



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - DFI - CCET
Campus Universitário "Prof. José Aloisio de Campos"**

ANDERSON MANOEL BEZERRA DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E DOSIMÉTRICA DE $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$,
 $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ E $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ PRODUZIDOS POR ROTA DE EVAPORAÇÃO
LENTA**

SÃO CRISTÓVÃO - SE

2023

ANDERSON MANOEL BEZERRA DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E DOSIMÉTRICA DE $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$,
 $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ E $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ PRODUZIDOS POR ROTA DE EVAPORAÇÃO
LENTA**

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Sergipe,
para obtenção do título de Doutor em
Física.

Orientador: Profa. Dra. Divanizia do Nascimento Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Danilo Oliveira Junot

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

**“Caracterização estrutural óptica e dosimétrica de
CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb produzidos por
rota de evaporação lenta”**

por

Anderson Manoel Bezerra da Silva

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia quatro de julho do ano dois mil e vinte e três perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Profa. Dra. Divanízia do Nascimento Souza
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 DIVANIZIA DO NASCIMENTO SOUZA
Data: 04/07/2023 18:00:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 MARCOS VINICIUS DOS SANTOS REZENDE
Data: 05/07/2023 20:17:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 MARCOS ANTONIO COUTO DOS SANTOS
Data: 06/07/2023 11:11:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Danilo Oliveira Junot
(DFAT-UERJ)

Documento assinado digitalmente
 DANILO OLIVEIRA JUNOT
Data: 06/07/2023 14:38:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Linda Viola Ehlin Caldas
(IPEN-CNEN)

Documento assinado digitalmente
 LINDA VIOLA EHLIN CALDAS
Data: 10/07/2023 10:12:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Anielle Christine Almeida Silva
(IF-UFAL)

Documento assinado digitalmente
 ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA SILVA
Data: 17/07/2023 07:28:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dedico os méritos do trabalho:

Ao meu pai (*in memoriam*), por ser o exemplo norteador dos meus passos.

À minha mãe, fonte de amor, proteção, dedicação, força e vitória.

Aos meus irmãos e sobrinhos, pela união, amor, apoio, cuidado e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meu sincero agradecimento ao meu amado pai, Fernando José Bezerra da Silva (*in memoriam*). Embora ele não possa estar fisicamente presente para compartilhar esse momento comigo, agradeço por todo amor, orientação e apoio que me deu ao longo dos curtos 15 anos que passei ao seu lado. Se não fosse por seus ensinamentos e seu amor incondicional eu não teria chegado tão longe. Sinto muito sua falta, mas sei que está muito orgulhoso de mim. Seu espírito e sua memória continuam a inspirar-me e a moldar quem eu sou hoje. Eu sou grato por tê-lo tido como meu pai e espero honrar seu legado em tudo que faço. Obrigado, Painho.

À minha mãe, Maria Selma Amaro de Araújo Bezerra, 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 Fernandinho, Manoela e Fernanda, pelo amor e apoio incondicional que sempre me deram em todos os momentos da minha vida. Vocês são exemplos de dedicação, força e coragem e eu sou muito grato por ter vocês em minha vida. E aos meus sobrinhos Gabriel, Daniel, Lucas Fernando e Maria Alice, eu quero dizer que vocês são verdadeiros presentes de Deus para nossa família. Cada um de vocês é uma benção em nossas vidas e sou muito grato por fazer parte da vida de vocês. Que possamos continuar fortalecendo nossos laços familiares e construindo memórias preciosas juntos. Amo vocês!

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

À minha orientadora, Profa. Dra. Divanizia do Nascimento Souza, pela confiança, carinho, compreensão, por traçar a direção dessa pesquisa, pelo apoio, auxílio, por toda paciência, atenção e acolhimento desde minha chegada na iniciação científica até o presente momento.

Ao meu querido co-orientador Prof. Dr. Danilo Oliveira Junot, pela atenção, sugestões precisas, transmissão de conhecimentos e incentivos durante a execução das minhas pesquisas científicas.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão aos alunos de iniciação científica envolvidos na pesquisa: Daniel Rodrigues, Beatriz Guedes e Tawany Matos. Suas contribuições foram valiosas para o avanço deste projeto. Espero que essa experiência tenha sido apenas o começo de um futuro promissor para vocês na ciência e que possam continuar contribuindo para o avanço do conhecimento.

À Dra. Linda Caldas, serei sempre grato pela acolhida, por toda paciência, pela confiança, compreensão, auxílio e pela bela amizade que construímos.

À Dra. Patrícia Lara Antônio e Me. Iury S. Silveira, pelo carinho e por todo auxílio prestado durante a realização deste trabalho.

Ao Centro de Metrologia das Radiações (CMR) e ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelo suporte e recursos disponibilizados que permitiram o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os físicos que conheci durante minha vida acadêmica, gostaria de expressar meu profundo agradecimento pelos conhecimentos transmitidos, pela disponibilidade e auxílios prestados.

Não poderia deixar de expressar o meu mais sincero agradecimento à minha amiga Bárbara Matos, por todo o apoio, disponibilidade e amizade que você tem me oferecido desde que ingressamos juntos no mestrado. A jornada de pesquisa pode ser considerada solitária e desafiadora, mas nossa amizade foi fundamental para que eu pudesse superar obstáculos e alcançar meus objetivos.

Aos meus queridos amigos, Márcia Chuairi, Brandow Willy, Thamires Santos e Felipe Pimentel, pela companhia, apoio e incentivo durante a minha estadia em São Paulo, vocês tornaram meus dias mais felizes.

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 secretaria e da limpeza, que sempre me ajudaram quando precisei.

À Profa. Dra. Marcia Rizzutto, por permitir a utilização do DRX no Laboratório de Cristalografia no IF- USP.

À Dra. Roberta Menezes Santos, pelo suporte às análises no CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe.

Ao Laboratório do Grupo Nanomateriais Funcionais da UFS, por intermédio dos professores Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende e Dr. Ronaldo Santos Silva, agradeço pela disponibilidade dos equipamentos necessários para execução desse trabalho.

À Dr. Neilo Trindade e seu aluno Matheus Cavalcanti, pelas medições de radioluminescência realizadas no Laboratório de Dosimetria das Radiações do IF- USP.

À Dra. Eliana Midori, agradeço pela sua generosidade e apoio, pois reconheço que sem esses recursos seria muito mais desafiador alcançar os objetivos propostos.

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

Aos membros da banca por aceitarem o convite e pelas contribuições a serem concedidas.

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

Aos órgãos governamentais CNEN, CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro.

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

Por fim, gostaria de expressar meu agradecimento mais profundo a Deus, em quem acredito e confio, por ter guiado meus passos, por sua presença constante em minha vida, por ter me ensinado o verdadeiro significado do perdão, pelo seu amor infinito e cuidado incansável por mim.

“Nunca deixe o medo decidir seu destino.”

Lucinda Riley

APRESENTAÇÃO

Este trabalho contou com o apoio financeiro da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), por meio da concessão de uma bolsa de Doutorado, e do projeto CNPq universal (426513/2018-5), que financiou os custos das viagens ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP. Os resultados apresentados e discutidos na presente tese foram divulgados em três conferências internacionais (International Conference on Solid State Dosimetry, 2019; First Latin-American Congress on Solid State Dosimetry and Radiation Measurements, 2021; XXII International Symposium on Solid State, 2022) e em vários eventos nacionais e regionais, como o Congresso Brasileiro de Física Médica, o Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física, o Congresso Latino Americano de Física Médica e o Encontro Sergipano de Física.

Este trabalho resultou em quatro publicações, nos periódicos Journal of Luminescence (doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117286); Optical Materials (doi: 10.1016/j.optmat.2020.110717), Radiation Physics and Chemistry (doi:10.1016/j.radphyschem.2022.110207) e Applied Radiation and Isotopes (doi: 10.1016/j.apradiso.2023.110874), e em dois trabalhos paralelos, envolvendo dosimetria das radiações, que foram publicados no periódico Radiation Physics and Chemistry (doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.108382; 10.1016/j.radphyschem.2022.110194).

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi investigar as propriedades luminescentes de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ sintetizados pela rota de evaporação lenta. A estrutura cristalina, morfologia, propriedades térmicas e ópticas dos fósforos foram caracterizadas por análise de difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman, fotoluminescência (PL) e radioluminescência (RL). Além disso, usando técnicas de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL), propriedades dosimétricas dos fósforos, como espectros de emissão, reprodutibilidade, linearidade, *fading*, curvas de decaimento OSL, correlação entre emissões TL e OSL e menor dose detectável (LID) foram investigadas. Para as análises dosimétricas, as amostras foram irradiadas com doses entre 169 mGy e 10 Gy. Os espectros de emissão TL, PL e RL confirmaram a presença de íons Tb^{3+} e Mn^{2+} nas matrizes cristalinas. Nas análises de OSL, amostras apresentaram uma típica curva de decaimento exponencial com predominância da componente de decaimento rápido, indicando que os centros de captura de portadores de carga possuem uma alta seção de choque de fotoionização para LEDs azuis e um LID da ordem de mGy. Os sinais luminescentes mostraram-se lineares e reprodutíveis na faixa de dose estudada. A alta sensibilidade TL dos fósforos foi comprovada quando comparada com as de dosímetros disponíveis comercialmente. Observou-se também que a co-dopagem com Mn^{2+} e Tb^{3+} contribuiu para a redução do *fading* em relação ao observado nas emissões de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$.

Palavras-chaves: Detectores de radiação, Rota de evaporação lenta, Termoluminescência, Luminescência Opticamente Estimulada, CaSO_4 .

ABSTRACT

The objective of this work was to investigate the luminescence properties of $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ synthesized by slow evaporation route. The crystalline structure, morphology, thermal and optical properties of the phosphors were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, photoluminescence (PL) and radioluminescence (RL). Moreover, using thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) techniques, the dosimetric properties of the phosphors, such as emission spectra, reproducibility, linearity, fading of the luminescent signal, OSL decay curves, correlation between TL and OSL emissions and lowest detectable dose (LDD) were comprehensively investigated. For dosimetric analyses the samples were irradiated with doses of between 169 mGy and 10 Gy. TL emission spectra, PL and RL confirmed the presence of Tb^{3+} and Mn^{2+} ions in crystalline matrices. In the OSL analyses, the samples showed a typical exponential OSL decay curve with the predominance of a fast decay component, indicating that the charge carrier trapping centers have a high photoionization cross-section for blue LEDs, and a LID on the order of mGy. The luminescent signals showed to be linear and reproducible in the studied dose range. The high TL sensitivity of phosphors was proven when comparing with commercially available dosimeters. It was also observed that co-doping with Mn^{2+} and Tb^{3+} contributed to a reduction in fading compared to that observed in the emissions of $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$.

Keywords: Radiation detectors, Slow evaporation Route, Thermoluminescence, Optically stimulated luminescence, CaSO_4 .

SÚMARIO

Resumo-----	x
Abstract-----	xi
Lista de Figuras-----	xiv
Lista de Tabelas-----	xviii
CAPÍTULO 1- Introdução e objetivos	1
1.1 Introdução.....	2
1.2 Objetivos	4
CAPÍTULO 2- Revisão bibliográfica	6
2.1 Interação da Radiação com a Matéria	7
2.1.1 Radiação Ionizante	7
2.1.2 Fontes de Radiação.....	9
2.2 Luminescência	10
2.2.1 Termoluminescência	11
2.2.2 Luminescência Opticamente Estimulada	15
2.3 Sulfato de Cálcio	16
2.4 Defeito em Sólidos	20
2.4.1 Íons Terras Raras.....	21
2.4.1.1 Íon de Térbio	23
2.4.2 Íon de Manganês	23
2.5 Dosimetria das Radiações	23
2.5.1 Dosímetro TL e OSL.....	26
2.5.2 Curva de emissão TL.....	28
2.5.3 Curva de decaimento OSL	29
2.5.4 Reprodutibilidade	30
2.5.5 Curva Dose-Resposta	30
2.5.6 Sensibilidade	31
2.5.7 <i>Fading</i>	31
2.5.8 Dependência Energética	31
2.5.9 Limite Inferior de detecção	32
2.5.10 Tratamento de Reutilização.....	32
CAPÍTULO 3- Materiais e Métodos	34
3.1 Etapas de Produção e Caracterização	35
3.2 Materiais.....	35
3.3 Métodos.....	36
3.3.1 Crescimento de Cristais de CaSO ₄	36
3.3.2 Produção das Pastilhas	39

3.3.3 Metodologia de Caracterização e Análise	41
3.3.3.1 Caracterização Estrutural, Termogravimétrica e Óptica	41
3.3.3.1.1 Difração de Raios X (DRX)	41
3.3.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.3.3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia Raman	43
3.3.3.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	43
3.3.3.1.5 Fotoluminescência	44
3.3.3.1.6 Radioluminescência	45
3.3.3.2 Caracterização Dosimétrica	45
3.3.3.2.1 Sistemas de Irradiação	45
3.3.3.2.2 Sistema de Medição da Risø TL/OSL	47
3.3.3.2.3 Tratamento Térmico de Reutilização	49
 CAPÍTULO 4- Resultados e discussões	 50
4.1 Caracterização Estrutural, Termogravimétrica e Óptica	51
4.1.1 Difração de Raios X (DRX)	51
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.1.3 Espectroscopia IR e Raman	54
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	56
4.1.5 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência	57
4.2 Caracterização dosimétrica	60
4.2.1 Termoluminescência	60
4.2.1.1 Curvas de emissão TL	60
4.2.1.2 Reprodutibilidade	64
4.2.1.3 Linearidade	65
4.2.1.4 Sensibilidade TL	66
4.2.1.5 <i>Fading</i> TL	67
4.2.1.6 Efeito do tipo de Radiação Ionizante: β ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$), γ (^{60}Co) e raios X	69
4.2.1.7 Espectro de emissão TL	70
4.2.1.8 Emissão TL em função do filtro óptico	72
4.2.1.9 Limite Inferior de detecção (LID)	73
4.2.2 Luminescência Opticamente estimulada	74
4.2.2.1 Curvas de decaimento OSL	74
4.2.2.2 Sensibilidade e reprodutibilidade OSL	76
4.2.2.3 Dose resposta OSL	77
4.2.2.4 <i>Fading</i> OSL	78
4.2.2.5 Correlação entre as emissões TL e OSL	78
4.2.2.6 Limite inferior de detecção	80
4.3 Análises de Radioluminescência (RL)	81
 CAPÍTULO 5- Conclusões	 83
Sugestões para trabalhos futuros	86
Referências bibliográficas	87
Produção acadêmica durante o período do doutorado	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema que representa as bandas energéticas dos cristais. Adaptada de Yukihiro e McKeever (2011)	11
Figura 2.2 – Diagrama de nível de energia simplificado representando a banda de valência, a banda de condução e a banda proibida em material luminescente durante a irradiação (a) e leitura (b), onde a estimulação é fornecida por calor ou luz (Adaptada de Kry <i>et al.</i> , 2020)	15
Figura 2.3 – Representação dos íons terras-raras na tabela periódica.....	22
Figura 2.4 – Curva de emissão TL típica do LiF:Mg,Ti. Adaptada de McKeever <i>et al.</i> (1995)	29
Figura 2.5 – Curva de decaimento OSL típica do BeO (Groppo, 2013)	29
Figura 3.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais empregados para a produção de cristais de CaSO ₄ :Tb, CaSO ₄ :Mn e CaSO ₄ :Mn,Tb.....	35
Figura 3.2 – No almofariz, pó obtido após a homogeneização manual do carbonato de cálcio com dopantes;no béquer, ácido sulfúrico posto sobre o agitador magnético.....	36
Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental que compõe o sistema de produção dos compostos de CaSO ₄ pela rota de evaporação lenta	37
Figura 3.4 – Cristais formados na parede do balão volumétrico.....	38
Figura 3.5 – Forno EDG-3000 utilizado para as calcinações, pertencente ao LFM/DFI.....	39
Figura 3.6 – a) Material após a calcinação; b) Peneiras utilizadas para o selecionamento dos grãos dos compostos.....	39
Figura 3.7 – Cristais de CaSO ₄ e Teflon em almofariz para serem homogeneizados.....	40
Figura 3.8 – a) Balança analítica; (b) pastilhador de aço com furo de 4 mm de diâmetro; (c) prensa hidráulica utilizada para produzir as pastilhas.	40
Figura 3.9 – Difratorômetro Rigaku pertencente ao IFUSP	42
Figura 3.10 – Microscópio Eletrônico de Varredura, HITACHI TM3000	42
Figura 3.11 – (a) Espectrômetro FT-IR Spectrum Two; (b) Espectrômetro Raman Dispersivo Senterra, Bruker Optik	43
Figura 3.12 – Analisador Termogravimétrico TGA-50 – Shimadzu	44
Figura 3.13 – Espectrofluorímetro modelo FP-8600 usado para realização das medidas de fotoluminescência.....	45

Figura 3.14 – Leitora TL/OSL da Risø com fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) acoplada.....	46
Figura 3.15 – Pastilhas acomodadas em suporte de PMMA (dentro do quadro em vermelho), prontas para serem irradiadas em: (a) Irradiador Gamma-cell de ^{60}Co ; (b) Equipamento de raios X Pantak/Seifert, modelo ISOVOLT 160-HS	47
Figura 3.16 – a) Leitora TL/OSL da Risø e seu controlador. (b) Carrossel da leitora com capacidade para 48 amostras	48
Figura 3.17 – (a) Forno 671 IRD/CNEN utilizado para sinterizações das pastilhas posicionadas em plaquetas de alumínio (b) para o tratamento térmico de reutilização	49
Figura 4.1 – Difrátogramas de raios X dos pós de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$, apresentados juntamente com o padrão cristalográfico (ICDD 00 037 1496). Os planos correspondentes de cada pico de reflexão são indicados na figura	51
Figura 4.2 – Estrutura ortorrômbica da célula unitária CaSO_4 , obtida pelo VESTA.....	52
Figura 4.3 – (a) Imagens de MEV dos grãos calcinados de CaSO_4 obtidas após moagem e a separação granulométrica dos pós com aproximação 120X e b) 300X	53
Figura 4.4 – Micrografias (MEV) das pastilhas das amostras produzidas pós a sinterização a 450°C por 1 hora com aproximação de a) 25X e b) 250X.	54
Figura 4.5- Espectros FTIR de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$	55
Figura 4.6 – Espectros Raman de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$	56
Figura 4.7- Curva de TGA das amostras preparadas	57
Figura 4.8 – Espectros de emissão e excitação das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$, evidenciando a transição do Tb^{3+} ($\lambda_{\text{exc}}=213\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=545\text{nm}$)	58
Figura 4.9 – Espectros de emissão e excitação das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$, evidenciando a transição do Mn^{2+} ($\lambda_{\text{exc}}=398\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=493\text{nm}$)	60
Figura 4.10 – Curvas de emissão TL de amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ irradiadas com fonte beta de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ com dose de 1 Gy.....	62
Figura 4.11 – Deconvolução das curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ (a), $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ (b) e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ (c) irradiadas com fonte beta de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ com dose de 1 Gy	62
Figura 4.12 – Curvas T_m-T_{stop} obtida para várias temperaturas de pré-aquecimento (T_{stop}) das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ (a), $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ (b), $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ (c) irradiadas com 1,0 Gy de radiação beta.....	64
Figura 4.13 – Resposta TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ após cada ciclo de irradiação, leitura e tratamento térmico.....	65

Figura 4.14 – Resposta TL do CaSO ₄ :Tb(a), CaSO ₄ :Mn(b) e CaSO ₄ :Mn,Tb(c) em função da dose absorvida de radiação beta (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y)	66
Figura 4.15 – (a) Sensibilidade TL das amostras de CaSO ₄ :Tb, CaSO ₄ :Mn, CaSO ₄ :Mn,Tb e dos dosímetros comerciais irradiados com 169 mGy; e (b) curvas de emissão TL das amostras de CaSO ₄ :Tb, CaSO ₄ :Mn, CaSO ₄ :Mn,Tb, TLD-100 e TLD-900.....	67
Figura 4.16 – Respostas TL normalizadas de CaSO ₄ :Tb e CaSO ₄ :Mn, apresentadas juntamente com os respectivos percentuais de fading para diferentes intervalos de tempo de armazenamento, após uma irradiação anterior com 1 Gy (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y).	68
Figura 4.17 – Emissões TL de pastilhas de CaSO ₄ :Mn,Tb lidas imediatamente após a irradiação com 1 Gy (⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y) e após 30 dias.....	69
Figura 4.18 – Curvas de emissão TL de amostras de CaSO ₄ :Tb, CaSO ₄ :Mn e CaSO ₄ :Mn,Tb registradas após irradiação com 1 Gy de raios X (34 keV), β de ⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y e γ de ⁶⁰ Co.....	70
Figura 4.19 – Espectro de emissão TL de pastilha de CaSO ₄ :Tb irradiada com 100 Gy de ⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y.....	71
Figura 4.20 – Espectro de emissão TL de pastilha de CaSO ₄ :Mn irradiada com 100 Gy de ⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y.....	71
Figura 4.21 – Espectro de emissão TL de pastilha de CaSO ₄ :Mn,Tb irradiada com 100 Gy de ⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y.....	72
Figura 4.22 – Emissões TL de CaSO ₄ :Tb, CaSO ₄ :Mn e CaSO ₄ :Mn,Tb usando os filtros ópticos Hoya U-340 e Schott BG-39, após irradiação com ⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y (1 Gy)	73
Figura 4.23 – Curvas OSL das pastilhas CaSO ₄ :Tb, CaSO ₄ :Mn e CaSO ₄ :Mn,Tb, irradiadas com 1 Gy de ⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y	74
Figura 4.24 –Curvas de decaimento OSL experimentais e ajustadas das amostras de CaSO ₄ :Tb, CaSO ₄ :Mn e CaSO ₄ :Mn,Tb	75
Figura 4.25 – Resposta OSL das amostras de CaSO ₄ :Tb, CaSO ₄ :Mn e CaSO ₄ :Mn,Tb em função da dose absorvida, após irradiação com ⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y (0,1-10 Gy) e estímulo através de OSL, medida com estimulação óptica de intensidade contínua.....	77
Figura 4.26 – Emissões TL e OSL das amostras de CaSO ₄ :Tb, CaSO ₄ :Mn e CaSO ₄ :Mn,Tb irradiação com 1,0 Gy. (a) Emissão TL de amostra CaSO ₄ :Tb antes e após leitura OSL; (b) emissão OSL de CaSO ₄ :Tb antes e após leitura TL; (c) emissão TL de CaSO ₄ :Mn antes e após leitura OSL; (d) emissão OSL de CaSO ₄ :Mn antes e após leitura TL; (e) emissão TL de CaSO ₄ :Mn,Tb antes e após leitura OSL; (f) emissão OSL de CaSO ₄ :Mn,Tb antes e após leitura TL.....	80

Figura 4.27- Radioluminescência das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ excitadas por raios X	82
Figura 4.28- Radioluminescência de amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$.excitadas por raios X	82

LISTA DE TABELA

Tabela 2.1 – Sistema cristalino das fases da anidrita (Callister, 2012)	17
Tabela 2.2 – Materiais TL e OSL mais usados em dosimetria, apresentado juntamente com nomes comerciais, número atômico efetivo (Z_{eff}), temperatura do pico principal TL e comprimento de onda de emissão típico, sensibilidade relativa ao LiF e <i>Fading</i> (Adaptada de Kry <i>et al.</i> , 2020)	27
Tabela 3.1 – Dados técnicos dos materiais base utilizados na produção das amostras.....	36
Tabela 3.2 – Compostos produzidos as respectivas porcentagens de dopantes, co-dopantes e massas.....	37
Tabela 4.1 – Parâmetros das curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e de $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$	63
Tabela 4.2 – Limite inferior de detecção (LID) e suas respectivas incertezas, calculado com dados obtidos com a técnica TL dos compostos produzidos.	74
Tabela 4.3 – Parâmetros OSL das curvas exponenciais ajustadas dos compostos produzidos	76
Tabela 4.4 – Integrais das curvas de decaimento OSL dos compostos produzidos e as suas incertezas.	77
Tabela 4.5 – Resposta OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$, imediatamente após a irradiação com 1,0 Gy e após 30 dias.....	78
Tabela 4.6– LID dos compostos produzidos e suas incertezas para a técnica OSL.....	81

Capítulo 1

Introdução e objetivo

1.1 Introdução

O interesse pelo estudo da luminescência de sólidos é bastante antigo e tem considerável valor tecnológico, por se tratar de um campo de pesquisa interdisciplinar que abrange várias áreas da ciência, como a espectroscopia de átomos/moléculas, análise estrutural de materiais e defeitos de rede cristalina. Esse fenômeno também oferece um método preciso de medição e monitoramento da exposição à radiação, garantindo a confiabilidade dos resultados experimentais para uso ambiental (Bakr *et al.*, 2020), monitoração pessoal (Haninger *et al.*, 2015), clínica (Pradhan *et al.*, 2008), retrospectiva de acidentes e aplicações industriais (Yasmin *et al.*, 2020; Rozaila *et al.*, 2020; Korkmaz *et al.*, 2019).

Os dispositivos e os equipamentos empregados em dosimetria das radiações ionizantes são essenciais para os programas de proteção radiológica, garantia de qualidade e licenciamento de equipamentos emissores de radiação, a fim de assegurar que qualquer procedimento envolvendo exposição à radiação esteja em conformidade com os níveis aceitáveis ao indivíduo e ao ambiente, e que seja executado de maneira que alcance os objetivos da prática (Behzadmeh *et al.*, 2021).

A coleta de informações dosimétricas é obtida por meio da quantificação do sinal produzido pelo material sensível (detector) à radiação e um sistema eletrônico que transforma os efeitos observados em um valor relacionado a uma grandeza de medição das diferentes radiações que podem interagir com o meio material. Entre os detectores mais utilizados estão aqueles que envolvem efeitos como: geração de cargas elétricas, no caso de contador Geiger-Müller, detector proporcional e a câmara de ionização; emissão de luz como os detectores de cintilação, detectores termoluminescentes (TL) e detectores por luminescência opticamente estimulada (OSL); aumento da temperatura, como o calorímetro e alterações na densidade óptica, como dosímetro de filmes radiográficos.

A evolução de pesquisas científicas e aplicações na área nuclear requer o uso de detectores cada vez mais sensíveis, estáveis e reprodutíveis (Souza, 2016). Vários materiais orgânicos e inorgânicos têm sido estudados nesse intento, com vistas a avaliar suas potenciais aplicações no campo da luminescência e suas metodologias dosimétricas, principalmente para aplicações nas técnicas TL e OSL.

As técnicas TL e OSL fazem uso da emissão fosforescente de um material previamente irradiado e estimulado. Na TL o material é estimulado por meio de calor, enquanto na OSL a fonte de estímulo são fótons numa faixa de comprimento de onda

específico. A quantidade de luz emitida pelo material é proporcional à dose de radiação absorvida (McKeever *et al.*, 1995).

Desde a primeira aplicação bem sucedida do fluoreto de lítio (LiF), por Daniels *et al.* (1953), para a dosimetria TL e de material com base em sulfeto de estrôncio (SrS), por Antonov-Romanovskii *et al.* (1955), a para a dosimetria OSL, diferentes materiais foram propostos para dosimetria do estado sólido. Um dos materiais dosimétricos mais comuns é o CaSO₄ dopado com certos elementos. O CaSO₄:Mn foi o primeiro material sintético investigado a ser usado como dosímetro TL (Bahl *et al.*, 2017). Apesar de sua alta sensibilidade TL, esse material apresenta forte desvanecimento (*fading*) de seu sinal TL, o que dificulta sua aplicação em dosimetria de rotina, como no caso de monitoramento pessoal (Watanabe, 1951).

Por volta de 1960, Medlin (1959; 1961) apresentou uma nova rota de preparação do CaSO₄, conhecida como rota de precipitação salina, na presença de ácido sulfúrico. Além disso, Medlin dopou o CaSO₄ com samário (Sm) com a finalidade de propor um novo dosímetro alternativo ao CaSO₄:Mn. A partir de então, houve um crescimento considerável de trabalhos relacionados ao CaSO₄ dopado com vários elementos terras-raras, a exemplo dos de Yamashita *et al.* (1971), Nambi *et al.* (1974), Prokic (1978), Lakshmanan (1999), Ingle *et al.* (2008), Nunes e Campos (2008) e Chagas *et al.* (2010).

O disprosio (Dy) e o túlio (Tm) são os dopantes de CaSO₄ mais comumente usados para seu emprego na dosimetria de rotina. Ambos CaSO₄:Dy e CaSO₄:Tm apresentam ampla faixa de linearidade de resposta TL à dose de radiação ionizante (Lakshmanan, 1999). Pesquisas recentes também têm proposto a incorporação de novos elementos como co-dopantes do CaSO₄ para melhorar as suas propriedades luminescentes (Kása *et al.*, 2007; Doull *et al.*, 2014; Yukihiro *et al.*, 2014,2015; Junot *et al.*, 2011, 2014, 2016, 2019, 2020; Silva *et al.*, 2020, 2022).

Embora o CaSO₄:Dy tenha sido um dos primeiros materiais a ser sugerido para uso como dosímetro OSL e o primeiro fósforo à base de CaSO₄ investigado utilizando essa técnica, a sua aplicabilidade dosimétrica em larga escala com essa técnica não foi considerada inicialmente, devido ao seu sinal fosforescente apresentar uma vida longa, com decaimento de cerca de 50% somente após 80 segundos de estimulação óptica, o que não é viável para esse tipo de dosimetria (Pradhan; Ayyangar, 1977; Sunta, 1984).

Nos últimos anos, novas pesquisas mostraram que o CaSO₄ também pode ser usado para OSL, o que aumenta a importância desse material no campo da dosimetria de radiação (Kulkarni *et al.*, 2014;; Kearfott *et al.*, 2015; Guckan *et al.*, 2017,2023; Bahl *et al.*, 2017; Omanwar; Palan, 2018; Yüksel *et al.*, 2019; Junot *et al.*, 2019,2020; Silva *et al.*, 2020, 2022).

Com o intuito de otimizar as propriedades dosimétricas dos materiais baseados em CaSO_4 , diversos métodos e condições de síntese têm sido testados, de forma a expandir a oferta de detectores de estado sólido viáveis. Os métodos que têm sido comumente usados para a preparação de cristais de CaSO_4 são métodos de co-precipitação (Khan *et al.* 2015; Nuraeni *et al.*, 2019), método de recristalização (Bahl *et al.*, 2017), método sol-gel (Kadari *et al.*, 2016), método hidrotérmico (Zahedifar *et al.*, 2011), rota de reação de estado sólido (Rani *et al.*, 2015) e rota de evaporação lenta (Yamashita *et al.*, 1970).

Assim, de acordo com os antecedentes mencionados acima, o método Yamashita (Yamashita *et al.*, 1970), que é uma conhecida rota de evaporação lenta, foi empregado neste trabalho, com a adaptação que foi proposta e testada por Junot (2017). A adaptação resultou em um sistema de crescimento de cristais com atmosfera de ar controlada, que emprega um sistema de destilação melhorado e totalmente isolado do ambiente externo, o que permite a reutilização do ácido sulfúrico empregado na produção do fósforo.

Considerando a importância da continuidade de estudos dosimétricos sobre fósforos à base de CaSO_4 empregando a rota de evaporação lenta, buscando desenvolver um material com potencial de uso como dosímetro TL/OSL, neste trabalho foi realizada a produção e a caracterização estrutural, térmica, óptica e dosimétrica dos fósforos $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$, com a finalidade que venham a ser utilizados como dosímetros alternativos aos difundidos no mercado. Até aqui, foram encontrados poucos estudos publicados sobre esses materiais na literatura. No caso do $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ não são encontrados relatos.

Espera-se que os resultados deste trabalho contribuam para consolidar e ampliar os conhecimentos sobre esses materiais. Este estudo consiste em uma continuação de um ciclo experimental do grupo de pesquisa do qual participo, cujos principais resultados estão descritos por Junot *et al.* (2011, 2014, 2016, 2019, 2020) e Silva *et al.* (2020, 2021, 2022).

1.2. Objetivos

O foco do trabalho foi produzir cristais de CaSO_4 via rota de evaporação lenta e realizar a sua caracterização estrutural, térmica, óptica e dosimétrica.

As principais etapas deste trabalho foram:

- Produção de fósforos (compostos) à base de CaSO_4 dopado com manganês ($\text{CaSO}_4\text{:Mn}$), CaSO_4 dopado com térbio ($\text{CaSO}_4\text{:Tb}$) e amostras com uma segunda dopagem de manganês ($\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$);
- Avaliação das propriedades estruturais, térmicas e ópticas dos compostos, utilizando as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura,

espectroscopia infravermelha e Raman, análise termogravimétrica e fotoluminescência e radioluminescência;

- Caracterização dosimétrica dos compostos empregando a técnica de TL, por meio de análises sobre as curvas de emissão TL, resposta TL a doses de fontes diversas de radiação (radiações beta, gama e fótons de baixo poder de penetração), reprodutibilidade, sensibilidade e linearidade do sinal TL, limite inferior de detecção, parâmetros cinéticos, espectro de emissão e *fading*;
- Comparações entre as características TL dos compostos produzidos e as dos dosímetros comercialmente empregados - TLD-100 (LiF:Mg,Ti), TLD-200 (CaF₂:Dy), TLD-400 (CaF₂:Mn), TLD-900 (CaSO₄:Dy) e CaSO₄:Dy (IPEN) - a fim de definir a viabilidade do uso dos novos compostos como dosímetros TL;
- Caracterização dosimétrica dos compostos empregando a técnica OSL, com análises sobre as curvas de decaimento OSL, reprodutibilidade, sensibilidade e linearidade do sinal OSL, limite inferior de detecção, parâmetros cinéticos e *fading*;
- Correlação entre as emissões TL e OSL dos materiais dosimétricos produzidos.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Interação da Radiação com a Matéria

Durante o final do século XIX e o início do século XX, diversas descobertas científicas foram realizadas, desafiando paradigmas estabelecidos e estabelecendo a base para a ciência moderna. Uma dessas descobertas foi feita pelo físico alemão Wilhelm Conrad Rontgen, que identificou um tipo de radiação através de seus experimentos com descargas elétricas em tubo de raios catódicos, a que chamou de raios X. Logo depois, outros dois grandes cientistas, Antoine Henri Becquerel e Marie Curie, contribuíram para a compreensão do comportamento da radiação e da sua interação com a matéria com a descoberta da radioatividade. Desde então, as radiações ionizantes foram propositalmente integradas à vida do homem, sendo empregadas constantemente a favor da humanidade em diversas atividades, dentre elas, podemos ressaltar as aplicações na medicina (radioterapia, radiografia e medicina nuclear), na indústria farmacêutica, na agricultura e na produção de energia nuclear.

