theta = 38.15^\circ$  corresponde às difrações de nanopartículas esféricas cristalizadas na estrutura do FCC com plano (111) de base basal. Usando a equação de Scherrer (PATTERSON, 1939), o tamanho de cristalito para o plano cristalográfico foi estimado em 31,5 nm.

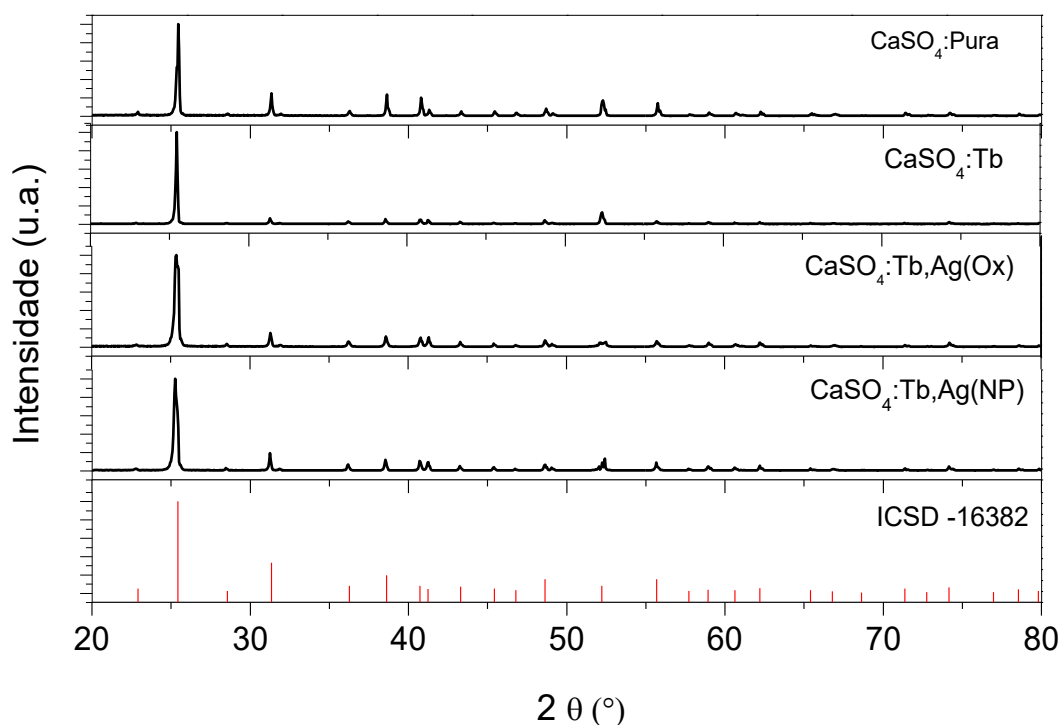


**Figura 24:** Difratogramas de raios X das partículas de prata metálica utilizadas como co-dopante na matriz de  $\text{CaSO}_4$ , apresentado juntamente com o padrão cristalográfico.

## 5.2. Caracterização das amostras de $\text{CaSO}_4$

### 5.2.1 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi também empregada de modo a se determinar a estrutura cristalina das amostras preparadas na forma de pó ( $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb,  $\text{CaSO}_4$ :Tb, Ag(Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb,Ag(NP)), visando à identificação da fase cristalina após calcinação. Os difratogramas são apresentados juntamente com o padrão obtido do banco de dados cristalográficos ICSD (Figura 25). Nesses difratogramas observa-se a formação de uma única fase com simetria ortorrômbica de grupo espacial Amma e picos de difração e intensidades relativas correspondentes à estrutura da anidrita.

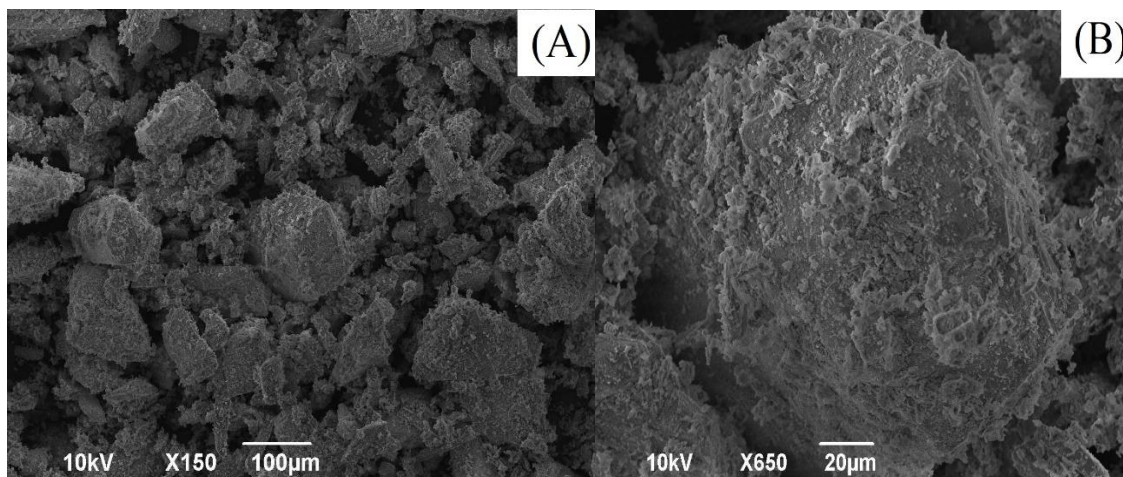


**Figura 25:** Difratogramas de raios X dos pós de CaSO<sub>4</sub>:Pura, CaSO<sub>4</sub>:Tb, CaSO<sub>4</sub>:Tb,Ag(Ox), e CaSO<sub>4</sub>:Tb,Ag(NP), apresentado juntamente com o padrão cristalográfico.

### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 26, podem ser observadas imagens de MEV dos grãos do CaSO<sub>4</sub> obtidos após a calcinação do composto a 600°C por 1 hora, seguido pela moagem e a separação granulométrica.

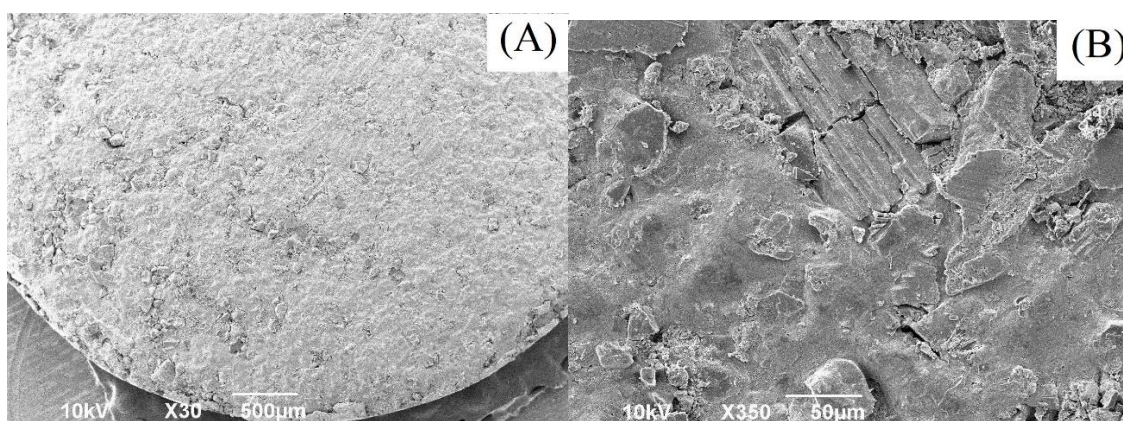
As micrografias possuem escala de 100 μm e 20 μm, com aproximações de 150X e 650X a fim de explorar a superfície da amostra. Na imagem da Figura 26 é possível observar que os grãos se encontram bastante aglomerados com estruturas menores interligadas. Esses grãos apresentam morfologia irregular, com tamanho entre 75 a 150 μm, devido ao processo de selecionamento dos grãos, que antecede o procedimento de confecção das pastilhas, conforme apresentado na Seção 4.2.1.2.



**Figura 26:** (A) MEV dos grãos calcinados de  $\text{CaSO}_4$  obtidos após moagem e a separação granulométrica dos pós com aproximação  $1500X$  e B)  $650X$ .

Com o objetivo de analisar o comportamento dos grãos após a prensagem e sinterização das pastilhas, foi feita micrografia da superfície das pastilhas do composto. Na Figura 27 são apresentadas micrografias de uma pastilha, em que se observa superfície homogênea, coesa e baixa porosidade.

De acordo com Souza (2016), essas características são extremamente importantes para aplicações dosimétricas. A autora afirma também que a reprodutibilidade do sinal luminescente e sensibilidade TL são comprometidas com pastilhas de superfícies porosas, uma vez que a condutividade térmica do material é reduzida com o aumento de sua porosidade.



**Figura 27:** A) Micrografias das pastilhas de  $\text{CaSO}_4$  após a sinterização a  $450^\circ\text{C}$  por 1 h com aproximação de  $30X$ , e B)  $350X$ .

### 5.3. Termoluminescência

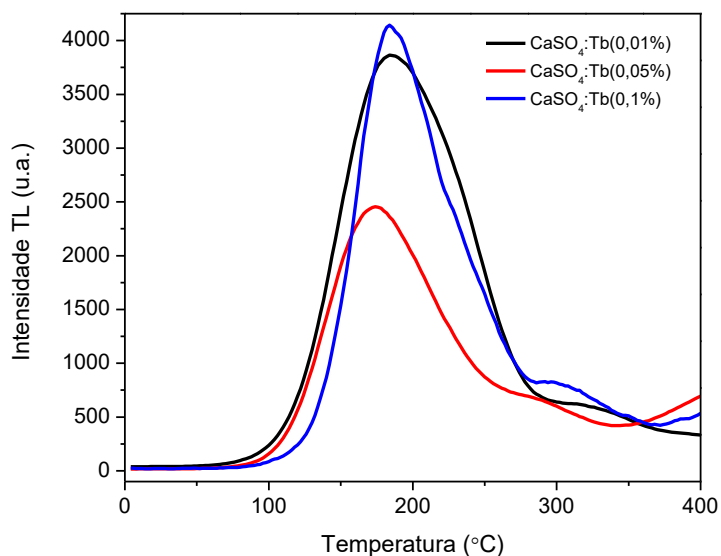
#### 5.3.1. Curvas de emissão TL

Foram obtidas curvas de emissão TL dos compostos de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(Ox)}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$  em diferentes concentrações. Para todos os materiais, a curva de emissão foi resultado de irradiações com a fonte de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  do sistema Risø, com dose absorvida de 1 Gy. Na Figura 28, pode-se observar as curvas de emissão TL do  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ , obtidas num intervalo de temperatura de  $100^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$ , apresentando o pico dosimétrico principal em aproximadamente  $175^\circ\text{C}$  e um pico de baixa intensidade em torno de  $300^\circ\text{C}$ . Uma curva de emissão TL do  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  bem próxima às obtidas nesse estudo foi observada por Khan *et al.* (2015).

