



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
CAMPUS UNIVERSITÁRIO “Prof. José Aloisio de Campos”

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese e Caracterização Estrutural, Morfológica, Elementar e Dosimétrica
de $\text{CaSO}_4:\text{Tm,Li}$ preparado por Evaporação Lenta, Coprecipitação e
Difusão em Estado Sólido**

Marcelo Franklin da Silva Santos

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2026

MARCELO FRANKLIN DA SILVA SANTOS

**Síntese e Caracterização Estrutural, Morfológica, Elementar e Dosimétrica
de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ preparado por Evaporação Lenta, Coprecipitação e
Difusão em Estado Sólido**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Sergipe, para
obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria
Condensada – Física Médica.

Orientadora: Prof^ª. Dr^a. Divanizia do Nascimento Souza

Coorientador: Dr. Anderson Manoel Bezerra da Silva

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2026

FICHA CATALOGRÁFICA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Fátima, e à minha avó, Raimunda (in memoriam), cuja presença, amor incondicional e força sempre sustentaram e inspiraram minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por tantas bênçãos com as quais sou contemplado, tanto no meio acadêmico e profissional quanto em realizações pessoais. Tenho certeza de que essa força geradora de tudo cuida de minha pessoa. Minha riqueza e felicidade encontram-se nas descobertas que faço sobre o funcionamento de sua criação, e esse é o motivo pelo qual tomo a decisão de estudar e aprender um pouco mais a cada dia.

Agradeço imensamente à minha mãe, dona Fátima Silva da Costa, por me proporcionar todas as bases fundamentais para moldar quem sou hoje, por ser minha principal fonte de inspiração, com seu amor e carinho infinitos, por representar o maior símbolo de empenho e garra na conquista daquilo que se almeja e por me apoiar na minha jornada acadêmica. Obrigado, minha mãe, por ter tido paciência para me ensinar a ler e a escrever ainda antes mesmo de eu entrar na escola, e por me apoiar quando saí de casa para realizar meu sonho, mesmo querendo mais do que tudo que eu ficasse. Obrigado, minha rainha!

Ao meu pai, Márcio Franklin, agradeço por me ensinar os valores do trabalho para um homem, por seu amor e por me trazer alegria durante o período do mestrado ao me contar que eu teria uma irmã, nossa querida Lorena. Obrigado, minha princesa, que, mesmo pequenina, é motivo de incentivo para o seu irmão mais velho.

Aos meus avós (*in memoriam*), Neuza, Emanuel e Raimunda, sou grato pelo amor e carinho que sempre tiveram por mim. Gostaria de ressaltar que minha avó Raimunda esteve presente no momento da minha partida para Sergipe e sempre me apoiando e torcendo pelo meu progresso. Sinto muito a sua falta, vó. Tenho certeza de que está (estão) cuidando de mim. Obrigado por tudo.

Sou grato à minha namorada, Ana Carla, pelo amor, carinho, paciência e pelos cuidados que tem comigo, por permanecer ao meu lado mesmo quando estou errado ou em momentos difíceis, e por me mostrar que sou capaz quando até eu duvido disso. Obrigado, meu amor!

Às minhas tias Natiane, Naede e Nailde, agradeço a torcida e incentivo constantes, e às minhas primas Sofia e Emanuela, que me motivam quando dizem que querem se tornar alguém como eu. Obrigado por me tornarem uma pessoa melhor a cada dia.

Aos professores Dr. André Laia, Dr. Antônio José, Mírian Pereira e Airton Pereira, que foram grandes incentivadores durante a minha graduação, contribuindo para que eu seguisse

carreira acadêmica, agradeço pelas orientações, por acreditarem em mim e por me mostrarem que o meu sonho é uma possibilidade.

Agradeço profundamente a amizade de Cristiano Dias, Beatriz Dutra e Daniel Santana, pelo constante suporte, companheirismo, acolhimento, pelas conversas enriquecedoras e pelos bons momentos compartilhados.

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Divanizia do Nascimento Souza pela orientação no andamento desta pesquisa e pelas demais demandas que tive durante o mestrado, pela paciência, confiança depositada, carinho, ensinamentos, discussões enriquecedoras e disponibilidade para me ouvir sempre. Muito obrigado, professora Diva!