Radiação é energia em trânsito que se propaga por meio de ondas ou partículas, através do espaço ou da matéria. As radiações são ondas eletromagnéticas, constituídas de campo elétrico e campo magnético oscilantes, perpendiculares entre si e que se propagam com a velocidade da luz de $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ no vácuo. As ondas eletromagnéticas são caracterizadas pelos seus comprimentos de onda ou por suas frequências de onda, formando o espectro eletromagnético que se estende desde as ondas de baixa frequência, como ondas de rádio e TV, até as de mais alta frequência, como os raios X e raios gama.

A propagação da radiação pode se apresentar também através de partículas subatômicas, tais como elétrons, prótons, nêutrons, partícula alfa, pósitrons, entre outras, que são caracterizadas por sua carga, massa e velocidade. Parte dessas partículas é emitida espontaneamente de núcleos dos átomos radioativos, enquanto outras podem ser produzidas em aceleradores de partículas ou em reatores nucleares.

2.1.1 Radiação Ionizante

Em relação aos efeitos gerados em decorrência da interação com a matéria, as radiações podem ser classificadas como ionizantes ou não ionizantes. Radiação ionizante é qualquer radiação, com ou sem massa de repouso, capaz de arrancar elétrons de seus orbitais atômicos. Os elétrons adquirem energia suficiente para se deslocar pelo interior da matéria podendo interagir com outros elétrons ou núcleos, resultando na formação de íons positivos e negativos. Por outro lado, se a energia depositada pela radiação for baixa, incapaz de arrancar elétrons e provocar ionização, ela é classificada como radiação não ionizante.

As partículas carregadas eletricamente, como elétrons, prótons, partícula alfa e os fragmentos de fissão, ao entrarem em contato com a matéria, atuam por meio de seus campos elétricos, transferindo suas energias para muitos átomos simultaneamente. Durante a interação, elas sofrem desaceleração e emitem radiação eletromagnética. Essas partículas são denominadas de radiação diretamente ionizante.

Já os nêutrons e as radiações eletromagnéticas, como 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 a interação resultar em vários efeitos. Dentre os efeitos, destacam-se: Efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares elétron-pósitron.

O efeito fotoelétrico é caracterizado pela transferência total de energia da radiação eletromagnética. O fóton é absorvido pelo átomo e 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 características ou de elétrons *Auger* (Scaff, 1997).

Para energias de radiação X mais elevadas, o espalhamento Compton torna-se mais frequente que o efeito fotoelétrico, mas isso não significa que a probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico desapareça completamente. Ambos os efeitos podem ocorrer simultaneamente, dependendo da energia do fóton e das propriedades do material irradiado. O espalhamento Compton ocorre quando um fóton colide com um elétron orbital que está francamente ligado ao átomo. Nesse processo, há transferência de parte da energia e do momento do fóton para o elétron. O elétron é ejetado com uma certa energia cinética, e o fóton com energia restante é espalhado em outra direção.

O efeito de produção de pares elétron-pósitron ocorre quando um fóton de alta energia interage com o campo elétrico do núcleo do átomo, no qual toda a energia do fóton é cedida ao núcleo que gera duas partículas: um elétron e um pósitron. A energia mínima necessária para que ocorra a produção de pares é de 1,022 MeV, equivalente a duas massas de repouso de elétron.

De acordo com a probabilidade de ocorrência, o efeito fotoelétrico é mais provável na interação de fótons de raios X ou gama de energias baixas com materiais compostos de elementos químicos com números atômicos elevados, enquanto a produção de pares é mais provável para energias elevadas. O efeito Compton é predominante para todos os elementos

da tabela periódica quando a energia dos fótons está entre algumas centenas de keV e alguns MeV, podendo ocorrer para todas as energias quando os números atômicos são baixos (Yoshimura, 2009).

Para a dosimetria pessoal, é essencial que o material do dosímetro utilizado tenha número atômico efetivo (Z_{eff}) próximo ao do tecido humano, que é em torno de 7,4. Caso Z_{eff} seja menor que esse valor, ocorrerá uma subestimativa da dose, uma vez que menos energia será depositada no dosímetro, havendo maior probabilidade de ocorrência do efeito Compton. Por outro lado, para dosímetros com Z_{eff} maior que 7,4, há uma sobre-estimativa da dose devido à predominância do efeito fotoelétrico, que deposita toda a energia do fóton na matéria.

2.1.2 Fontes de Radiação

Estamos continuamente expostos à radiação ionizante proveniente de diferentes fontes. Desde a formação da Terra, alguns elementos presentes no planeta são fontes naturais da radiação ionizante. Estes elementos e seus isótopos radioativos com meia-vida suficientemente longa e os raios cósmicos mantêm a atividade radioativa presente no meio ambiente até hoje. Entre os elementos primordiais mais importantes estão o urânio, o tório e o potássio (Bonoto, 2004).

A maioria dos tipos comuns de radiação provém de materiais radioativos, mas alguns tipos de radiação são produzidos de outras formas. Dois exemplos relevantes de fontes artificiais de radiação são os aceleradores de partículas e os tubos de raios X, ambos dispositivos utilizam a eletricidade como fonte de energia para acelerar partículas e gerar radiação. Portanto, a radiação ionizante produzida nesses dispositivos provém dos átomos de um metal, mas, diferentemente da radioatividade, ela não é proveniente do núcleo. Devido à forma como são produzidos, os raios X não são radioativos e, portanto, não possuem meia-vida. Assim que o feixe é desligado, os raios X deixam de existir (Wrixon *et al.*, 2004).

Diversos tipos de radiações podem ser classificados de acordo com suas diferentes características energéticas, entre eles as radiações alfas, beta, gama, raios X e nêutrons. A radiação alfa é produzida através de processos de decaimento radioativo de núcleos atômicos instáveis. Ela consiste em núcleos de hélio carregados positivamente, composto por dois prótons e dois nêutrons. Comparada com outras formas de radiação ionizante, como a radiação beta e a radiação gama, uma partícula alfa com a mesma energia dessas outras duas, tem menor capacidade de penetração na matéria. A radiação beta consiste em um elétron (β^-) ou pósitron (β^+) emitido pelo núcleo de um átomo na busca de sua estabilidade, quando

um nêutron se transforma em próton ou um próton se transforma em nêutron, respectivamente, acompanhado de uma partícula neutra de massa desprezível, denominada de neutrino. Fótons que se propagam com a velocidade da luz são gerados quando núcleos excitados passam para seus estados fundamentais, muitas vezes como resultado de decaimento alfa ou beta (L'Annunziata, 2016).

A radiação X é constituída por fótons de alta energia, que possuem características físicas e poder de penetração semelhantes aos raios gama, porém se originam fora do núcleo atômico. Os raios X são produzidos artificialmente pela rápida desaceleração de um feixe de elétrons ao interagir com a matéria. A emissão de nêutrons é resultante da instabilidade de um núcleo atômico, particularmente durante a fissão atômica e a fusão nuclear. Apesar de ser encontrado naturalmente em raios cósmicos, os nêutrons são comumente produzidos artificialmente. Como são partículas eletricamente neutras, sua capacidade de penetração é elevada, e ao interagirem com materiais ou tecidos, podem causar a emissão de radiação beta e gama (Wrixon *et al.*, 2004).

2.2 Luminescência

Luminescência é um fenômeno físico que ocorre em determinados materiais isolantes ou semicondutores, em que há emissão de luz devido à liberação de energia após a excitação de seu sistema eletrônico. As diferentes denominações desse fenômeno são determinadas pela forma como o meio é excitado e pelo tempo decorrido entre a irradiação e a posterior emissão de luz. Alguns exemplos dessas classificações incluem 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).

Além disso, o fenômeno luminescente pode ser classificado como fluorescência ou fosforescência, dependendo do tempo decorrido entre a excitação e a emissão de luz. Quando a emissão de luz ocorre imediatamente após a excitação, ou seja, em um curto período de tempo ($t < 10^{-8}$ s), é denominado fluorescência. Por outro lado, quando a emissão de luz ocorre após a excitação desaparecer e persiste por um longo tempo ($t > 10^{-8}$ s), a luminescência é chamada de fosforescência (Hewitt, 2011).

Uma nova classificação mais recente foi adotada para distinguir a fluorescência e a fosforescência com base na transição eletrônica e na mudança de spin do elétron. Na fluorescência, a transição eletrônica não envolve mudança no spin do elétron e os tempos de

vida são menores que 10^{-5} s no estado excitado. A emissão fluorescente ocorre simultaneamente com a absorção da radiação, sendo essa emissão interrompida imediatamente ao cessar a irradiação. Já na fosforescência, a transição eletrônica envolve a mudança de spin do elétron, resultando em tempos de vida maiores que 10^{-5} s no estado excitado. A fosforescência é caracterizada por um intervalo de tempo entre a absorção da radiação e o máximo de emissão. Mesmo após a remoção da excitação, o material continua emitindo luz.

2.2.1 Termoluminescência

A termoluminescência (TL) é um fenômeno fosforescente, em que ocorre a emissão de luz (liberação de energia) de um material previamente irradiado quando aquecido. Essa emissão termicamente estimulada é devido à absorção da energia depositada pela radiação ionizante e não deve ser confundida com a luz espontânea emitida por um material, que é a incandescência, diferenciando-se da luminescência.

O modelo de bandas para os níveis de energia dos elétrons em sólidos é utilizado para explicar o mecanismo básico da termoluminescência. Em geral, os materiais termoluminescentes são cristais iônicos que contêm impurezas e defeitos estruturais que funcionam como centros de captura de portadores de carga (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, caracterizada por uma larga faixa de estados energéticos onde a probabilidade de encontrar elétrons é nula. As outras duas bandas de energia são a banda de valência, preenchida por elétrons em seu estado fundamental, e a banda de condução, que está vazia. Um modelo que ilustra essa descrição é apresentado na Figura 2.1.

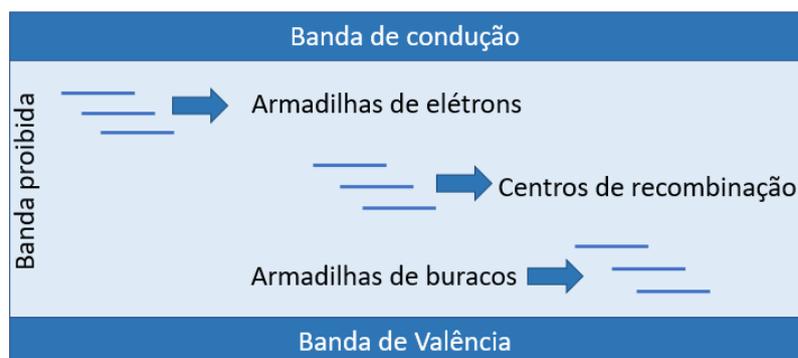


Figura 2.1 – Esquema que representa as bandas energéticas dos cristais. Adaptada de Yukihiro e McKeever (2011).

Durante a excitação do cristal por radiação, 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 de elétrons e buracos podem se mover livremente em suas respectivas bandas até se recombinarem ou serem capturados em estados metaestáveis de energia, localizados na banda proibida do material.

Quando um estímulo externo, como calor na termoluminescência é aplicado, os portadores de carga (elétrons ou buracos) aprisionados em estados metaestáveis podem receber energia suficiente para serem liberados e migrarem pelo material, recombinando-se e emitindo luz (Yukihara e McKeever, 2011).

A quantidade de luz emitida durante o aquecimento do material pode ser medida e está diretamente relacionada com a quantidade de elétrons e buracos aprisionados, que depende da exposição do cristal à radiação. Dessa forma, é possível correlacionar a dose absorvida com a intensidade da termoluminescência do material (Junot, 2017).

Alguns modelos matemáticos foram propostos para explicar a termoluminescência; o modelo mais simples é o de Randall-Wilkins (1945). Baseado no modelo de bandas de energia, esse postula a existência de dois níveis metaestáveis entre a banda de condução e a banda de valência, um para aprisionamento de elétrons e o outro para aprisionamento de buracos, atuando como centro de recombinação.

Considerando o estímulo térmico, e considerando que nenhum elétron liberado da armadilha seja recapturado, além de supor que os elétrons aprisionados possuem uma distribuição Maxwelliana de energia, a probabilidade de um elétron escapar da armadilha por unidade de tempo é descrita pela equação de Arrhenius:

$$p(T) = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.1)$$

O fator de frequência (s) é relacionado com a oscilação do elétron na armadilha, E é a energia necessária para que o elétron escape da armadilha e chegue à banda de condução, chamada de energia de ativação (eV), k é a constante de Boltzmann ($8,618 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

Se $E \gg kT_0$, onde T_0 é temperatura ambiente, os elétrons permanecem aprisionados nas armadilhas por um período prolongado, uma vez que não possuem energia cinética suficiente para escapar. Assim, com o aumento da temperatura, aumenta a probabilidade de liberação dos elétrons das armadilhas (McKeever, 1988; Furetta, 2003). Em outras palavras, o aquecimento do material promove a transição dos elétrons que estão aprisionados nos estados metaestáveis, permitindo que eles se movam para a banda de condução de forma facilitada.

A intensidade de luz emitida pelo material, representada por $I(t)$, está diretamente relacionada com a variação na concentração de cargas ou elétrons (dn) presos nas armadilhas ao longo do tempo de estimulação (dt). Se as cargas liberadas das armadilhas não são capturadas novamente, podemos expressar o decaimento exponencial da fosforescência através da seguinte equação:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = pn \quad (2.2)$$

A Equação (2.2) considera o número de elétrons capturados na temperatura T , representado por n . Ao integrá-la, chegamos a:

$$n = n_0 \exp \left[-st \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (2.3)$$

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

Substituindo-se as Equações (2.1) e (2.3) em (2.2), obtém-se:

$$I(t) = n_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \exp \left[-st \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (2.4)$$

Se a temperatura está variando constantemente durante o aquecimento, podemos representar essa mudança como $\beta = dT/dt$, usando operações matemáticas na Equação (2.3), podemos obter:

$$n = n_0 \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dT \right] \quad (2.5)$$

Ao substituir a Equação (2.5) na Equação (2.2), obtemos a Equação (2.6) proposta por Randall e Wilkins (1945), que descreve o modelo cinético de primeira ordem da termoluminescência.

$$I(T) = n_0 s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dT \right] \quad (2.6)$$

Por meio de modificações no modelo cinético de primeira ordem, é possível obter o modelo de cinética de segunda ordem. Nesse modelo, a taxa de esvaziamento das armadilhas de carga não varia com a primeira potência do número de elétrons capturados, como na Equação (2.2), mas sim com a segunda potência do número de elétrons armadilhados (n^2). Dessa forma, a intensidade da termoluminescência $I(T)$ para o modelo de cinética de segunda ordem é descrito como:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = pn^2 \quad (2.7)$$

Considerando uma taxa de aquecimento β constante, podemos obter a seguinte relação para o número de elétrons capturados na temperatura T :

$$n(t) = n_0 \left[1 + n_0 s \int \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dT \right]^{-1} \quad (2.8)$$

Realizando algumas operações matemáticas e substituições na equação do modelo cinético de segunda ordem, podemos expressar a intensidade TL em função da temperatura T , como segue:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s}{N \beta} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \times \left[1 + \frac{n_0 s}{N \beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (2.9)$$

O modelo de cinética de segunda ordem, proposto por Garlick e Gibson em 1948, é utilizado para descrever a situação em que a probabilidade de rearmadilhamento é predominante. Nessa cinética, considera-se que os elétrons têm a possibilidade de serem rearmadilhados várias vezes antes de se recombinarem nos centros de luminescência.

Em situações em que as condições do modelo cinético de primeira ou segunda ordem não são observadas, May e Partridge (1964) propuseram uma expressão empírica que aborda um modelo para o caso de processos cinéticos intermediários, chamados de cinética de ordem geral. Nesse modelo, considera-se 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:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.10)$$

O parâmetro b representa a ordem geral, que pode variar entre 1 e 2 e o fator pré-exponencial dado por $s' = s/N$. Integrando a Equação (2.10), obtemos:

$$n = n_0 \left[1 + s' n_0^{b-1} (b-1) t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (2.11)$$

Substituindo a Equação (2.11) em (2.10), temos:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n_0^{b-1} n_0 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + s' n_0^{b-1} (b-1) t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (2.12)$$

Considerando uma taxa de aquecimento constante, a partir da Equação (2.12), temos:

$$n = n_0 \left[1 + \frac{s' n_0^{b-1} (b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (2.13)$$

Assim a intensidade $I(T)$ para o modelo de cinética de ordem geral pode ser descrita como na equação:

$$I(T) = s' n_0^{b-1} n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{s' n_0^{b-1} (b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{\frac{b}{1-b}} \quad (2.14)$$

Simplificando a Equação (2.14), a cinética de ordem geral também pode ser expressa como:

$$I(T) = s'n_0^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + n_0^b \int_{T_0}^T \frac{s'}{\beta} (b-1) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{\frac{b}{1-b}} \quad (2.15)$$

2.2.2 Luminescência Opticamente Estimulada

A Luminescência Opticamente Estimulada, do inglês *Optically Stimulated Luminescence* (OSL), é a emissão luminescente que ocorre em materiais isolantes ou semicondutores previamente irradiados quando expostos à luz (Guidelli, 2015). Esse processo físico é semelhante ao da termoluminescência, ambos explicados pela teoria dos sólidos. Durante a exposição à radiação ionizante (Figura 2.2(a)), elétrons e buracos são excitados, formando pares elétron-buraco. Os defeitos da rede cristalina promovem o aprisionamento dos elétrons livres e os buracos em estados metaestáveis. Durante o processo de leitura (Figura 2.2(b)) é aplicado um estímulo externo ao material, como estimulação por calor (TL) ou luz (OSL), que libera as cargas das armadilhas, resultando na recombinação entre elétrons e buracos. Como resultado dessa recombinação, ocorre a emissão de luz, ou seja, a luminescência (Botter-Jensen *et al.*, 2003).

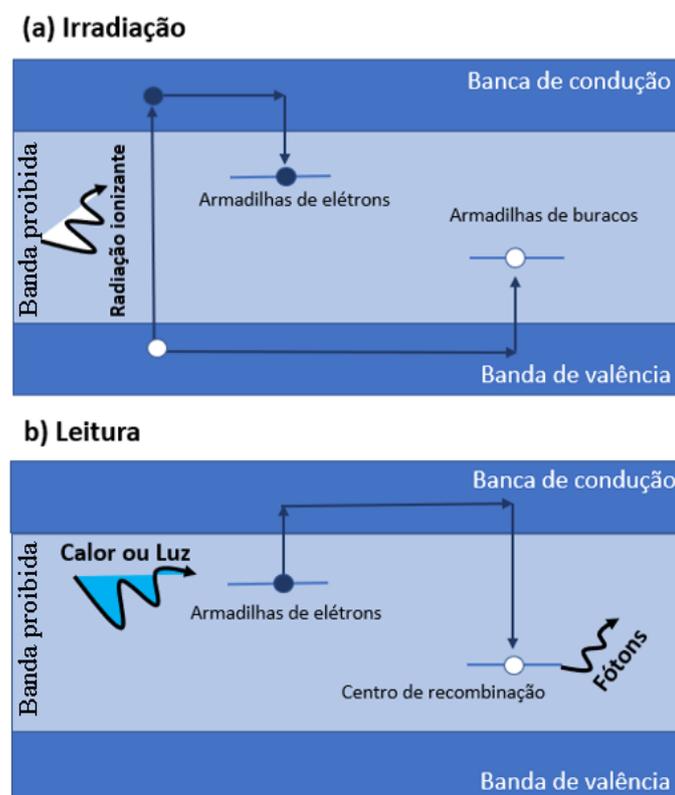


Figura 2.2 – Diagrama de nível de energia simplificado representando a banda de valência, a banda de condução e a banda proibida em material luminescente durante a

irradiação (a) e leitura (b), onde a estimulação é fornecida por calor ou luz. (Adaptada de Kry *et al.*, 2020).

A expressão que descreve a variação da concentração de cargas (dn/dt) aprisionadas em função do tempo é válida sob a suposição de que as cargas liberadas das armadilhas durante a estimulação óptica não são recapturadas novamente:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (2.16)$$

Considerando que n é a quantidade de cargas aprisionadas em função do tempo de estimulação (t) e p é a probabilidade de as cargas escaparem das armadilhas e migrarem para a banda de condução, a integração da Equação (2.16), resulta em:

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \quad (2.17)$$

Ao substituir $t=0$ nesta equação, obtemos que a concentração inicial de cargas aprisionadas é igual a $n_0=n(0)$.

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 $I(t)$ pode ser obtida a partir da Equação (2.18):

$$I(t) \propto \frac{dn}{dt} = n_0 p e^{-pt} \quad (2.18)$$

A OSL pode ser obtida utilizando dois modos de estimulação diferentes: o modo de onda contínua e o modo pulsado. No modo de onda contínua, a amostra é excitada com intensidade de luz constante enquanto a intensidade OSL é monitorada. No modo pulsado, o material é estimulado com pulsos de luz em intervalos de tempo curtos, enquanto a intensidade OSL é detectada (Souza, 2016).

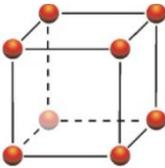
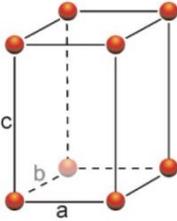
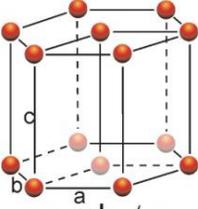
2.3 Sulfato de Cálcio

O sulfato de cálcio (CaSO_4) é um composto químico amplamente utilizado em diversas áreas devido às suas propriedades. Ele pode ser encontrado em materiais empregados na agricultura, na indústria médica, na construção civil, na arte estatuária, no armazenamento de energia, sendo comumente utilizado na dosimetria das radiações, como relatado por vários estudos (Tankersley *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2021; Teixeira, 2022; Huang *et al.*, 2016; Thomas *et al.*, 2009; Mishra *et al.*, 2021; Kulkarni *et al.*, 2014; Kearfott *et al.*, 2015; Guckan *et al.*, 2017, 2023; Bahl *et al.*, 2017; Omanwar e Palan, 2018; Yüksel *et al.*, 2019; Junot *et al.*, 2019, 2020; Silva *et al.*, 2020, 2022).

No CaSO_4 um cátion de cálcio se liga a um ânion de sulfato por meio de uma ligação bivalente. Existem três formas principais de sulfato de cálcio, dependendo do 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, CaSO_4). As três formas mais comuns são: anidrita III, obtida a temperaturas entre 110 e 220 °C; anidrita II, formada a temperaturas superiores a 300 °C; e anidrita I, produzida em temperaturas em torno de 1180 °C (Singh e Middendorf, 2007).

Cada forma de anidrita apresenta diferenças em suas estruturas cristalográficas e solubilidade. A anidrita I é considerada uma fase insolúvel, apresentando estrutura cristalina cúbica. A anidrita II tem uma estrutura cristalina ortorrômbica e é mais solúvel do que insolúvel. Por fim, a anidrita III apresenta uma estrutura hexagonal e é totalmente solúvel (Prieto-Taboada *et al.*, 2014). A Tabela 2, adaptada de Callister (2012), apresenta informações detalhadas sobre o sistema cristalino de cada uma das formas de anidrita.

Tabela 2.1 – Sistema cristalino das fases da anidrita (Callister, 2012).

Designação da fase	Sistema Cristalino	
Anidrita I		Cúbica $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Anidrita II		Ortorrômbica $a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Anidrita III		Hexagonal $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$

Os primeiros registros de estudos sobre CaSO_4 para dosimetria foram relatados por Watanabe (1951). Ele investigou as propriedades termoluminescentes do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e constatou que os níveis de energia dos centros de captura de portadores de cargas do material, também conhecidos como armadilhas, são muito baixos, levando a uma rápida perda de sinal. Posteriormente, Daniels *et al.*, (1953) utilizaram o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ em testes nucleares e observaram que, embora o material seja altamente sensível, a sua luminescência apresenta elevado *fading* e um pico de emissão TL em torno de 130°C , que é considerada relativamente baixa, o que dificulta sua aplicação em todos os campos dosimétricos.

Medlin (1961) desenvolveu uma variação da rota de precipitação salina utilizando ácido sulfúrico e dopou o sulfato de cálcio com samário ($\text{CaSO}_4:\text{Sm}$) como uma alternativa ao $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ para a dosimetria de radiações. No entanto, o interesse no estudo desse material foi breve, devido à emissão de luz infravermelha durante a leitura, o que interferia na precisão da leitura, apesar de apresentar um sinal de termoluminescência com pico em torno de 230°C .

No início da década de 1970, iniciou-se avaliação desse fósforo dopado com diferentes terras raras, quando Yamashita *et al.*, (1971) propuseram o método da rota de evaporação lenta. Essa rota de síntese envolve a dissolução do sulfato de cálcio puro em ácido sulfúrico, a dissolução do óxido do elemento dopante na solução, agitação e completa evaporação do ácido, que resultou na produção dos dosímetros $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. Ambos, são altamente sensíveis, com picos de sinal TL em torno de 210°C .

Desde então, o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ se destacou como dosímetro termoluminescente e é amplamente utilizado comercialmente em diferentes países para diversas aplicações. No Brasil, o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ possui um processo de produção bem estabelecido, desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) desde a década de 1980 (Campos, 1983). Os principais aspectos positivos do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ como dosímetro termoluminescente (TLD) para uso em dosimetria são o baixo custo, a estabilidade do sinal (com baixo *fading* durante o armazenamento) e a alta sensibilidade (Lakshmanan, 2018).

Lakshmanan (1999) conduziu um estudo sistemático do CaSO_4 dopado com todos os lantanídeos e constatou que o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ e o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ apresentaram as maiores sensibilidades, conforme esperado. Além disso, o $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, que até então não havia sido avaliado, também demonstrou uma sensibilidade significativa.

A partir de então, nas últimas décadas houve um crescimento considerável de trabalhos relacionados ao CaSO_4 dopado com vários elementos terras-raras e uma série de estudos envolvendo modificações na rota proposta por Yamashita (Campos, 1983; Chagas *et al.*, 2010; Junot, 2017). Além disso, pesquisas recentes têm proposto a incorporação de

novos elementos como co-dopantes do CaSO_4 , visando melhorar as propriedades luminescentes desses materiais (Kása *et al.*, 2007; Doull *et al.*, 2014; Yukihiro *et al.*, 2014,2015; Junot *et al.*, 2011, 2014, 2016, 2019, 2020; Silva *et al.*, 2020, 2022). A adição desses co-dopantes tem o potencial de modificar as características de emissão de luz do CaSO_4 , levando a materiais com maior eficiência luminescente ou emissão em diferentes faixas do espectro.

Nos últimos anos, também foram realizados avanços significativos para a viabilidade do uso do CaSO_4 como material para OSL, o que confere uma maior importância a esse material no âmbito da dosimetria de radiação (Kulkarni *et al.*,2014; Kearfott *et al.*, 2015; Guckan *et al.*, 2017, 2023; Bahl *et al.*, 2017; Omanwar e Palan, 2018; Yüksel *et al.*, 2019; Junot *et al.*, 2019,2020; Silva *et al.*, 2020, 2022).

Vários métodos são comumente utilizados na preparação de cristais de CaSO_4 . Alguns dos métodos de síntese mais utilizados para expandir a oferta de detectores de estado sólido viáveis incluem:

- **Método de precipitação:** os reagentes, como acetato de cálcio e o sulfato de amônio, são dissolvidos em água deionizada triplamente destilada. A solução resultante é misturada e filtrada para separar os precipitados de CaSO_4 . Em seguida, os precipitados são lavados várias vezes com água destilada, secos em estufa e posteriormente recozidos a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas (Salah *et al.*, 2006; Nuraeni *et al.*, 2019); ou utilizando cloreto de cálcio e carbonato de amônio como reagentes (Medlin, 1961);
- **Método sol-gel:** envolve a formação de um gel contendo íons de cálcio e sulfato, que são posteriormente transformados em policristais de CaSO_4 . O processo geralmente consiste na hidrólise de precursores orgânicos ou inorgânicos em solução para formar um gel. O gel é então submetido a tratamento térmico para promover a cristalização do CaSO_4 . Kandari *et al.* (2016) utilizaram o cloreto de cálcio di-hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) como precursores. A solução de cloreto de cálcio é preparada dissolvendo o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e etanol, agitando magneticamente em temperatura ambiente. A solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ é adicionada lentamente à solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtida na primeira etapa. A mistura é agitada para obter um precipitado homogêneo. Neste caso, o etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) é utilizado como solvente, H_2O como reagente de hidrólise e amônia (NH_4OH) como catalisador. O precipitado branco formado é lavado com

água destilada e etanol, e finalmente seco a 100°C por 24 a 48 horas para remover a água e o conteúdo de solvente. Por fim, esses pós são calcinados a 600°C por 10 horas;

- **Método hidrotérmico:** é realizado em um recipiente selado sob alta pressão e temperatura controlada. Para a síntese do CaSO_4 , o acetato de cálcio é dissolvido em água destilada deionizada com agitação. Em seguida, o surfactante é dissolvido em uma mistura de água deionizada e etanol, e essa solução é combinada com a solução de acetato de cálcio. Posteriormente, uma solução de sulfato de amônio dissolvida em água destilada deionizada é adicionada lentamente à solução de acetato de cálcio. A mistura é então submetida a um autoclave a 180 °C por 24 horas. A parte sólida é coletada por centrifugação, lavada minuciosamente com etanol e seca em uma estufa por 2 horas. Por fim, as nanoestruturas são submetidas a um tratamento térmico a 300 °C por 1 minuto sob atmosfera de nitrogênio (Zahedifar *et al.*, 2011).
- **Método reação de difusão no estado sólido:** é um processo de síntese em que os reagentes sólidos reagem entre si por meio da difusão de átomos ou moléculas através da estrutura cristalina dos materiais. Para produzir $\text{CaSO}_4:\text{Zn,Mn}$, Rani *et al.*, (2015) utilizaram o sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de zinco nona-hidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de manganês mono-hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Os dois últimos compostos foram primeiramente dissolvidos em água destilada em um béquer de vidro. Em seguida, o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado à solução. Após uma agitação adequada, a solução foi seca em béqueres de vidro mantidos em um forno a ar a 180 °C por 2 horas. O pó seco foi então moído minuciosamente em um almofariz e pilão de ágata, transferido para cadinhos de alumina e, em seguida, sinterizado em altas temperaturas em um forno de mufla em atmosfera de ar por 1 hora.

2.4 Defeitos em Sólidos

Defeitos são caracterizados como quaisquer alterações que quebrem a periodicidade da rede cristalina. Essas irregularidades podem modificar as propriedades dos materiais, levando as diversas aplicações tecnológicas em materiais e dispositivos com características

específicas, que não ocorrem em cristais perfeitos (Santos, 2014). Quando ocorrem em uma pequena região nos sítios atômicos da estrutura do material, os defeitos são denominados defeitos pontuais e podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos.

Os defeitos intrínsecos são defeitos que envolvem apenas os átomos ou íons que formam a rede do cristal, como vacâncias (falta de átomos na rede cristalina), íons intersticiais (íons em posições em sítios que não fazem parte da rede) e antisítios (íons em sítios trocados).

Por outro lado, os defeitos extrínsecos são provenientes da incorporação de íons que não fazem parte do cristal entrando em algum sítio da rede. Esses íons são chamados dopantes se forem adicionados intencionalmente ao material, caso contrário, são chamados de impurezas. Os dopantes, geralmente metais de transição ou íons de terras raras, criam defeitos substanciais na estrutura da rede hospedeira, gerando níveis de energia dentro da banda proibida que permitem o aprisionamento das cargas responsáveis pelas emissões luminescentes do material.

2.4.1 Íons Terras Raras

As terras raras são representadas por 17 elementos, incluindo os lantanídeos (La-Lu), bem como o escândio (Sc) e o ítrio (Y) (Figura 2.3). Os elementos do grupo das terras raras possuem propriedades químicas semelhantes, sendo essa a sua característica mais marcante. Embora o Sc e o Y não façam parte do bloco $4f$ da tabela periódica, compartilham propriedades químicas semelhantes aos elementos mais pesados desse bloco, incluindo o raio iônico. Além disso, são frequentemente encontrados na natureza junto com os lantanídeos em minerais raros, sendo assim considerados parte das terras raras (Sousa *et al.*, 2020).