A emissão TL mais intensa foi exibida por  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  dopado com concentração de 0,1 mol%, seguido pelos materiais dopados com concentração de 0,01 mol% e 0,05 mol%, respectivamente.

Pode-se observar também que as intensidades TL dos materiais dopados com térbio com concentração de 0,1 mol% e 0,01 mol% foram bem semelhantes, apresentando uma intensidade um pouco maior para 0,1 mol% e um alargamento do pico em torno de  $180^\circ\text{C}$  devido à redução da concentração de dopante na matriz. Da mesma forma, há um limiar da eficiência da dopagem, pois aumentando a concentração de dopante de 0,01 mol% para 0,05 mol% não se observou melhora na resposta TL. Pelo contrário, a resposta da amostra dopada com 0,05% de Tb apresenta intensidade TL menor que a dopada com 0,01% de Tb; ou seja, houve uma diminuição na quantidade defeitos que contribuem para o armazenamento de carga.

Com base nos resultados obtidos, as caracterizações TL foram realizadas somente com os compostos de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  com concentração de 0,1% de dopante na matriz de  $\text{CaSO}_4$ .

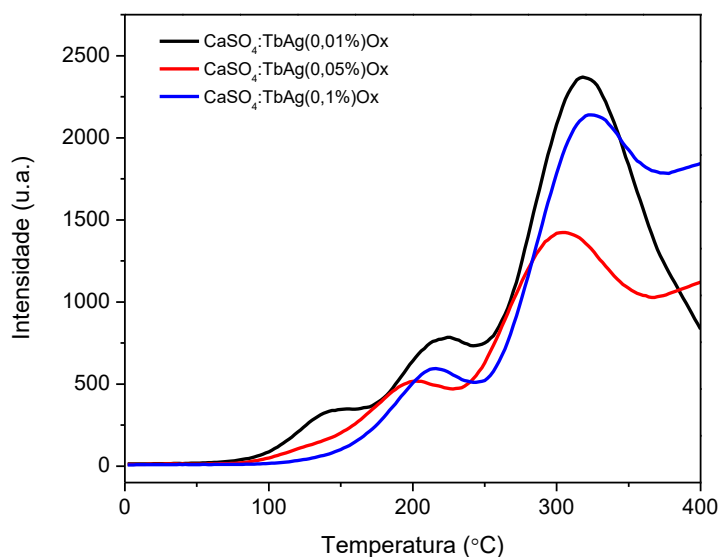


**Figura 28:** Curvas de emissão TL de amostras de  $\text{CaSO}_4$  dopado com Tb (0,1 mol%, 0,05 mol% e 0,01 mol%), irradiados com fonte beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  com dose de 1 Gy.

Os efeitos do óxido de prata e da nanopartícula de prata como co-dopantes na matriz de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  na emissão TL são mostrados na Figura 29 e 30. Os resultados obtidos mostraram alteração na quantidade de picos de emissão TL dos compostos. Isso ocorre porque a adição dos co-dopantes resultou em três tipos de centros de recombinação distintos localizados em níveis mais profundos. Pode-se notar no gráfico da Figura 29 que a adição do óxido de prata na matriz contribuiu para a alteração na emissão TL, que resultou em três picos, em torno de  $145^\circ\text{C}$ ,  $210^\circ\text{C}$  e  $315^\circ\text{C}$ .

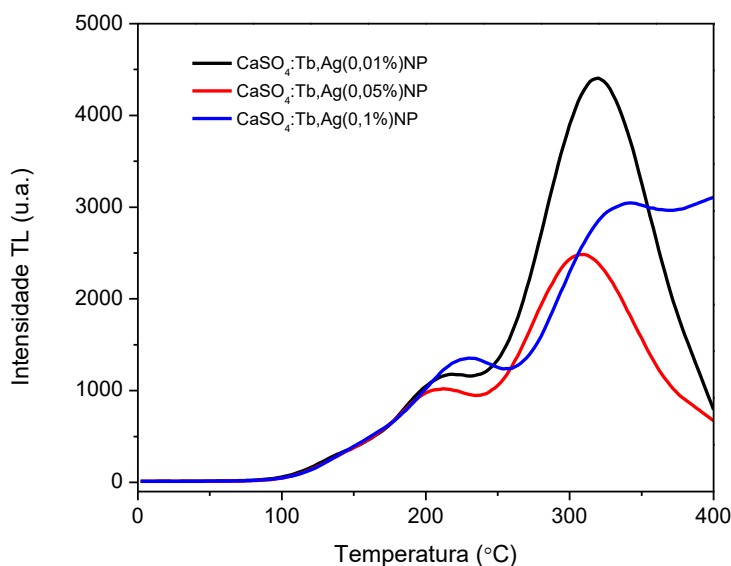
A emissão TL mais intensa foi exibida pelos materiais co-dopados com concentração de 0,01 mol% de óxido de prata ( $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}, \text{Ag}_{0,01\%}(\text{Ox})$ ), seguido pelos materiais co-dopados com concentração de 0,1 mol% e 0,05 mol%, respectivamente.

Mediante os resultados obtidos, nos principais estudos que foram realizados posteriormente, empregou-se amostras co-dopadas com 0,01 mol% de óxido de prata por apresentar curva de emissão TL com picos melhor definidos e mais intensos que as demais compostos.



**Figura 29:** Curvas de emissão TL de amostras de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1}\%,\text{Ag}_{0,01}\%$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1}\%,\text{Ag}_{0,05}\%$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1}\%,\text{Ag}_{0,1}\%$ , irradiados com fonte beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  com dose de 1 Gy.

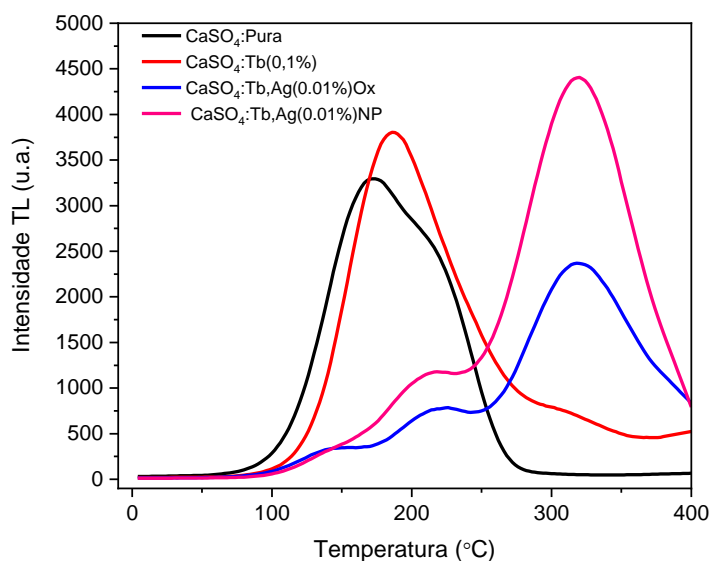
A Figura 30 mostra as curvas de emissão características dos compósitos de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$  dopados com 0,1 mol% de térbio e co-dopado com concentrações de 0,01 mol%, 0,05 mol% e 0,1 mol% de nanopartícula de prata. Pode-se observar, em todas as amostras, a presença de três picos em temperaturas próximas de 150°C, 220°C, e 315°C. O pico em 150°C, representado por um ligeiro ombro, resultante de recombinação de elétrons provenientes de armadilhas rasas, não tem relevância para a dosimetria, pois seu sinal certamente decai muito rapidamente após a irradiação. Os picos em torno 220°C e 315°C poderiam ser utilizados como picos dosimétricos; entretanto, o pico centrado em 315°C mostrou-se mais intenso e de fácil isolamento dos demais, principalmente para o material co-dopado com nanopartícula de prata com concentração de 0,01 mol%, que apresentou picos mais intensos e definidos do que as outras amostras comparadas.



**Figura 30:** Curvas de emissão TL de amostras de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,01\%}\text{(NP)}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,05\%}\text{(NP)}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,1\%}\text{(NP)}$  irradiadas com fonte beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  com dose de 1 Gy.

Com base nessas informações adquiridas, a figura 31 apresenta as curvas de emissão TL das composições que apresentam melhores características para aplicação em dosimetria das radiações neste estudo, obtidas de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,01\%}\text{(Ox)}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,01\%}\text{(NP)}$ , juntamente com a de  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$ , para fins comparativos. Esses quatro compostos citados serão o foco de análises futuras em um estudo dosimétrico mais detalhado.

Pode-se notar também que os picos em torno de  $135^\circ\text{C}$ ,  $210^\circ\text{C}$  e  $315^\circ\text{C}$  do  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$  apresentam emissão TL mais intensa do que  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(Ox)}$ , isto sugere que as nanopartículas estão criando mais armadilhas para os portadores de carga. A maior intensidade está diretamente relacionada a uma maior área sob a curva de emissão.



**Figura 31:** Curvas de emissão TL de amostras de  $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub> (Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(NP), irradiados com a fonte beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  com dose de 1 Gy.

### 5.3.2. Homogeneidade e reprodutibilidade

Nas Tabelas 7, 8, 9 e 10 são apresentados os resultados da reprodutibilidade do sinal TL das pastilhas de  $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(NP), respectivamente. Foram utilizadas 5 pastilhas para cada análise e realizados 5 ciclos de irradiação com 1 Gy de radiação beta ( $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ ), medição na leitora Risø e tratamento térmico de reutilização das amostras. De cada medida obtida foi subtraído o valor da resposta da mesma amostra não irradiada.

A reprodutibilidade do sinal termoluminescente é representada pelo coeficiente de variação percentual da leitura dos dosímetros (CV%), que é o coeficiente entre o desvio padrão das respostas luminescentes e a média das medições de cada amostra, em porcentagem.

**Tabela 7:** Valores obtidos (nC) para avaliação da reprodutibilidade das pastilhas de  $\text{CaSO}_4$ :Pura.

Pastilha	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio	CV(%)
1	187815	192039	192631	201929	199594	194801,6	5807,817	2,98
2	170142	153069	169098	169733	159706	164349,6	7646,816	4,65
3	188145	168881	177951	175587	177565	177625,8	6917,211	3,89
4	176837	159686	162254	182250	172399	170685,2	9573,321	5,61
5	175829	161972	167412	169251	172409	169374,6	5232,887	3,09

**Tabela 8 :**Valores obtidos (nC) para avaliação da reprodutibilidade das pastilhas de  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1</sub>%.

Pastilha	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio	CV(%)
1	170861	162449	167981	152899	154876	161813,2	7872,363	4,87
2	155796	158814	175395	156155	155207	160273,4	8565,474	5,34
3	162978	150671	174602	154180	160548	160595,8	9240,061	5,75
4	151012	152538	155344	139869	149113	149575,2	5885,269	3,93
5	148530	163449	172534	166939	166507	163591,8	9035,254	5,52

**Tabela 9:** Valores obtidos (nC) para avaliação da reprodutibilidade das pastilhas de  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1</sub>%,Ag<sub>0,01</sub>%(Ox).