Ao meu coorientador, Dr. Anderson Manoel Bezerra da Silva, sou grato pela orientação precisa, pelos auxílios nas produções e medições experimentais, por compartilhar seu conhecimento, pela oportunidade de colaboração, pelas conversas inspiradoras e incentivadoras, pelo cuidado e pela confiança em meu trabalho.

À Dr^a. Linda Caldas (*in memoriam*), meu agradecimento por me receber de braços abertos no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelo carinho, pela oportunidade de colaboração e pela confiança depositada em mim.

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Andréa Novais pelos conselhos, amizade, atenção, motivação, paciência nas disciplinas ministradas e pela oportunidade de colaborar em estudos empregando a DFT, juntamente com o doutorando Carlos Henrique e o Prof. Dr. Marcos Rezende. Muito obrigado por confiarem no meu trabalho.

Agradeço também aos professores Dr. Nilson Ferreira, Dr. José Joatan, Dr. Gerson Cortes e Dr. Danilo Junot pelos conselhos, incentivo, inspiração, contribuições e ensinamentos prestados, tanto em disciplinas ministradas quanto em fases pontuais da minha pesquisa.

Aos meus amigos e colegas de mestrado Otávio Neto, José Alex, Vinícius Gomes, Maria Suêd, Karla Pereira, Luiz Davi, Geraldine Banda e Lucas Teixeira, sou grato pela ajuda cotidiana nas disciplinas, pelas discussões acaloradas e pela amizade. Aprendi muito com vocês. Obrigado pelo companheirismo, por estarem ao meu lado mesmo nos momentos mais difíceis. Nossos bons encontros para tomar café, comer pastel e espetinho na feira ou simplesmente conversar bobagens foram um alento em meio ao árduo período do mestrado. Vocês foram como uma família para mim.

Aos doutorandos Matheus Xavier, Matheus Silveira, Gilvan Pirôpo, Leonardo Vitória e Jamil Ahmad, agradeço pelos conselhos, acolhimento, conversas produtivas, ensinamentos e pela possibilidade de colaboração.

Ao Dr. Iury Silveira, agradeço pelo acolhimento, carinho, incentivo, ideias, auxílio e pela companhia durante minha pesquisa no IPEN e durante minha estadia em São Paulo. Sempre serei grato por todo o cuidado e boa vontade dedicados a mim.

Agradeço aos alunos de iniciação científica Marcelo Luiz e Rodrigo Araújo pelas contribuições nesta pesquisa. Acredito que nossa jornada nos ensinou muito sobre a produção de materiais e a pesquisa científica. Com certeza, progredi muito e desejo que vocês também tenham aproveitado essa empreitada para se aperfeiçoar e continuar contribuindo para a ciência.

Aos que compõem o Centro de Tecnologia das Radiações (CETR) e ao Centro de Metrologia das Radiações Ionizantes (CEMRI) do IPEN, agradeço por disponibilizarem os recursos e o suporte necessários para o avanço desta pesquisa.

A todos os professores que contribuíram de alguma forma para a minha formação escolar e acadêmica, sou muito grato a cada um por dedicarem seu tempo ao aperfeiçoamento das capacidades cognitivas dos seus alunos.

Aos responsáveis pelo Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFI), do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (DFI/UFS) - professores, coordenadores, técnicos, secretários e agentes de limpeza - agradeço pelos ensinamentos, esclarecimentos sobre os editais, pelos serviços prestados, pelo respeito, pela paciência e por manterem os espaços devidamente organizados.

À UFS/DFI, meu reconhecimento pela oportunidade de me aperfeiçoar por meio da pós-graduação ofertada, bem como pela infraestrutura disponibilizada.

Ao Grupo de Materiais e Física Médica (GMFM), liderado pela Prof^ª. Dr^ª. Divanizia, sou muito grato pelo acolhimento de todos os membros e, em especial, ao Prof. Dr. Leo Sousa, por me acolher em Sergipe, pela amizade, pelos bons momentos compartilhados, pelo companheirismo, suporte e por sua permanência no DFI/UFS, estando sempre disposto a ajudar.