1																		18																	
H																		He																	
3																		13																	
Li																		B																	
Be																		C																	
11																		15																	
Na																		P																	
Mg																		S																	
19																		17																	
K																		Cl																	
Ca																		Ar																	
Sc																		13																	
Ti																		Al																	
V																		Si																	
Cr																		P																	
Mn																		S																	
Fe																		Cl																	
Co																		Ar																	
Ni																		13																	
Cu																		Al																	
Zn																		Si																	
Ga																		P																	
Ge																		S																	
As																		Cl																	
Se																		Ar																	
Br																		13																	
Kr																		Al																	
37																		14																	
Rb																		Si																	
Sr																		P																	
Y																		S																	
Zr																		Cl																	
Nb																		Ar																	
Mo																		13																	
Tc																		Al																	
Ru																		Si																	
Rh																		P																	
Pd																		S																	
Ag																		Cl																	
Cd																		Ar																	
In																		13																	
Sn																		Al																	
Sb																		Si																	
Te																		P																	
I																		S																	
Xe																		Cl																	
55																		17																	
Cs																		Br																	
Ba																		Kr																	
La																		13																	
Hf																		Al																	
Ta																		Si																	
W																		P																	
Re																		S																	
Os																		Cl																	
Ir																		Ar																	
Pt																		13																	
Au																		Al																	
Hg																		Si																	
Tl																		P																	
Pb																		S																	
Bi																		Cl																	
Po																		Ar																	
At																		13																	
Rn																		Al																	
87																		14																	
Fr																		Si																	
Ra																		P																	
Ac																		S																	
Rf																		Cl																	
Db																		Ar																	
Sg																		13																	
Bh																		Al																	
Hs																		Si																	
Mt																		P																	
Ds																		S																	
Rg																		Cl																	
Cn																		Ar																	
Nh																		13																	
Fl																		Al																	
Mc																		Si																	
Lv																		P																	
Ts																		S																	
Og																		Cl																	
57																		71																	
La																		Lu																	
Ce																		Pr																	
Pr																		Nd																	
Nd																		Pm																	
Pm																		Sm																	
Sm																		Eu																	
Eu																		Gd																	
Gd																		Tb																	
Tb																		Dy																	
Dy																		Ho																	
Ho																		Er																	
Er																		Tm																	
Tm																		Yb																	
Yb																		Lu																	

Figura 2.3 – Representação dos íons terras-raras na tabela periódica.

Os elementos em questão apresentam uma configuração eletrônica geral, que pode ser simplificada como $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$. No entanto, no caso dos lantanídeos, cada elemento apresenta um preenchimento específico de elétrons em sua camada 4f, o que os diferencia em propriedades físicas e químicas. Entretanto, o escândio apresenta uma configuração eletrônica estável de $[\text{Ar}] 3d^1, 4s^2$ e o ítrio de $[\text{Kr}] 4d^1, 5s^2$.

O estado de oxidação trivalente é comumente encontrado nos compostos de terras raras, e é considerado termodinamicamente mais estável. No entanto, além da configuração eletrônica, esse estado de oxidação também é influenciado pelo equilíbrio de várias energias, tais como a de ionização, reticular, de ligação e de solvatação em soluções (Martins e Isolani, 2005). Além disso, alguns elementos como o samário (Sm), o európio (Eu) e o itérbio (Yb) também podem apresentar o estado de oxidação (+II), enquanto outros, como o cério (Ce), o praseodímio (Pr) e o térbio (Tb), podem apresentar o estado tetravalente (Gupta e Krishnamurthy, 2004).

As propriedades químicas, ópticas, mecânicas, eletrônicas ou magnéticas únicas de cada elemento de terra rara permitem sua utilização em diversas aplicações avançadas de engenharia, como em ímãs permanentes, materiais luminescentes, metalurgia, baterias, catalisadores, cerâmicas, pigmentos, fósforos, sensores térmicos, indústria nuclear, medicina e nanotecnologia (Haxel, 2002; Martins e Isolani, 2005; Atwood, 2012; Huang *et al.*, 2013; Grasso, 2013; Nieto *et al.*, 2013; Teixeira, 2014; Silva, 2017; Hua *et al.*, 2020; Sousa *et al.*, 2020; Duchna e Ciešlik, 2022).

A luminescência em compostos que contêm íons trivalentes é gerada por meio das transições 4f-4f e 5d-4f. As transições 4f-4f são intraconfiguracionais e são, em princípio,

proibidas pela regra de seleção da paridade ou regra de Laporte. No entanto, essas transições podem ser parcialmente permitidas devido à influência do campo cristalino do composto, que produz sobreposição de orbitais de diferentes paridades. O espectro de emissão resultante dessas transições é caracterizado por linhas estreitas, e o tempo de decaimento da luminescência é geralmente maior que 10^{-6} s, podendo atingir valores de até centenas de milissegundos. As transições 5d-4f, por sua vez, são interconfiguracionais e são permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas. Essas transições geram um espectro de emissão com bandas largas e mais intensas devido à influência do campo cristalino sobre os orbitais 5d. A duração dessas transições é muito menor, ocorrendo em tempos da ordem de nanossegundos (Moeller, 2013; Teixeira, 2014; Sousa *et al.*, 2020).

2.4.1.1 Íon de Térbio

O térbio é um elemento químico pertencente ao grupo das terras raras e subgrupo dos materiais lantanídeos, com número atômico 65 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^9 6s^2$. Em sua forma trivalente (Tb^{3+}) torna-se mais estável, apresentando configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^8$ (Silveira, 2018).

Os ativadores de Tb^{3+} apresentam emissões ópticas dominantes no verde ($^5\text{D}_4$ - $^7\text{F}_J$) e emissões muito mais fracas no azul ($^5\text{D}_3$ - $^7\text{F}_J$), proveniente de dois níveis de emissão metaestáveis, $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$, derivados da configuração $4f^m$ (Santos *et al.*, 2015). Essa característica tem despertado grande interesse em pesquisas sobre o uso de íons de térbio como dopante em diversos sistemas cristalinos e amorfos, graças às suas propriedades espectroscópicas notáveis, que tem chamado a atenção em diversos campos de aplicação, como fósforos, cintiladores e lasers, em que o seu uso como dopante tem se mostrado promissor (Santos *et al.*, 2015).

2.4.2 Íon de Manganês

Os íons divalentes de manganês (Mn^{2+}) são ativadores significativos de metais de transição para luminescência de banda larga e ajustável em comprimento de onda, devido às transições eletrônicas d-d e às interações com a configuração eletrônica $3d^5$ (Liu *et al.*, 2017). A emissão verde em ~ 500 nm é típica para os íons de manganês bivalentes, e corresponde à transição $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ (Luchechko *et al.*, 2019; Menon *et al.*, 2005; Zahedifar *et al.*, 2011).

Nas últimas décadas, esses íons de Mn têm sido amplamente estudados e aplicados em diversas áreas tecnológicas, tais como em imagens e marcações biomédicas (Song *et al.*,

2015), sensores magnéticos (Raghuwanshi *et al.*, 2014), displays (Wang *et al.*, 2014), lasers (Du *et al.*, 2021), aplicações fotovoltaicas (Zhou *et al.*, 2015) e armazenamento de dados ópticos (Lin *et al.*, 2020). Além disso, a luminescência de materiais sintéticos com íons de manganês tem sido investigada por muitos anos e ainda é intensivamente pesquisada, principalmente para aplicações em dosimetria de radiação (Bahl *et al.*, 2017; Luchechko *et al.*, 2019; Menon *et al.*, 2005; Oberhofer e Scharmann, 1993; Yamashita *et al.*, 1970; Zahedifar *et al.*, 2011).

2.5 Dosimetria das Radiações

A fim de evitar os efeitos prejudiciais à saúde causados pela radiação, tornou-se indispensável quantificar as doses de radiação em diferentes cenários de exposição. Por essa razão, foram realizados esforços contínuos nos últimos 120 anos para desenvolver instrumentos capazes de detectar e quantificar a radiação, independentemente de seu tipo, faixa de energia ou ângulo de incidência (Ruehm *et al.*, 2020).

A dosimetria das radiações é a base das principais ferramentas utilizadas para assegurar que os procedimentos que fazem uso da radiação estejam dentro dos limites aceitáveis para cada caso, sem prejudicar as atividades benéficas. Nesse contexto, a utilização de detectores é imprescindível. Esses dispositivos são sensíveis à energia da radiação incidente, produzindo um sinal resposta que pode ser medido, e até indicar as características das radiações.

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 e McEuen, 1996; Turner, 2007). Os dosímetros passivos abrangem o uso de materiais luminescentes, que são ainda os mais vastamente usados na dosimetria para proteção radiológica pessoal, ambiental, médica e dosimetria espacial (Souza *et al.*, 2014).

Para o estabelecimento de um sistema de dosimetria de radiações ionizantes, utilizando materiais com propriedades luminescentes são necessários três requisitos fundamentais (Almeida, 2022):

- Os materiais dosimétricos, seja no estado sólido, líquido ou gasoso, precisam gerar um sinal de resposta à exposição à radiação detectável e manter essa informação armazenada para que a luminescência possa ser liberada de forma controlada;
- Para realizar a leitura do sinal luminescente dos materiais dosimétricos, é necessário o uso de equipamentos com sistemas de estímulo e detecção desse sinal.

- Um modelo matemático ou algoritmo capaz de estabelecer uma correlação entre a luminescência (intensidade, taxa de decaimento ou valor integrado) e a grandeza dosimétrica de interesse a que o material dosimétrico foi exposto.

As grandezas de física das radiações foram estabelecidas pela ICRP (*International Commission on Radiation Protection*) e ICRU (*International Commission for Radiation Units and Measurements*), entidades responsáveis por definir normas para a proteção radiológica e regular as grandezas físicas básicas relevantes nessa área e suas respectivas unidades. Essas grandezas são divididas em três grupos: as grandezas físicas, as grandezas de proteção e as grandezas operacionais. Na monitoração individual externa, as grandezas físicas principais utilizadas na avaliação das doses são a exposição, a dose absorvida e o kerma (Okuno e Yoshimura, 2010).

A exposição (X) representa a quantidade de cargas elétricas geradas no ar quando este é exposto à radiação ionizante (raios x e raios gama). Ela é definida como o quociente entre o valor total de íons de mesmo sinal produzidos no ar e freados no ar (dQ) e a massa de ar contida em um determinado volume (dm), ou seja,

$$X = \frac{dQ}{dm} \quad (2.19)$$

A unidade de medida da exposição é o coulomb por quilograma (C/kg) (Okuno e Yoshimura, 2010).

A unidade de medida antiga para exposição à radiação ionizante é o roentgen (R), que corresponde a $2,58 \times 10^{-4}$ coulomb por kg de íons gerados no ar. Atualmente, a unidade de exposição adotada pelo Sistema Internacional de Unidades (SI) é o coulomb por quilograma.

A dose absorvida (D) é definida como a quantidade de energia depositada (dE) pela radiação ionizante em qualquer meio, por unidade de massa (dm) do material absorvedor.

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (2.20)$$

Originalmente, a unidade que expressava essa grandeza era chamada de rad (*radiation absorbed dose*). A unidade de dose absorvida foi modificada para gray (1 Gy = 100 rad), que corresponde a joules por quilograma (1 Gy = 1 J.kg^{-1}) (Okuno e Yoshimura, 2010).

O kerma (K) (*Kinetic Energy Released per unit Mass*) é definida pela razão

$$K = \frac{dE_{tr}}{dm} \quad (2.21)$$

Onde dE_{TR} representa a soma das energias cinéticas iniciais de todas as partículas carregadas liberadas por partículas neutras ou fótons que incidem em um material de massa dm . A unidade de medida do kerma também é o gray (Gy).

Quando a radiação ionizante interage com o organismo humano pode causar danos à saúde; por isso são definidas grandezas de proteção para indicar o risco envolvido. Como as radiações apresentam diferentes capacidades de ionização, penetração e consequente dano biológico produzido, introduzem-se fatores de ponderação nas grandezas dosimétricas para obter a Dose Equivalente. A definição da dose equivalente pode incluir outras grandezas além das básicas, resultando em diferentes grandezas de proteção dependendo do objetivo de limitação do risco. Algumas dessas grandezas incluem: Dose Equivalente no órgão ou tecido, Dose Equivalente Comprometida e Dose Efetiva (Tauhata *et al.*, 2003).

As atividades de proteção radiológica exigem grandezas radiológicas mais precisas e úteis na prática, como na monitoração de área e individual. Como as grandezas de proteção não são mensuráveis ou facilmente estimadas, então são necessárias grandezas operacionais específicas, como o Equivalente de Dose Ambiente e o Equivalente de Dose Pessoal.

Os coeficientes de conversão que relacionam as grandezas físicas, operacionais e de proteção são obtidos por meio de códigos de transporte da matéria e modelos matemáticos (métodos de Monte Carlo) para situações idealizadas de irradiação (ICRP, 2010; Okuno e Yoshimura, 2010; Pagotto, 2021).

2.5.1 Dosímetros TL e OSL

Para que um material seja adequado para uso em dosimetria TL e OSL, algumas características são desejáveis, sendo elas (Oberhofer e Scharmann, 1981; Campos, 1998; McKeever *et al.*, 1995; Mahesh *et al.*, 1989):

- Possuir baixo custo e facilidade de aquisição;
- Alta concentração de armadilhas de elétrons e/ou buracos;
- Alta eficiência na emissão de luz associada aos processos de recombinação;
- Estabilidade das armadilhas, de modo que não ocorra *fading* indesejado durante o armazenamento antes das leituras, mesmo em condições ambientais com pequenas variações de temperatura;
- Alta precisão e exatidão (eficiência na emissão de luz associada aos processos de recombinação);
- Curva de emissão TL simples e temperatura do pico principal entre 180 e 250°;
- Fácil tratamento de reutilização;

- Resistência a fatores ambientais;
- Baixa dependência energética e direcional da resposta à dose;
- Linearidade do sinal em um grande intervalo de dose;
- Desenvolvido com material que tenha propriedades similares às do tecido mole.

É evidente que encontrar um material detector que atenda a tantas características desejáveis é uma tarefa desafiadora. Normalmente, os dosímetros utilizados comumente apresentam um compromisso razoável entre as propriedades elencadas, sendo difícil encontrar um detector que atenda completamente a todas as exigências (Campos, 1998; Nascimento, 2022).

Apesar de muitos materiais apresentarem propriedades promissoras de TL/OSL, apenas alguns são rotineiramente ou comercialmente usados em dosimetria. Os materiais comercialmente disponíveis para dosimetria TL/OSL são predominantemente compostos dopados com fluoretos (como LiF e CaF₂), óxidos simples (como Al₂O₃ e BeO), boratos (como Li₂B₄O₇) e sulfatos (como CaSO₄). A Tabela 2.2 apresenta as características de alguns dos principais dosímetros utilizados comercialmente. A sensibilidade das amostras está apresentada em termos normalizados, relativos à resposta do LiF:Mg,Ti.

Tabela 2.2 – Materiais TL e OSL mais usados em dosimetria, com seus nomes comerciais, número atômico efetivo (Z_{eff}), temperatura do pico principal TL e comprimento de onda de emissão típico, sensibilidade relativa ao LiF e *fading* (Adaptada de Kry *et al.*, 2020).

Material	Nome comercial	Z_{eff}	Pico de emissão TL (°C)	Emissão (nm)	Sensibilidade TL versus a de LiF:Mg,Ti	<i>Fading</i>
LiF:Mg,Ti (TL)	TLD-100	8,31	~235	~410	Referência	5% em 3–12 meses
LiF:Mg,Cu,P (TL)	TLD-100H	8,31	~200	~370	30	2% em 3 meses
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn (TL)	TLD-800	7,32	~185	~600	0.3	5–10% em 3 meses
CaF ₂ :Dy (TL)	TLD-200	16,90	~160, 185, 245, 290	480, 575, 660, 750	30	25% em 4 semanas
CaF ₂ :Mn	TLD-400	16,90	~300	~495	10	15% em

(TL)						2–4 semanas
CaSO ₄ :Dy (TL)	TLD-900	15,62	~220	480, 575, 660, 750	15	6% em 6 meses
Al ₂ O ₃ :C (OSL)	nanoDot™	11,28	~200	~410	—	4% em 3 meses
BeO (OSL)	Thermalox 995	7,21	~210, 330	~335 (TL), ~390 (OSL)	—	5–10% em 3 meses

Atualmente, na área de dosimetria pessoal, a técnica TL tem sido predominante; no entanto, ela está gradualmente sendo substituída por métodos que utilizam estimulação óptica, como radiofotoluminescência e, principalmente, OSL (Souza *et al.*, 2019).

2.5.2 Curva de Emissão TL

A curva de emissão TL é a dada pela intensidade de luz emitida por um material em função da temperatura a que o material é submetido. Essa curva é caracterizada por apresentar um ou mais picos, que estão associados a determinados centros de captura de cargas. A Figura 2.4 ilustra 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 TL 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).

A intensidade e a largura dos picos presentes na curva de emissão TL, bem como a sensibilidade à dose de radiação, também são diretamente influenciadas por características como o tamanho dos dosímetros e as impurezas e ou elementos dopantes (McKeever *et al.*, 1995).

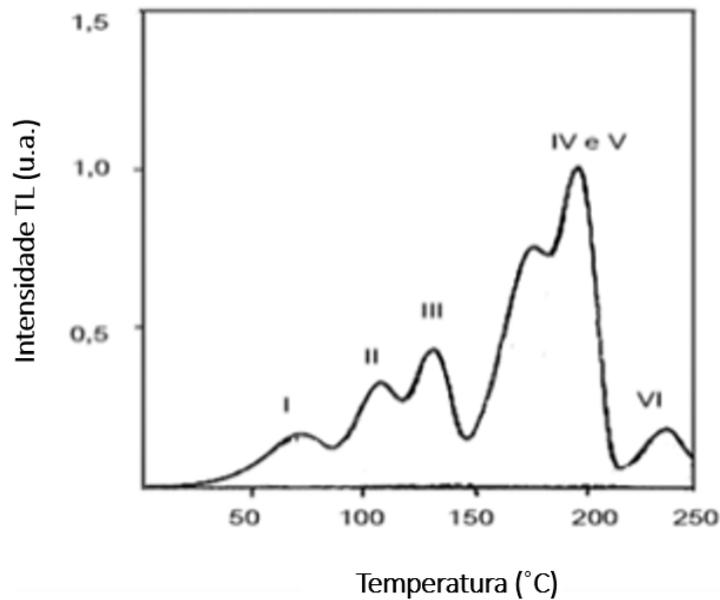


Figura 2.4 – Curva de emissão TL típica do LiF:Mg,Ti. Adaptada de McKeever *et al.* (1995).

2.5.3 Curva de Decaimento OSL

A curva OSL é dada pela intensidade da luz emitida pelo material em função do tempo de estimulação com a luz. No modo de onda contínua, a curva OSL tem um comportamento de decréscimo exponencial da intensidade OSL à medida que o material irradiado é iluminado (Figura 2.5). Este comportamento está vinculado à liberação dos portadores de carga dos centros de captura (Botter-Jensen *et al.*, 2003).

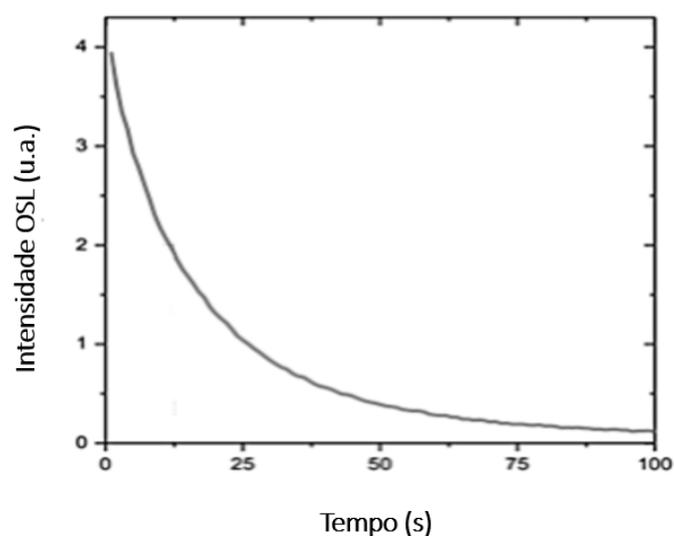


Figura 2.5 – Curva de decaimento OSL típica do BeO (Groppo, 2013).

Nos materiais OSL práticos, a curva OSL não segue uma única exponencial devido à presença de vários centros de armadilhas. Simplificando, as armadilhas podem ser divididas em três tipos: armadilhas de baixa profundidade, que são instáveis à temperatura ambiente, armadilhas de profundidade média que podem ser liberadas por meio de exposição à luz visível, e as de grande profundidade, que são difíceis ou até mesmo impossíveis de serem esvaziadas uma vez que são preenchidas pelos portadores de cargas. O comportamento e a interação desses diferentes tipos de armadilhas influenciam o *fading*, a reutilização e a leitura. Além disso, a curva de decaimento OSL é afetada pelo tipo de luz de estimulação, pela sua intensidade e duração da leitura (Kry *et al.*, 2020).

2.5.4 Reprodutibilidade

Para avaliar a consistência do sinal luminescente de cada dosímetro individualmente é realizado o teste de reprodutibilidade, que consiste na seleção dos dosímetros TL/OSL após ciclos sucessivos de irradiação, leitura e tratamento de reutilização. É essencial que um mesmo dosímetro apresente sempre a mesma intensidade TL/OSL para as mesmas condições de análise.

Para a sua determinação, a reprodutibilidade é representada pelo coeficiente de variação percentual da leitura dos dosímetros ($CV_{\%}$), como mostra a Equação 2.22.

$$CV_{\%} = \left(\frac{s}{\bar{M}} \right) \times 100 \quad (2.22)$$

Em que s é o desvio padrão das leituras individuais das pastilhas TL/OSL; \bar{M} é a média das leituras individuais das pastilhas TL/OSL. Em geral, variações na sensibilidade dos dosímetros do mesmo lote não devem exceder 10%. Quanto menor o desvio padrão, maior será a precisão da medição e a reprodutibilidade de cada dosímetro.

2.5.5 Curva Dose-Resposta

A curva de dose-resposta é a relação entre a dose de radiação absorvida e a intensidade de resposta TL ou OSL do dosímetro. A determinação dessa curva é essencial para verificar a linearidade entre a dose e a intensidade do sinal TL/OSL do material, bem como possíveis supralinearidade, sublinearidade ou saturação de sua resposta. Embora a região linear seja a mais importante para dosimetria, a maioria dos materiais apresenta comportamento não linear. O dosímetro ideal teria resposta linear em ampla faixa de doses, mas a realidade mostra uma variedade de efeitos não lineares.

2.5.6 Sensibilidade

A sensibilidade (S) de um dosímetro é formalmente definida como a resposta TL ou OSL por unidade de dose absorvida, de acordo com a Equação 2.23.

$$S = \frac{\text{Resposta TL/OSL}}{\text{Dose}} \quad (2.23)$$

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 para sua reutilização, do tipo e da energia da radiação ionizante (Fukumori, 2012). Para dosímetros termoluminescentes, a sensibilidade relativa é frequentemente definida comparando-se o sinal TL do material com a resposta TL do LiF (TLD-100), que tem uma sensibilidade igual a 1. Para dosímetros OSL, embora a sensibilidade relativa não seja definida, é comum compará-los com o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, considerado o melhor dosímetro OSL avaliado até o momento (Junot, 2017).

2.5.7 Fading

O *fading*, ou desvanecimento do sinal luminescente, é um dos principais fatores que podem interferir na quantificação precisa da leitura para dosimetria TL/OSL. Esse efeito é causado pela perda espontânea de portadores de carga armazenados na banda proibida, o que resulta em recombinações e diminuição da intensidade TL/OSL do material ao longo do tempo. É importante ressaltar que o *fading* segue uma curva logarítmica, sendo mais acentuado imediatamente após a irradiação e diminuindo com o tempo (Kry *et al.*, 2020).

Outro ponto a ser considerado é que as armadilhas mais rasas são mais afetadas por *fading* do que as armadilhas mais profundas. Portanto, para garantir uma dosimetria TL/OSL mais precisa, é interessante que a curva de emissão de certo dosímetro possua picos localizados entre 200 e 300 °C, pois, em temperaturas elevadas, a liberação indesejável de portadores de cargas é mínima.

2.5.8 Dependência Energética

A emissão do sinal TL e OSL de um material está diretamente relacionada à energia da radiação ionizante que incide no material. Essa relação energética advém do coeficiente de absorção de energia ou pelo coeficiente mássico de absorção de energia para fótons de energia definida (McKeever e Moscovitch, 2003). Embora a resposta TL/OSL de um dosímetro possa variar em função da energia da radiação incidente no material, é desejável

que essa variação seja mínima ou que a resposta do dosímetro não apresente dependência energética.

Para os materiais utilizados como dosímetros TL/OSL, é desejável que apresentem comportamento da interação da radiação ionizante semelhante ao tecido humano, com Z_{eff} próximo a 7,4. Dosímetros com valores de Z_{eff} mais altos, como o CaSO_4 ($Z_{\text{eff}}=15,3$), precisam ter suas respostas corrigidas para a dependência energética, pois superestimam a dose absorvida quando expostos a radiações de baixa energia. Isso ocorre porque esses materiais possuem maior concentração de prótons e elétrons, o que aumenta suas densidades e a probabilidade de interação com a radiação (seção de choque).

2.5.9 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, 1981). O LID depende de diversos fatores, como as características do sistema de medição TL/OSL, as condições externas e as propriedades intrínsecas do material em análise.

O LID apresentado na Equação 2.24, é definido experimentalmente como:

$$LID = (\bar{B} + 3\sigma_B)f_c \quad (2.24)$$

Onde B é a média da resposta TL/OSL dos dosímetros não irradiados; σ_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.

2.5.10 Tratamento de Reutilização

Uma das principais vantagens dos dosímetros TL/OSL é a possibilidade de reutilização por diversas vezes. Para que os dosímetros possam ser reutilizados, é necessário que eles passem por um tratamento térmico ou óptico com intuito de restaurar as suas propriedades originais e eliminar sinais residuais; com isso, elétrons armadilhados que restaram após a leitura TL ou OSL irão retornar ao seu estado fundamental. (McKeever *et al.*, 1995). Para determinar qual é o tratamento adequado para cada tipo de material é essencial verificar se não há alteração na sensibilidade e na reprodutibilidade das suas respostas à dose. Para o tratamento térmico ser efetivo, é fundamental que seja realizado com cuidado e atenção, mantendo as mesmas condições em cada ciclo, o que inclui a taxa de aquecimento e resfriamento da amostra (Oberhofer e Scharmann, 1981; Groppo, 2013).

Os dosímetros OSL podem ser submetidos a tratamentos ópticos, que eliminam o sinal OSL remanescente através da exposição do material a uma fonte de luz por um período determinado de tempo. Para que o tratamento seja efetivo, é crucial usar uma fonte de luz com comprimento de onda e intensidade adequados, geralmente, na mesma faixa espectral da fonte utilizada na medição OSL (Yukihara e McKeever, 2011).

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 Etapas de Produção e Caracterização

O procedimento experimental empregado neste trabalho foi constituído basicamente por três etapas. A primeira etapa envolveu a preparação das amostras, que inclui o crescimento de cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$, bem como a produção de pastilhas. A segunda etapa foi a realização de análises experimentais, para a caracterização estrutural, óptica, termogravimétrica e dosimétrica dos materiais obtidos na primeira etapa. Nessa etapa foi feita também a análise dos resultados com a finalidade de estabelecer correlações entre propriedades ópticas e características estruturais dos materiais. Por fim, a terceira etapa consistiu no estudo das características dosimétricas das pastilhas produzidas utilizando a técnicas de luminescência, TL e OSL. Na Figura 3.1 é apresentado o fluxograma dos procedimentos experimentais e nas seções a seguir são detalhados os materiais e métodos utilizados.

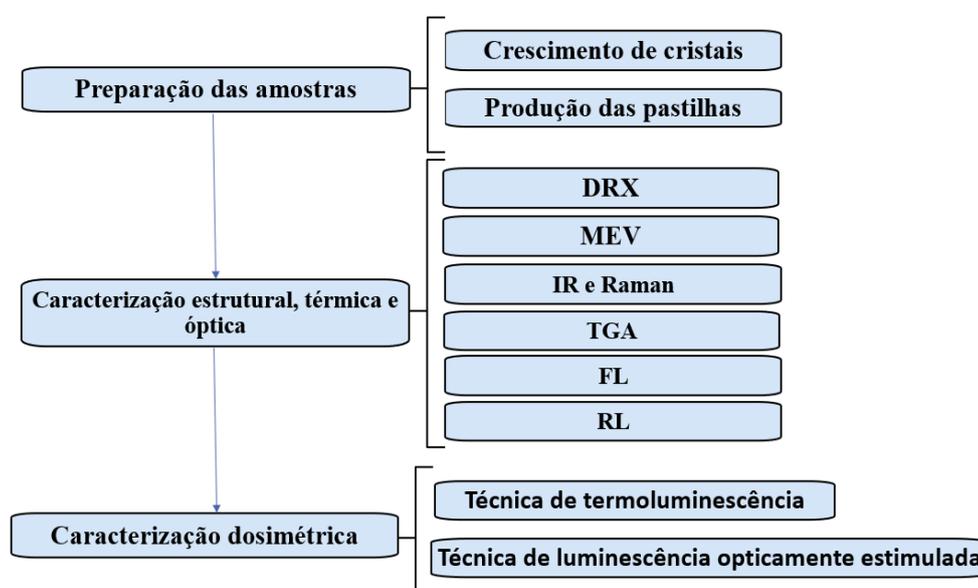


Figura 3.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais empregados para a produção de cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$.

3.2 Materiais

Os materiais base utilizados no crescimento dos cristais estudados estão listados na Tabela 3.1. Os dados apresentados foram transcritos dos próprios rótulos das embalagens dos materiais ou dos sites dos respectivos fabricantes.

Tabela 3.1 – Dados técnicos dos materiais base utilizados na produção das amostras.

Material base	Fórmula linear	Massa molar (g/mol)	Procedência	Pureza (%)
Carbonato de cálcio	CaCO_3	100,09	Merck	99,0
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,08	Vetec/Dinâmica	95,0-99,0
Óxido de térbio	Tb_4O_7	747,69	Alfa Aesar	99,9
Nitrato de manganês	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	251,01	Vetec/Dinâmica	99,0

3.3 Métodos

3.3.1. Crescimento de Cristais de CaSO_4

Inicialmente, os cristais de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ foram preparados utilizando a rota de evaporação lenta aprimorada por Junot (2017). Para cada lote de amostras, foram misturadas 6 gramas de carbonato de cálcio (CaCO_3) com 150 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a quantidade de dopante e co-dopante escolhida, com proporções em mol (%) da massa do CaCO_3 (Figura 3.2).



Figura 3.2 – No almofariz, pó obtido após a homogeneização manual do carbonato de cálcio com dopantes; no béquer, ácido sulfúrico posto sobre o agitador magnético.

Na Tabela 3.2 é apresentada a lista dos compostos produzidos e as respectivas porcentagens dos dopantes, co-dopantes e massas utilizadas no crescimento de cada um deles.

Tabela 3.2 – Compostos produzidos, as respectivas porcentagens de dopantes, co-dopantes e massas.

COMPOSTO	Dopagem (%)	Co-dopagem (%)	Massa do dopante (g)	Massa do co-dopante (g)
CaSO ₄ :Tb	0,10	-----	0,0118	-----
CaSO ₄ :Mn	0,10	-----	0,0118	-----
CaSO ₄ :Mn,Tb	0,10	0,10	0,0118	0,0150

Na primeira etapa da preparação, a solução de CaSO₄+H₂SO₄+H₂O+dopantes, resultante da mistura, é depositada em um béquer e mantida no agitador magnético a 120 °C até completar a homogeneização e a evaporação da água. Posteriormente, no sistema de produção dos compostos (Figura 3.3), a solução é introduzida num balão volumétrico posicionado sobre uma manta aquecedora, a 375 °C, até que todo o ácido evapore. 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. O sistema de produção dos compostos, onde ocorre o crescimento dos cristais, é composto por três partes: sistema selado, de arraste do ar e de aquecimento.

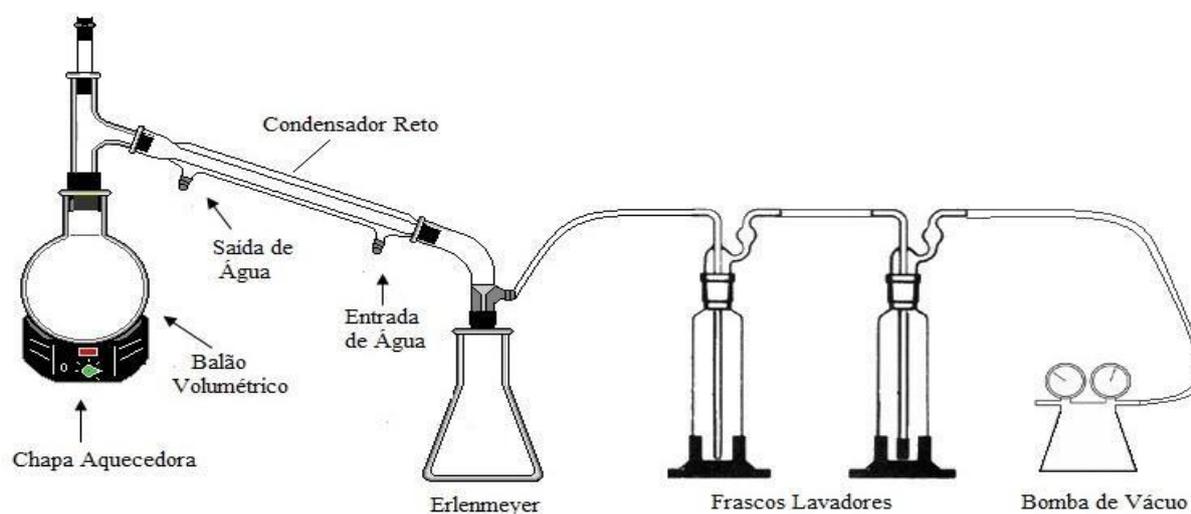


Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental que compõe o sistema de produção dos compostos de CaSO₄ pela rota de evaporação lenta.

A rota de evaporação lenta aprimorada por Junot (2017) permite a reciclagem e a reutilização dos ácidos condensados durante o crescimento dos cristais, 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 são neutralizados em frascos lavadores, contendo hidróxido de sódio.