Pastilha	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio	CV(%)
1	237346	252793	250970	269740	260473	254264,4	12013,44	4,72
2	236020	265002	259229	257898	258015	255232,8	11128,59	4,36
3	223479	243380	273537	263616	265902	253982,8	20372,37	8,02
4	247150	244391	265963	299961	261216	263736,2	22208,58	8,42
5	233252	259154	243755	257417	241815	247078,6	10984,36	4,45

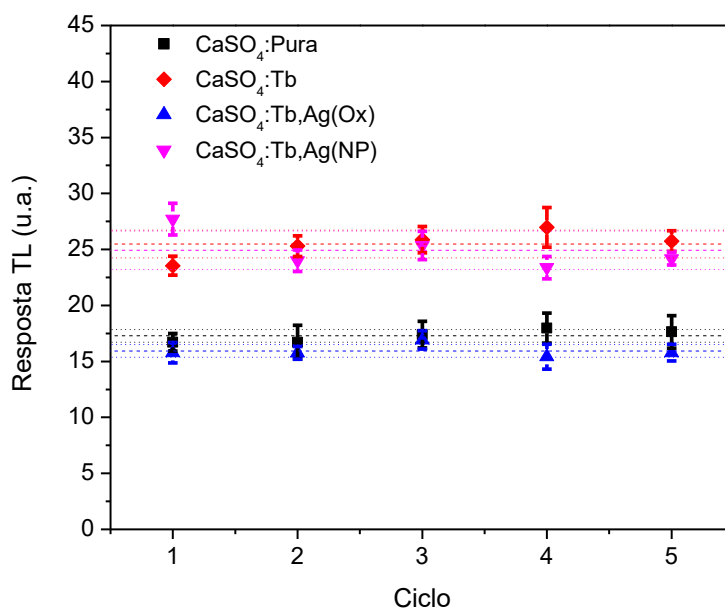
**Tabela 10:** Valores obtidos (nC) para avaliação da reprodutibilidade das pastilhas de  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1</sub>%,Ag<sub>0,01</sub>%(NP).

Pastilha	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio	CV(%)
1	281102	251160	267971	246123	254018	260074,8	14276,77	5,49
2	259416	231352	245130	228987	244789	241934,8	12284,03	5,08
3	274827	233867	238852	223833	233905	241056,8	19651,9	8,15
4	298287	249560	265456	246888	246555	261349,2	22069,47	8,44
5	271753	233895	250724	235297	241281	246590	15764,98	6,30

Pelo estudo da reprodutibilidade das respostas TL é possível notar que o coeficiente de variação se situa entre 2,98% e 8,44% para todas as pastilhas, representando uma ótima reprodutibilidade. Esse resultado significa que o requisito da ISO (International Organization for Standardization, 2000), que estabelece que o coeficiente de variação não deve exceder 10%, foi atendido.

Na Figura 32 é representada a variação das respostas TL das pastilhas de  $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(NP) ao longo dos 5 ciclos, utilizando valores médios das leituras TL das 5 pastilhas de cada lote e os respectivos desvios padrões.

Comparando as respostas termoluminescentes adquiridas dos dosímetros foi possível verificar a similaridade em todas as leituras realizadas, tendo variações menores que 10%.

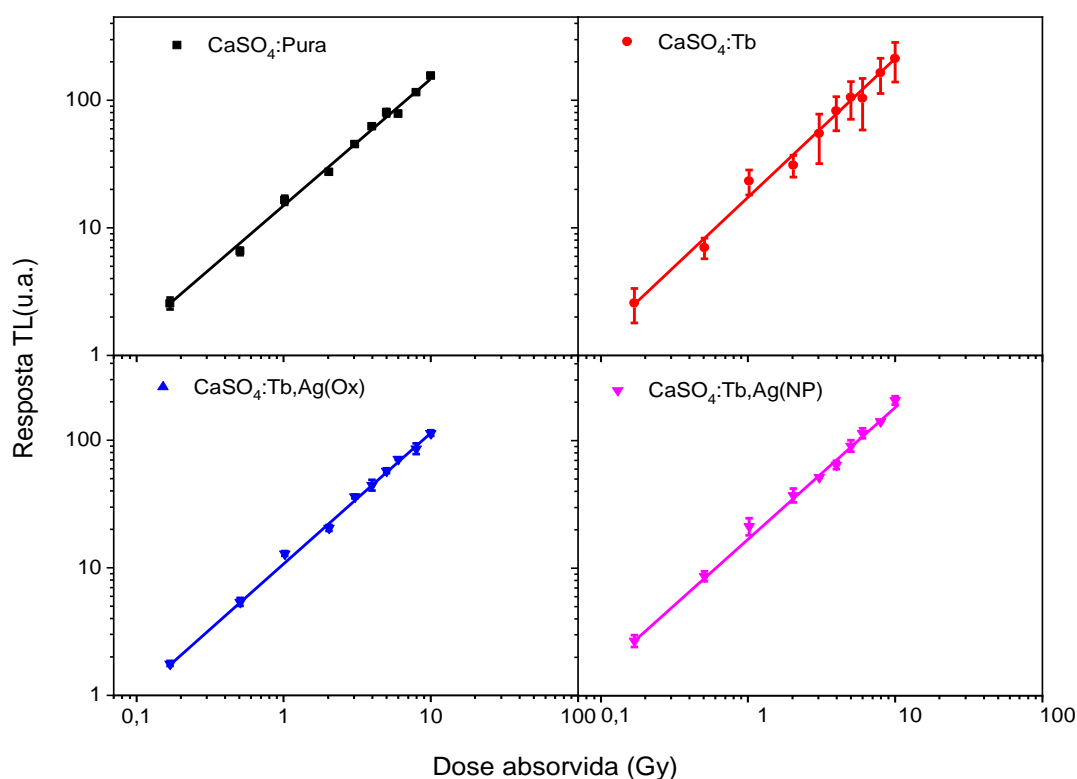


**Figura 32:** Resposta TL das amostras de  $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(NP) após cada ciclo de irradiação, leitura e tratamento térmico.

### 5.3.3 Linearidade de resposta

A fim de investigar a linearidade de resposta, as amostras foram irradiadas com doses crescentes de 0,169 Gy até 10 Gy. Na Figura 33 é apresentado um gráfico da intensidade TL versus dose absorvida. Os valores do sinal TL foram obtidos integrando-se a área sob a curva de emissão. Observa-se nesta figura as curvas dose-resposta dos

compósitos, podendo ser observada a existência de uma relação linear entre a intensidade de resposta TL e a faixa de dose empregada.



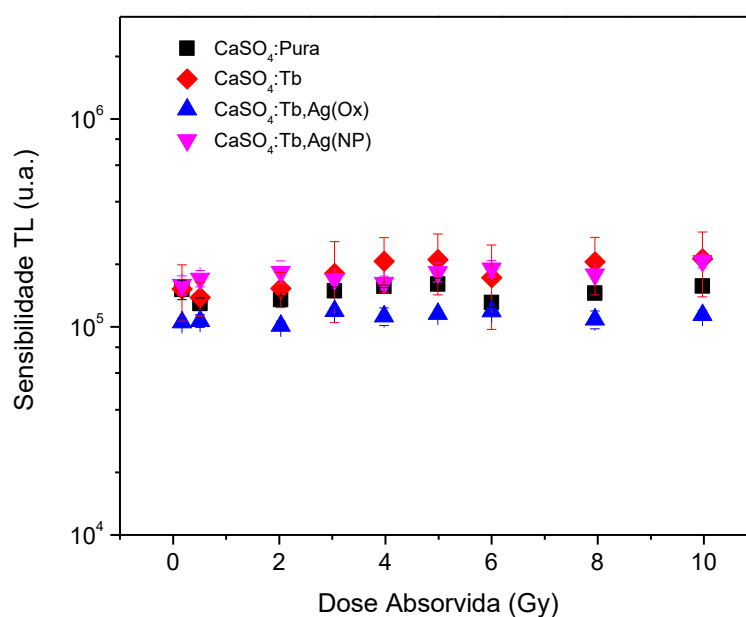
**Figura 33:** Resposta TL do  $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(NP) em função da dose absorvida de radiação beta ( $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ ).

Foi realizado um ajuste linear para se verificar a faixa de linearidade da resposta. Os ajustes resultaram em coeficientes de correlação linear de 0,9947 para  $\text{CaSO}_4$ :Pura, 0,9937 para  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>, 0,9984 para  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(Ox) e 0,9936 para  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(NP).

### 5.3.4 Sensibilidade TL

A sensibilidade TL descrita através da razão entre a intensidade do sinal TL, por unidade de dose absorvida, das pastilhas de  $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(NP) foram avaliadas após serem irradiadas com a fonte beta de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  no intervalo de 0,169 Gy a 10 Gy.

Os resultados, como mostrado na Figura 34, indicam que as amostras avaliadas apresentaram sensibilidade TL na mesma ordem de grandeza, tendo as amostras de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Ag}(\text{NP})$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  apresentado maior razão que as amostras de  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Ag}(\text{Ox})$ . O composto  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  apresentou um valor alto para o desvio padrão, enquanto os demais apresentaram variação relativamente pequena, tendo valores mais concentrados em torno da média.



**Figura 34:** Sensibilidade TL das pastilhas de  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,01\%}(\text{Ox})$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,01\%}(\text{NP})$  quando expostos à radiação beta de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ .

### 5.3.5. Limite inferior de detecção

A avaliação do LID foi realizada através da Equação 3.23, por meio da soma da média de leitura de 5 amostras de cada material, não irradiadas após o tratamento térmico, e do valor de 3 desvios padrões, multiplicado pelo fator de calibração.

O fator de calibração, que é expresso em unidade de dose absorvida por unidade arbitrária, foi calculado através do inverso do coeficiente angular da reta de resposta TL *versus* dose absorvida, obtida pela curva dose-resposta de cada composto quando irradiado com a fonte de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ .

Na Tabela 11 são apresentadas as doses mínimas detectáveis pelos materiais produzidos juntamente com incerteza associada a cada medição. Como observado, os compostos que apresentaram os menores limites de detecção foram  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$ , seguidos pelo  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(Ox)}$ , respectivamente.

**Tabela 11:** Doses mínimas detectáveis dos compostos produzidos e as suas incertezas.

Detector	Média (u.a.)	Desvio (u.a.)	Fator de Calibração (mGy/u.a.)	Dose Mínima Detectável (mGy)
$\text{CaSO}_4:\text{Pura}$	1722,8	37,1	0,0065	$12,09 \pm 0,02$
$\text{CaSO}_4:\text{Tb}$	1769,0	147,0	0,0047	$10,51 \pm 0,06$
$\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(Ox)}$	1828,0	333,2	0,0088	$24,95 \pm 0,15$
$\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$	1869,6	94,2	0,0050	$10,86 \pm 0,04$

### 5.3.6. Análise dos parâmetros cinéticos

As informações utilizadas para calcular os parâmetros cinéticos das curvas de emissão TL dos materiais produzidos foram extraídas após uma prévia irradiação das pastilhas com uma dose de 1 Gy de radiação beta e o sinal TL foi medido com taxa de aquecimento de 10 °C/s. Foram estimadas as ordens cinéticas, energias de ativação, fatores de frequência das armadilhas responsáveis pelas emissões TL dos compostos de  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,01\%}(\text{Ox})$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,01\%}(\text{NP})$ .