Aos laboratórios do Grupo de Pesquisa em Nanomateriais Funcionais (GNF), liderado pelos professores Marcos V. S. Rezende e Ronaldo S. Silva, muito obrigado pela disponibilização dos equipamentos e pelo suporte durante a realização deste projeto.

À Dr^a. Candice N. Carneiro, agradeço o auxílio nas práticas e medições realizadas no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da UFS.

Agradeço aos membros da banca examinadora pelo aceite do convite e por se disporem a contribuir com este trabalho.

Às agências e órgãos governamentais – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES 88887.962951/2024-00, 88887.133661/2025-00), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia das Radiações na Saúde (INTERAS – CNPq 406761/2022-1) CNPq, FAPESP e CNEN – meu reconhecimento por fomentarem e apoiarem financeiramente este projeto.

Meus mais sinceros agradecimentos a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, ao longo da minha jornada no mestrado. Com certeza, vocês foram essenciais para que eu pudesse concretizar este projeto.

RESUMO

Dosímetros termoluminescentes à base de sulfato de cálcio (CaSO_4) são amplamente empregados em dosimetria de radiação ionizante, destacando-se o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$. Neste estudo, foram investigadas as propriedades estruturais, térmicas, morfológicas, elementares e dosimétricas de fósforos de CaSO_4 dopado com túlio (nas formas metálica e de óxido) e codopados com lítio, produzidos pelas sínteses de evaporação lenta (SEL), de difusão em estado sólido (SES) e de coprecipitação (PRE). O trabalho envolveu a preparação e a caracterização dos fósforos. Para as caracterizações dos policristais resultantes, empregaram-se as técnicas de difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para as caracterizações dosimétricas foram utilizadas as técnicas de termoluminescência (TL) e de luminescência opticamente estimulada (OSL). As amostras na forma de pastilhas foram irradiadas com uma fonte $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, na faixa de dose de 0,142 Gy a 500 Gy. As análises por DRX confirmaram a formação da fase cristalina de CaSO_4 para todas as rotas de produção, as de MEV evidenciaram diferenças morfológicas significativas entre os materiais obtidos pelas diferentes rotas e as de EDS confirmaram a incorporação do túlio nos compostos. As amostras de CaSO_4 produzidas por SEL apresentaram intensidades TL e OSL significativamente superiores às obtidas por SES e PRE. As curvas de emissão TL exibiram múltiplos picos TL, com emissões predominantes na região do azul (455 nm), características do Tm^{3+} . A codopagem com lítio contribuiu para intensificar o sinal luminescente das amostras. As curvas de OSL exibiram decaimento exponencial típico para todas as amostras, sendo que as amostras obtidas via SEL apresentaram emissão com decaimento lento, indicando baixa seção de choque de fotoionização e transferência de cargas no processo de estímulo com LEDs azuis. Todos os fósforos de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Li}$ apresentaram respostas TL e OSL homogêneas a doses (com coeficiente de variação menor que 10%), linearidade da resposta adequada para a faixa de dose estudada e estabilidade do sinal TL para armadilhas associadas a picos acima de 200 °C (*fading*). Os resultados indicam que o composto $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Li}$, especialmente quando sintetizado por evaporação lenta, tem elevado potencial para aplicações em dosimetria de radiação ionizante. Estudos complementares, como avaliação de dependência energética, limite inferior de detecção de dose e períodos mais longos de *fading*, contribuirão para uma avaliação abrangente de seu desempenho dosimétrico.

Palavras-chaves: CaSO_4 , dosimetria, detector de radiação, rotas de produção, termoluminescência, luminescência opticamente estimulada.