Posteriormente, cristais aderidos à parede do balão (Figura 3.4) são extraídos e transferidos para um béquer, passando por uma série de lavagens com água destilada à temperatura ambiente, seguidas da lavagem com água destilada aquecida a 100 °C, de forma alternada, até que a solução esteja com pH em torno de 6.



Figura 3.4 – Cristais formados na parede do balão volumétrico.

Após atingir o pH ideal, as amostras são levadas à estufa para o processo de secagem, que visa à evaporação da água contida em sua estrutura. Após a secagem, os cristais são macerados e peneirados, sendo aproveitados os grãos com diâmetros entre 75 e 150 μm .

Na preparação, o pó resultante foi colocado em uma barquinha de alumina e levado ao forno tipo mufla da marca EDG 3000 (Figura 3.5). Os parâmetros de calcinação foram baseados em estudos prévios (Chagas, 2010; Nunes, 2012; Junot, 2017), a exemplo da temperatura e demais parâmetros que proporcionam maior incremento na luminescência do material. Assim, foram adotados os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento de 10 °C/min.; patamar de temperatura máxima a 600 °C por 1 hora; e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min.

O crescimento dos cristais foi realizado no Laboratório de Física Médica (LFM) do Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).



Figura 3.5 – Forno EDG-3000 utilizado para as calcinações, pertencente ao LFM/DFI.

Após a calcinação, o pó resultante foi novamente macerado e o tamanho dos grãos foi selecionado com auxílio de duas peneiras com uma base acoplada (Figura 3.6). Os grãos retidos entre a primeira peneira (150 μm) e a peneira de 75 μm (200 mesh) foram os utilizados para a preparação das pastilhas.



Figura 3.6 – a) Material após a calcinação; b) Peneiras utilizadas para o selecionamento dos grãos dos compostos.

3.3.2 Produção das Pastilhas

Na caracterização TL/OSL, os materiais foram utilizados em forma de pastilhas. Para isso, politetrafluoretileno (Teflon) foi adicionado ao pó calcinado com proporção de massas de 1:1, após os materiais terem sido pesados, postos em forminhas de papel e serem

refrigerados a uma temperatura de aproximadamente -6°C por cerca de 1 hora. O resfriamento é necessário para que o Teflon mude de fase e se misture perfeitamente aos cristais dosimétricos ao ser macerado com ajuda de almofariz e pistilo (Figura 3.7).



Figura 3.7 – Cristais de 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 AY220 (Marte) (Figura 3.8a); em seguida, o pó pesado foi colocado no interior do pastilhador, como mostrado na Figura 3.8b. O pastilhador foi posicionado em prensa hidráulica e foi aplicada uma pressão uniaxial de 100 kgf/cm^2 (1422psi), durante cerca de 10 segundos (Figura 3.8c). As pastilhas cilíndricas produzidas possuem dimensões finais de 30 mg de massa, 4 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, aproximadamente.

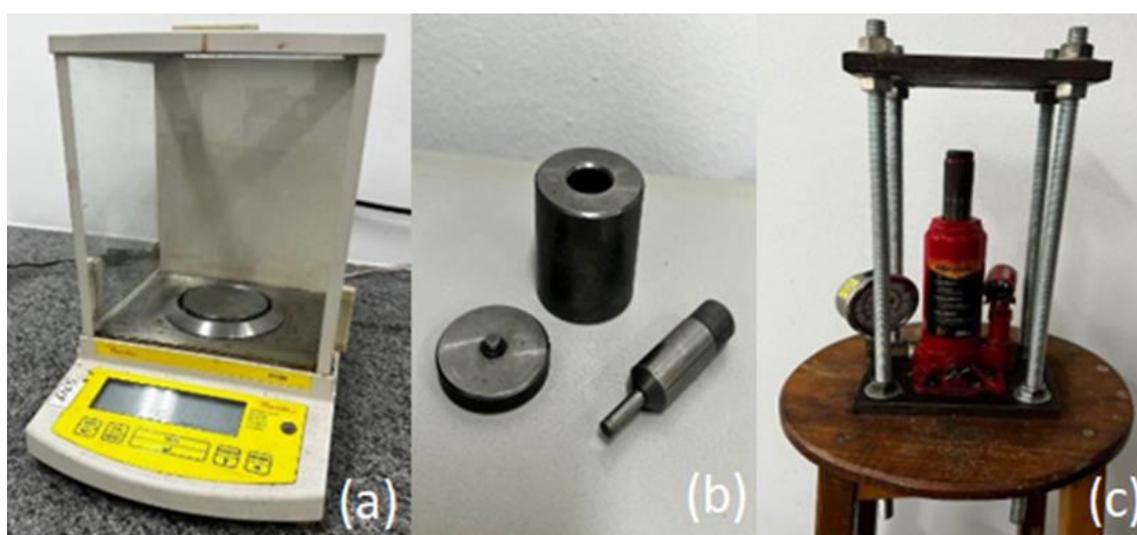


Figura 3.8 – a) Balança analítica; (b) pastilhador de aço com furo de 4 mm de diâmetro; (c) prensa hidráulica utilizada para produzir as pastilhas.

Para as sinterizações, todas as pastilhas foram posicionadas simultaneamente em uma barquinha de alumina e levadas ao forno EDG 3000 (Figura 3.5), sendo mantidas a 450°C por 1 hora; em seguida, sofreram resfriamento lento até entrarem em equilíbrio térmico com o ambiente. As pastilhas foram confeccionadas no Laboratório do Grupo Nanomateriais Funcionais e no Laboratório de Fornos do DFI da UFS.

3.3.3 Metodologia de Caracterização e Análise

3.3.3.1 Caracterização Estrutural, Termogravimétrica e Óptica

Para a caracterização estrutural, termogravimétrica e óptica dos materiais produzidos foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia infravermelha e Raman, análise termogravimétrica, fotoluminescência e radioluminescência.

3.3.3.1.1 Difração de Raios X

Foram realizadas análises de difração de raios X para confirmação da composição das amostras obtidas. O difratômetro de raios X utilizado nas análises era da marca Rigaku (RINT 2000/PC), pertencente ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) (Figura 3.9).

As análises no difratômetro Rigaku foram feitas utilizando o pó calcinado de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ com grãos entre 75 μm e 150 μm , como informado anteriormente. As medições foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu, com tubo operando em 40 kV/30 mA, no modo varredura contínua de 20° até 80°, com passos de 0,05° min^{-1} .

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 intuito de identificar as fases cristalinas dos materiais.



Figura 3.9 – Difratorômetro Rigaku pertencente ao IFUSP.

3.3.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de se estudar a morfologia e porosidade das amostras de CaSO_4 , foram feitas micrografias por MEV do pó de CaSO_4 após a calcinação em $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, e das pastilhas sinterizadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio de marca HITACHI, modelo TM3000 (Figura 3.10), no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS).

Para evitar que os materiais analisados contaminassem a coluna do equipamento MEV, eles foram fixados sobre porta amostras (stubs) metálicos com auxílio de fita carbono dupla face.



Figura 3.10 – Microscópio Eletrônico de Varredura, HITACHI TM3000.

3.3.3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia Raman

Foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ na região entre 4000 e 500 cm^{-1} com o intuito de averiguar a presença de grupos funcionais dos compósitos. O aparelho utilizado foi um espectrômetro Spectrum Two (Figura 3.11a), marca PerkinElmer, do Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe – NEREES (SergipeTec). O agente dispersante empregado para a formação da pastilha empregada na análise foi o brometo de potássio (KBr).

Os espectros Raman para identificação dos principais modos de vibração dos compósitos foram obtidos com um espectrômetro Raman Dispersivo Senterra, fabricado pela Bruker Optik (Figura 3.11b), usando um laser de diodo de 780 nm de comprimento de onda e lente objetiva de $20\times$. A potência de laser empregada foi 100 mW e a faixa espectral considerada foi de $200 - 1500\text{ cm}^{-1}$.

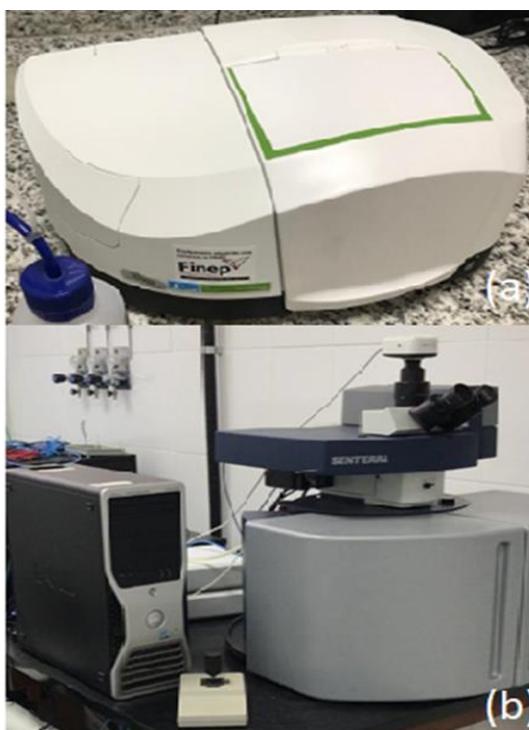


Figura 3.11– (a) Espectrômetro FT-IR Spectrum Two; (b) Espectrômetro Raman Dispersivo Senterra, Bruker Optik.

3.3.3.1.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras de CaSO_4 foi realizada no analisador termogravimétrico TGA-50 Shimadzu (Figura 3.12), instalado no Centro de Laboratórios de

Química Multiusuários (CLQM-UFS). O comportamento térmico foi investigado utilizando uma amostra com massa em torno de 6 mg, cadinho de platina, atmosfera dinâmica de nitrogênio como gás de arraste a uma vazão de 50 mL/min. Na análise, a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 °C/min entre a temperatura ambiente (~24 °C) até 1000 °C.



Figura 3.12– Analisador Termogravimétrico TGA-50 – Shimadzu.

3.3.3.1.5 Fotoluminescência

Com o intuito de mapear os espectros de excitação e emissão foi utilizado um espectrofluorímetro FP-8600 da Jasco (Figura 3.13), sendo o mapeamento realizado à temperatura e pressão ambientes, no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS). O espectrofluorímetro é equipado com lâmpada de Xenônio de 150 W de potência e com sistema fotométrico, que usa luz monocromática para monitorar a saída da intensidade da lâmpada. Para realizar as medições foi utilizado o pó calcinado de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ juntamente com o suporte de modelo FPA - 810 acoplado ao modelo de cela PSH – 002.



Figura 3.13 – Espectrofluorímetro modelo FP-8600 utilizado para realização das medidas de fotoluminescência.

3.3.3.1.6 Radioluminescência

O espectro de emissão fluorescente das amostras produzidas também foi monitorado através de radioluminescência. As amostras foram excitadas com radiação X (tensão de 40kV e corrente de 0,2mA) do tubo de raios X de um equipamento fabricado pela Moxtek, em temperatura ambiente. Para a coleta da luminescência das amostras, foi usado um espectrômetro de alta resolução da Ocean Optics e um computador acoplado ao sistema para a aquisição de dados. Os espectros de emissão foram medidos no intervalo de 200 nm a 1000nm, com tempo de excitação de 3 s e tempo de integração de 20 s. As medidas foram realizadas no Laboratório de Dosimetria das Radiações do Instituto de Física da USP.

3.3.3.2 Caracterização Dosimétrica

Serão apresentados a seguir os equipamentos e métodos empregados para a caracterização dosimétrica dos compostos $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$.

3.3.3.2.1 Sistemas de Irradiação

As irradiações foram realizadas no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) e no Centro de Metrologia das Radiações (CMR), ambos localizados no IPEN, empregando fontes de radiação beta, gama e X.

As irradiações dos compostos e dosímetros com a fonte beta de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ foram realizadas em uma leitora TL/OSL Risø (Figura 3.14). Esse equipamento possui fonte

acoplada, que apresentava taxa de dose absorvida de 0,07 Gy/s em agosto de 2022, de acordo com o certificado de calibração do instrumento.

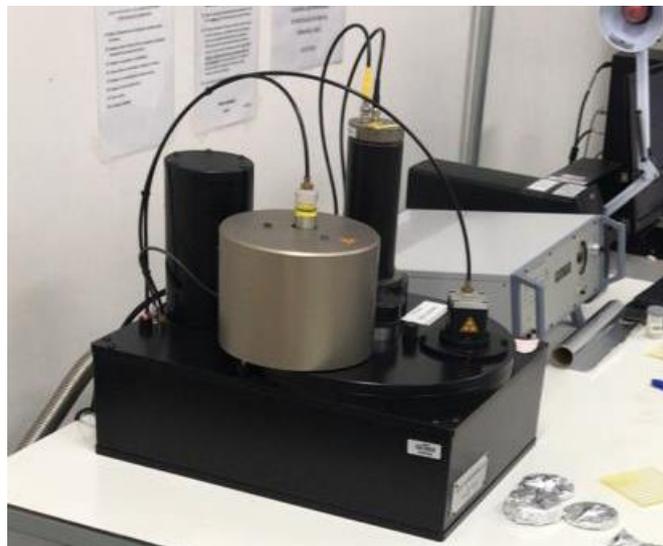


Figura 3.14 – Leitora TL/OSL da Risø com fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) acoplada.

As irradiações com radiação gama de ^{60}Co (energia média de 1,25 MeV) foram feitas no irradiador Gamma-cell, modelo 220, pertencente ao IPEN, com taxa de dose de 383,65 Gy/h em agosto de 2022.

Para as irradiações com fonte de radiação X foi utilizado o equipamento Pantak/Seifert, modelo ISOVOLT 160-HS com feixes de energia média de 34 keV, na qualidade RQR5, também pertencente ao IPEN. Para as irradiações com feixes de raios X e gama, os dosímetros foram acondicionados no interior de suportes de polimetilmetacrilato (PMMA) e posicionados nos irradiadores, que podem ser identificados dentro do quadro em vermelho nas Figuras 3.15a e 3.15b.

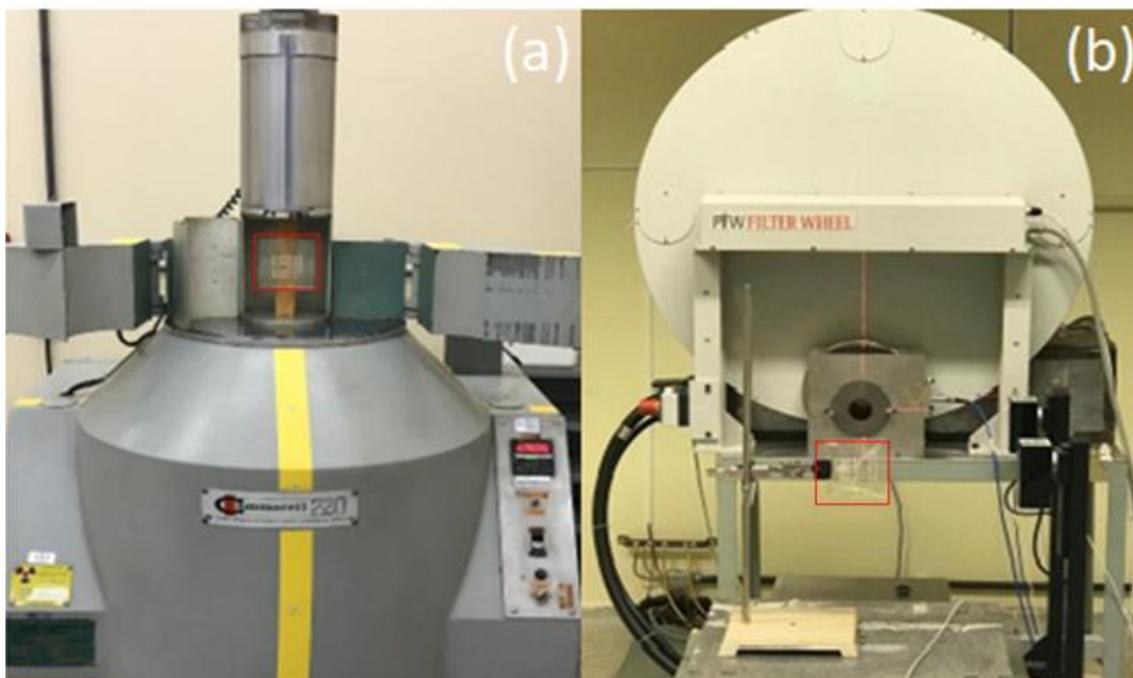


Figura 3.15 – Pastilhas acomodadas em suporte de PMMA (dentro do quadro em vermelho), prontas para serem irradiadas em: (a) Irradiador Gamma-cell de ^{60}Co ; (b) Equipamento de raios X Pantak/Seifert, modelo ISOVOLT 160-HS.

3.3.3.2 Sistema de Medição da Risø TL/OSL

Para a caracterização TL/OSL, foi utilizado o sistema leitor TL/OSL Risø (Risø National Laboratory, Denmark), modelo TL/OSL-DA-20, pertencente ao CMR/IPEN (Figura 3.16a). O equipamento possui duas fontes de radiação, uma fonte alfa (^{241}Am) e outra de beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), sistema de aquecimento, LEDs (azuis e infravermelhos), um sistema de detecção da luminescência que compreende um tubo fotomultiplicador combinado com filtros ópticos e um carrossel (Figura 3.16b), 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 gasoso.

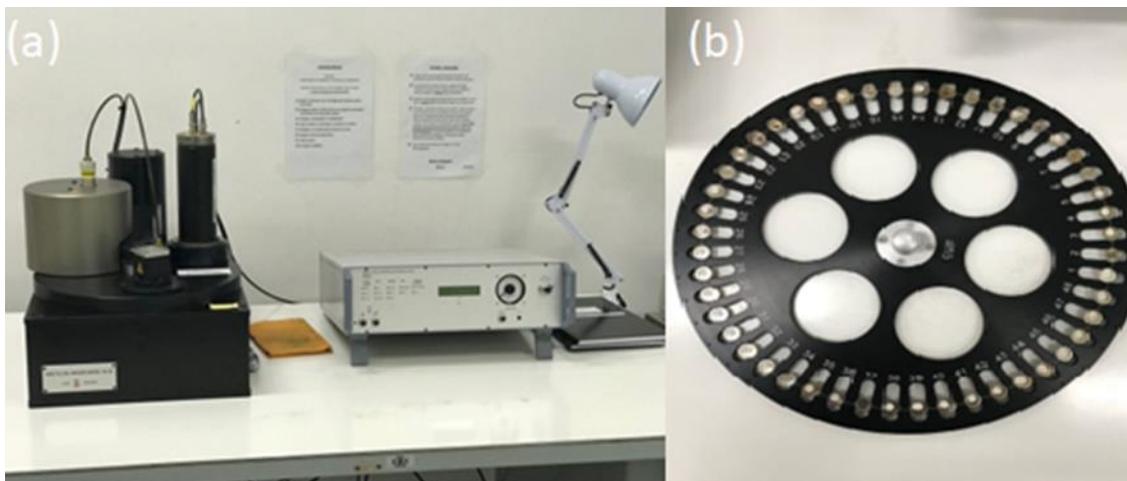


Figura 3.16 – a) Leitora TL/OSL da Risø e seu controlador. (b) Carrossel da leitora com capacidade para 48 amostras.

Na aquisição do sinal de TL, as amostras foram aquecidas individualmente na leitora até 400°C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/s e fluxo constante de nitrogênio de 1 L/min.

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

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/OSL, por meio de uma fibra óptica. As análises dos espectros TL foram realizadas com intuito de se obter informações sobre os centros de recombinação luminescentes responsáveis pela curva de emissão TL. Para a obtenção desses espectros, as amostras foram tratadas termicamente no forno 671 IRD/CNEN a 450°C por 1 hora; posteriormente foram expostas a uma dose de 100 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e o sinal foi medido com os mesmos parâmetros das análises TL feitas sem o espectrômetro.

As amostras podem ser estimuladas opticamente para leitura do sinal OSL por 28 diodos emissores de luz (LEDs) azul (470 nm) ou por outros 28 LEDs de infravermelho (830 nm), com emissão em modo onda contínua e linearmente modulada. Nas leituras do sinal OSL das amostras foram utilizados apenas os LEDs azuis, com potência óptica de 90% e durante 40s. A modalidade de leitura OSL utilizada foi de estimulação óptica de 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 das amostras. A aquisição dos dados foi feita através do *software Analyst*, que permite acesso ao arquivo com os dados das medições, visualizar e analisar as curvas TL e OSL.

3.3.3.2.3 Tratamento Térmico de Reutilização

Após cada avaliação TL e OSL, para a reutilização das pastilhas, elas foram tratadas termicamente a 400 °C durante 60 minutos no forno 671 IRD/CNEN (Figura 3.17a), sobre plaquetas de alumínio (Figura 3.17b). 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 luminescentes reprodutíveis às doses às quais tenha sido exposto.

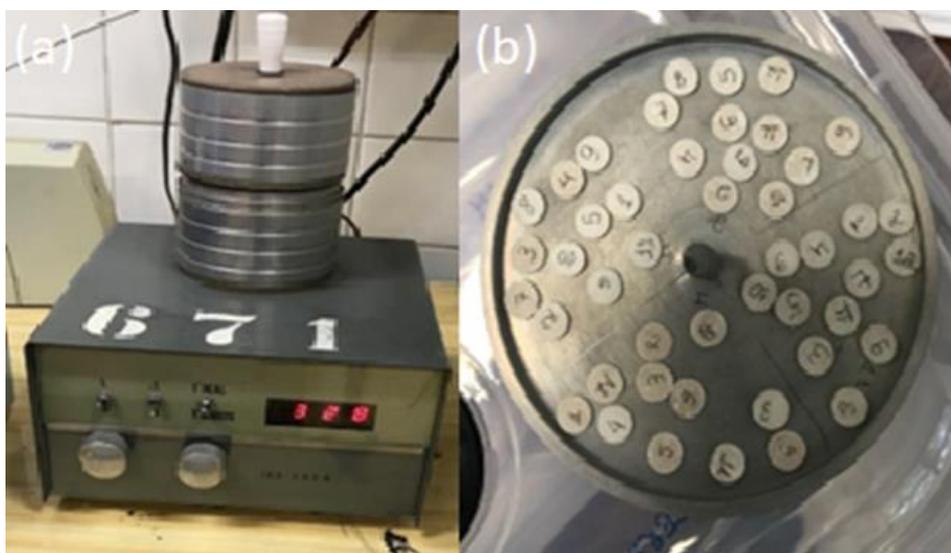


Figura 3.17 – (a) Forno 671 IRD/CNEN utilizado para sinterizações das pastilhas posicionadas em plaquetas de alumínio (b) para o tratamento térmico de reutilização.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1. Caracterização Estrutural, Termogravimétrica e Óptica

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi empregada para se determinar a estrutura cristalina das amostras ($\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$) preparadas na forma de pó, visando à identificação das respectivas fases cristalinas após calcinação. Na Figura 4.1, os difratogramas são apresentados juntamente com o padrão obtido do banco de dados cristalográficos ICDD 00-037-1496. Os resultados revelam que as amostras obtidas concordam com o padrão ICDD 00-037-1496, com parâmetros de rede $a = 6,9933 \text{ \AA}$, $b = 7,0017 \text{ \AA}$, $c = 6,2411 \text{ \AA}$ e nenhuma evidência de fases secundárias observadas.

A célula unitária do CaSO_4 , ilustrada na Figura 4.2, contém 24 íons. Os cátions de cálcio (Ca^{2+}) são ligados por oito íons de oxigênio (O^{2-}) localizados em duas posições diferentes, representados como O_1 e O_2 , enquanto o íon de enxofre (S^{6+}) é circundado por um tetraedro de quatro íons de oxigênio. As distâncias interplanares d_{hkl} dos cinco picos principais em valores de 2θ de $25,25^\circ$, $31,25^\circ$, $38,55^\circ$, $40,70^\circ$ e $48,65^\circ$ foram de $3,5242 \text{ \AA}$, $2,8599 \text{ \AA}$, $2,3335 \text{ \AA}$, $2,2150 \text{ \AA}$ e $1,8700 \text{ \AA}$, respectivamente. Esses picos correspondem aos planos de reflexão (020), (012), (202), (212) e (032). Os parâmetros de rede das amostras foram calculados usando a seguinte fórmula para estrutura ortorrômbica (Das *et al.*, 2016):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

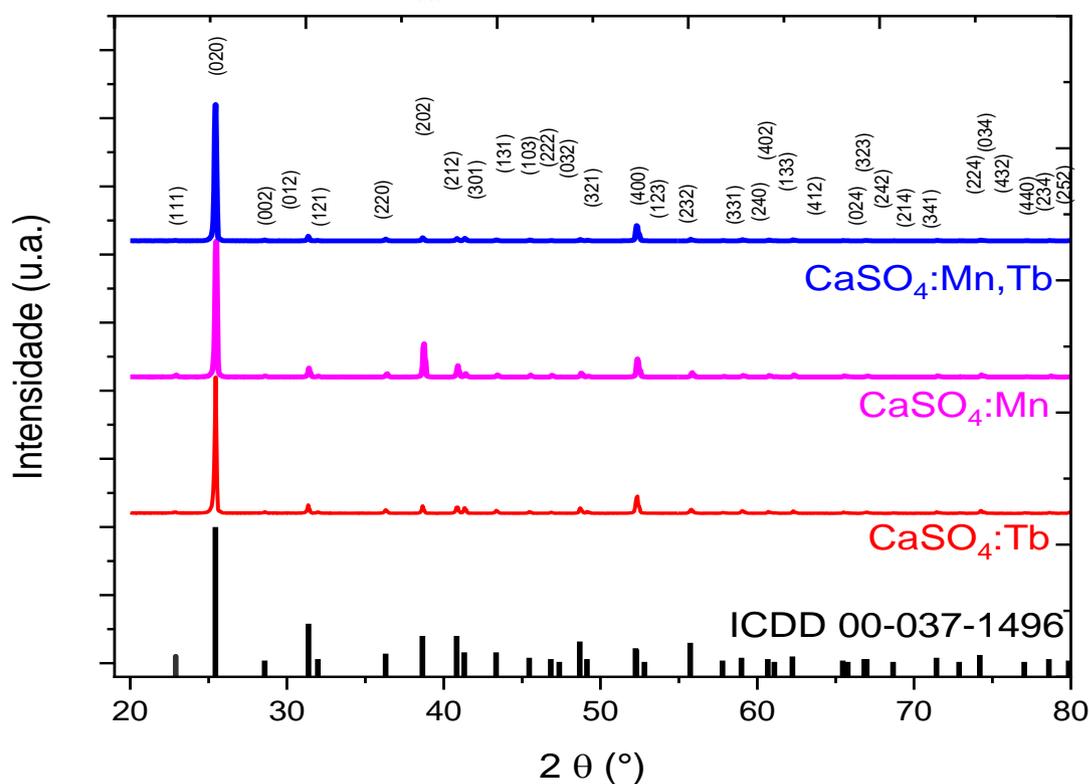


Figura 4.1 – Difratogramas de raios X dos pós de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$,

apresentados juntamente com o padrão cristalográfico (ICDD 00 037 1496). Os planos correspondentes de cada pico de reflexão são indicados na figura.

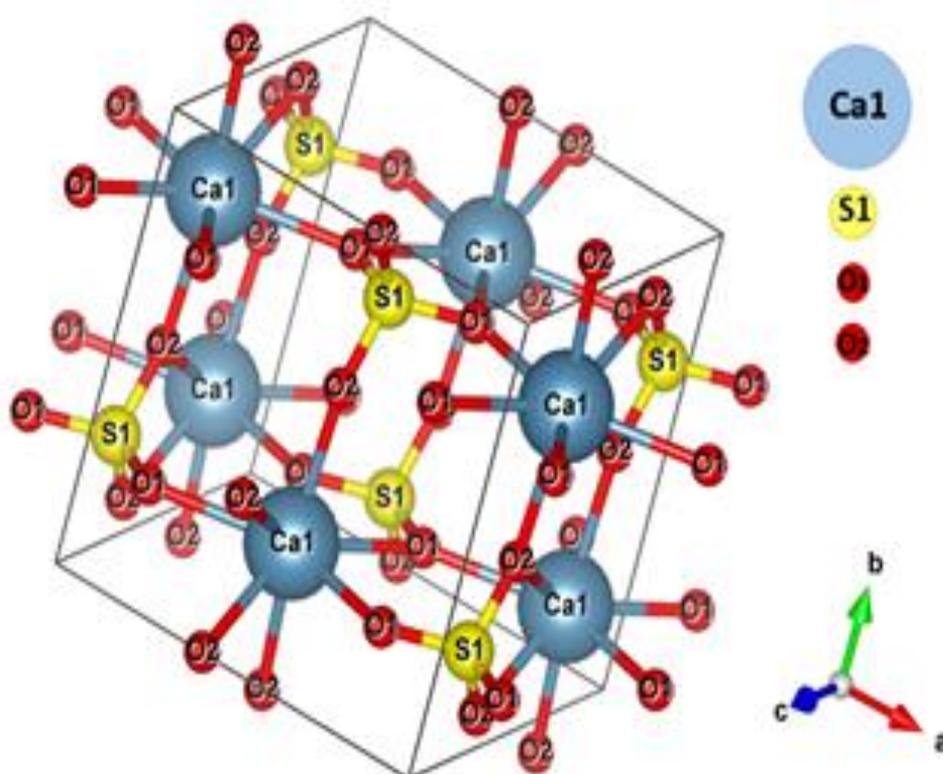


Figura 4.2 – Estrutura ortorrômbica da célula unitária CaSO_4 , obtida pelo VESTA.

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 4.3 podem ser observadas imagens de MEV (micrografias) dos grãos do CaSO_4 obtidos após a calcinação do composto a 600°C por 1 hora, seguida pela moagem e a separação granulométrica. As micrografias mostram que os grãos se encontram bastante aglomerados com estruturas menores interligadas. Esses grãos apresentam morfologia irregular, com dimensões médias de cristal $<150\ \mu\text{m}$ devido ao processo de selecionamento dos grãos, que antecede o procedimento de confecção das pastilhas, conforme apresentado na seção 3.2.

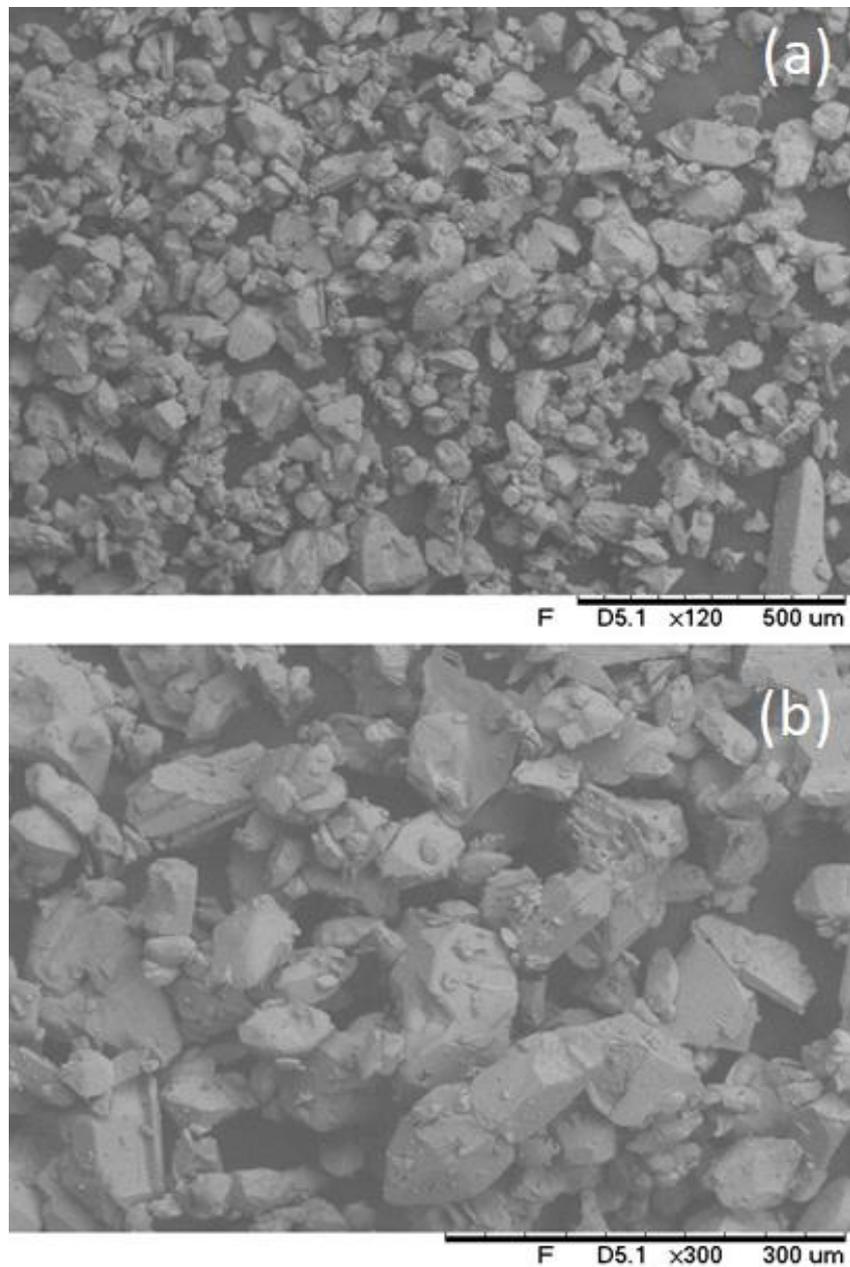


Figura 4.3 – (a) Imagens de MEV dos grãos calcinados de CaSO_4 obtidas após moagem e a separação granulométrica dos pós com aproximação 120X e b) 300X.

A fim de analisar o comportamento dos grãos após a prensagem e sinterização das pastilhas, micrografias da superfície das pastilhas do composto foram obtidas em diferentes ampliações.