#### 5.3.6.1 Ordem de cinética

A compreensão da ordem cinética dos picos TL dos compostos é de extrema importância para se analisar a influência dos processos de recaptura e recombinação dos portadores de carga aprisionados na banda proibida. Sendo assim, a ordem cinética dos picos dosimétricos dos materiais produzidos foi determinada utilizando o Método da Forma do Pico, descrito no item 4.2.2.7.1.

Inicialmente, para cada amostra foram estimadas as temperaturas em que ocorre a intensidade máxima da emissão TL e a metade dessa intensidade. Para o  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$ , o pico principal ocorre em torno de 180°C (453,15 K);  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}$  com pico principal em torno 193°C (466,15 K) e os picos localizados próximos em 220°C (493,15 K) e

320°C (593,15 K) do  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$  e  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$ , conforme informado na Tabela 12.

**Tabela 12:** Temperaturas da intensidade máxima ( $T_M$ ) e da metade da intensidade máxima ( $T_1$  e  $T_2$ ) dos picos TL dos compósitos produzidos.

Amostra	Pico TL	$T_M$ (K)	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)
$\text{CaSO}_4\text{:Pura}$	Principal	456±1	409±1	503±1
$\text{CaSO}_4\text{:Tb}$	Principal	466±1	421±1	511±1
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$	Primeiro	497±1	478±1	516±1
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$	Segundo	595±1	560±1	629±1
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$	Primeiro	491±1	475±1	506±1
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$	Segundo	592±1	555±1	629±1

Em seguida, foram calculados alguns dos coeficientes utilizados, de forma a obter o fator geométrico ( $\mu_g$ ) que determina a ordem cinética (Tabela 13), cujos valores encontrados para as amostras produzidas estão de acordo com a cinética de segunda ordem. Picos que apresentam cinética de segunda ordem denotam que o processo de recaptura (ou rearmadilhamento) é predominante em relação ao processo de recombinação, ou seja, a probabilidade dos elétrons serem recapturados é dominante, o que gera um atraso na recombinação. Desta forma, foi possível calcular a energia de ativação e o fator de frequência, que serão apresentados no item 5.3.6.2.

**Tabela 13:** Parâmetros geométricos calculados pelo Método da Formato do Pico.

Amostra	Pico TL	$\omega$ (K)	$\delta$ (K)	$\tau$ (K)	$\mu$	Ordem
$\text{CaSO}_4\text{:Pura}$	Principal	93,77	46,77	46,99	0,498	2 <sup>a</sup>
$\text{CaSO}_4\text{:Tb}$	Principal	89,48	44,37	45,11	0,495	2 <sup>a</sup>
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$	Primeiro	38,07	19,09	18,98	0,501	2 <sup>a</sup>
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$	Segundo	68,99	34,06	34,93	0,493	2 <sup>a</sup>
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$	Primeiro	30,46	15,23	15,223	0,500	2 <sup>a</sup>
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$	Segundo	74,39	37,21	37,18	0,500	2 <sup>a</sup>

### 5.3.6.2 Energia de Ativação e Fator de Frequência

A energia de ativação dos materiais produzidos foi determinada utilizando os métodos de Grossweiner, Lushchik, Halperin e Braner, Urbach e Chen; para o fator de frequência, foi utilizado o método de Chen. Estes métodos foram aplicados considerando

os modelos de cinética de segunda ordem, tendo como base as Equações 4.3 a 4.10. Os valores da energia de ativação e do fator de frequência determinados com tais métodos estão indicados nas Tabelas 14 e 15.

**Tabela 14:** Energia de ativação e fator de frequência para pico TL principal do CaSO<sub>4</sub>:Pura e do CaSO<sub>4</sub>:Tb.

Método	CaSO <sub>4</sub> :Pura		CaSO <sub>4</sub> :Tb	
	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência (s <sup>-1</sup> )	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência (s <sup>-1</sup> )
Grossweiner	0,576	1,2x10 <sup>6</sup>	0,631	4,0 x10 <sup>6</sup>
Lushchik	0,655	1,2x10 <sup>7</sup>	0,722	5,0 x10 <sup>7</sup>
Halperin e Braner	0,535	3,8x10 <sup>5</sup>	0,593	1,3 x10 <sup>5</sup>
Urbach	0,913	1,0x10 <sup>9</sup>	0,933	1,0 x10 <sup>9</sup>
Chen (ω)	0,599	2,4x10 <sup>6</sup>	0,662	9,7 x10 <sup>7</sup>
Chen (τ)	0,534	3,8x10 <sup>5</sup>	0,592	1,3 x10 <sup>6</sup>
Chen (δ)	0,656	1,2x10 <sup>7</sup>	0,723	5,3 x10 <sup>7</sup>

**Tabela 15:** Energia de ativação e fator de frequência para os picos TL do CaSO<sub>4</sub>:Tb,Ag(Ox) e CaSO<sub>4</sub>:Tb,Ag(NP).

Método	CaSO <sub>4</sub> :Tb, Ag(Ox)				CaSO <sub>4</sub> :Tb, Ag(NP)			
	Primeiro Pico TL		Segundo Pico TL		Primeiro Pico TL		Segundo Pico TL	
	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência (s <sup>-1</sup> )	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência (s <sup>-1</sup> )	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência (s <sup>-1</sup> )	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência (s <sup>-1</sup> )
Grossweiner	1,818	1,1 x10 <sup>19</sup>	1,385	7,5 x10 <sup>11</sup>	2,223	4,3 x10 <sup>23</sup>	1,281	9,8 x10 <sup>10</sup>
Lushchik	1,908	9,7 x10 <sup>19</sup>	1,532	1,6 x10 <sup>13</sup>	2,327	5,5 x10 <sup>24</sup>	1,387	9,2 x10 <sup>11</sup>
Halperin e Braner	1,868	3,7 x10 <sup>19</sup>	1,382	7 x10 <sup>11</sup>	2,306	3,3E+24	1,271	7,9 x10 <sup>10</sup>
Urbach	0,995	1,0 x10 <sup>9</sup>	1,191	1,0 x10 <sup>9</sup>	0,982	1,0 x10 <sup>9</sup>	1,185	1,0 x10 <sup>9</sup>
Chen (ω)	1,900	8,0 x10 <sup>19</sup>	1,467	4,1 x10 <sup>12</sup>	2,331	6,1 x10 <sup>24</sup>	1,338	3,3 x10 <sup>11</sup>
Chen (τ)	1,864	3,4 x10 <sup>19</sup>	1,379	6,7 x10 <sup>11</sup>	2,302	3 x10 <sup>24</sup>	1,269	7,6 x10 <sup>10</sup>
Chen (δ)	1,912	1,1 x10 <sup>20</sup>	1,535	1,7 x10 <sup>13</sup>	2,334	6,5 x10 <sup>24</sup>	1,390	9,9 x10 <sup>11</sup>

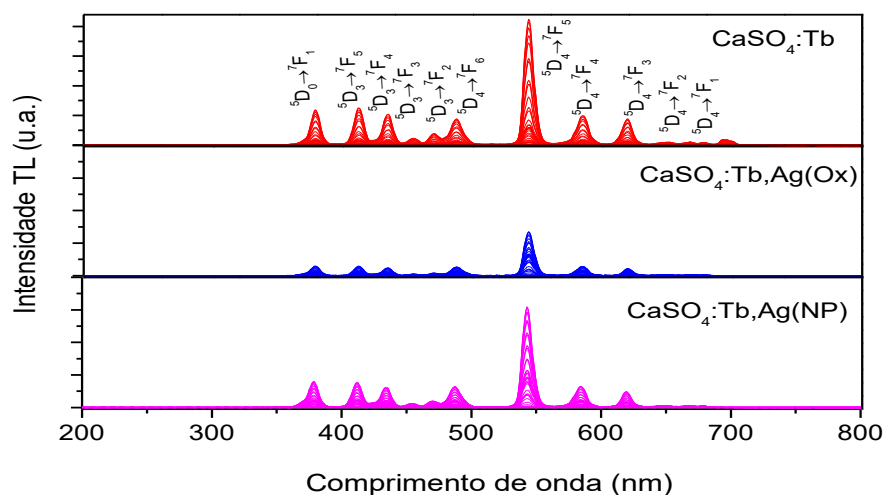
Analisando as Tabelas 14 e 15, é possível constatar a concordância dos valores obtidos com os diferentes métodos. Os valores obtidos com os métodos de Grossweiner,

Lushchik, Halperin e Braner, e Chen estão mais de acordo entre si que os parâmetros obtidos pelo método de Urbach para todos materiais analisados. Essa diferença é justificada em razão de Urbach considerar o valor do fator de frequência igual a  $10^9 \text{ s}^{-1}$  ao desenvolver empiricamente seu método de cálculo para a energia de ativação (ALGARVE, 2017).

### 5.3.7. Espectros de emissão TL

O espectro de emissão na região entre 200 nm e 800 nm do  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(Ox)}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$  dado pela resposta TL (em unidades arbitrárias) em função do comprimento de onda (em nm) estão apresentados na Figura 35. Analisando-se os espectros obtidos, pode-se identificar emissão correspondente apenas ao íon  $\text{Tb}^{3+}$ , cuja emissão mais intensa é ao redor de 544 nm (na região da cor verde), correspondente à transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ . Estes espectros também mostram emissões menos intensas em 378 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), 412 nm ( $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ), 435 nm ( $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ), 453 nm ( $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ), 470 nm ( $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), 488 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ), 586 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ), 620 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ), 650 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) e 677 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ).