ABSTRACT

Calcium sulfate (CaSO_4) based thermoluminescent dosimeters are widely used in ionizing radiation dosimetry, with $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ being particularly noteworthy. In this study, the structural, thermal, morphological, elemental, and dosimetric properties of CaSO_4 phosphors doped with thulium (in metallic and oxide forms) and co-doped with lithium, produced by slow evaporation synthesis (SEL), solid-state diffusion (SES), and coprecipitation (PRE) syntheses, were investigated. The work involved the preparation and characterization of the phosphor. For structural characterization, X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used. For dosimetric characterizations, thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) techniques were used. The samples in the form of pellets were irradiated with a $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ source in the dose range of 0.142 Gy to 500 Gy. XRD analyses confirmed the formation of the CaSO_4 crystalline phase for all production routes, SEM analyses revealed significant morphological differences between the materials obtained by the different routes, and EDS analyses confirmed the incorporation of thulium into the compounds. The CaSO_4 samples produced by SEL showed significantly higher TL and OSL intensities than those obtained by SES and PRE. The TL emission curves exhibited multiple peaks, with predominant emissions in the blue region (455 nm), characteristic of Tm^{3+} . Co-doping with lithium contributed to intensifying the luminescent signal of the samples. The OSL curves exhibited typical exponential decay for all samples, with the samples obtained via SEL exhibiting slow decay emission, indicating low photoionization cross section and charge transfer in the blue LED stimulation process. All $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Li}$ phosphors exhibited homogeneous TL and OSL responses to the dose (with a coefficient of variation less than 10%), adequate response linearity for the dose range studied, and TL signal stability for traps associated with peaks above 200 °C (fading). The results indicate that the $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Li}$ compound, especially when synthesized by slow evaporation, has high potential for applications in ionizing radiation dosimetry. Complementary studies, such as assessments of energy dependence, lower dose detection limit, and longer fading periods, will contribute to a comprehensive evaluation of its dosimetric performance.

Keywords: CaSO_4 , dosimetry, radiation detector, production routes, thermoluminescence, optically stimulated luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Relação entre a intensidade de excitação e as emissões de fluorescência, fosforescência e termoluminescência. T_0 é a temperatura na qual a irradiação ocorre; β é a taxa de aquecimento; t_r é o tempo em que a irradiação termina e o decaimento da fosforescência começa. Adaptado de McKeever (1985).

Figura 2.2 – Transições eletrônicas envolvidas no processo de fosforescência, por captura eletrônica. Adaptado de McKeever (1985).

Figura 2.3 - Esquema ilustrativo e energético das etapas envolvidas no processo OSL/TL: (a) excitação do detector OSL/TL por radiação ionizante, criando elétrons livres ($\bullet$) e lacunas ($\circ$); (b) período de latência caracterizado por uma concentração metastável de elétrons e lacunas capturadas em defeitos no cristal; e (c) estimulação do detector com luz/aquecimento, levando à recombinação dos pares elétron-lacuna e emissão de luz (OSL/TL). Adaptado de Yukihiro e McKeever (2011).

Figura 2.4 - Modelo simples de dois níveis dentro do BG eletrônico para o processo de TL. Adaptado de Pagonis, Kitis e Furetta (2006).

Figura 2.5 – Perfis de estímulo óptico e de curvas típicas obtidas em CW-OSL, LM-OSL, DOSL e POSL. Os estímulos têm início em t_1 e finalizam em t_2 . Adaptado de Pradhan, Lee e Kim (2008).

Figura 2.6 – Diferentes formas do CaSO_4 , a depender do grau de hidratação e calcinação. Adaptado de Anusavice, Shen e Rawls (2012).

Figura 2.7 – (a) Diagrama de bandas energéticas da matriz de CaSO_4 e (b) subníveis e transições eletrônicos do íon trivalente de túlio.

Figura 2.8 – Curva de emissão TL típica de pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$. Adaptado de Campos e Lima (1986).

Figura 3.1 - Representação esquemática da sequência dos procedimentos experimentais para produção e caracterização dos compostos a base de CaSO_4 .

Figura 3.2 - Sistema utilizado para produção dos cristais de CaSO_4 via evaporação lenta. Adaptado de Silva (2023).

Figura 3.3 – (a) CaSO_4 em água destilada após difusão em estado sólido. (b) Decantação após reação de coprecipitação. (c) Forno mufla modelo EDG-3000 empregado para os procedimentos térmicos de calcinação e sinterizações.

Figura 3.4 – Diagrama do processo de calcinação.

Figura 3.5 – Procedimentos de finalização da preparação dos policristais de CaSO_4 .