Uma superfície homogênea e coesa pode ser observada na micrografia mostrada na Figura 4.4a. As pastilhas também apresentaram baixa porosidade, conforme observado na Figura 4.4b, que mostra micrografia MEV obtida com maior ampliação. A baixa porosidade das pastilhas produzidas é resultado de uma combinação de fatores, que inclui a etapa de uso de cristais pré-selecionados, escolha de aglutinante apropriado - Teflon (DuPont), compactação do material com pressão controlada, e temperatura de sinterização adequada.

A baixa porosidade dos dosímetros é fundamental para aplicações dosimétricas. Essa característica melhora a condutividade térmica, evita a entrada de contaminantes e umidade, garante a distribuição uniforme da radiação absorvida. A baixa porosidade também permite a reutilização das pastilhas, mantendo a consistência do sinal luminescente emitido e evitando a fragilidade e desprendimento de grãos.

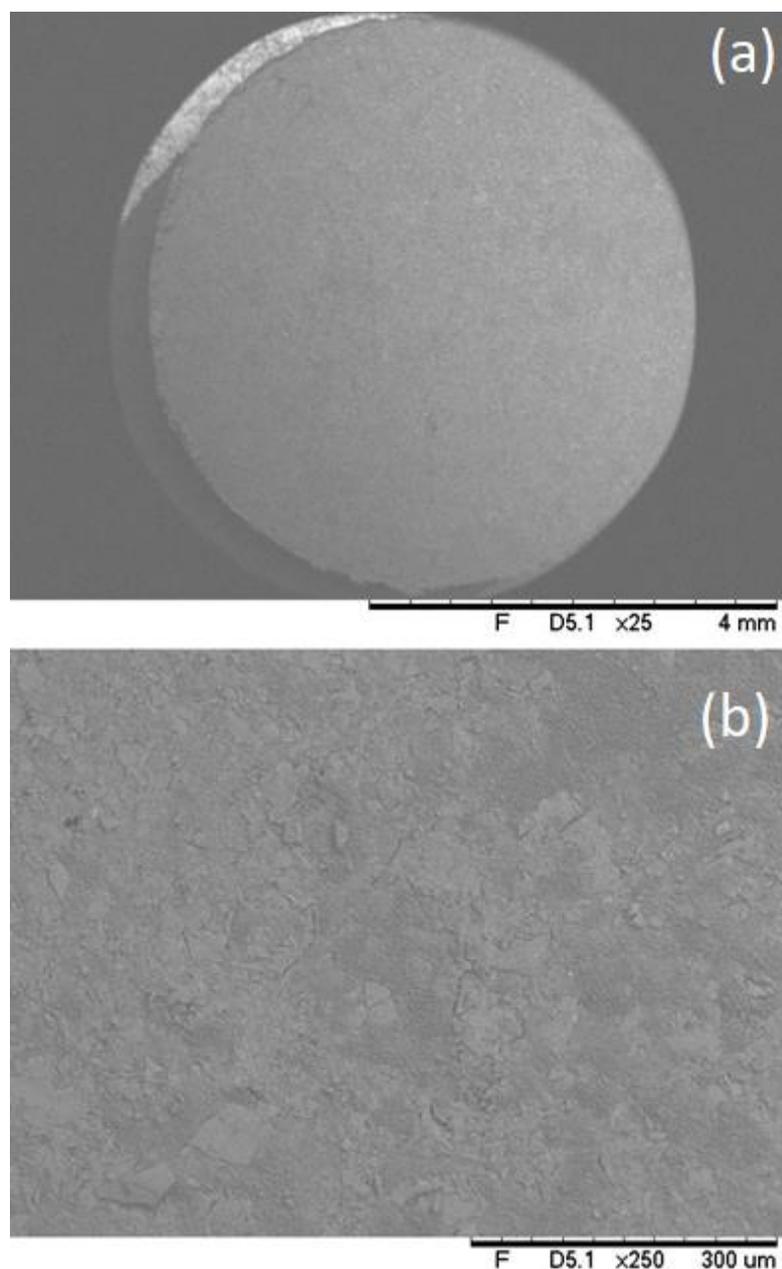


Figura 4.4 – Micrografias (MEV) das pastilhas das amostras produzidas pós a sinterização a 450°C por 1 hora com aproximação de a) 25X e b) 250X.

4.1.3. Espectroscopia IR e Raman

Os espectros FTIR dos compostos de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ são mostrados na Figura 4.5, sendo semelhantes entre si. Na figura, pode ser identificada uma

banda larga centrada em cerca de 3440 cm^{-1} , que é atribuída à vibração de estiramento dos grupos OH (Bezrodna *et al.*, 2004; McIntosh *et al.*, 2017). A banda em 2972 cm^{-1} e as duas bandas de baixa intensidade em 2932 cm^{-1} e 2885 cm^{-1} resultam do estiramento C-H (Coates, 2000).

O duplete observado em torno de 2350 cm^{-1} é devido ao estiramento do CO_2 , e as duas bandas em 2246 cm^{-1} e 2135 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento da ligação tripla carbono-carbono em alcinos (McIntosh *et al.*, 2017; Bhadane *et al.*, 2016). Os modos vibracionais característicos de estiramento de ligação C=C também são observados em 1625 cm^{-1} .

Esses diferentes picos e bandas nos espectros FTIR são características das diferentes vibrações moleculares e ligações químicas presentes nos compostos analisados. Cada grupo funcional ou ligação química apresenta uma faixa específica de absorção no espectro FTIR, permitindo a identificação e análise dos componentes presentes na amostra. Dessa forma, a presença dos grupos constituídos de carbono, hidrogênio e oxigênio no espectro FTIR pode ser atribuída ao uso de álcool isopropílico durante a preparação das amostras.

Por último, a formação da ligação sulfato é visualizada na faixa de 1300 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , com picos em 1155 , 1020 , 613 e 593 cm^{-1} que são atribuídos a (SO_4) vibrações de estiramento e flexão (Martin *et al.*, 1987).

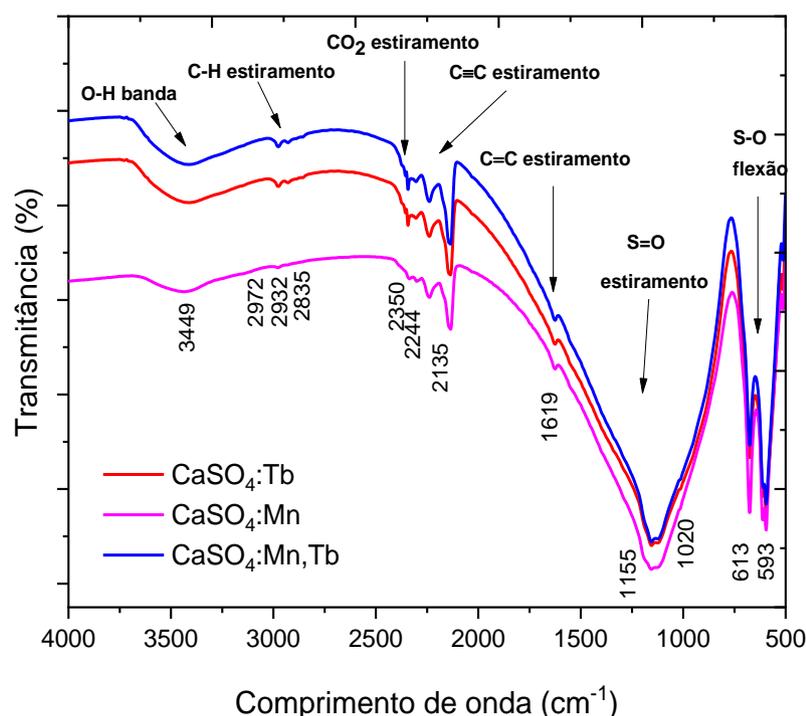


Figura 4.5- Espectros FTIR de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$.

Assim como observado nos espectros FTIR, os espectros Raman das amostras, mostrados na Figura 4.6, são semelhantes, indicando que não há diferenças substanciais entre $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$; logo, não há variações nas ligações químicas dessas amostras.

É importante notar que os picos observados nos espectros Raman destes compostos se referem apenas aos modos de vibração tetraedro do SO_4 . O pico mais intenso, localizado em 1016 cm^{-1} , corresponde às frequências vibracionais do modo de estiramento simétrico (ν_1) do tetraedro de SO_4 . Os picos menos intensos em 419 cm^{-1} e 501 cm^{-1} são atribuídos à flexão simétrica (ν_2), e o picos em 612 cm^{-1} , 629 cm^{-1} e 676 cm^{-1} são atribuídos à flexão assimétrica (ν_4). Finalmente, os picos em 1110 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração de estiramento antissimétrico (ν_3) (Prieto-Taboada *et al.*, 2014). Assim, todas as atribuições de pico indicam a presença de fases da anidrita nas amostras, confirmando a identidade dos compostos, em acordo com as análises de DRX.

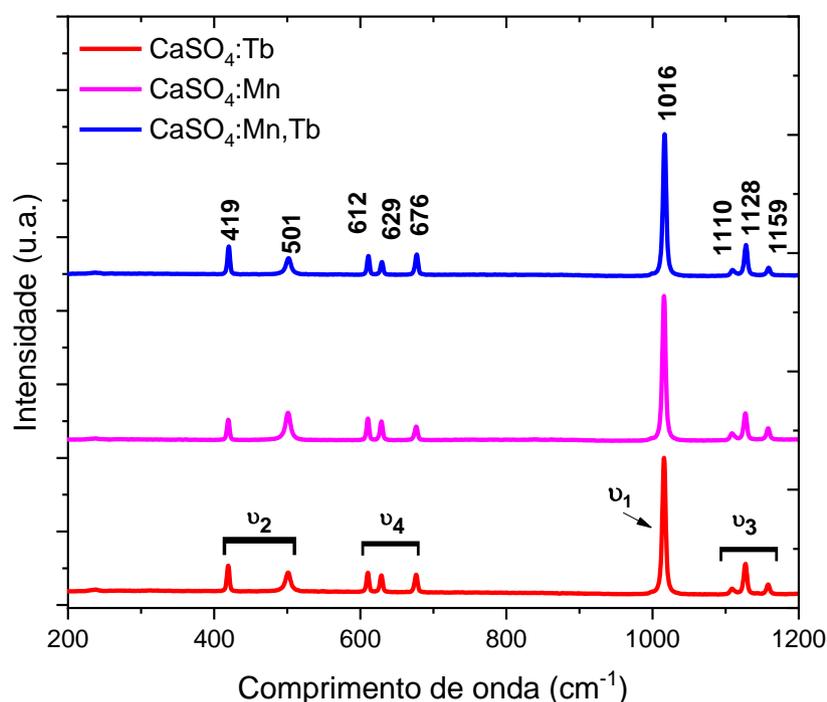


Figura 4.6 – Espectros Raman de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$.

4.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Os comportamentos térmicos dos pós de CaSO_4 foram determinados por análise termogravimétrica (TGA), conforme mostrado na Figura 4.7. Há uma perda de massa de apenas 1% das amostras de CaSO_4 aquecidas até 450 °C e uma perda de massa adicional de 20,3% no aquecimento até 1000 °C . Isso mostra que a temperatura utilizada para sinterização

das pastilhas a 450°C por 1 h é adequada, pois não há grandes perdas de massa, indicando ausência de alterações estruturais adicionais nesta região.

Esses resultados são essenciais para avaliar a estabilidade térmica dos materiais sinterizados, garantindo sua aplicação adequada em características dosimétricas e assegurando sua eficiência nos processos de reutilização.

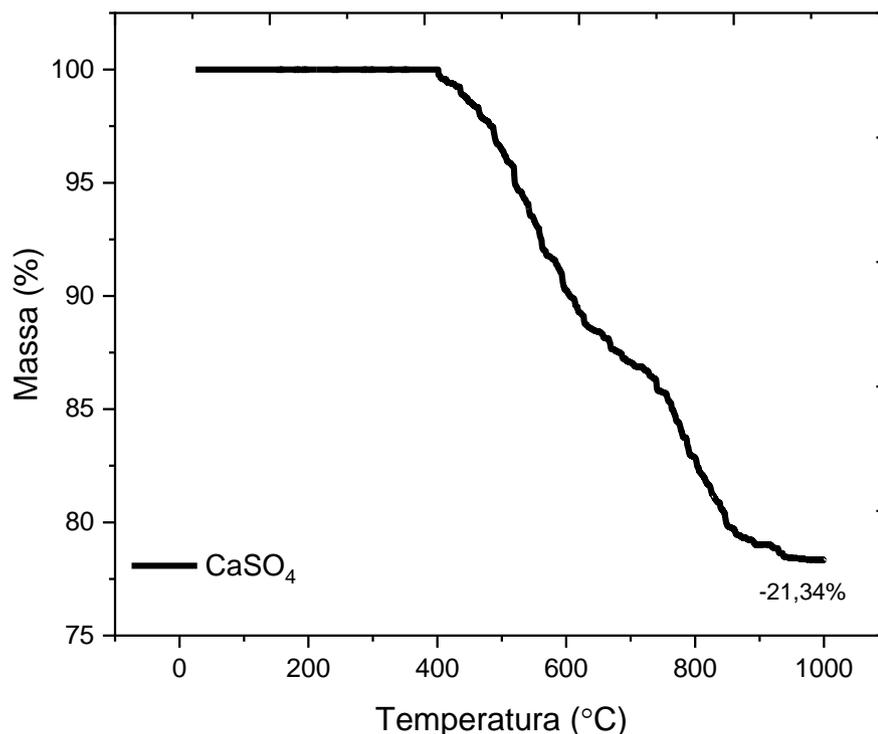


Figura 4.7- Curva de TGA das amostras preparadas.

4.1.5. Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência

Para estudar as propriedades luminescentes das amostras de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb, foram também medidos os espectros de emissão e excitação fotoluminescente (Figuras 4.8 e 4.9). A fim de se obter um melhor comparativo entre os espectros das diferentes amostras, as medições foram feitas nas mesmas condições, e os espectros finais representam uma média de três medições para cada amostra.

A Figura 4.8 mostra o espectro de excitação dos compostos dopados com Tb³⁺, registrado no intervalo de 200 nm a 400 nm, com emissão monitorada na transição ⁵D₄ → ⁷F₅, em 545 nm. Os espectros de excitação dos fósforos exibem uma banda com máximo em 213 nm, que é atribuída à transição eletrônica 4f-5d do ion Tb³⁺, e uma fraca banda de absorção de 240 até 400 nm, correspondendo às transições 4f-4f (Li *et al.*, 2017).

O espectro de emissão foi obtido com excitação monitorada na banda de maior energia (relativa às transições 4f-5d), em 213 nm. As emissões obtidas consistem em transições 4f⁸ → 4f⁸ nas regiões verde e azul. As emissões são atribuídas às transições ⁵D₄ →

7F_J ($J = 6,5,4,3$), na região verde, e ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 5,4,3,2$) na região azul (Li *et al.*, 2017; Hao *et al.*, 2009)

Os espectros de excitação e emissão de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ exibem um perfil semelhante, porém com uma melhora na intensidade dos espectros das amostras co-dopadas com Mn^{2+} . Isso é atribuído ao aumento da absorção e transferência de energia do hospedeiro para os íons Tb^{3+} na presença de Mn^{2+} que foi capaz de gerar defeitos de estrutura de forma mais satisfatória.

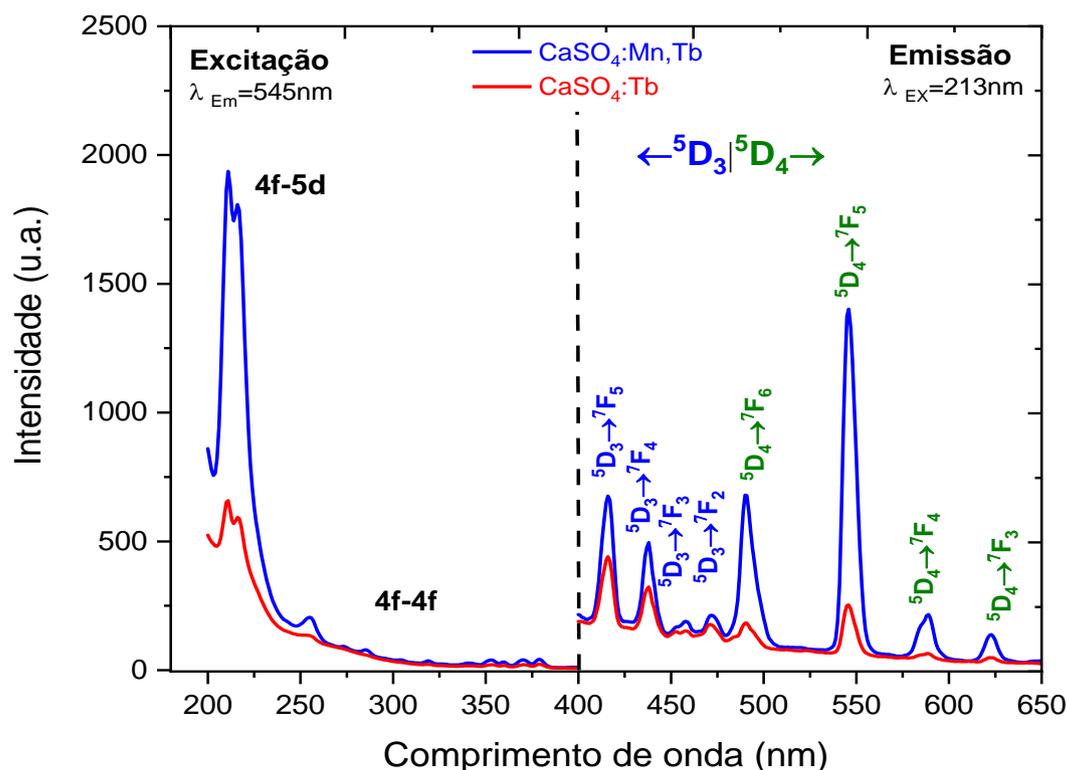


Figura 4.8 – Espectros de emissão e excitação das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$, evidenciando a transição do Tb^{3+} ($\lambda_{\text{exc}}=213\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=545\text{nm}$).

Com intuito de evidenciar a transição do manganês, foram obtidos espectros de emissão e excitação fotoluminescente das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ com parâmetros de monitoramento distintos em relação aos discutidos nos parágrafos anteriores.

A Figura 4.9 mostra os espectros de excitação com emissão monitorada em 493 nm. O $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ exibe bandas com máximo em 213 nm e uma fraca banda de absorção de 240 nm até 400 nm, que também foram observadas quando as amostras foram excitadas em 545 nm, conforme discutido anteriormente, devidas às transições 4f-5d e 4f-4f do íon Tb^{3+} , respectivamente, enquanto o espectro de excitação de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ mostra uma banda a partir de 200 nm, atribuída à excitação do complexo $(\text{SO}_4)^{2-}$ (Van der Kolk *et al.*, 2001). É observada também uma banda característica em 398 nm, que é atribuída às transições de ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$ dos íons Mn^{2+} (Hou *et al.*, 2012).

Ao monitorar a emissão em 398nm, a emissão na região do verde, em ~ 500 nm, é típica para os íons de manganês bivalentes, e corresponde à transição $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ no íon Mn^{2+} (Luchechko *et al.*, 2019; Menon *et al.*, 2005; Zahedifar *et al.*, 2011). As outras emissões observadas no espectro do $CaSO_4:Mn,Tb$ em 470 nm ($^5D_3 \rightarrow ^7F_2$), 490 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$) e 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) correspondem às transições do íon Tb^{3+} (Li *et al.*, 2017; Hao *et al.*, 2009). O aparecimento das bandas de absorção relativas a Tb^{3+} confirma que os íons Mn^{2+} são essencialmente excitados pelos íons Tb^{3+} porque a emissão em cerca de 490 nm só é observada no espectro de Mn^{2+} . Assim, uma transferência de energia do íon Tb^{3+} aos íons Mn^{2+} ocorre. De acordo com a teoria da transferência de energia desenvolvida por Dexter (1953), o mecanismo de transferência de energia através da interação multipolar depende da extensão da sobreposição do espectro de emissão do sensibilizador (Tb^{3+}) com o espectro de absorção do aceitador (Mn^{2+}).

Assim, o processo de transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Mn^{2+} depende da extensão da sobreposição da banda de emissão de Tb^{3+} e da banda de absorção de Mn^{2+} . Devido à sobreposição parcial das bandas de emissão dos níveis 5D_4 com a banda de absorção do nível 4T_1 , é considerável supor que o processo de transferência de energia pode estar associado ao nível 4T_1 de íons Mn^{2+} . Portanto, o processo de transferência de energia pode ser descrito da seguinte forma: a energia que preenche o nível 5D_4 por relaxamento não radiativo de níveis de energia mais altos ou absorção direta é transferido para os níveis 4T_1 por interação multipolar. Como resultado, ocorre a luminescência característica (You *et al.*, 2008).

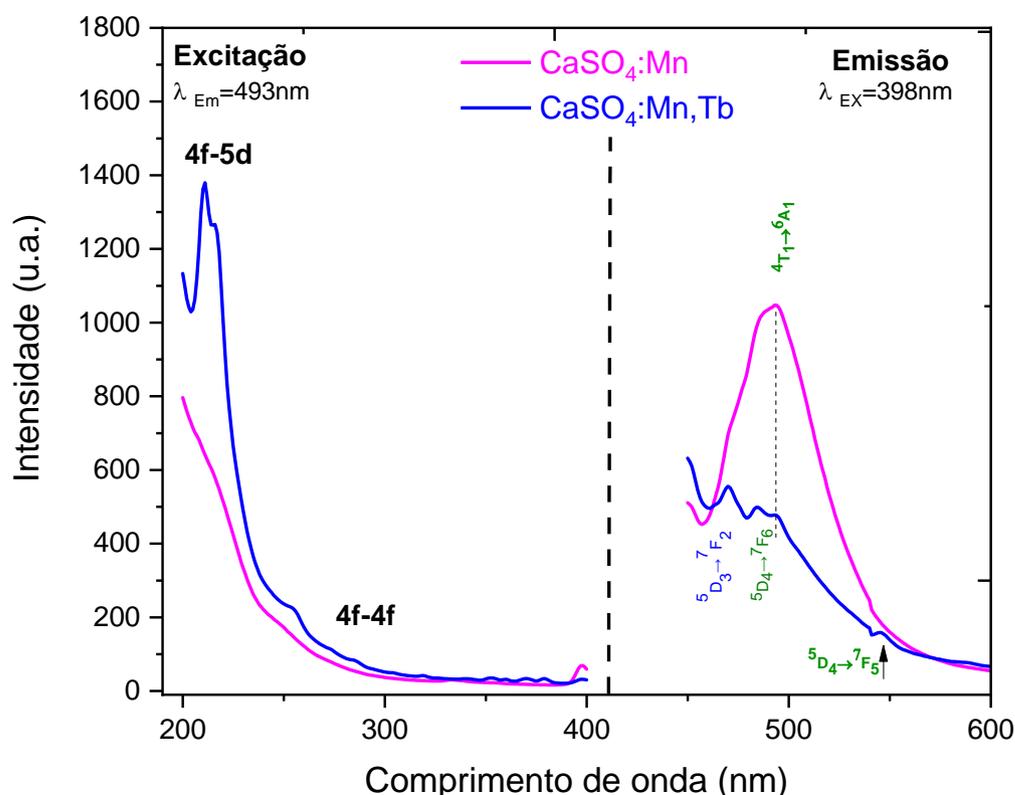


Figura 4.9 – Espectros de emissão e excitação das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$, evidenciando a transição do Mn^{2+} ($\lambda_{\text{exc}}=398\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=493\text{nm}$).

4.2. Caracterização dosimétrica

4.2.1 Termoluminescência

4.2.1.1. Curvas de emissão TL

Foram obtidas curvas de emissão TL dos compostos de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$. Para todas as amostras, 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 e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/s}$.

Na Figura 4.10, pode-se observar que as curvas de emissão TL mais intensas foram exibidas por $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, seguido das exibidas por $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$.

O $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ apresenta um pico TL em torno de $190\text{ }^\circ\text{C}$. Isso denota uma grande vantagem deste material em comparação com os materiais $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ relatados na literatura, uma vez que picos em temperatura mais elevada são mais estáveis do que os de temperatura mais baixa.

Foram observadas variações nas curvas de emissão TL do material $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ em diferentes estudos. Por exemplo, Medlin (1961) obteve amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ pelo método de precipitação, e as amostras produzidas mostraram uma curva de emissão com um único pico em torno de $140\text{ }^\circ\text{C}$. Zahedifar *et al.* (2011) sintetizaram este material pelo método

hidrotérmico e identificaram uma curva emissão TL complexa com três picos sobrepostos, enquanto pelo método de Yamashita *et al.* (1970), esta curva de emissão do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ apresentou um único pico a 100°C .

O $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ estudado neste trabalho apresentou pico principal em aproximadamente 185°C e um pico de baixa intensidade em torno de 300°C . A sua curva de emissão TL se assemelha à desse composto, quando produzido pelo método co-precipitação, no trabalho de Khan *et al.* (2015).

Ao se comparar as curvas de emissão TL dos compostos $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$, observa-se que a codopagem com térbio resultou na alteração da quantidade de picos. Isso indica que a adição do co-dopante gerou novos centros de recombinação, distintos dos de $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$, localizados em níveis de energia mais profundos. A curva de emissão do fósforo $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ mostra dois picos dosimétricos, o primeiro em aproximadamente 205°C e o segundo em 325°C .

As deconvoluções da curva de emissão das amostras produzidas e os parâmetros cinéticos TL foram obtidos por meio do software OriginLab 8.0 (OriginLab Co., EUA). A curva TL foi ajustada utilizando a equação para a ordem cinética geral apresentada por McKeever e Chen (1997), a fim de determinar os parâmetros de ordem cinética (b), energia de ativação (E) e fator de frequência (s) dos picos TL.

Conforme mostra a Figura 4.11, as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ exibiram curva de emissão composta pela sobreposição de dois picos intensos em torno de 179°C e 212°C e um de baixa intensidade em torno de 267°C . A emissão TL do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ é composta pela sobreposição de dois picos, o primeiro em torno de 184°C e o segundo em 220°C . O $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ também apresentou curva de emissão com dois picos, mas em temperaturas mais elevadas em comparação às do composto sem Tb, sendo o primeiro pico em 205°C e o segundo em 325°C .

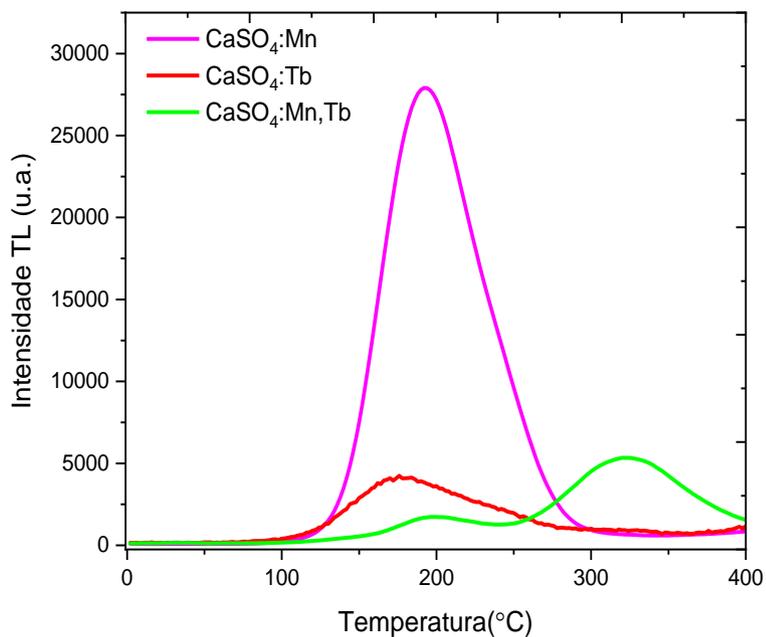


Figura 4.10 – Curvas de emissão TL de amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ irradiadas com fonte beta de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ com dose de 1 Gy.

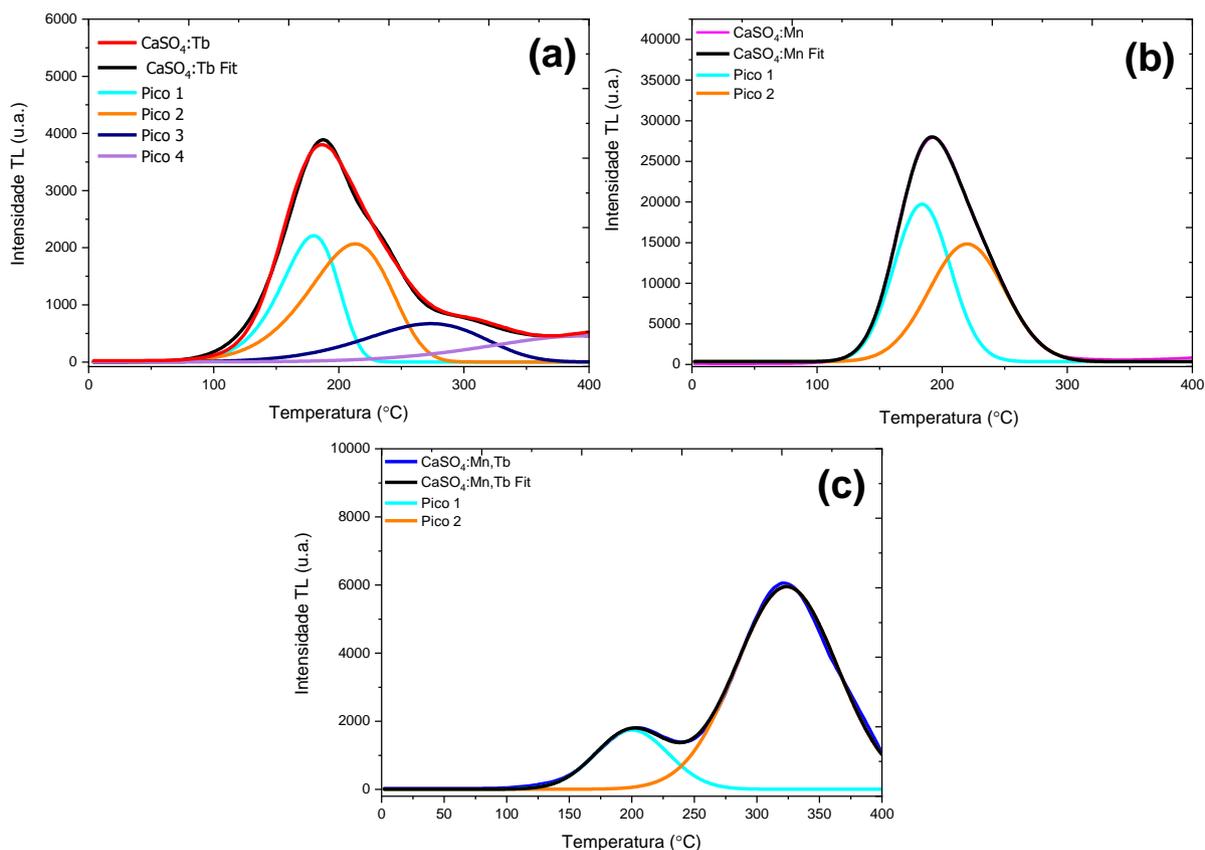


Figura 4.11 – Deconvolução das curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$ (a), $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ (b) e $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ (c) irradiadas com fonte beta de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ com dose de 1Gy.

A Tabela 4.1 mostra os parâmetros TL obtidos empregando o modelo de cinética de ordem geral. Os parâmetros analisados são: as temperaturas de pico (T_m); as intensidades máximas dos picos (I_m); o valor da ordem cinética (b); as energias de ativação (E); e o fator de frequência (s). Para muitas aplicações TL, um conhecimento claro desses parâmetros físicos é essencial (Tamrakar *et al.*, 2015).

Tabela 4.1- Parâmetros das curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e de $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$.

Amostra	Pico	T_m (K)	I_m (u.a.)	b (ordem cinética)	E (eV)	s (s^{-1})
$\text{CaSO}_4:\text{Tb}$	1	$452,38 \pm 0,20$	$2207,79 \pm 32,29$	$1,01 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$	$3,57 \times 10^9$
	2	$485,88 \pm 0,07$	$2064,59 \pm 3,01$	$1,08 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,02$	$2,97 \times 10^7$
	3	$547,79 \pm 0,39$	$768,62 \pm 1,27$	$1,27 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,02$	$1,30 \times 10^5$
	4	$803,01 \pm 3,06$	$535,14 \pm 10,50$	$1,90 \pm 0,07$	$0,41 \pm 0,02$	$5,99 \times 10^2$
$\text{CaSO}_4:\text{Mn}$	1	$457,18 \pm 0,79$	$19709,70 \pm 48,25$	$1,70 \pm 0,03$	$1,07 \pm 0,01$	$9,99 \times 10^{12}$
	2	$493,14 \pm 3,52$	$14829,95 \pm 39,8$	$1,57 \pm 0,03$	$0,857 \pm 0,01$	$6,27 \times 10^9$
$\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$	1	$474,92 \pm 0,06$	$1565,50 \pm 22,18$	$1,31 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,01$	$7,43 \times 10^8$
	2	$596,74 \pm 0,02$	$5350,46 \pm 25,08$	$1,86 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,04$	$2,37 \times 10^8$

Na Tabela 4.1, é possível observar uma variação de temperatura do primeiro pico, entre 452 K e 474 K, com centros de armadilhamento nos níveis de energia localizados entre 0,74 eV e 1,07 eV para o grupo de amostras avaliadas. O segundo pico TL da curva de emissão de cada uma das amostras está localizado entre 485,88 K e 596,74 K e os respectivos centros de armadilhamento em níveis energéticos entre 0,63 eV e 1,00 eV. A ordem cinética foi encontrada entre um e dois, indicando uma cinética de ordem geral no processo TL.