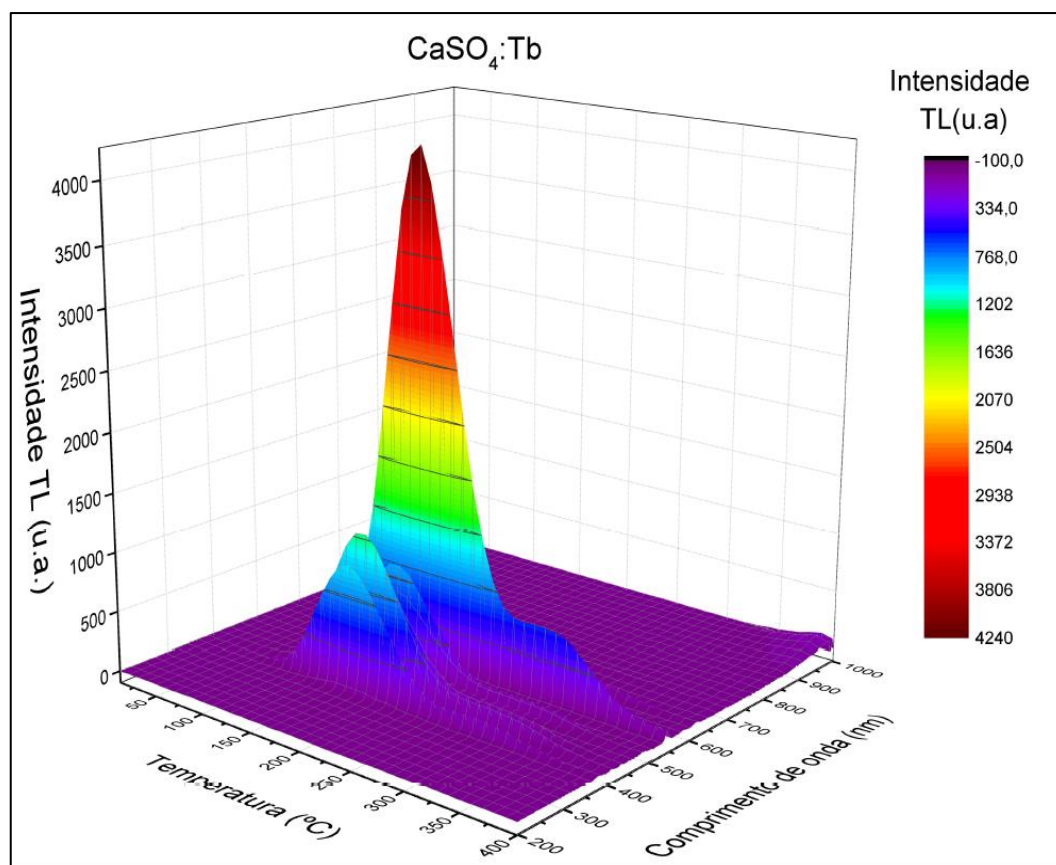
Emissões acima de 700 nm são oriundas da luz infravermelha ambiente, captada pela fibra óptica.



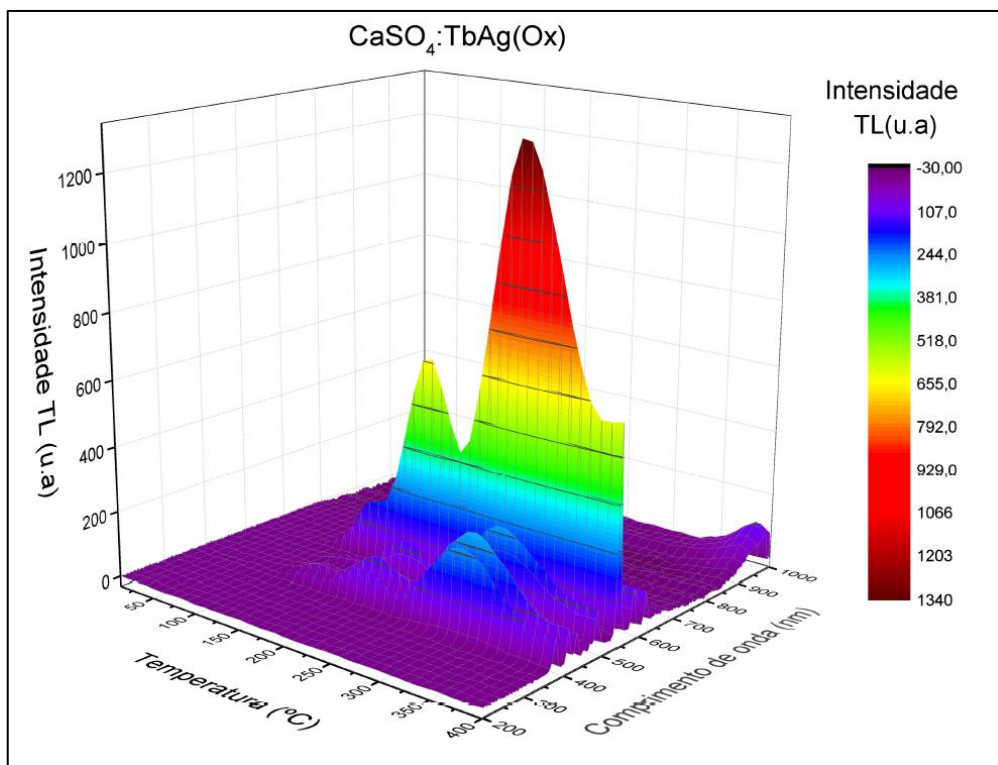
**Figura 35:** Espectro de emissão TL das amostras de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(Ox)}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$ .

Como no espectro de emissão TL do  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  foram identificadas as mesmas emissões observadas nos das amostras de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(Ox)}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$ , pode-se afirmar que as partículas de prata não interferem no espectro de emissão dessas amostras, sendo apenas responsáveis por gerar centros de captura mais profundos, já que houve um significativo decréscimo na intensidade da transições do térbio para a faixa de dose empregada.

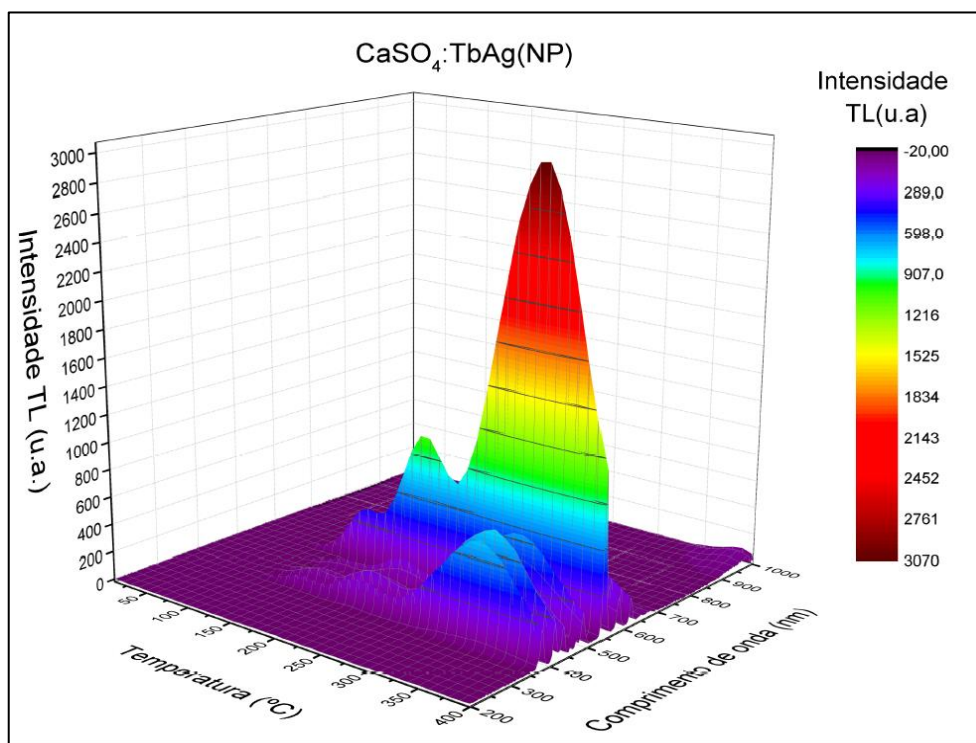
A fim de analisar melhor os espectros dos materiais estudados, foram construídos gráficos isométricos em três dimensões, cujos eixos x, y e z representam a temperatura( $^{\circ}\text{C}$ ), o comprimento de onda (nm) e a intensidade TL (unid. arb.) conforme mostrado nas Figuras 36, 37 e 38.



**Figura 36:** Espectro de emissão TL de pastilha de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  após irradiação com 100 Gy de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .



**Figura 37:** Espectro de emissão TL de pastilha de CaSO<sub>4</sub>:Tb,Ag(Ox) após irradiação com 100 Gy de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y.



**Figura 38:** Espectro de emissão TL de pastilha de CaSO<sub>4</sub>:Tb,Ag(NP) após irradiação com 100 Gy de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y.

## 5.4 Luminescência Opticamente Estimulada

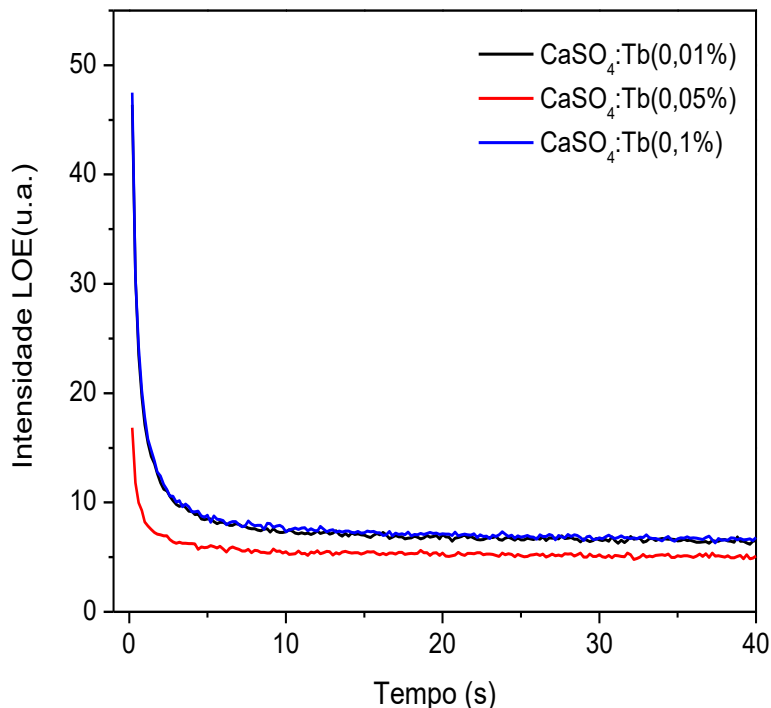
A presente seção discute a caracterização dos materiais produzidos com a técnica de LOE quando tratados termicamente, previamente irradiados com radiação beta e estimulados opticamente. Foram analisadas as curvas de decaimento LOE dos compósitos para diferentes concentrações, dependência da emissão LOE em função da dose e sensibilidade LOE.

### 5.4.1 Curvas de decaimento LOE

Foram obtidas curvas LOE de modo contínuo com tempo de integração de 40 s das amostras de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(Ox)}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$  em diferentes concentrações e do  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$  para fins de comparação. Para todos os materiais, antes das análises de LOE serem realizadas, as amostras foram irradiadas com a fonte de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  do sistema Risø, com dose absorvida de 1 Gy.

Na Figura 39, pode-se observar os comportamentos das curvas de emissão LOE do  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  em função da concentração do dopante. Os compostos apresentaram curva de decaimento LOE exponencial típica, comprovando que as armadilhas estão sendo esvaziadas durante o estímulo, e taxa de decaimento rápida devido à recombinação direta entre os elétrons e buracos nos centros luminescentes.