Figura 3.6 - Fotografias dos equipamentos e materiais empregados nas etapas de produção das pastilhas dos policristais CaSO_4 com adição de Teflon. (a) Balança analítica; (b) prensa hidráulica; (c) amostras prontas para pastilhamento; (d) pinça e pastilhador de aço com furos de 6 mm de diâmetro e (e) pastilhas prontas na barquinha de alumina.

Figura 3.7 - Procedimentos de produção das pastilhas dos policristais de CaSO_4 com adição de Teflon para caracterizações TL e OSL.

Figura 3.8 – (a) Difratômetro Rigaku (RINT PC DMAX Ultima+) do LDRX do DFI/UFS. (b) Analisador termogravimétrico da Shimadzu (TGA-50) do CLQM/DQI/UFS. (c) Microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-IT700HR) do IPEN/CNEN.

Figura 3.9 – (a) Fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) integrada ao leitor TL/OSL Risø e (b) irradiador Gamma-cell de ^{60}Co , ambos instalados no IPEN.

Figura 3.10 – Sistema para análises TL e OSL da marca Risø (TL/OSL-DA-20), pertencente ao CEMRI do IPEN.

Figura 3.11 – (a) Espectrômetro Ocean Optics (QE65 Pro) pertencente ao CEMRI/IPEN, (b) forno 671 IRD/CNEN, (c) chapa de alumínio contendo as amostras em pastilha para condicionamento luminescente.

Figura 4.1 - Difratogramas dos materiais sintetizados (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Li}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$), e do padrão cristalográfico indexado ICSD 01-080-0787.

Figura 4.2 – Representação da estrutura cristalina da ficha ICSD 01-080-0787, obtida no VESTA (Momma; Izumi, 2011).

Figura 4.3 – Curva de TGA de uma amostra de CaSO_4 .

Figura 4.4 – Micrografias com ampliações de 1000x e 10000x dos policristais de $\text{CaSO}_4:\text{Li}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, obtidos via SEL, SES e PRE.

Figura 4.5 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

Figura 4.6 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

Figura 4.7 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

Figura 4.8 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

Figura 4.9 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

Figura 4.10 – Curvas de emissão TL dos compósitos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0$; $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$; $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$; $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Li}$, produzidos via SEL (a) SES (b) e PRE (c), irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. As curvas foram obtidas com uso do filtro Hoya U-340.

Figura 4.11 – Curva de emissão TL dos compósitos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ produzidos via SEL (a) SES (b) e PRE (c), irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, obtidas utilizando o filtro Hoya U-340.

Figura 4.12 – $T_m \times T_{\text{stop}}$ resultante de pré-aquecimentos de 80 °C até 310 °C das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (a) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (b) produzidos via SEL e irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.13 – $T_m \times T_{\text{stop}}$ decorrentes de pré-aquecimentos de 80 °C até 310 °C das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (a) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (b) produzidos via SES irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.14 – $T_m \times T_{\text{stop}}$ proveniente de pré-aquecimentos de 80 °C até 310 °C das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (a) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (b) produzidos via PRE e irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.15 – Respostas TL (área sob a curva de emissão) dos fósforos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE após ciclos de irradiação (1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), leitura e tratamento térmico.

Figura 4.16 – Respostas TL, calculadas por meio da integral sob a curva de emissão, em função da dose absorvida de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidas via SEL (a-b), PRE (c-d) e SES (e-f). Leituras com uso de filtro Hoya U-340.

Figura 4.17 – Valores médios da integral sob as curvas TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidas via SEL, SES e PRE após dose absorvida de 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.18 – Curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ sintetizadas via SEL, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação de 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.19 – Curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ sintetizadas via PRE, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação de 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.20 – Curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ sintetizadas via SES, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação de 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.21 – Espectros de emissão TL em 3D e 2D da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$, produzida via SEL, obtidos após irradiação com 500 Gy de ^{60}Co .

Figura 4.22 – Espectros de emissão TL em 3D e 2D da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, produzida via SEL, obtidos após irradiação com 500 Gy de ^{60}Co .

Figura 4.23 – Espectros de emissão TL em 3D e 2D da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$, produzida via PRE, obtidos após irradiação com 500 Gy de ^{60}Co .