Para avaliar o número de picos individuais das curvas de emissão TL das amostras irradiadas com dose de 1,0 Gy, o método $T_m \times T_{\text{stop}}$ foi aplicado conforme definido por McKeever (1988). A dependência detalhada de $T_m \times T_{\text{stop}}$ mostrada na Figura 4.12, confirma que os picos TL são separados dentro da região de temperatura examinada para os compostos analisados aqui. De acordo com McKeever (1988), se o gráfico de T_m em função de T_{stop} tiver estrutura de patamares (platôs) significa que a curva de emissão analisada é composta por picos bem separados, com valores máximos de temperatura correspondentes aos dos patamares, indicados pelas regiões planas. Outra opção é a existência de distribuição quase contínua de energias dentro de um pico TL complexo.

Com o gráfico de T_m em função de T_{stop} da emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ (Figura 4.12a) são identificados três picos distintos, localizados aproximadamente em 180°C, 210°C e 270°C. O primeiro e o segundo platôs estão relacionados a armadilhas com energias/profundidades bem definidas. O terceiro pico com T_m mais intensa resulta de uma distribuição contínua de armadilhas com distribuição de energias. Diferentemente das

regiões de T_{stop} que correspondem aos dois primeiros picos, essa terceira região não tem um platô bem definido, mostrando um aumento acentuado da T_m no seu final, indicando que a ordem cinética dos picos de emissão é maior que 1 (Ozdemir *et al.*, 2016); esta constatação está de acordo com os resultados obtidos a partir da determinação de parâmetros cinéticos.

O gráfico de T_m em função de T_{stop} para o $CaSO_4:Mn$ (Figura 4.12b) apresentou dois platôs de T_m , um atribuído ao pico TL localizado em $184^\circ C$ e outro em $219^\circ C$. Enquanto o $CaSO_4:Mn,Tb$ (Figura 4.12c), além do platô entre $205^\circ C$ e $325^\circ C$, a região acima de $350^\circ C$ parece ser composta por uma sobreposição de vários picos em uma ampla faixa de temperatura, limitada em função dos parâmetros definidos no leitor para a aquisição da curva de emissão TL, que incluem aquecimento das amostras até $400^\circ C$.

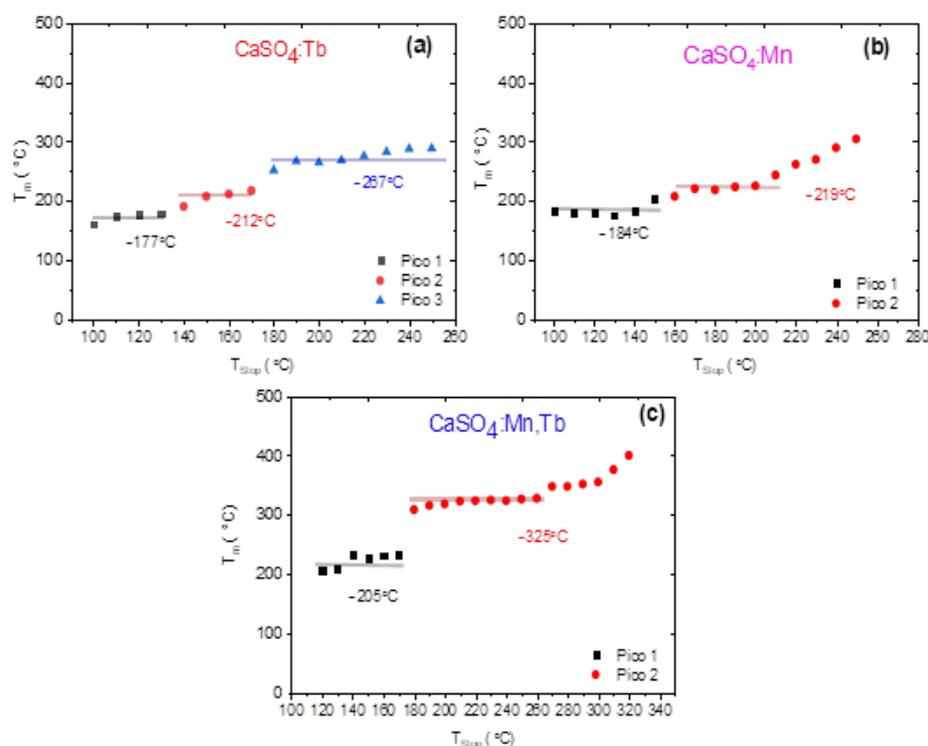


Figura 4.12 – Curvas $T_m \times T_{stop}$ obtidas para várias temperaturas de pré-aquecimento (T_{stop}) das amostras de $CaSO_4:Tb$ (a), $CaSO_4:Mn$ (b), $CaSO_4:Mn,Tb$ (c) irradiadas com 1,0 Gy de radiação beta.

4.2.1.2. Reprodutibilidade

A Figura 4.13 apresenta a variação da resposta TL (área sob a curva) das pastilhas ao longo de cinco ciclos de irradiação com dose de 1,0 Gy, leitura e tratamento térmico. Cada ponto representa os valores médios das emissões TL de 5 pastilhas, e as barras representam seus desvios padrão. É possível verificar que a resposta de todas as amostras após cada ciclo

foi semelhante, com variações menores que 8%. Portanto, pode-se afirmar que o sinal TL das amostras produzidas é reprodutível.

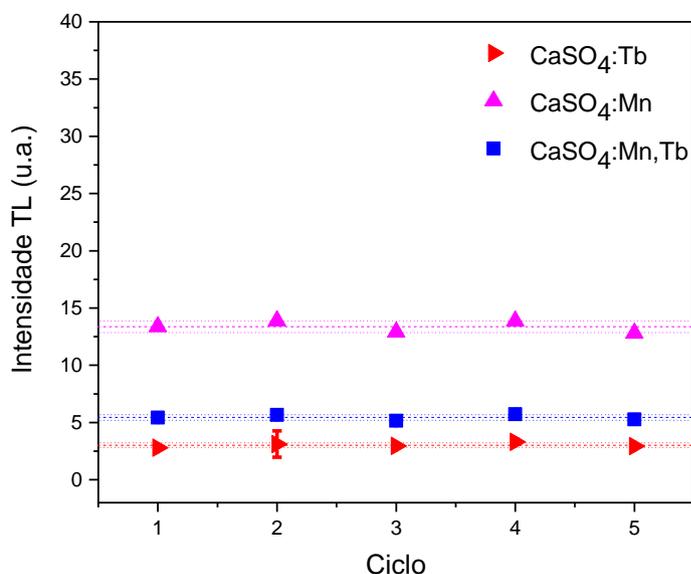


Figura 4.13 – Resposta TL das amostras de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb após cada ciclo de irradiação, leitura e tratamento térmico.

4.2.1.3. Linearidade

A fim de investigar a linearidade da resposta TL em função da dose, as pastilhas foram irradiadas com doses crescentes de 0,169 Gy a 10,0 Gy. Na Figura 4.14 é apresentada a resposta TL das pastilhas versus dose absorvida (curva dose-resposta). Os valores referentes ao sinal TL foram obtidos integrando-se a área sob a curva de emissão. A curva dose-resposta dos compostos produzidos apresenta uma relação linear entre a intensidade TL das pastilhas e a dose absorvida, considerando a faixa de dose empregada. Os ajustes lineares realizados para se verificar a faixa de linearidade da dose-resposta resultaram em coeficientes de correlação linear de 0,9875 para CaSO₄:Tb, 0,9989 para CaSO₄:Mn e 0,9824 para CaSO₄:Mn,Tb.

Além disso, observou-se uma resposta luminescente acentuada para doses mais altas, o que é caracterizado por um rápido crescimento da intensidade TL em função da dose, denominado de supralinearidade. É importante destacar que o comportamento da curva dose-resposta é específico para cada material, e para doses elevadas de radiação, é comum ocorrerem efeitos não lineares, como sublinearidade e supralinearidade, em função da dose (Souza, 2016).

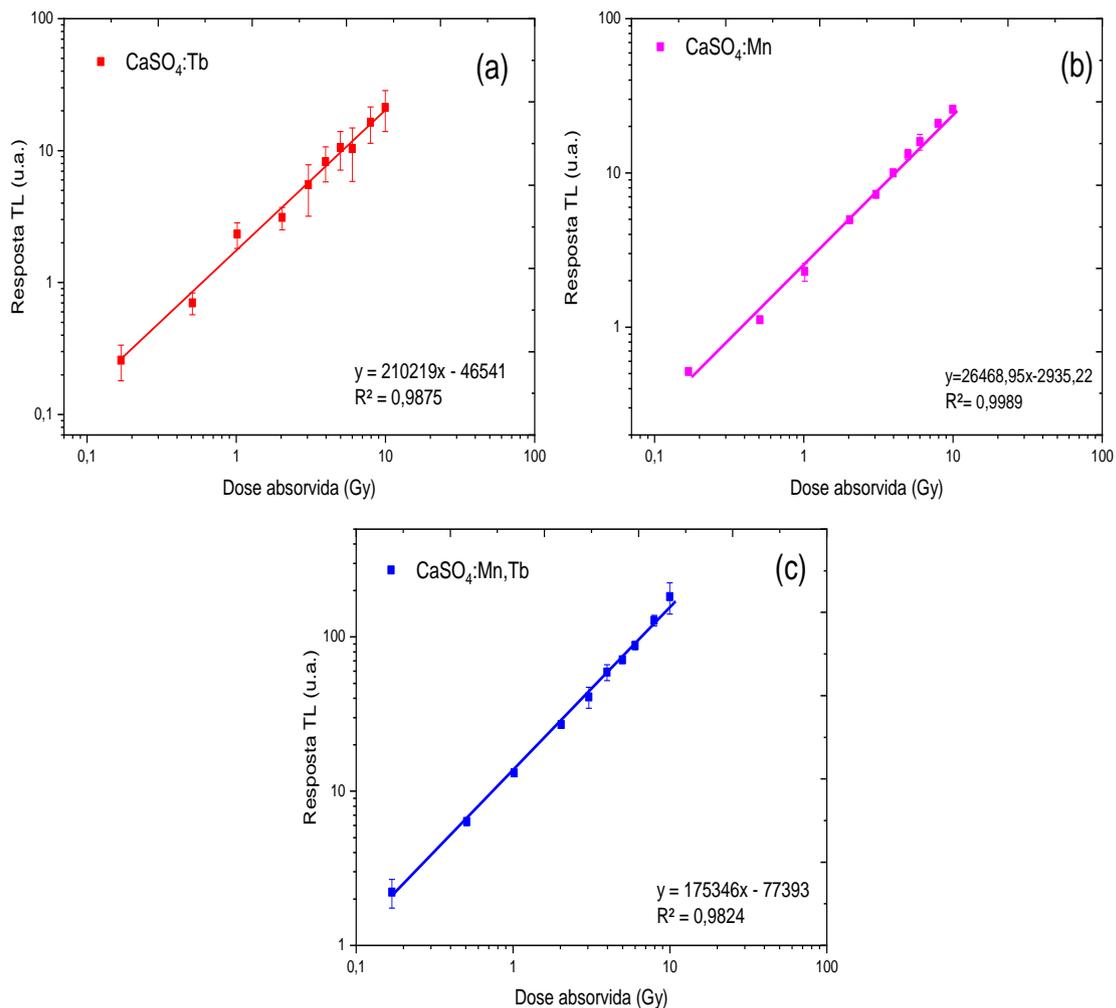


Figura 4.14 – Resposta TL do CaSO₄:Tb(a), CaSO₄:Mn(b) e CaSO₄:Mn,Tb(c) em função da dose absorvida de radiação beta (⁹⁰Sr+⁹⁰Y).

4.2.1.4. Sensibilidade TL

A análise da sensibilidade luminescente de um material é parte crucial da investigação de suas características dosimétricas (Oberhofer; Scharmann, 1993). Para esta análise, são feitas comparações com as sensibilidades de dosímetros luminescentes bem estabelecidos. A comparação entre as curvas TL das amostras de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn, CaSO₄:Mn,Tb e as de TLD-100 e TLD-900, disponíveis comercialmente, confirma que os fósforos investigados neste trabalho são úteis para dosimetria de radiação.

A Figura 4.15a apresenta a sensibilidade TL das pastilhas de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb, descritas através da intensidade dos sinais TL por unidade de massa e por unidade de dose absorvida ($TL \cdot mg^{-1} \cdot Gy^{-1}$). As sensibilidades dos dosímetros comerciais TLD-100 (LiF:Mg,Ti), TLD-200 (CaF₂:Dy), TLD-400 (CaF₂:Mn), TLD-900 (CaSO₄:Dy) e CaSO₄:Dy (IPEN) também são indicadas na figura. Para essas análises, os materiais foram irradiados com doses de 169 mGy de radiação beta (⁹⁰Sr+⁹⁰Y). Os resultados indicam que a

sensibilidade TL das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ foi 73,7 vezes maior que a do TLD-400, 49,9 vezes maior que a do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (IPEN), 23,1 vezes maior que a do TLD-200, 4,18 vezes maior que a do $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, 2,42 vezes maior que a do $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ e 1,79 vez maior que a do TLD-900, medidos em condições semelhantes e usando filtro Hoya U-340 (340 ± 40)nm. A Figura 4.15b mostra as curvas de emissão TL típicas das amostras produzidas, bem como as dos dosímetros TLD-100 e TLD-900. Em comparação com o dosímetro comercial mais difundido no mundo e utilizado como padrão. Dessa análise, pode-se inferir que os compostos $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e o $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ estudados neste trabalho apresentam um grande potencial para a dosimetria de radiação.

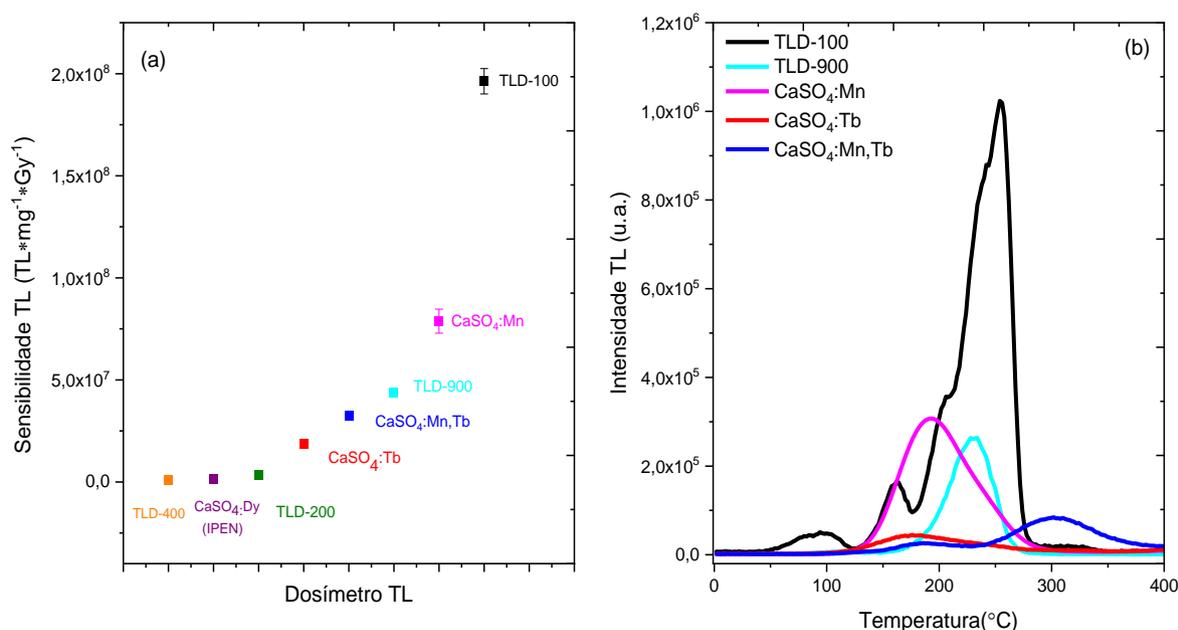


Figura 4.15 – (a) Sensibilidade TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ e dos dosímetros comerciais irradiados com 169 mGy; e (b) curva de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$, TLD-100 e TLD-900.

4.2.1.5. Fading TL

Usando as áreas integradas totais das curvas de emissão TL, foi avaliado o *fading* das respostas TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ após um dia, 7 dias, 15 dias e 30 dias da irradiação prévia com 1 Gy ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), sendo as pastilhas mantidas à temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$) e ao abrigo da luz ao longo desses períodos.

Os resultados da análise de *fading* da emissão TL podem ser vistos na Figura 4.16. No caso do $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, o pico em torno de 185°C desvanece até 25,9% após um dia de armazenamento após a irradiação, enquanto até o sétimo e décimo quinto dia, o sinal TL diminuiu até 32,9% e 49,7%, respectivamente, em comparação ao sinal TL apresentado imediatamente após a irradiação. Após 30 dias, a curva de emissão apresentou um desvanecimento de 60,3% de seu valor original. Para o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, o sinal de pico TL total

decaiu 14,1% em um dia, 46% em 7 dias e 64% em 15 dias. Após 30 dias, essas amostras apresentaram uma redução de 75,4% em seu sinal TL.

A preparação do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ pela rota de evaporação lenta resultou em uma redução significativa do *fading* desse material em comparação com o que foi descrito na literatura por outros autores. Enquanto Bahl *et al.* (2017) relataram uma perda considerável de intensidade TL, da ordem de 40-85% nos primeiros 3 dias após a exposição à radiação, neste estudo observamos uma mudança na curva de emissão, com um novo pico surgindo em 190°C . Essa diferença em relação aos trabalhos anteriores, nos quais os picos TL estavam entre $100\text{-}140^\circ\text{C}$ (Menon *et al.* (2005); Medlin (1961)), evidencia a existência de armadilhas mais profundas nas amostras aqui estudadas.

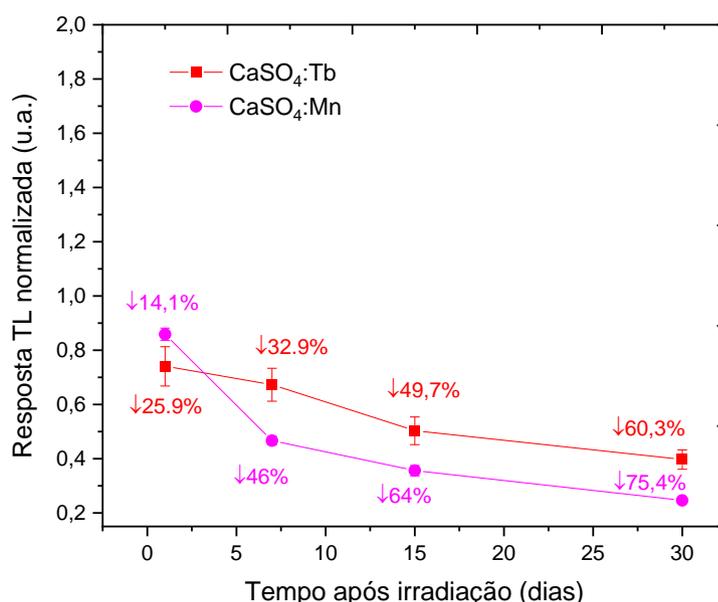


Figura 4.16 – Respostas TL normalizadas de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, apresentadas juntamente com os respectivos percentuais de *fading* para diferentes intervalos de tempo de armazenamento, após uma irradiação anterior com 1 Gy ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$).

O *fading* do $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ também foi investigado e está apresentado na Figura 4.17, por meio da qual pode se comparar as curvas de emissão TL de dois grupos de amostras irradiadas com 1,0 Gy. No primeiro grupo, o sinal TL foi medido imediatamente após a irradiação e no segundo grupo, após 30 dias, tendo as amostras sido mantidas em condições ambientais estáveis, a 24°C . As curvas de emissão das pastilhas avaliadas após os 30 dias apresentaram uma redução de 16,8% na sua intensidade original.

Também foi observado que o pico TL acima de 250°C desvaneceu relativamente pouco em 30 dias, apresentando uma redução de 10,2% da emissão TL medida imediatamente após a irradiação. O pico TL abaixo de 250°C apresentou uma redução

significativa de sua intensidade no mesmo período analisado. Isso ocorre porque armadilhas rasas podem ser liberadas mais facilmente por estimulação térmica do que armadilhas com energias de ativação mais altas. Do ponto de vista dosimétrico, o segundo pico TL é mais apropriado que o primeiro, pois ocorre em uma faixa de temperatura mais alta e desvanece menos ao longo de 4 semanas após a irradiação. Este resultado observado para $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ indica que a co-dopagem com Mn e Tb contribuiu para a redução do *fading*.

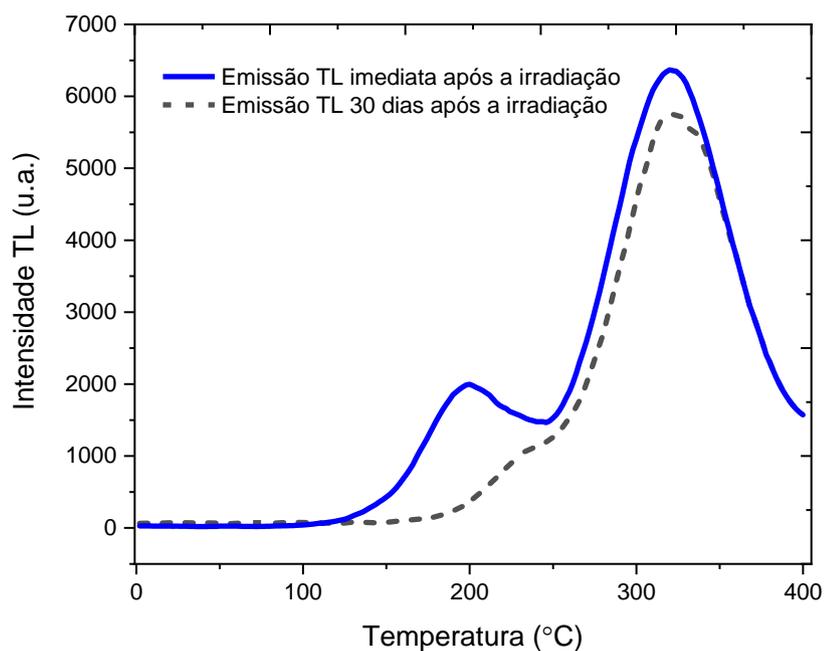


Figura 4.17 – Emissões TL de pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ lidas imediatamente após a irradiação com 1 Gy ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e após 30 dias.

4.2.1.6. Efeito do tipo de Radiação Ionizante: β ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), γ (^{60}Co) e raios X

Na Figura 4.18 são mostradas as curvas típicas de emissões TL de amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$, irradiadas com 1 Gy de raios X (34 keV), β ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e γ (^{60}Co - 1,25 MeV). Para um mesmo tipo de amostra, os picos TL ocorrem nas mesmas regiões de temperatura, mas com intensidades diferentes. Como observado, a emissão TL é mais intensa para as pastilhas irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, enquanto a menor intensidade foi exibida pelas pastilhas expostas a feixes de fótons de 34 keV.

Devido ao seu número atômico efetivo ($Z_{\text{eff}}=15,3$), que é relativamente maior em comparação com o de tecidos moles ($Z_{\text{eff}} = 7,4$), espera-se que os dosímetros à base de CaSO_4 tenham sensibilidade luminescente dependente da energia e do tipo de radiação incidente (Forner *et al.*, 2020). Este comportamento também foi confirmado neste trabalho,

em que foi observado que a emissão TL das amostras irradiadas com fótons é menos intensa. As curvas de emissão TL das amostras irradiadas com ^{60}Co são mais intensas que as das amostras irradiadas com a mesma dose de raios X de 34 keV. Da mesma forma, a emissão TL das amostras irradiadas com radiação beta difere daquelas irradiadas com feixes de fótons.

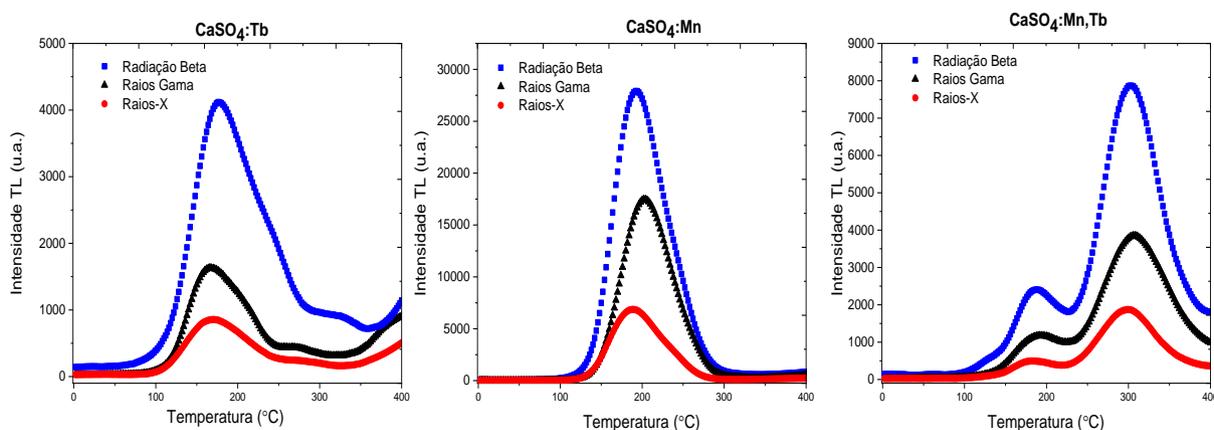


Figura 4.18 – Curvas de emissão TL de amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ registradas após irradiação com 1 Gy de raios X (34 keV), β de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ e γ de ^{60}Co .

4.2.1.7. Espectros de emissão TL

Com o objetivo de determinar os centros de recombinação que dão origem à emissão TL, foram obtidos os espectros de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ após uma irradiação prévia com uma fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (100 Gy). Essa dose alta foi necessária devido à menor sensibilidade do espectrômetro, que é acoplado ao sistema de leitura TL/OSL por meio de uma fibra óptica, em comparação à desse sistema leitor.

Para a visualização dos espectros TL, foram construídos gráficos isométricos em três dimensões, cujos eixos x, y e z representam a temperatura (°C), o comprimento de onda (nm) e a intensidade TL (u.a.), respectivamente, conforme mostrado nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21.

Analisando-se os espectros obtidos, nos das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ pode-se identificar emissão correspondente à do íon Tb^{3+} , que é mais intensa ao redor de 544nm (na região do verde), correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Estes espectros também mostram emissões menos intensas em 378 nm ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 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 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$), 619 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) e 653 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Os espectros de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ também apresentaram uma banda característica em 494 nm, originada da transição ($^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$) correspondente à emissão característica do dopante Mn^{2+} .

A presença de ambas as emissões indica que ambos os íons Mn^{2+} e Tb^{3+} participam do processo TL.

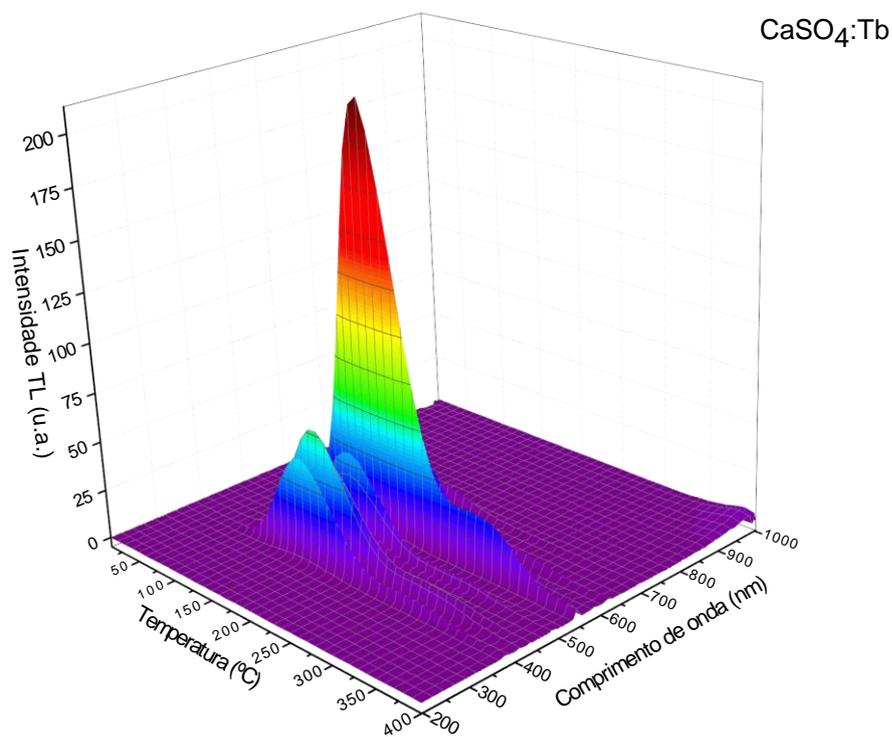


Figura 4.19 – Espectro de emissão TL de pastilha de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ irradiada com 100 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

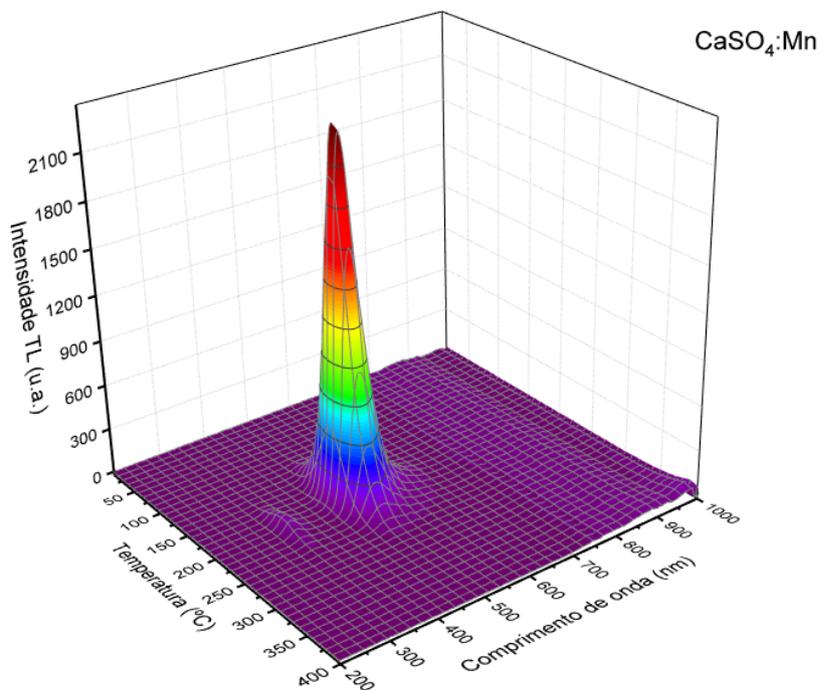


Figura 4.20 – Espectro de emissão TL de pastilha de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ irradiada com 100 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

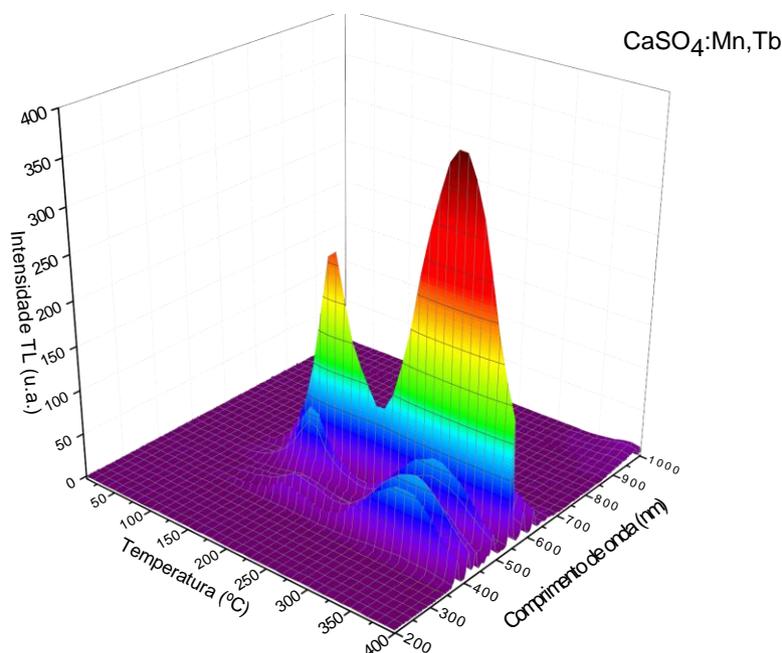


Figura 4.21 – Espectro de emissão TL de pastilha de $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ irradiada com 100 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

4.2.1.8. Emissão TL em função do filtro óptico

Nesta parte do estudo, as emissões de TL foram medidas usando um filtro óptico Hoya U-340 de 7,5 mm (290–370 nm). Além disso, as medições de resposta TL também foram realizadas usando um filtro Schott BG-39 (330-620 nm) para fins de comparação.

Conforme mostrado na Fig. 4.22, alterando as faixas de comprimento de onda em decorrência da substituição do filtro óptico Hoya U-340 por filtro Schott BG-39, as curvas de emissão TL tornam-se cerca de 200 vezes mais intensas para o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e 100 vezes mais intensas para o $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$. Essas diferenças significativas nas intensidades são esperadas, uma vez que o filtro Schott BG-39 absorve os fótons emitidos com o comprimento de onda da máxima emissão luminescente. A emissão TL principal do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ é na faixa espectral do visível do azul e do verde (494 nm) e para $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ essas emissões abrangem desde o violeta até o vermelho, com emissão mais intensa localizada em ~546 nm.