Observa-se que o compósito que apresenta maior intensidade LOE foi  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  dopado com concentração de 0,1 mol%, seguido pelos materiais dopados com concentração de 0,01 mol% e 0,05 mol%, respectivamente. Esse comportamento foi também observado na emissão TL desses fósforos.

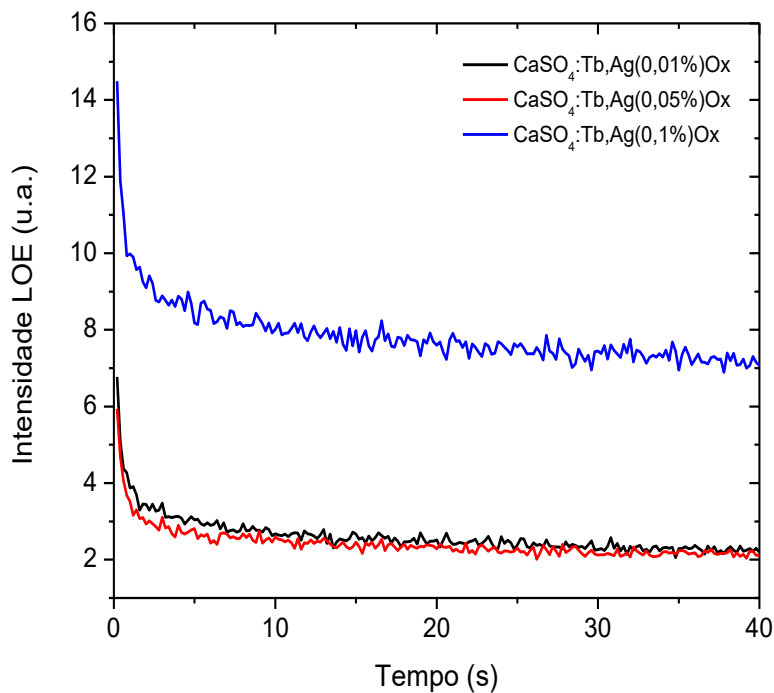


**Figura 39:** Curvas LOE das pastilhas de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,01\%}$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,05\%}$ , após irradiação com  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  (1 Gy).

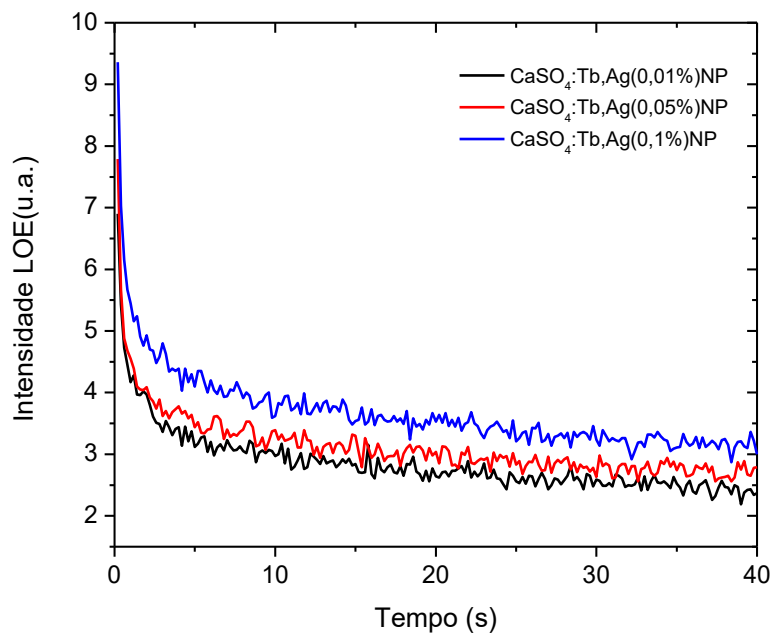
Com base nos resultados obtidos, as caracterizações LOE foram realizadas somente com o composto  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  com concentração de 0,1% de dopante por esse apresentar maior sensibilidade em relação aos outros fósforos analisados.

Nas Figuras 40 e 41 são apresentados resultados de análises do comportamento das curvas de emissão LOE da matriz de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$  com diferentes concentrações de óxido de prata e nanopartículas de prata. Os resultados obtidos mostraram atraso no decaimento LOE dos compostos, ou seja, os fósforos co-dopados com prata apresentam curva de decaimento LOE exponencial típica, porém com taxa de decaimento lenta em decorrência da recaptura das cargas liberadas das armadilhas mais profundas pelas armadilhas mais rasas antes da recombinação. Isso se dá devido à incorporação da prata na matriz.

Vale ressaltar que o comprimento de onda de estímulo do LED azul (470 nm) não possui energia suficiente para estimular os centros de captura em energias mais profundas (para faixa de temperatura do pico TL em 250-400°C), resultando numa baixa secção de choque de fotoionização para as amostras co-dopadas com prata.



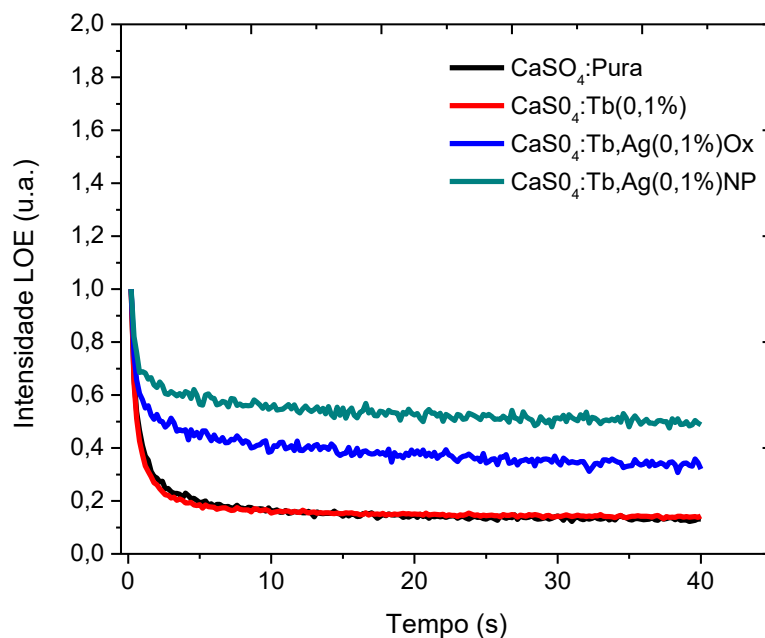
**Figura 40:** Curvas LOE das pastilhas de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,1\%}(\text{Ox})$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,01\%}(\text{Ox})$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,05\%}(\text{Ox})$ , após irradiação com  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  (1 Gy).



**Figura 41:** Curvas LOE das pastilhas de  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,1\%}(\text{NP})$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,01\%}(\text{NP})$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}\text{Ag}_{0,05\%}(\text{NP})$ , após irradiação com  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  (1 Gy).

Com base nessas informações adquiridas, a Figura 42 apresenta as curvas de emissão LOE das composições que apresentam melhores características para aplicação em dosimetria das radiações neste estudo, que são  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}$ ,

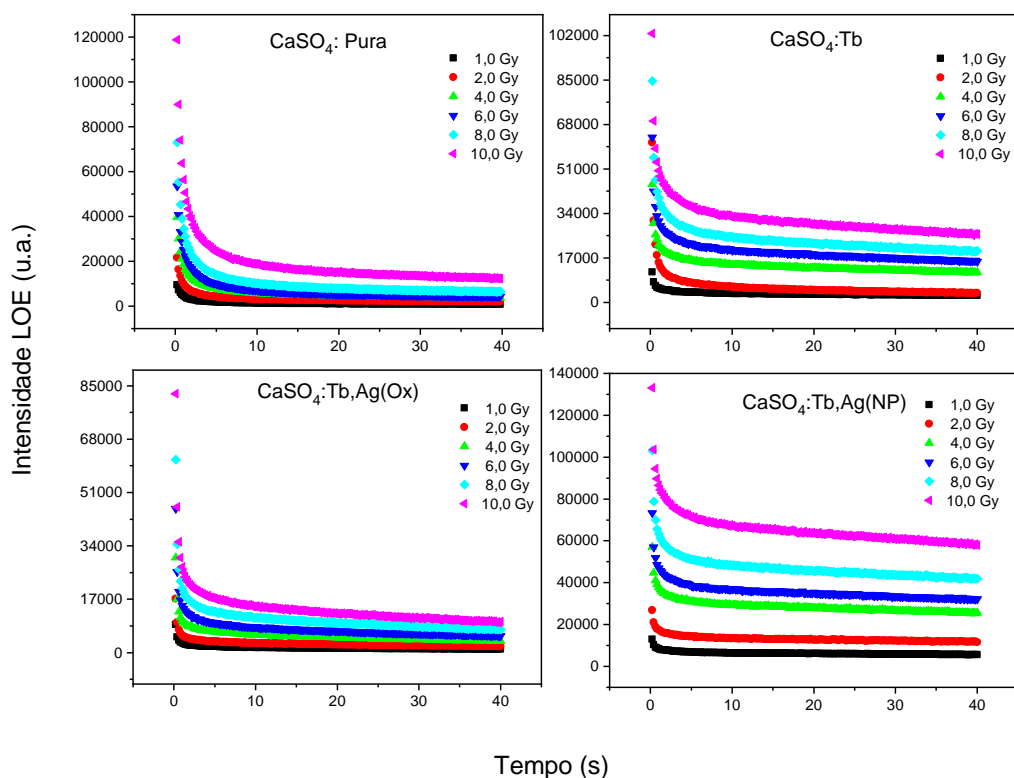
$\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,1\%}(\text{Ox})$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,1\%}(\text{NP})$ , juntamente com a caracterização feita para  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$ , para fins comparativos. Esses compostos serão o foco de análises em um estudo dosimétrico mais detalhado de sensibilidade LOE que inclui curvas dose-resposta.



**Figura 42:** Curvas de LOE das pastilhas  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,1\%}(\text{Ox})$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,1\%}(\text{NP})$ , irradiados com fonte beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  com dose de 1 Gy.