Figura 4.24 – Espectros de emissão TL em 3D e 2D da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, produzida via PRE, obtidos após irradiação com 500 Gy de ^{60}Co .

Figura 4.25 – Curvas de decaimento OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ produzidas via SES, PRE e SEL, obtidas após irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. Área ampliada para visualização do sinal OSL, das amostras obtidas via SES e PRE.

Figura 4.26 – Respostas OSL dos fósforos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE após ciclos de irradiação (1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), leitura e tratamento térmico.

Figura 4.27 – Respostas OSL, calculadas por meio da integral sob a curva de emissão, em função da dose absorvida de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidas via SEL (a-b), PRE (c-d) e SES (e-f). Leituras com uso de filtro Hoya U-340.

Figura 4.28 – Valores médios da integral sob as curvas OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$, obtidas via SEL, SES e PRE, irradiadas com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.29 – Curvas de emissão OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ sintetizadas via SEL, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. Área ampliada para visualização do pico do sinal OSL.

Figura 4.30 – Curvas de emissão OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ sintetizadas via PRE, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.31 – Curvas de emissão OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ sintetizadas via SES, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Figura 4.32 – Emissões correlacionadas de TL e OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ produzidas via SEL, PRE e SES. Emissões TL-OSL das amostras de: (a e b) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL); (c e d) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL); (e e f) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (PRE) e (g e h) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (PRE), (i e j) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SES) e (k e l) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL) antes e após leitura OSL-TL.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estruturas cristalográficas com geometrias de célula unitária e parâmetros de rede associados à anidrita (CaSO_4). Adaptado de Callister e Rethwisch (2018).

Tabela 2.2 – Materiais utilizados como TLDs e OSLDs, com nomes comerciais, densidade (ρ), número atômico efetivo (Z_{eff}), temperatura de máxima emissão TL, comprimento de onda da emissão ($\lambda_{\text{emissão}}$), sensibilidade relativa ao TLD-100, e *fading* à temperatura ambiente. Adaptado de Kry *et al.* (2020).

Tabela 3.1 - Dados técnicos dos compostos químicos utilizados na produção das amostras.

Tabela 3.2 - Massa e volume dos compostos químicos utilizados para produção das amostras para cada rota.

Tabela 4.1 – Eletronegatividade e raios iônicos em função dos números de coordenação correspondentes às ligações iônicas de Ca, S, Tm, Li e O na estrutura ortorrômbica do CaSO_4 anidrita (Callister; Rethwisch, 2018; Shannon, 1976).

Tabela 4.2 – Percentuais elementares estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Li}$.

Tabela 4.3 – Percentuais elementares estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0$.

Tabela 4.4 – Percentuais elementares estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$.

Tabela 4.5 – Percentuais elementares estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}$.

Tabela 4.6 – Percentuais elementares estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACES

A	Armadilha de Elétrons
BC	Banda de Condução
BG	<i>Band Gap</i> Banda Proibida
BV	Banda de Valência
CEMRI	Centro de Metrologia das Radiações Ionizantes
CETR	Centro de Tecnologia das Radiações
CIF	<i>Crystallographic Information File</i> Arquivo de Informação Cristalográfica
CLMF	Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Física
CLQM	Centro de Laboratórios de Química Multiusuários
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CR	Centro de Recombinação
CV _H	Coefficiente de Variação de Homogeneidade
CV _R	Coefficiente de Variação de Reprodutibilidade
CW-OSL	<i>Continuous Wave Optically Stimulated Luminescent</i> Luminescência opticamente estimulada por Onda Contínua
DFI	Departamento de Física
DOSL	<i>Delayed Optically Stimulated Luminescent</i> Luminescência Opticamente Estimulada Retardada
DQI	Departamento de Química
DRX	<i>X-Ray Diffractometry</i> Difratometria de Raios X
EDS	<i>Energy-Dispersive Spectroscopy</i> Espectroscopia de Energia Dispersiva
e	Estado Excitado
f	Estado Fundamental
ICRP	<i>International Commission on Radiological Protection</i>