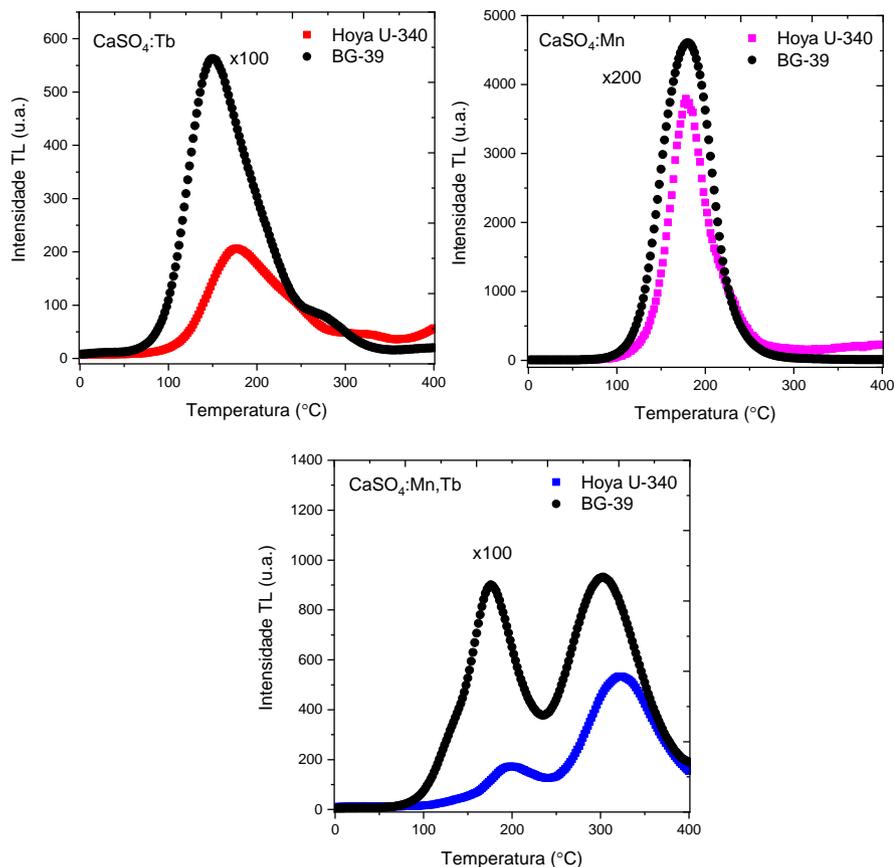


Figura 4.22 – Emissões TL de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb usando os filtros ópticos Hoya U-340 e Schott BG-39, após irradiação com ⁹⁰Sr+⁹⁰Y (1 Gy).

4.2.1.9. Limite inferior de detecção (LID)

O LID do sinal luminescente das amostras produzidas foi calculado pela Equação 4.2: $LID = (\bar{B} + 3\sigma_{\bar{B}})f_c$, proposta por Oberhofer e Scharmann (1981). Nesta equação, \bar{B} é a média da resposta TL ou OSL 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 resposta luminescente em função da dose absorvida. A Tabela 4.2 mostra os LID pelas amostras irradiadas com ⁹⁰Sr+⁹⁰Y, juntamente com a incerteza associada a cada medição.

Como observado, os compostos que apresentaram os menores limites de detecção com a técnica TL foram CaSO₄:Mn, seguidos por CaSO₄:Tb e CaSO₄:Mn,Tb.

Tabela 4.2 – Limite inferior de detecção (LID) e suas respectivas incertezas, calculado com dados obtidos com a técnica TL dos compostos produzidos.

Amostra	\underline{B} (u.a.)	σ_B (u.a.)	f_c (mGy/ (u.a.))	LID (mGy)
CaSO ₄ :Tb	1769,0	147,0	0,0047	10,51 ± 0,06
CaSO ₄ :Mn	2414,3	287,4	0,0015	4,95±0,03
CaSO ₄ :Mn,Tb	1781,0	188,75	0,0057	13,51±0,02

4.2.2. Luminescência Opticamente Estimulada

A presente seção discute a caracterização OSL dos materiais produzidos. Foram analisadas e comparadas as curvas de decaimento OSL dos compostos produzidos, investigados os parâmetros cinéticos, a sensibilidade, a reprodutibilidade, a dependência da emissão OSL em função da dose, o *fading* e foi feita a correlação entre as emissões TL e OSL.

4.2.2.1. Curvas de decaimento OSL

A Figura 4.23 apresenta as curvas OSL das amostras produzidas e irradiadas com 1,0Gy, obtidas com estimulação óptica de intensidade contínua, com tempo de integração de 40 s. Para todas as amostras, o sinal OSL sofre uma diminuição exponencial à medida que as armadilhas são esvaziadas.

Observa-se que o composto que apresenta maior intensidade OSL é o CaSO₄:Mn seguido por CaSO₄:Mn,Tb e CaSO₄:Tb. Comportamento semelhante foi também observado na emissão TL desses fósforos.

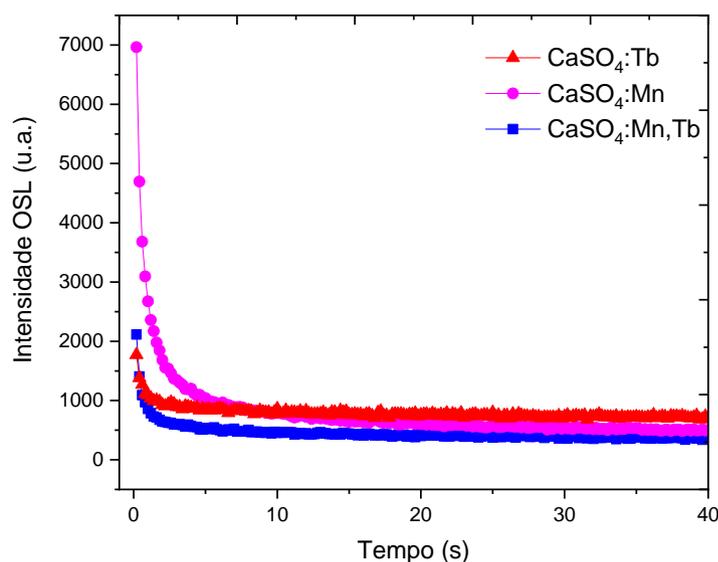


Figura 4.23 – Curvas OSL das pastilhas CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb, irradiadas com 1 Gy de ⁹⁰Sr+⁹⁰Y.

A Figura 4.24 ilustra as curvas de decaimento OSL experimentais e ajustadas. Considerando as curvas ajustadas com funções exponenciais decrescentes da Eq. (4.3), tem-se que as curvas OSL experimentais são compostas por componente de decaimento rápida (curva verde), média (curva laranja) e lenta (curva violeta). A soma das componentes (curva preta) resulta em curvas muito semelhantes às curvas OSL experimentais.

$$I_{OSL} = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3} \quad (4.3)$$

onde I_{OSL} é a intensidade OSL total; A_1 , A_2 e A_3 são constantes de coeficientes relacionadas às componentes de decaimento: rápida (A_1), média (A_2) e lenta (A_3); e τ_1 , τ_2 e τ_3 são as constantes de decaimento relacionadas à probabilidade de transição dos elétrons armadilhados escaparem para banda de condução ao longo do tempo, sob estímulo óptico, nos diferentes conjuntos de armadilhas (Valença *et al.*, 2018).

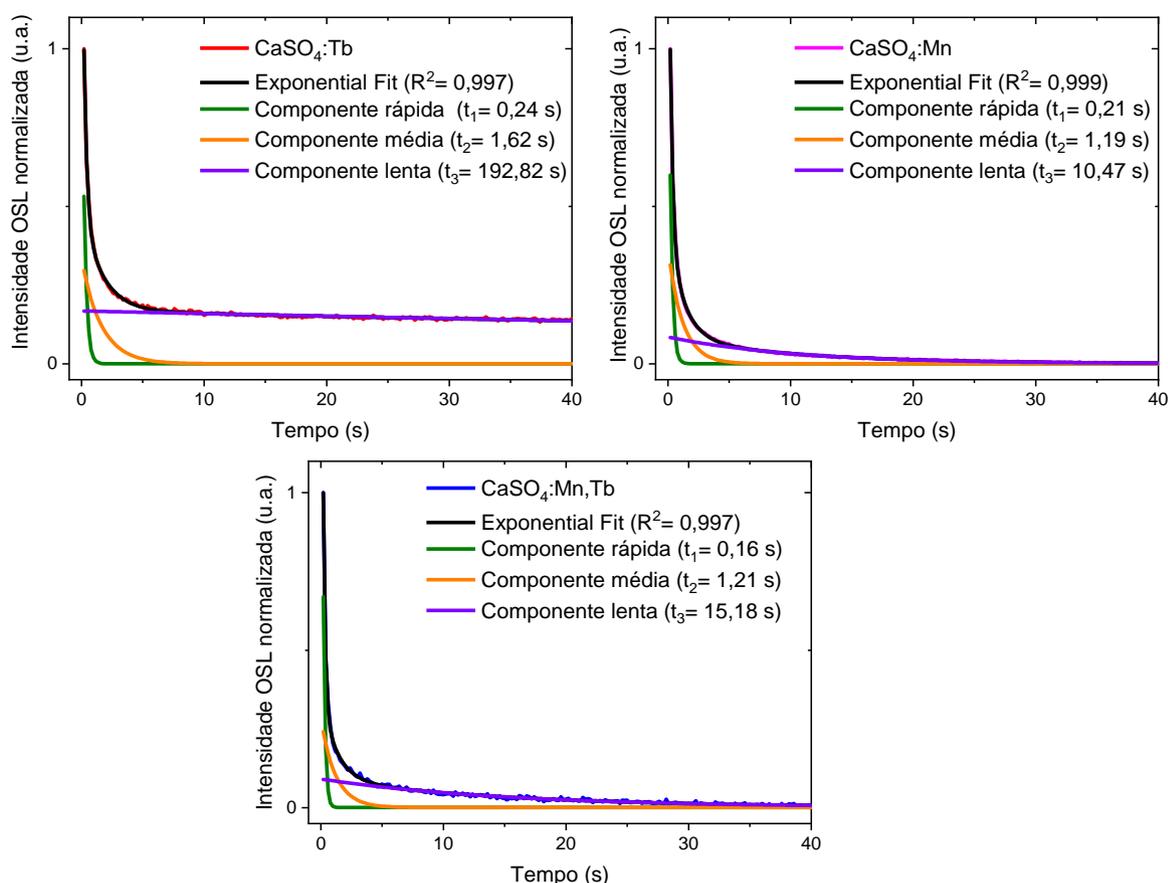


Figura 4.24 – Curvas de decaimento OSL experimentais e ajustadas das amostras de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb.

A Tabela 4.3 mostra os coeficientes e constantes de decaimento obtidas por meio de um ajuste exponencial das curvas de decaimento OSL na Figura 4.24. Conforme

apresentado, o alto valor de A_1 confirma a predominância da componente de decaimento rápida na curva de decaimento OSL experimental. Nesse caso, a emissão de fótons resulta da recombinação direta entre os elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência do fósforo. O baixo valor de A_3 indica que a significância da componente lenta é mínima na curva de decaimento OSL experimental.

Tabela 4.3– Parâmetros OSL das curvas exponenciais ajustadas dos compostos produzidos.

Amostra	Componente	Coefficiente A_i	Constante de decaimento t_i (s)
CaSO ₄ :Tb	Rápida	$1,218 \pm 0,023 (A_1)$	$0,24 \pm 0,01 (t_1)$
	Média	$0,334 \pm 0,011 (A_2)$	$1,62 \pm 0,04 (t_2)$
	Lenta	$0,167 \pm 0,001 (A_3)$	$192,82 \pm 8,78 (t_3)$
CaSO ₄ :Mn	Rápida	$1,527 \pm 0,014 (A_1)$	$0,21 \pm 0,01 (t_1)$
	Média	$0,371 \pm 0,009 (A_2)$	$1,19 \pm 0,02 (t_2)$
	Lenta	$0,085 \pm 0,001 (A_3)$	$10,47 \pm 0,17 (t_3)$
CaSO ₄ :Mn,Tb	Rápida	$2,388 \pm 0,075 (A_1)$	$0,16 \pm 0,01 (t_1)$
	Média	$0,283 \pm 0,014 (A_2)$	$1,21 \pm 0,06 (t_2)$
	Lenta	$0,090 \pm 0,002 (A_3)$	$15,18 \pm 0,42 (t_3)$

4.2.2.2 Sensibilidade e reprodutibilidade OSL

Na Tabela 4.4 são apresentadas as integrais das curvas de decaimento OSL das amostras produzidas neste trabalho, as quais foram irradiadas com dose de 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ na leitora Risø. Considerando as integrais das curvas, a sensibilidade OSL das pastilhas de CaSO₄:Mn e CaSO₄:Tb têm a mesma ordem de grandeza, sendo aproximadamente 1,75 vezes maior do que a de CaSO₄:Mn,Tb. Para essa análise, as respectivas OSL foram medidas em condições semelhantes e usando o filtro Hoya U-340 (340 ± 40) nm. Além disso, são apresentados na tabela os coeficientes de variação percentual da leitura (CV%), que são os coeficientes calculados a partir da razão entre o desvio padrão das respostas luminescentes e a média das medições das amostras, em porcentagem. O estudo revela uma notável similaridade das OSL em todas as medições realizadas, com variações menores que 10%, o que representa uma excelente reprodutibilidade desse sinal.

Tabela 4.4– Integrais das curvas de decaimento OSL (resposta OSL) dos compostos produzidos, respectivas incertezas (desvio) e os coeficientes de variação percentual da leitura (CV%).

Amostras	Resposta OSL (u.a.)	Desvio (u.a.)	C.V% (u.a.)
CaSO ₄ :Tb	160.474,3	5.905,9	3,68
CaSO ₄ :Mn	159.592,7	2.510,3	1,57
CaSO ₄ :Mn,Tb	91.046,54	4.434,26	4,87

4.2.2.3. Dose-resposta OSL

Na Figura 4.25 são mostrados os comportamentos das integrais das curvas OSL dos fósforos de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb expostos a diferentes doses absorvidas de radiação beta. As respostas OSL apresentaram comportamento linear no intervalo de 0,1Gy a 10 Gy. Os ajustes lineares da resposta OSL na faixa de dose estudada apresentaram coeficientes de correlação linear de 0,9933 para CaSO₄:Tb, 0,998 para CaSO₄:Mn e 0,9987 para CaSO₄:Mn,Tb.

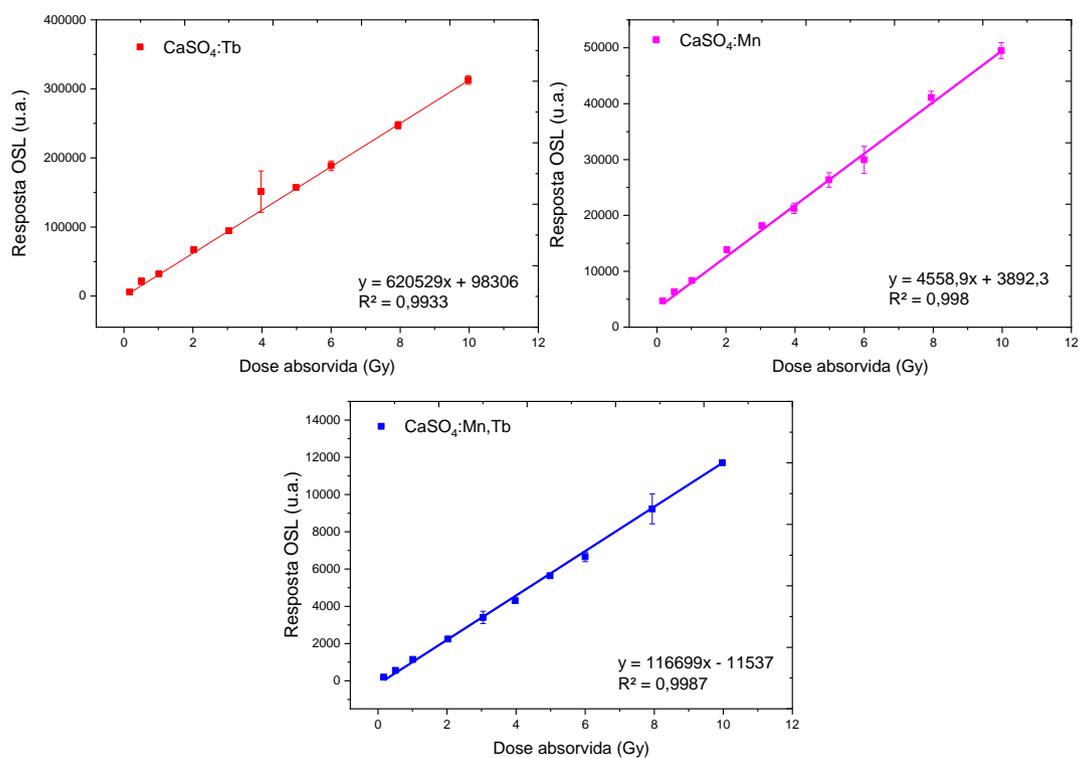


Figura 4.25 – Resposta OSL das amostras de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb em função da dose absorvida, após irradiação com ⁹⁰Sr+⁹⁰Y (0,1-10 Gy) e estímulo através de OSL, medida com estimulação óptica de intensidade contínua.

4.2.2.4 Fading OSL

A redução das respostas OSL das amostras de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn também foi investigada após irradiação com 1,0 Gy (⁹⁰Sr+⁹⁰Y), imediatamente e após 30 dias. As amostras foram mantidas nas mesmas condições ambientais, a 24 °C e sob proteção luminosa. Os resultados dessa análise sobre o *fading* do sinal OSL podem ser vistos na Tabela 4.5.

O sinal OSL apresentou uma redução de 49,73% para o CaSO₄:Tb e 60,14% para o CaSO₄:Mn após 30 dias em comparação com o sinal OSL das mesmas pastilhas avaliadas imediatamente após a irradiação. Embora esse *fading* tenha sido considerável, foi menor que o do sinal TL. Assim como apresentado na seção 4.2.1.5, as amostras que foram co-dopadas com manganês e térbio também apresentaram *fading* OSL menos intenso que as amostras de CaSO₄:Tb e CaSO₄:Mn. O *fading* OSL do CaSO₄:Mn,Tb foi de 9,64%, similar ao que foi observado na técnica TL (10,2%).

Tabela 4.5 – Respostas OSL das amostras de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb, imediatamente após a irradiação com 1,0 Gy e após 30 dias.

Amostra	Resposta OSL imediata (u.a.)	Resposta OSL após 30 dias (u.a.)	Sinal luminescente (%)	<i>Fading</i> OSL (%)
CaSO ₄ :Tb	1,01x10 ⁵ ± 1,04 x10 ³	5,09 x 10 ⁴ ± 2,18 x 10 ³	50,26	49,73
CaSO ₄ :Mn	1,07x10 ⁵ ± 6,01x 10 ³	4,30 x 10 ⁴ ± 1,37 x 10 ³	39,86	60,14
CaSO ₄ :Mn,Tb	6,07x10 ⁴ ± 2,02x 10 ³	5,49x 10 ⁴ ± 4,72x 10 ³	90,35	9,64

4.2.2.5. Correlação entre as emissões TL e OSL

A Figura 4.26 mostra os resultados obtidos das medições consecutivas (TL → OSL e OSL → TL) das amostras de CaSO₄:Tb, CaSO₄:Mn e CaSO₄:Mn,Tb após irradiação com 1,0 Gy. A leitura anterior do sinal OSL interfere no resultado da leitura subsequente do sinal TL. Neste caso, é correto afirmar que os processos cinéticos que dão origem ao sinal OSL estão correlacionados com aqueles da emissão TL. No que se refere aos compostos CaSO₄:Tb e CaSO₄:Mn, é possível inferir que as armadilhas que dão origem aos picos possuem baixa seção de choque de fotoionização, uma vez que as intensidades TL dessas amostras reduziram-se apenas 44% e 30,75% em comparação às das amostras que não foram submetidas previamente à estimulação óptica via técnica OSL.

Para as amostras de CaSO₄:Mn,Tb, pode-se inferir que as armadilhas associadas ao pico TL em ~205°C apresentam maior seção de choque de fotoionização do que as

armadilhas que dão origem ao pico de 325°C, uma vez que as intensidades desses picos TL foram reduzidas em 57,5% e 14,3%, respectivamente, mesmo após a estimulação óptica com luz de 470 nm. Para um mesmo fluxo de fótons da fonte de luz, uma baixa seção de choque de fotoionização da armadilha denota uma pequena probabilidade de liberação dos elétrons aprisionados após uma estimulação óptica, o que resulta em um decaimento menos intenso do sinal OSL (Valença *et al.*, 2018).

Também foi observado que as medições prévias de TL das amostras reduziram significativamente o sinal OSL resultante a níveis próximos de fundo. Isso indica que as armadilhas opticamente ativas são facilmente esvaziadas por estimulação térmica, conforme observado por Junot *et al.* (2019) em estudo sobre emissão TL e OSL de outros compostos à base de CaSO₄. As amostras de CaSO₄:Tb e CaSO₄:Mn,Tb foram as que apresentaram as menores reduções do sinal OSL (67,18% e 82,25%) e, mesmo exibindo curvas de decaimento OSL de baixa intensidade, pode-se afirmar que parte das suas armadilhas não foi completamente esvaziadas.

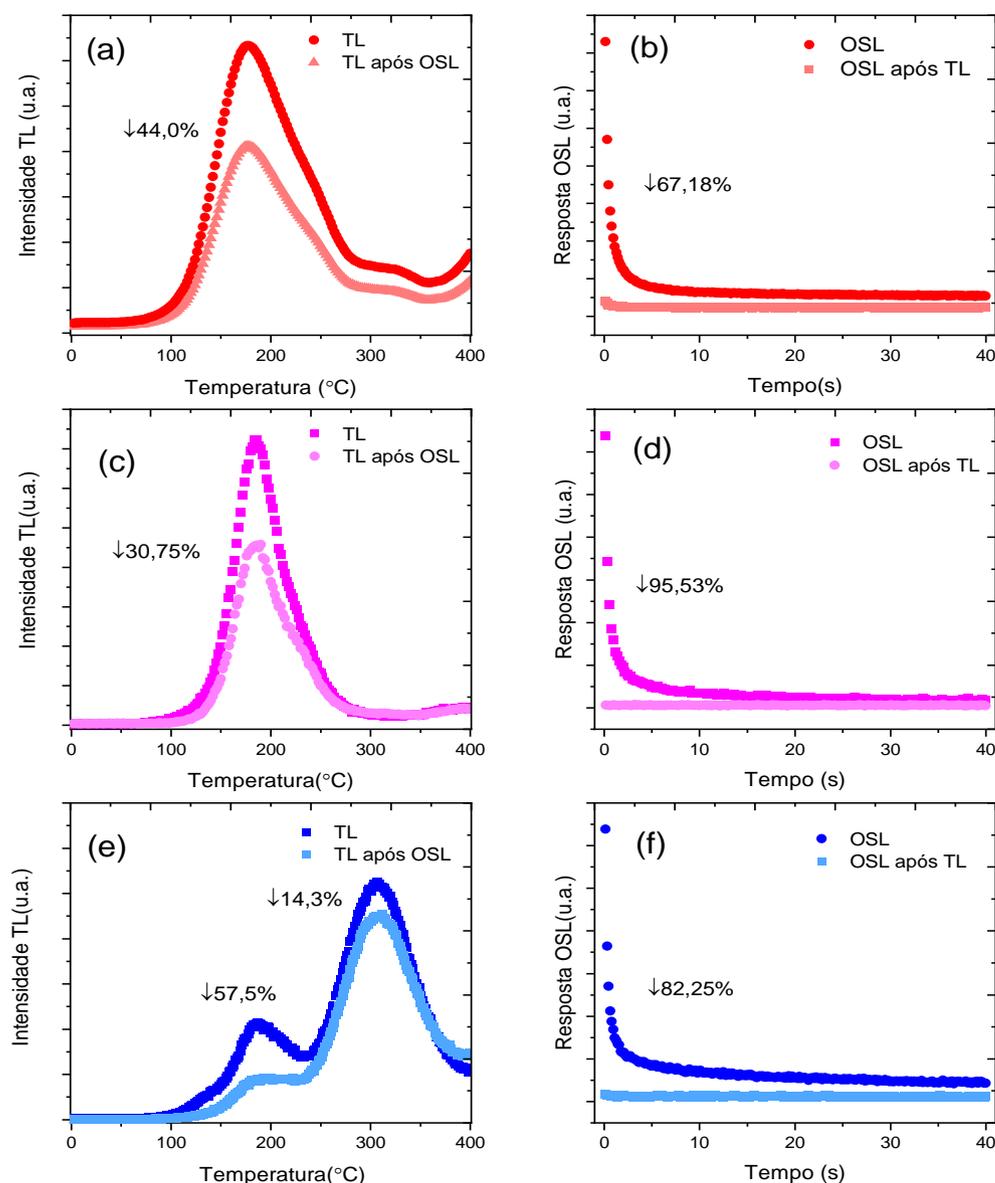


Figura 4.26 – Emissões TL e OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ irradição com 1,0 Gy. (a) Emissão TL de amostra $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ antes e após leitura OSL; (b) emissão OSL de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ antes e após leitura TL; (c) emissão TL de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ antes e após leitura OSL; (d) emissão OSL de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ antes e após leitura TL; (e) emissão TL de $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ antes e após leitura OSL; (f) emissão OSL de $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ antes e após leitura TL.

4.2.2.6 Limite inferior de detecção

No presente estudo, os valores de LID para todas as amostras foram determinados conforme descrito na Seção 4.2.5.3. Eles também foram calculados por meio das medidas de OSL e são apresentados na Tabela 4.6 juntamente com os valores médios e desvios padrão da resposta de OSL dos dosímetros não irradiados e os respectivos fatores de calibração.

De acordo com a Tabela 4.6, os compostos que apresentaram os menores limites de detecção foram $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e seguidos pelo $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, respectivamente.

Tabela 4.6– LID dos compostos produzidos e suas respectivas incertezas para a técnica OSL.

Amostras	\underline{B} (u.a.)	$\underline{\sigma}_B$ (u.a.)	f_c (mGy/ (u.a.))	LID (mGy)
$\text{CaSO}_4:\text{Tb}$	5.537,8	539,8	0,0016	$11,53 \pm 0,53$
$\text{CaSO}_4:\text{Mn}$	6.767,5	100,7	0,0268	$189,83 \pm 0,09$
$\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$	4.279,0	87,22	0,0085	$38,89 \pm 0,03$

4.3. Análises de Radioluminescência (RL)

A Figura 4.27 exibe os espectros de emissão RL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$. É perceptível que as bandas radioluminescentes, abrangendo do violeta até o vermelho, são atribuídas à presença dos íons Tb^{3+} , o que está em conformidade as características esperadas dos materiais dopados.

As emissões típicas de Tb com nove linhas são atribuídas às transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 6-2$) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 6-3$) (Heigl *et al.*, 2013). O pico de emissão mais intenso foi localizado em ~ 546 nm, devido à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$.

Nota-se, além disso, que as emissões do $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ na região do violeta e do azul, que compreende desde 380 até 480 nm, quando comparadas com as emissões do $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$, apresentou menor intensidade. Essa intensidade luminescente reduzida pode ser explicada com base no mecanismo de transferência de energia da interação multipolar associada ao nível $^4\text{T}_1$ de íons Mn^{2+} , devido à sobreposição da banda de emissão de Tb^{3+} e da banda de absorção de Mn^{2+} . Essa transferência contribui para incremento na intensidade da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$.

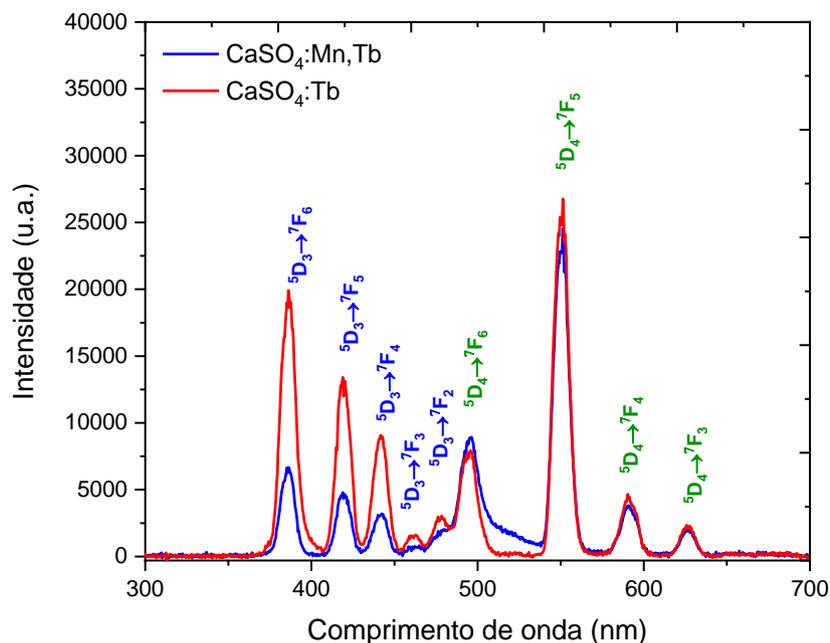


Figura 4.27- Radioluminescência das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ excitadas por raios X.

Para fins comparativos, na Figura 4.28 são apresentados os espectros de emissão RL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ juntamente com o de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. As emissões das amostras monodopadas com manganês são dominadas pela banda de emissão no verde, em cerca de 494 nm, atribuída à transição ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ dos íons Mn^{2+} .

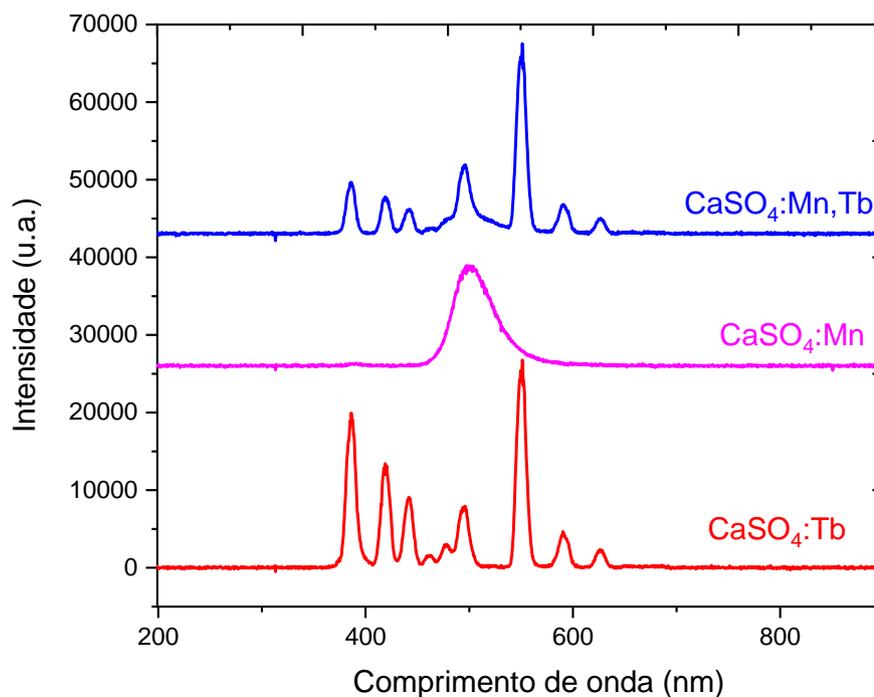


Figura 4.28- Radioluminescência de amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ excitadas por raios X.

Capítulo 5

Conclusões

Nesse trabalho cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ foram produzidos por meio de uma adaptação da rota de evaporação lenta. Esses compostos foram caracterizados estruturalmente e os resultados das análises confirmaram que eles foram sintetizados de forma eficiente, uma vez que os picos de difração de raios X concordam com o do padrão CaSO_4 anidrita (ICDD 00-037-1496) de fase única com simetria ortorrômbica. As imagens de MEV dos cristais desses compostos mostraram eles têm morfologia irregular, mas as pastilhas produzidas com os cristais e Teflon são homogêneas, com superfície coesa e com baixo grau de porosidade.

Os espectros de FTIR e Raman mostraram modos vibracionais característicos daqueles relatadas na literatura para íons sulfato. Os comportamentos térmicos analisados por análise termogravimétrica (TGA) comprovaram que o tratamento térmico utilizado para sinterização das pastilhas (450°C por 1 h) é adequada, pois resulta em perda de massa insignificante. Os resultados para PL, RL e dos espectros de emissão TL confirmaram a presença de Tb^{3+} e íons Mn^{2+} nas matrizes cristalinas dos compostos produzidos.

Embora o estudo de características TL de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ tenha sido deixado de lado pela comunidade científica devido ao seu baixo pico de temperatura e alto *fading* de seu sinal TL, esses obstáculos puderam ser parcialmente contornados pela produção de tal composto pelo método de evaporação lenta. As análises do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ apontaram curva de emissão TL com sobreposição de dois picos localizados em 184°C e 219°C, com dois centros de armadilhamento localizados em 1,07 eV e 0,85 eV. Após 30 dias, essas amostras apresentaram *fading* TL menor que os apresentados em relatados na literatura para esse composto preparado por outras rotas.

As amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ apresentaram curva de emissão TL com três picos em 179°C, 212°C e 267°C, aproximadamente, com centros de armadilhamento localizados entre 0,48 eV e 0,76 eV e *fading* de 60,3% após 30 dias.

A incorporação do Tb como co-dopante na matriz do composto de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ resultou em curva de emissão com dois picos, um em torno de 205°C e outro mais intenso em 325°C, com centros de armadilhamento localizados entre 0,74 eV e 1,0 eV e *fading* de 16,8% ao longo de 30 dias. O *fading* das amostras codopadas foi menor em comparação ao das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. Os picos TL das amostras co-dopadas ocorrem em temperaturas mais altas (205 °C e 325 °C) que os das demais amostras. As armadilhas rasas podem liberar mais facilmente os portadores de carga por estimulação térmica que as armadilhas com energias de ativação mais altas.

As amostras produzidas apresentaram maior sensibilidade TL a dose de radiação beta que a mesma dose de radiação gama e de raios X, o que significa que a luminescência dos compostos apresenta dependência com o tipo de radiação ionizante.