#### 5.4.2 Dependência da emissão LOE em função da dose

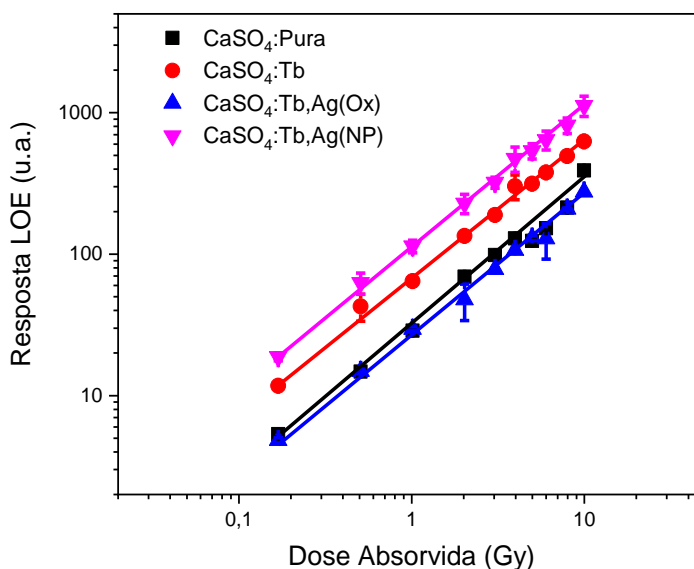
Na Figura 43 são mostrados os comportamentos das curvas de decaimento LOE, para diferentes doses absorvidas de radiação beta, dos fósforos  $\text{CaSO}_4:\text{Pura}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,1\%}(\text{Ox})$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Tb}_{0,1\%},\text{Ag}_{0,1\%}(\text{NP})$ .



**Figura 43:** Curvas LOE das amostras  $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,1%</sub>(Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,1%</sub>, (NP) após irradiação com  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  (1-10 Gy).

As integrais das curvas da Figura 43 foram postas em gráficos de intensidade LOE em função da dose absorvida (Figura 44). Os pontos apresentaram comportamento linear no intervalo de 0,169 Gy a 10 Gy.

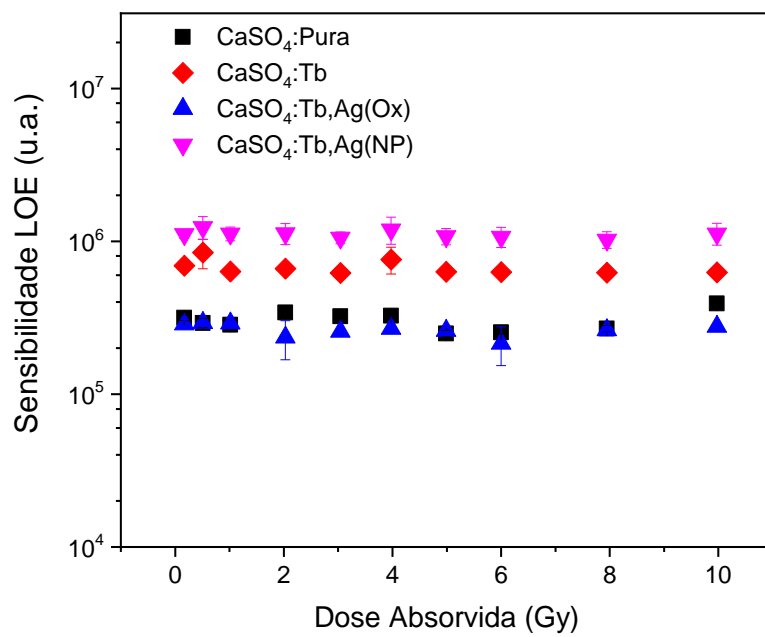
Foram realizados ajustes lineares para se verificar a faixa de linearidade da resposta LOE de cada composto. Os ajustes apresentaram coeficientes de correlação linear de 0,960504 para  $\text{CaSO}_4$ :Pura, 0,996657 para  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>, 0,992409 para  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,1%</sub>(Ox) e 0,997411 para  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,1%</sub>, (NP).



**Figura 44:** Resposta LOE dos compostos  $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,1%</sub>(Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,1%</sub>(NP) em função da dose absorvida, após irradiação com  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  (0,169-10 Gy) e estímulo através de LOE de modo contínuo.

### 5.4.3 Sensibilidade LOE

A sensibilidade LOE descrita através da razão entre a intensidade do sinal LOE, por unidade de dose absorvida das pastilhas de  $\text{CaSO}_4$ :Pura,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(Ox) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb<sub>0,1%</sub>,Ag<sub>0,01%</sub>(NP), produzidas neste trabalho foram avaliadas após serem irradiadas com a fonte beta de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  da leitora Risø, com doses no intervalo de 0,1 a 10 Gy. Os resultados, como mostrado na Figura 45, indicam que as amostras avaliadas apresentaram sensibilidade LOE na mesma ordem de grandeza, com amostras de  $\text{CaSO}_4$ :Tb,Ag(NP) e  $\text{CaSO}_4$ :Tb mais sensíveis que as amostras de  $\text{CaSO}_4$ :Pura e  $\text{CaSO}_4$ :Tb,Ag(Ox).



**Figura 45:** Sensibilidade LOE das pastilhas de CaSO<sub>4</sub>:Pura, CaSO<sub>4</sub>:Tb<sub>0,1</sub>%, CaSO<sub>4</sub>:Tb<sub>0,1</sub>%,Ag<sub>0,01</sub>%(Ox) e CaSO<sub>4</sub>:Tb<sub>0,1</sub>%,Ag<sub>0,01</sub>%(NP) quando expostas à radiação beta de <sup>90</sup>Sr+<sup>90</sup>Y.

## 6 .CONCLUSÕES

A formação das NPsAg utilizadas como co-dopante na matriz de  $\text{CaSO}_4$  foi atestada mediante a mudança de coloração ao longo do processo da síntese. As análises dos difratogramas de raios X indicaram que as NPsAg preparadas possuem estrutura cristalina com rede cúbica de face centrada (FCC) e tamanho médio dos cristalitos estimado em 31,5nm. Os espectros de UV-Vis apresentaram banda de ressonância plasmônica característica de nanopartículas de prata, com máximo em torno de 425 nm. As imagens de MEV confirmaram o formato esférico das partículas. Os compostos foram caracterizados estruturalmente confirmando assim a viabilidade da rota de evaporação lenta.

Por meio das curvas de emissões TL das pastilhas dos compostos foi observada emissão TL mais intensa para os materiais dopados com concentração de 0,1 mol% ( $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ ) e materiais co-dopados com concentração de 0,01 mol% de prata. As amostras de  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag}$  e  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$  apresentaram curva de emissão TL com um pico principal na faixa de 250-400°C, e as amostras de  $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ , na faixa de 100-300 °C.

A adição da prata como co-dopante na matriz de  $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$  possibilitou alteração na quantidade de picos de emissão TL, introduzindo três centros de recombinação distintos localizados em níveis mais profundos. A presença de partículas de prata em escala nanométrica aumentou a intensidade da emissão TL do fósforo, criando mais armadilhas para os elétrons. Este aumento da intensidade das emissões pode trazer grandes vantagens na resposta destes materiais para a dose absorvida de radiações ionizantes. Os espectros de emissão TL confirmaram a incorporação do íon  $\text{Tb}^{3+}$  na matriz de sulfato de cálcio.

Os testes de reprodutibilidade e homogeneidade mostraram coeficientes de variação menores que 10% , verificando, em ambos os casos, a similaridade em todas as leituras realizadas. As curvas dose-resposta do  $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ ,  $\text{CaSO}_4\text{:TbAg(Ox)}$  e  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag (NP)}$  para doses de 0,169 Gy a 10 Gy apresentaram comportamento linear e as amostras de  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$  e  $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$  apresentaram maior sensibilidade TL que as amostras de  $\text{CaSO}_4\text{:Pura}$  e  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$ .

Os parâmetros cinéticos estimados pelo Método da Forma do Pico das emissões TL dos materiais apresentam-se como de segunda ordem cinética, tendo concordância

dos valores de energia e fator de frequência obtidos com os diferentes métodos. No estudo da dose mínima detectável, os valores obtidos para as amostras produzidas estão na faixa de 10-12 mGy para  $\text{CaSO}_4\text{:Pura}$ ,  $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ ,  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$  e para  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$  a dose mínima foi de 25 mGy.

As análises LOE dos compostos foram feitas com amostras que proporcionaram o maior incremento no sinal, obtidos somente com os compostos de  $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$  com concentração de 0,1% de dopante e materiais co-dopados com concentração de 0,1 mol% de prata. Os fósforos apresentaram uma típica curva de decaimento exponencial de LOE, tendo uma mudança de componente rápida para componente muito lenta, ao incorporar a prata na matriz de  $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ , o que indica que os centros de captura de carga possuem baixa secção de choque de fotoionização para LEDs azuis empregados. Os cristais de  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(NP)}$  e  $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$  apresentaram maior sensibilidade LOE que o  $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag(Ox)}$  e  $\text{CaSO}_4\text{:Pura}$ . Todas as amostras apresentaram sinal linear, com respostas LOE proporcionais à dose absorvida.

## 7 .PERSPECTIVAS

1. Avaliação do *fading* dos materiais;
2. Fundamentar a viabilidade para aplicações dosimétricas específicas dos compósitos produzidos utilizando diferentes irradiações;
3. Estender a faixa de dose a fim de conhecer a dose de saturação dos materiais;
4. Investigar se os estímulos ópticos influenciam a curva de emissão TL dos dosímetros, e, assim, verificar se as armadilhas que dão origem às emissões LOE são as mesmas que dão origem ao sinal TL;
5. Criar método alternativo de produção do compósito de  $\text{CaSO}_4$  utilizando a química sustentável a fim de reduzir a formação de resíduos prejudiciais ao meio ambiente e comparar com a rota de produção já existente (rota de evaporação lenta).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSELROD, M.S.; KORTOV, V.S.; KRAVETSKY, D.J.; GOTLIB, V.I. Highly sensitive thermoluminescent anion-defect  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  single crystal detectors, *Radiat. Prot. Dosim.*, 33: 119–122, 1990.

ALGARVE, F. J. Caracterização dosimétrica do BeO em feixes de radiodiagnóstico convencional, mamografia e tomografia computadorizada, pelas técnicas de termoluminescência e luminescência opticamente estimulada, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

BAHL, S.; KUMAR, V.; BIHARI, R.R.; KUMAR, P. Investigations of OSL properties of  $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$  phosphor exposed to gamma and beta radiations, *J. Lumin.* 181: 36–43, 2017.

BERNI NETO, E. A. Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas. 112p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

BOS, A. J. J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 184: 3-28, 2001.

BOS, A. J. J. Theory of thermoluminescence. *Radiat. Meas.*, 41:S45-S56, 2007.

BØTTER-JENSEN, L.; ANDERSEN, C. E.; DULLER, G. A. T.; MURRAY, A. S. Developments in radiation, stimulation and observation facilities in luminescence measurements. *Radiat. Meas.*, 37, 535-541, 2003.

BØTTER-JENSEN; LARSEN, N. A.; MARKEY, B. G.; McKEEVER, S. W. S.;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  as a sensitive OSL dosimeter for rapid assessment of environmental photon dose rates. *Radiat. Meas.* 27: 295–298, 1997.

CALLISTER JR., W. D. *Ciência Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CHAGAS, M. A. P. Novas rotas de preparação de materiais termoluminescentes à base de  $\text{CaSO}_4$  com incorporação de terras raras. Tese de doutorado. Universidade Federal de Sergipe, 2010.

CHAGAS, M.A.P.; PARENTE, L.D.; SOUZA, D.N. Development of sintered composites of  $\text{CaSO}_4$  doped with Dy and Nd. *Atoms for Peace: an International Journal*. J. 3: 11–18, 2010.