Foram avaliados ainda os comportamentos TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ em comparação aos dosímetros comerciais ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, TLD-100, TLD-200, TLD-400 e TLD-900), após as pastilhas serem irradiadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) na leitora RisØ, utilizando filtro Hoya U-340, e resultados mostram que as amostras de TLD-100 apresentaram maior sensibilidade, seguido das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, TLD-900, $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, TLD-200, $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e TLD-400.

Os compostos $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ apresentaram curva OSL adequada para dosimetria, com predominância da componente de decaimento rápida. As análises também indicaram que os sulfatos apresentam armadilhas com secção transversal de fotoionização alta para LEDs azuis, sendo que $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ apresentou maior intensidade OSL, seguido pelos materiais $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, respectivamente. O *fading* do sinal OSL de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ apresentou uma redução de 49,73% após 30 dias da irradiação em comparação com o sinal OSL das mesmas pastilhas lidas imediatamente após a irradiação. Para o mesmo período, o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ apresentou *fading* de 60,14%, enquanto para o $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ foi identificado um de 9,64 %.

As pastilhas também apresentaram propriedades úteis para fins dosimétricos, como linearidade da resposta luminescente à dose, reprodutibilidade do sinal, doses mínimas detectáveis por OSL e TL da ordem de mGy. Experimentos de correlação entre os centros TL e OSL sugeriram que os picos TL detectados estão relacionados com processos também relacionados à emissão OSL.

Por meio dos dados analisados, verifica-se que o desenvolvimento deste projeto possibilitou abrir novas frentes de estudo e prover materiais alternativos para dosimetria TL/OSL. Além de sinal TL e OSL, os compostos $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ também emitem sinal de radioluminescência (RL), que pode ser medido e utilizado para monitoração em tempo real da taxa de dose através de um sistema de fibras ópticas acoplado ao dosímetro. O sinal RL é utilizado para monitoração em tempo real da taxa de dose, e o sinal TL ou OSL possibilita a avaliação de doses em procedimentos dosimétricos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre os materiais detectores estudados, espera-se aprimorar as características luminescentes (TL/OSL) do $\text{CaSO}_4:\text{Mn,Tb}$ a partir da investigação sobre efeitos de concentrações variadas dos dopantes e co-dopantes nessa matriz. Para isso, pretende-se:

- Produzir compósitos de sulfato de cálcio dopados com térbio e co-dopados com manganês, em diferentes concentrações desses dopantes;
- Investigar por meio da técnica de TL as curvas de emissão TL, reprodutibilidade, sensibilidade, linearidade, limite inferior de detecção, parâmetros cinéticos e *fading*;
- Investigar por meio da técnica de OSL as curvas de decaimento, reprodutibilidade, sensibilidade, linearidade, limite inferior de detecção, parâmetros cinéticos e *fading*;
- Avaliar, de forma comparativa com dosímetros comercialmente empregados, TLD-100 ($\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$), TLD-200 ($\text{CaF}_2:\text{Dy}$), TLD-400 ($\text{CaF}_2:\text{Mn}$), TLD-900 ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$), $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (IPEN) e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, a viabilidade do uso desses compostos como dosímetros TL/OSL;
- Avaliar as respostas dos materiais dosimétricos produzidos quando expostos a fontes diversas de radiação (radiações alfa, beta, gama e fótons de baixo poder de penetração), para uso em dosimetria pessoal, clínica e ambiental;
- Avaliar a absorção óptica dos materiais dosimétricos produzidos quando expostos a fontes de radiação, pré-irradiação e pós-irradiação com lâmpadas LEDsaber, da BioLambda, em diferentes comprimentos de onda UV/Visível, e comparar com resultados de TL e OSL.

Referências bibliográficas

- Almeida C. E. Temas especiais em física médica e radioproteção. Ponta Grossa - PR: Atena. 2022.
- Antonov-Romanovskii V.V., Keirum-Markus I.F., Poroshina M.S., Trapeznikova Z.A. 1955. IR Stimulable Phosphors, Conference of the Academy of Sciences of the USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Moscow, 239–250.
- Atwood D. A. The rare earth elements, fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2012.
- Bahl S., Kumar V., Bihari R.R., Kumar P. 2017. Investigations of OSL properties of CaSO₄:Mn phosphor exposed to gamma and beta radiations, J. Lumin. 181, 36–43.
- Bakr M., Portakal Ucar Z.G., Yuksel M., Kaynar U.H., Ayvacikli M., Benourджа S., Canimoglu A., Topaksu M., Hammoudeh A., Can N. 2020. Thermoluminescence properties of beta particle irradiated Ca₃Al₂O₆ phosphor relative to environmental dosimetry, J. Lumin. 227, 117565.
- Behzadmehr R., Doostkam M., Sarchahi Z., Dinparast Saleh L., Behzadmehr R. 2021. Radiation protection among health care workers: knowledge, attitude, practice, and clinical recommendations: a systematic review, Rev. Environ. 36, 223-234.
- Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V., Baran J., Ratajczak H., 2004. IR analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface, J. Mol. Struct. 700, 175–181.
- Bhadane M.S., Mandlik N., Patil B.J., Dahiwalе S.S., Sature K.R., Bhoraskar V.N., Dhole S.D., 2016. CaSO₄:Dy microphosphor for thermal neutron dosimetry, J. Lumin. 170, 226–230.
- Bonoto D. M. Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani. São Paulo: Editora UNESP, 2004.
- Bos A. J. J. 2007. Theory of thermoluminescence, Radiat. Meas. 41, 45-56.
- Botter-Jensen L., Andersen C. E., Duller G. A. T., Murray A. S. 2003. Developments in radiation, stimulation and observation facilities in luminescence measurements, Radiat. Meas. 37, 535-541.
- Callister Jr. W. D. Ciência Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- Campos L. L. 1983. Preparation of CaSO₄:Dy TL single crystals, J. Lumin. 28, 481– 483.
- Campos L. L. 1998. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação, Cerâmica. 44, 244-251.
- Chagas M. A. P. Novas rotas de preparação de materiais termoluminescentes à base de CaSO₄ com incorporação de terras raras. Tese (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2010.

Chagas M.A.P., Nunes M.G., Campos L.L., Souza D.N. 2010. TL properties of anhydrous CaSO₄:Tm improvement, *Radiat. Meas.* 45, 550–552.

Chen I.C., Su C.Y., Lai C. C., Tsou Y. S., Zheng Y., Fang H.W. 2021. Preparação e caracterização de materiais de enxerto ósseo compósitos de matriz óssea desmineralizada/sulfato de cálcio moldáveis, *J. Funct.* 12 (4), 56.

Coates J. 2000. Interpretation of infrared spectra, A practical approach. In: Meyers, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. J. Wiley, Chichester, U.K., 10821–10822.

Daniels F., Boyd C. A., Saunders D. F. 1953. Thermoluminescence as a research tool, *Sci.* 117, 343–349.

Das R., Gupta K., Jana K., Nayak A., Ghosh U.C. 2016. Preparation, characterization and dielectric, ac conductivity with electrochemical behavior of strontium zirconate, *Adv. Mater. Lett.* 7, 646-651.

Dexter D. L. 1953. A theory of sensitized luminescence in solids, *J. Chem. Phys.* 21, 836-850.

Doull B.A., Oliveira L.C., Wang D.Y., Milliken E.D., Yukihiro E.G. 2014. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing, *J. Lumin.* 146, 408–417.

Du A., Du Q., Liu X., Yang Y., Xia C., Zou J., Li J. 2021. Ce: YAG transparent ceramics enabling high luminous efficacy for high-power LEDs/LDs, *J. Inorg. Mater.* 36(883).

Duchna M., Cieřlik I. *Rare Earth Elements in New Advanced Engineering Applications*. IntechOpen, 2022.

Forner L. A., Viccari C., Nicolucci P. 2020. Dosimetric properties of thermoluminescent pellets of CaSO₄ doped with rare earths at low doses, *Radiat. Phys. Chem.* 171, 108704.

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. 1948. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors, *Proc. Phys.* 60, 574.

Grasso V. B. 2013. Rare earth elements in national defense: Background, oversight issues, and options for Congress. Library of Congress Washington DC Congressional Research Service.

Grosso 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, SP, 2013.

Guckan V., Altunal V., Nur N., Depci T., Ozdemir A., Kurt K., Yu Y., Yegingil I., Yegingil Z. 2017. Studying CaSO₄:Eu as an OSL phosphor, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 407, 145–154.

Guckan V., Bereket S., Altunal V., Abusaid W., Yegingil Z. 2023. Luminescence properties of Tb and Eu activated CaSO₄ phosphor, Radiat. Phys. Chem. 203, 110620.

Guidelli É. J. Luminescência opticamente estimulada em condições de ressonância plasmônica. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, University of São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

Gupta C. K., Krishnamurthy N. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton: CRC Press, 2004.

Haninger T., Hodlmoser H., Figel M., König-Meier D., Henniger J., Sommer M., Jahn A., Ledtermann G., Eber R. 2015. Properties of the BeOSL dosimetry system in the framework of a large-scale personal monitoring service, Radiat. Prot. Dosim. 170, 269–273.

Hao Z., Zhang J., Zhang X., Lu S., Wang X., 2009. Blue-green-emitting phosphor CaSc₂O₄: Tb³⁺: tunable luminescence manipulated by cross-relaxation, J. Electrochem. Soc. 156, H193.

Haxel G. Rare earth elements: critical resources for high technology. US Department of the Interior, US Geological Survey, 2002.

Heigl F., Jürgensen A., Zhou X. T., Hu Y.F., Zuin L., Sham T.K. 2013. Communication: X-ray excited optical luminescence from TbCl₃ at the giant resonance of terbium, J. Chem. Phys. 138, 061104.

Hewitt P. G. Física Conceitual. São Paulo: Bookman. 2011.

Hou D., Liu C., Kuang X., Liang H., 2012. Enhanced emission of Mn²⁺ via Ce³⁺→Mn²⁺ energy transfer in α-Sr₂P₂O₇, Opt Express 20, 28969–28980.

Hua Y., Hussain S.K., Yu J.S. 2020. Ultrafast preparation of Europium (III) and Terbium (III) activated LaSr₂F₇ nanoparticles for white LEDs and anticounterfeiting mark, J. Alloys Compd. 826, 154078.

Huang H., Li J., Osaka Y., Wang C., Kobayashi N., He Z., Deng L. 2016. Porous-Resin-Supported Calcium Sulfate Materials for Thermal Energy Storage, Energy Technol. 4(11), 1401-1408.

Huang X., Han S., Huang W., Liu X. 2013. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters, Chem. Soc. Rev. 42(1), 173-201.

Huang X., Liang J., Rtimi S., Devakumar B., Zhang Z. 2021. Ultra-high color rendering warm-white light-emitting diodes based on an efficient green-emitting garnet phosphor for solid-state lighting, Chem. Eng. J. 405, 126950.

ICRP. Conversion Coefficients for Radiological Protection Quantities for External Radiation Exposures. ICRP Publication 116,40, 2010.

Ingle N.B., Omanwar S.K., Muthal P.L., Dhopte S.M., Kondawar V.K., Gundurao T. K., Moharil S.V. 2008. Synthesis of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors, *Radiat. Meas.* 43, 1191–1197.

Junot D. O. Aprimoramento de rotas e produção de dosímetros à base de CaSO_4 com dopagens não usuais. Tese (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.

Junot D. O., Santos A. G., Antonio P. L., Rezende M. V., Souza D. N., Caldas, L. V. E. 2019. Dosimetric and optical properties of $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Tm, Ag}$ crystals produced by a slow evaporation route, *J. Lumin.* 210, 58-65.

Junot D. O., Souza D. N., Caldas, L. V. E. 2020. TL/OSL signal of $\text{CaSO}_4:\text{Eu, Ag}$ samples produced by variations of the slow evaporation route, *Radiat. Meas.* 135, 106334.

Junot D.O., Barros J.P., Caldas L.V.E., Souza D.N. 2016. Thermoluminescent analysis of $\text{CaSO}_4:\text{Tb, Eu}$ crystal powder for dosimetric purposes, *Radiat. Meas.* 90, 228–232.

Junot D.O., Santos M.A.C., Antonio P.L., Caldas L.V.E., Souza D.N. 2014. Feasibility study of $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu, Ag}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Eu, Ag(NP)}$ as thermoluminescent dosimeters, *Radiat. Meas.* 71, 99–103.

Junot D.O., Vasconcelos D.F., Chagas M.A.P., Santos M.A.C., Caldas L.V.E., Souza D.N. 2011. Silver addition in $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, TL and TSEE properties, *Radiat. Meas.* 46, 1500–1502.

Kadari A., Mahi K., Mostefa R., Badaoui M., Mameche A., Kadri D. 2016. Optical and structural properties of Mn doped CaSO_4 powders synthesized by sol-gel process, *J. Alloys Compd.* 688, 32-36.

Kása I., Chobola R., Mell P., Szakács S., Kerekes A. 2007. Preparation and investigation of thermoluminescence properties of $\text{CaSO}_4:\text{Tm, Cu}$, *Radiat. Prot. Dosim.* 123, 32-35.

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

Khan Z. S., Ingale N. B., Omanwar S. K., 2015. Thermoluminescence studies of terbium doped calcium sulfate phosphor, *Int. J. Lumin. Appl.* 5, 471-474.

Kittel C., McEuen, P. Introduction to solid state physics. New York: Wiley, 1996.

Korkmaz G., Dilaver M., Polat M. 2019. ESR investigation on the potential use of potassium citrate as a dosimeter material. *Appl. Radiat. Isot.* 153, 108828.

Kry S.F., Alvarez P., Cygler J.E., DeWerd L.A., Howell R.M., Meeks S., O'Daniel J., Reft C., Sawakuchi G., Yukihiro E.G., Mihailidis D. 2020. AAPM TG 191: Clinical use of luminescent dosimeters: TLDs and OSLDs, *Med. Phys.* 47, 19-51.

Kulkarni M.S., Patil R.R., Patle A., Rawat N.S., Ratna P., Bhatt B.C., Moharil S.V.

2014. Optically stimulated luminescence from CaSO₄:Eu - preliminary results, *Radiat. Meas.* 71, 95–98.

Kulkarni P.P., Gavhane K.H., Bhadane M.S., Bhoraskar V.N., Dahiwalé S.S., Dhole S.D. 2020. Investigation of the photoluminescence and novel thermoluminescence dosimetric properties of NaGdF₄:Tb³⁺ phosphors, *Mater. Adv* 1(5),1113-1124.

Lakshmanan A. 2018. Development and application of solid forms of CaSO₄:Dy thermoluminescent dosimeters in radiation protection dosimetry- a review, *Radiat. Prot. Dosim.* 181, 57–99.

Lakshmanan A.R. 1999. Photoluminescence and thermostimulated luminescence processes in rare-earth-doped CaSO₄ phosphors, *Prog. Mater. Sci.* 44, 1–187.

L'Annunziata M. F. Radioactivity: introduction and history, from the quantum to quarks. Elsevier, 2016.

Li M., Wang L., Ran W., Deng Z., Shi J., Ren C., 2017. Tunable luminescence in Sr₂MgSi₂O₇: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors based on energy transfer, *Mater.* 10, 227.

Lin S., Lin H., Ma C., Cheng Y., Ye S., Lin F., Wang Y. 2020. High-security-level multi-dimensional optical storage medium: nanostructured glass embedded with LiGa₅O₈: Mn²⁺ with photostimulated luminescence, *Light Sci. Appl.* 9, 1-10.

Liu X., Wang Y., Li X., Yi Z., Deng R., Liang, Liu X., 2017. Binary temporal up conversion codes of Mn²⁺-activated nanoparticles for multilevel anti-counterfeiting, *Nat. Commun.* 8, 899.

Luchechko A., Zhydachevskyy Y., Ubizskii S., Kravets O., Popov A.I., Rogulis U., Suchocki A., 2019. Afterglow, TL and OSL properties of Mn²⁺ doped ZnGa₂O₄ phosphor, *Sci. Rep.* 9, 1–8.

Mahesh K., Vij D. R. Techniques of Radiation Dosimetry. New Delhi: Wiley Eastern, 1985.

Mahesh K., Weng P.S., Furetta C. Thermoluminescence in Solids and its Applications. Nuclear Technology Pub., 1989

Martin M. A., Childers J.W, Palmer R.A., 1987. Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy characterization of sulfur-oxygen species resulting from the reaction of SO₂ with CaO and CaCO₃, *Appl. Spectrosc.* 41, 120–126.

Martins T. S., Isolani, P. C. 2005. Terras raras: aplicações industriais e biológicas, *Quim.* 28, 111-117.

May C. E., Partridge J. A. 1964. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides, *J. Chem. Phys.* 40, 1401-1409.

McIntosh I.M., Nichols A.R., Tani K., Llewellyn E.W. 2017. Accounting for the speciesdependence of the 3500 cm⁻¹H₂O infrared molar absorptivity coefficient: implications for hydrated volcanic glasses, *Am. Mineral.* 102, 1677–1689.

- McKeever S. W. S. Thermoluminescence of solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1988.
- McKeever S. W. S., Chen R. 1997. Luminescence models. *Radiat. Meas.* 27, 625-661.
- McKeever S. W., Moscovitch M. 2003. On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry, *Radiat. Protect. Dosim.* 104, 263-270.
- McKeever S.W.S, Moscovitch M., Townsend P.D. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses, Nuclear Technology Pub. Ashford, UK, 1995.
- Medlin W. L. 1959. Thermoluminescent properties of calcite, *J. Chem. Phys.* 30(2), 451-8.
- Medlin W. L. 1961. Decay of phosphorescence from a distribution of trapping levels, *Phys. Rev.* 123, 502-509.
- Medlin, W. L. 1961. Thermoluminescence in anhydrite, *J Phys Chem Solids.* 18, 238-252
- Menon S. N., Sanaye S. S., Dhabekar B. S., Kumar R., Bhatt B. C. 2005. Role of Mn as a co-dopant in CaSO₄: Mn, Pr TL phosphor, *Radiat. Meas.* 39, 111-114.
- Mishra R. K., Kanhaiya K., Winetrout J. J., Flatt R. J., Heinz H. 2021. Force field for calcium sulfate minerals to predict structural, hydration, and interfacial properties, *Cem. Concr. Res.* 139, 106262.
- Moeller T. The chemistry of the lanthanides: pergamon texts in inorganic chemistry. Elsevier, 2013.
- Nambi K.S.V., Bapat V.N., Ganguly A.K. 1974. Thermoluminescence of CaSO₄ doped with rare earths, *J. Phys. C. Solid State Phys.* 7, 4403-4415.
- Nascimento G. G. Implementação da grandeza Hp(0,07) na dosimetria individual de extremidade utilizando o dosímetro de anel do IPEN contendo detectores de LiF: Mg,Ti. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, University of São Paulo, São Paulo, 2022.
- Nieto A., Guelly K., Kleit A. 2013. Addressing criticality for rare earth elements in petroleum refining: The key supply factors approach, *Resour.* 38(4), 496-503.
- Nunes M. G. Desenvolvimento do dosímetro termoluminescente de CaSO₄:Ce,Eu para a monitoração individual e a dosimetria clínica de fótons e elétrons. Tese de doutorado. IPEN. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- Nunes M.G., Campos L.L. 2008. Study of CaSO₄:Dy and LiF:Mg,Ti detectors TL response to electron radiation using a SW Solid Water phantom, *Radiat. Meas.* 43, 459-462.
- Nuraeni N., Kartikasari D., Yani S., Hiswara E., Haryanto F., Iskandar F., Waris A. 2019. Thermoluminescence characteristic of CaSO₄:Dy on β and γ radiation, *J. Phys. Conf. Ser.* 1248, 012081.

Oberhofer M., Scharmann A., 1981. Applied Thermoluminescence Dosimetry, CRC Press, Ispra.

Oberhofer M., Scharmann A., 1993. Techniques and management of personnel thermoluminescence dosimetry services. Springer Science & Business Media.

Okuno E., Yoshimura E. M. Física das Radiações. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

Omanwar S.K., Palan C.B. 2018. Synthesis and preliminary OSL studies of Ce^{3+} activated calcium sulfate (CaSO_4) for radiation dosimetry, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29, 7388–7392.

Ozdemir A., Yegingil Z., Nur N., Kurt K., Tuken T., Depci T., Tansug G., Altunal V., Guckan V., Sigircik G., Yu Y., Karatasli M., Dolek Y. 2016. Thermoluminescence study of Mn doped lithium tetraborate powder and pellet samples synthesized by solution combustion synthesis. J. Lumin. 173, 149–158.

Pagotto I. Equivalente de dose pessoal Hp(10) no diagnóstico por imagem utilizando detectores OSL baseados na fluorita brasileira. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

Pradhan A. S., Ayyangar, K. 1977. Radiation dosimetry by photostimulated luminescence of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 28, 534–535.

Pradhan A.S., Lee J.I., Kim J.L. 2008. Recent developments of optically stimulated luminescence materials and techniques for radiation dosimetry and clinical applications, J. Med. Phys. 33, 85–99.

Prieto-Taboada N., Gomez-Laserna O., Martínez-Arkarazo I., Olazabal M.A., Madariaga J.M. 2014. Raman spectra of the different phases in the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system, Anal. Chem. 86, 10131–10137.

Prokic M. 1978. 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.

Prokić M., Yukihara E.G. 2008. Dosimetric characteristics of high sensitive $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$ solid TL detector, Radiat. Meas. 43, 463-466.

Raghuwanshi V. S., Harizanova R., Haas S., Tatchev D., Gugov I., Dewhurst C., Russel A., Hoell A. 2014. Magnetic nanocrystals embedded in silicate glasses studied by polarized SANS, J. Non. Cryst. Solids. 385, 24-29.

Randall J. T., Wilkins M. H. F. 1945. Phosphorescence and electron traps-I. The study of trap distributions, Proc. R. Soc. Lond. A., 184, 365-389.

Rani R. S., Lakshmanan A. R., Sivakumar V., Venkatasamy R., Annalakshmi O., José M. T., Marimuthu K. N. 2015. Redox and charge transfer processes and luminescence in $\text{CaSO}_4:\text{Zn,Mn}$, Radiat. Meas. 76, 1350-4487.

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

Rozaila Z.S., Khandaker M.U., binti Wahib N., bin Abdul Jilani M.K.H., Sani M.S. A., Bradley D.A. 2020. Thermoluminescence characterization of smartphone screen for retrospective accident dosimetry, *Radiat. Phys. Chem.* 167, 108297.

Ruehm W., Ainsbury E., Breustedt B., Caresana M., Gilvin P., Knežević Ž., Miljanic S. 2020. The European radiation dosimetry group—review of recent scientific achievements, *Radiat. Phys. Chem.* 168, 108514.

Salah N., Sahare P. D., Lochab S. P., Kumar P. 2006. TL and PL studies on CaSO₄:Dy nanoparticles, *Radiat. Meas.* 41(1), 40-47.

Santos C. O., Santos B. F., Rezende Y. R., Silva A. M. B., Caldas L. V. E., Souza D. N., Rezende M. V. 2022. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence of Ba-doped Al₂O₃ produced by a modified sol-gel route, *Radiat. Phys. Chem.* 198, 110194.

Santos J. F. M., Terra I. A. A., Astrath N. G. C., Guimarães F. B., Baesso M. L., Nunes L. A. O., Catunda T. 2015. Mechanisms of optical losses in the ⁵D₄ and ⁵D₃ levels in Tb₃₊ doped low silica calcium aluminosilicate glasses, *J. Appl. Phys.* 117(5), 053102.

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

Scaff, L. A. M. Física da radioterapia. São Paulo: Sarvier, 1997.

Silva A. M. B. Produção e caracterização de compósitos de CaSO₄:Tb,Ag para fins dosimétricos. 2019. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.

Silva A. M. B., Junot D. O., Caldas L. V. E., Souza D. N. 2020. Structural, optical and dosimetric characterization of CaSO₄:Tb, CaSO₄:Tb,Ag and CaSO₄:Tb,Ag(NP), *J. Lumin.* 224, 117286.

Silva A. M. B., Silveira W. S., Matos T. S., Junot D. O., Rezende M. V., Souza D. N. 2021. Effect of terbium and silver co-doping on the enhancement of photoluminescence in CaSO₄ phosphors, *Opt. Mater.* 111, 110717.

Silva A. M. B., Souza L. F., Antonio P. L., Junot D. O., Caldas L. V. E., Souza D. N. 2022. Effects of manganese and terbium on the dosimetric properties of CaSO₄, *Radiat. Phys. Chem.* 198, 110207.

Silva A.J.S. Efeitos ocasionados pela de ciência e excesso de Lítio nas propriedades estruturais e ópticas do composto LiAl₅O₈ dopado com Cério, Európio ou Tébrio. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.

Silveira W. S. Efeito do co-dopante (Sr²⁺) e da glicose nas propriedades estruturais e ópticas do YAG dopado com íons terras raras (Eu³⁺, Ce³⁺ e Tb³⁺). Dissertação (Mestrado em Física)- Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

Singh N. B., Middendorf B. 2007. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53, 57-77.

- Song E., Ye S., Liu T., Du P., Si R., Jing X., Ding S., Peng M., Zhang Q., Wondraczek L. 2015. Tailored Near-Infrared Photoemission in Fluoride Perovskites through Activator Aggregation and Super-Exchange between Divalent Manganese Ions, *Adv. Sci.* 2,1500089.
- Sousa P. C. D., Galvão A. R., Serra O. A. 2020. Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações, *Quim.* 42, 1208-1224.
- Souza D. N., Ribeiro D. R. S., Maia A. F., Baldochi S. L., Caldas L. V. E. 2008. Applicability of Pure LiF in Dosimetry, *Radiat. Meas.* 43, 1132-1134.
- Souza L. F. Produção e caracterização de compostos à base de MgB_4O_7 para aplicação em dosimetria. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.
- Souza L. F., Caldas L. V. E., Junot D. O., Silva A. M., Souza D. N. 2019. Thermal and structural properties of magnesium tetraborate produced by solid state synthesis and precipitation for use in thermoluminescent dosimetry, *Radiat. Phys. Chem.* 164, 108382.
- Souza L. F., Silva A. M. B., Antonio P. L., Caldas L. V. E., Souza S. O., D'Errico F., Souza D. N. 2017. Dosimetric properties of $MgB_4O_7:Dy,Li$ and $MgB_4O_7:Ce,Li$ for optically stimulated luminescence applications, *Radiat. Meas.* 106, 196-199.
- Souza S. O., Souza D. N., Baffa O., D'Errico F. 2019. Novos materiais dosimétricos para aplicações em física médica, *RBFM.* 13(1), 24-33.
- Souza S. O., Yamamoto T., D'Errico F. Estado da arte em dosimetria do estado sólido. In: *International Joint Conference RADIO.* 2014.
- Sun L., Devakumar B., Liang J., Wang S., Sun Q., Huang X. 2019. Highly efficient $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ energy transfer induced bright narrowband green emissions from garnet-type $Ca_2YZr_2(AlO_4)_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$ phosphors for white LEDs with high color rendering index, *J. Mater. Chem. C.* 7(34),10471-10480.
- Sunta C. M. 1984. A review of thermoluminescence of calcium fluoride, calcium sulphate and calcium carbonate, *Radiat. Prot. Dosim.* 8(1-2), 25-44.
- Tamrakar R. K., Tiwari N., Kuraria R. K., Bisen D. P., Dubey V., Upadhyay K. 2015 Effect of annealing temperature on thermoluminescence glow curve for UV and gamma ray induced $ZrO_2:Ti$ phosphor. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 8(2015) 1-10.
- Tankersley K. B., Hassett I., Platt E., Laiveling A., Bradford E. 2019. The impact of soil salinity on maize agriculture: An experimental archaeology approach. *N. Am. Archaeol.* 40(1), 36-48.
- Tauhata L., Salati I. P. A., Di Prinzio R., Di Prinzio A. R. Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. Rio de Janeiro - IRD/CNEN.

Teixeira L. S. M. Procedimentos para a preservação da escultura "D. Pedro II" do Museu D. João VI DO. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Conservação e Restauração) - Escola de Belas Artes, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Teixeira V.D.C. Síntese e caracterização de cintiladores de aluminossilicatos nanoestruturados dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+} . 208 f. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2014.

Thomas M.V., Puleo D.A. 2009. Calcium sulfate: properties and clinical applications, *J. Biomed.* 88, 597–610.

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

Valença J.V.B., Silva A.C.A., Dantas N.O., Caldas L.V.E., d'Errico F., Souza S.O. 2018. Optically stimulated luminescence of the $20Li_2CO_3 - (X)K_2CO_3 - (80-X)B_2O_3$ glass system, *J. Lumin.* 200, 248–253.

Van der Kolk E., Dorenbos P., Vink A. P., Perego R. C., Van Eijk C. W. E., Lakshmanan A. R. 2001. Vacuum ultraviolet excitation and emission properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} in MSO_4 (M= Ba, Sr, and Ca) and predicting quantum splitting by Pr^{3+} in oxides and fluorides, *Phys. Rev. B.* 64, 195129.

Wang S., Devakumar B., Sun Q., Liang J., Sun L., Huang X. 2020. Highly efficient near-UV-excitable $Ca_2YHf_2Al_3O_{12}: Ce^{3+}, Tb^{3+}$ green-emitting garnet phosphors with potential application in high color rendering warm-white LEDs, *J. Mater. Chem. C.* 8(13), 4408-4420.

Wang X. J., Xie R. J., Dierre B., Takeda T., Suehiro T., Hirosaki N., Sekiguchi T., Sun Z., 2014. A novel and high brightness $AlN: Mn^{2+}$ red phosphor for field emission displays, *Dalton Trans.* 43(16), 6120-6127.

Watanabe K. 1951. Properties of $CaSO_4:Mn$ phosphor under vacuum ultraviolet excitation, *Phys. Rev.* 83, 785–791.

Wrixon A.D., Barraclough I., Clark M.J., Ford J., Diesner-Kuepfer A., Blann B. 2004. *Radiation, people and the environment*. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

Yamashita T., Nada N., Onishi H., Kitamura S. 1971. Calcium sulfate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry, *Health Phys.* 21, 295–300.

Yamashita T., Nada N., Onishi H., Kitamura S. 1971. Calcium sulphate phosphor activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry, *Health Phys.* 21, 295–300.

Yamashita T., Sakai K., Kitamura S., 1970. Calcium sulfate activated by lead and manganese for thermoluminescence dosimetry, *J. Nucl. Sci.* 7, 105-110.

Yasmin S., Khandaker M.U., Rozaila Z.S., Rashid M.A., Bradley D.A., Sani S.A. 2020. Thermoluminescence features of commercial glass and retrospective accident dosimetry, *Radiat. Phys. Chem.* 168, 108528.

Yoshimura E. M. 2009. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. RBFM. 3, 57-67.

You H., Song Y., Jia G., Hong G. 2008. Energy transfer from Tb^{3+} to Mn^{2+} in $LaMgAl_{11}O_{19}:Tb,Mn$ phosphors. Opt. Mater., 31(2), 342-345.

Yukihara E. G., McKeever S.W.S. Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2011.

Yukihara E.G., Coleman A.C., Bastani S., Gustafson T., Talghader J.J., Daniels A., Svingala F. R. 2015. Particle temperature measurements in closed chamber detonations using thermoluminescence from $Li_2B_4O_7: Ag,Cu$, $MgB_4O_7:Dy,Li$ and $CaSO_4:Ce,Tb$, J. Lumin. 165, 145–152.

Yukihara E.G., Coleman A.C., Doull B.A. 2014. Passive temperature sensing using thermoluminescence: Laboratory tests using $Li_2B_4O_7: Cu,Ag$, $MgB_4O_7:Dy,Li$ and $CaSO_4:Ce,Tb$, J. Lumin. 146, 515–526.

Yüksel M., Dogan T., Portakal Z.G. 2019. Topaksu M., Synthesis and luminescence characterization of microcrystalline Nd-doped calcium sulfate, Appl. Radiat. Isot. 148, 197–203.

Zahedifar M., Mehrabi M., Harooni S. 2011. Synthesis of $CaSO_4:Mn$ nanosheets with high thermoluminescence sensitivity, Appl. Radiat. Isot. 69, 1002-1006.

Zhou C., Song J., Zhou L., Zhong L., Liu J., Qi Y. 2015. Greener synthesis and optimization of highly photoluminescence Mn^{2+} -doped ZnS quantum dots, J. Lumin. 158, 176-180.

PRODUÇÃO ACADÊMICA DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO

1. Souza, L. F., Caldas, L. V. E. , Junot, D. O., Silva, A. M. B., Souza, D. N. Thermal and structural properties of magnesium tetraborate produced by solid state synthesis and precipitation for use in thermoluminescent dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 164, p. 108382, 2019.
2. Silva, A. M. B., Junot, D. O., Caldas, L. V. E., Souza, D. N. Structural, optical and dosimetric characterization of $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tb, Ag}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag(NP)}$. *Journal of Luminescence*, v. 224, p. 117286, 2020.
3. Silva, A. M. B., Silveira, W. S., Matos, T. S., Junot, D. O., Rezende, M. V., Souza, D. N. Effect of terbium and silver co-doping on the enhancement of photoluminescence in CaSO_4 phosphors. *Optical Materials*, v. 111, p. 110717, 2021.
4. Silva, A. M. B., Souza, L. F., Antonio, P. L., Junot, D. O., Caldas, L. V. E., Souza, D. N. Effects of manganese and terbium on the dosimetric properties of CaSO_4 . *Radiation Physics and Chemistry*, v. 198, p. 110207, 2022.
5. Santos, C. O., Santos, B. F., Rezende, Y. R., Silva, A. M. B., Caldas, L. V. E., Souza, D. N., Rezende, M. V. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence of Ba-doped Al_2O_3 produced by a modified sol-gel route. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 198, p. 110194, 2022.
6. Silva, A. M. B., Souza, Rodrigues, D. S., Antonio, P. L., Junot, D. O., Caldas, L. V. E., Souza, D. N. Investigation of dosimetric properties of $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ phosphor prepared using slow evaporation route. *Applied Radiation and Isotopes*, p.110874, 2023.