CHEN R. ; KIRSH Y. ; PAMPLIN B. *The Analysis of Thermally Stimulated Processes*. Oxford Pergamon, 1981.

CHEN, R. Glow curves with general order kinetics. *J. Electrochem. Soc.* 116(9): 1254-1257, 1969.

DANIELS, F.; BOYD, C. A.; SAUNDERS, D. F. Thermoluminescence as a research tool. *Science*, 117: 343–349, 1953.

DOULL, B. A.; OLIVEIRA, L. C.; WANG, D. Y.; MILLIKEN, E. D.; YUKIHARA, E. G. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing. *J. Lumin.*146: 408 – 417, 2014.

FUKUMORI, D. T. Desenvolvimento e estudo de materiais termoluminescentes baseados em óxido de alumínio para aplicação em dosimetria. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, University of São Paulo, São Paulo, 2012.

FURETTA, C. Handbook of Thermoluminescence. Londres: World Scientific Publishing, 2003.

GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Physical Society*, 60(6): 574, 1948.

GROPPO, D. P. Caracterização dosimétrica de amostras de BeO em feixes de radiação alfa, beta e X por técnicas luminescentes. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

GROSSWEINER, L.I. A note on the analysis of first-order glow curves. *J. Appl. Phys.*, 24(10): 1306-1307, 1953.

GUCKAN, V.; ALTUNAL, V.; NUR, N.; DEPCI, T.; OZDEMIR, A.; KURT, K.; YEGINGIL, Z. Studying CaSO<sub>4</sub>:Eu as an OSL phosphor. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 407:145-154, 2017.

GUIDELLI, É. J. Luminescência opticamente estimulada em condições de ressonância plasmônica. Tese de doutorado (Pós-Graduação em Física), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

GUZMÁN, M. G. ; DILLE, J. ; GODET, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 91-98, 2008.

HALPERIN, A.; BRANER, A. A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Phys. Rev.*, 117(2): 408, 1960.

HEWITT, P. G. Física Conceitual. São Paulo: Bookman. 2011.

INGLE, N. B.; OMANWAR S. K.; MUTHAL, P. L.; DHOPTTE, S. M.; KONDAWARET, V.K. Synthesis of CaSO<sub>4</sub>:Dy, CaSO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> and CaSO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors. *Radiat. Meas.*, 43: 1191-1197, 2008.

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Nuclear Energy-Radiation Protection-: Individual Thermoluminescence Dosimeters for Extremities and Eyes, 2000.

JUNOT, D. O. Aprimoramento de rotas e produção de dosímetros à base de  $\text{CaSO}_4$  com dopagens não usuais. 105 f. Tese de doutorado (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.

JUNOT, D. O.; BARROS, J.; CALDAS, L.; SOUZA, D. N. Thermoluminescent analysis of  $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Eu}$  crystal powder for dosimetric purposes. *Radiat. Meas.* 90: 228-232, 2016.

JUNOT, D. O.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; ANTONIO, P. L.; CALDAS, L. V. E.; SOUZA, D.N. Feasibility study of  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}$  and  $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}(\text{NP})$  as thermoluminescent dosimeters. *Radiat. Meas.*, 71: 99-103, 2014.

JUNOT, D. O.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; SOUZA, D. N.; VASCONCELOS, D. F.; CALDAS, L.V.E.; CHAGAS, M. A. P. Silver addition in  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ , TL and TSEE properties. *Radiat. Meas.* 46: 1500–1502, 2011.

KÁSA, I.; CHOBOLA, R.; MELL, P.; SZAKÁCS, S.; KERÉKES A. Preparation and investigation of thermoluminescence properties of  $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Cu}$ , *Radiat. Prot. Dosim.* 123: 32-35, 2007.

KEARFOTT, K. J.; WEST, W. G.; RAFIQUE, M. The optically stimulated luminescence (OSL) properties of  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ , and  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  thermoluminescent (TL) materials. *Appl. Radiat. Isot.* 99: 155-161, 2015.

KHAN, Z. S.; INGALE, N. B.; OMANWAR, S. K. Thermoluminescence studies of terbium doped calcium sulfate phosphor. *International Journal of Luminescence and Applications*, 5(4): 471-474, 2015.

KITTEL, C.; MCEUEN, P. Introduction to solid state physics. New York: Wiley, 1996.

KNOL, G.F. Radiation Detection and Measurement (John Wiley & Sons, Hoboken), 4<sup>a</sup> ed, 2011.

KULKARNI, M.S.; PATIL, R.R.; PATLE, A.; RAWAT, N.S.; RATNA, P.; BHATT, B.C.; MOHARIL, S.V. Optically stimulated luminescence from  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ —Preliminary results, *Radiat. Meas.* 71: 95–98, 2014.

LAKSHMANAN, A. R. Photoluminescence and thermostimulated luminescence processes in rare-earth-doped  $\text{CaSO}_4$  phosphors. *Prog. Mater Sci.* 44: 1-187, 1999.

LEE, P.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.*, 86(17): 3391-3395, 1982.

LUSHCHIK, C. B. The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching. *SOVIET PHYSICS JETP-USSR*, 3(3): 390-399, 1956.

MAHESH, K.; VIJ, D. R. Techniques of Radiation. Dosimetry. New Delhi, Wiley Eastern, 8: 249, 1985.

- MALTHEZ, A. L. M.; FREITAS, M. B.; YOSHIMURA, E. M.; BUTTON, V. L. Application of optically stimulated luminescence technique to evaluate simultaneously accumulated and single doses with the same dosimeter. *Radiat. Phys. Chem.*, 95: 134-136, 2014.
- MAY, C. E.; PARTRIDGE, J. A. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. *The Journal of Chemical Physics*, 40(5): 1401-1409, 1964.
- McKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 1988.
- McKEEVER, S. W. S.; CHEN, R. Luminescence models. *Radiat. Meas.*, 27( 5-6):625-661, 1997.
- McKEEVER, S. W.; MOSCOVITCH, M. On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim*, 104(3): 263-270, 2003.
- McKEEVER, S. W.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses*. United Kingdom: Nuclear Technology Publishing, 1995.
- MOSCOVITCH, M.; TAWIL, R.A.; SVINKIN. M. Light induced fading in  $Al_2O_3:C$ , *Radiat. Prot. Dosim.*, 47: 251–253, 1993.
- NUNES, M. G. Desenvolvimento do dosímetro termoluminescente de  $CaSO_4:Ce, Eu$  para a monitoração individual e a dosimetria clínica de fótons e elétrons. Tese de doutorado. - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- NUNES, M. G.; CAMPOS, L. L. Study of  $CaSO_4:Dy$  and  $LiF:Mg, Ti$  detectors TL response to electron radiation using a SW Solid Water phantom. *Radiat. Meas.*, 43: 459-462, 2008.
- OBERHOFER, M.; SCHARMANN, A. *Applied Thermoluminescence Dosimetry*. Ispra: Commission of European Communities, 1979.
- OLIVEIRA, M. M. Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades. 147 p. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- PAGONIS, V.; KITIS, G.; FURETTA, C. *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*. USA: Springer Science & Business Media, 2006.
- PATTERSON, A.L., The Scherrer formula for X- ray particle size determination. *Phys. Ver.*, 56: 978-982, 1939.
- PRADHAN, A. S.; AYYANGAR, K., Radiation dosimetry by photostimulated luminescence of  $CaSO_4:Dy$ . *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 28: 534–535, 1977.

PRIETO-TABOADA, N.; LARRAÑAGA, A.; GOMEZ-LASERNA, O. ; MARTÍNEZ-ARKARAZO, I. ; OLAZABAL, M. A. ; MADARIAGA, J. M.. The relevance of the combination of XRD and Raman spectroscopy for the characterization of the  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system compounds. *Microchem. J.*, 122, 102-109, 2015.

PROKIC, M. Improvement of the thermoluminescence properties of the noncommercial dosimetry phosphors  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$  and  $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ . *Nucl. Instrum. Meth.* 151: 603–608, 1978.

RANDALL, J. T. ; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps-I. The study of trap distributions. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 184 (999): 365-389, 1945.

RAZA, M. A. ; KANWAL, Z. ; RAUF, A. ; SABRI, A. N. ; RIAZ, S. ; NASEEM, S. Size- and shape-dependent antibacterial studies of silver nanoparticles synthesized by wet chemical routes. *Nanomaterials*, 6(4): 74, 2016.

RISO. Guide to “The RisØ TL/OSL Reader”. DTU Nutech, Denmark, 2015.

SÁ, M. F.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A.F. Efeito da relação molar redutor/precursor na síntese de nanopartículas de prata usando citrato de sódio e dodecil sulfato de sódio, *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1(2): 14275-14282, 2015.

SABATINI, C. A. Modulação de Fluorescência de Amino coumarinas e Acridinas por Nanopartículas de Prata. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

SANTOS, R. D. S. Modelagem computacional dos defeitos substitucionais na hidroxiapatita. Dissertação (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

SCAFF, LUIZ A.M. Física da Radioterapia, Sarvier, São Paulo, 1997.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 53(1): 57-77, 2007.

SMITH, A. R.; GERBER, R. L.; HUGHES, D. B.; KLINE, R. W.; KUTCHER, G.; LING, C.; HANKS, G. E. Treatment planning structure and process in the United States: a “Patterns of Care” study. *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, 32: 255-262, 1995.

SOUZA, L. F. Produção e caracterização de compostos à base de  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  para aplicação em dosimetria. 129 f. Tese (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.

SUNTA, C. M. A review of thermoluminescence of calcium fluoride, calcium sulphate and calcium carbonate. *Radiat. Prot. Dosim.*, 8(1-2): 25-44, 1984.

TURNER, J. F. *Atoms, Radiation and Radiation Protection*. New York: Wiley, 2007.

URBACH, F. Vorbemerkung und orientierende Beobachtungen, 363, 1930.

WANG, D. H.; KIM, D. Y.; CHOI, K. W.; SEO, J. H.; IM, S. H. ; PARK, J. H.; PARK, O. O.; HEEGER, A. J. Enhancement of donor–acceptor polymer bulk heterojunction solar cell power conversion efficiencies by addition of Au nanoparticles. *Angew. Chem.*, 50(24): 5519-5523, 2011.

YAMASHITA, T.; NADA, N.; ONISHI, H.; KITAMURA, S. Calcium sulfate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. *Health Phys.*, 21(2):295-300, 1971.

YAMASHITA, T.; NADA, N.; ONISHI, H.; KITAMURA, S. Proceedings of the Second International Conference on Luminescence Dosimetry. Gatlinburg, 4–17, 1968.

YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: Interação da radiação com a matéria. *Rev. Bras. Fis. Med.*, 3(1): 57-67, 2009.

YUKIHARA, EDUARDO G.; McKEEVER, STEPHEN WS. *Optically Stimulated luminescence: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2011.