	Comissão Internacional de Proteção Radiológica
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
	Base de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IR	<i>Infrared</i>
	Infravermelho
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria
LDRX	Laboratório de Difractometria de Raios X
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
	Diodo emissor de luz
LID	Limite Inferior de Detecção
LM-OSL	<i>Linearly Modulated Optically Stimulated Luminescent</i>
	Luminescência opticamente estimulada Modulada Linearmente
L-GMFM	Laboratório do Grupo de Materiais e Física Médica
LPM-GNF	Laboratório de Preparação de Materiais do Grupo de Nanomateriais Funcionais
LF	Laboratório de Fornos
m	Estados Metaestáveis
MEV	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
	Microscopia Eletrônica de Varredura
N	Concentração Total de Armadilhas
$n_h(t)$	Concentração de Buracos Aprisionadas
$n(t)$	Concentração de Armadilhas Preenchidas
NC	Número de Coordenação
OSL	<i>Optically Stimulated Luminescent</i>
	Luminescência opticamente estimulada
OSLD	<i>Optically Stimulated Luminescent Dosimeters</i>
	Dosímetros de Luminescência Opticamente Estimulada
OTOR	<i>One-Trap-One-Recombination</i>
	Uma Armadilha, Uma Recombinação
p	Probabilidade
PMT	<i>Photomultiplier Tube</i>

	Tubo Fotomultiplicador
POP	<i>Plaster of Paris</i> Gesso de paris
POSL	<i>Pulsed Optically Stimulated Luminescent</i> Luminescência opticamente estimulada pulsada
PRE	Síntese de Coprecipitação
PTFE	Politetrafluoretileno
RI	Radiação Ionizante
ROI	<i>Region of Interest</i> Região de interesse
SEL	Síntese de Evaporação Lenta
SES	Síntese de difusão em Estado Sólido
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> Análise Termogravimétrica
TL	<i>Thermoluminescence</i> Termoluminescência
TLD	<i>Thermoluminescent Dosimeter</i> Dosímetro Termoluminescente
T _m	Temperatura de Máximo de intensidade TL
T _{stop}	Temperatura de pré-aquecimento
TRs	Terras Raras
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UV	Ultravioleta
VESTA	<i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i> Visualização para Análise Eletrônica e Estrutural
VIS	Visível

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Contexto	1
1.2	Objetivos.....	5
2	Fundamentação teórica e estado da arte	8
2.1	Interação da radiação com a matéria	8
2.2	Sólidos amorfos, ligas e cristais	9
2.2.1	Defeitos estruturais	10
2.3	Luminescência	11
2.3.1	Termoluminescência.....	14
2.3.2	Luminescência Opticamente Estimulada.....	18
2.4	Sulfato de cálcio	20
2.4.1	Estado da Arte: Rotas e inserção do Tm na produção do CaSO ₄	22
2.4.1.1	Rotas empregadas para a produção do CaSO ₄ para dosimetria.....	22
2.4.1.2	Estrutura de bandas do CaSO ₄ dopado com Tm ³⁺	23
2.5	Dosímetros TL e OSL	25
2.5.1	Curva de Emissão TL	27
2.5.2	Curva de Decaimento OSL.....	29
2.5.3	Homogeneidade e Reprodutibilidade	29
2.5.4	Curva Dose-Resposta	30
2.5.5	Sensibilidade.....	30
2.5.6	<i>Fading</i> e estabilidade das armadilhas	31
2.5.7	Tratamento para Reutilização	31
3	Materiais e métodos.....	33
3.1	Produção dos materiais	35
3.1.1	Materiais	35
3.1.2	Rotas de sínteses empregadas para produção do pó de CaSO ₄	35
3.1.2.1	Síntese de evaporação lenta (SEL)	36
3.1.2.2	Síntese de difusão em estado sólido (SES).....	37
3.1.2.3	Síntese de coprecipitação (PRE).....	38
3.1.2.4	Finalização da preparação das amostras	38
3.1.3	Produção de pastilhas cerâmicas	40
3.2	Métodos de Caracterização e análise.....	41

3.2.1	Caracterização estrutural, termogravimétrica, morfológica e elementar.....	41
3.2.1.1	Difratometria de Raios X (DRX)	42
3.2.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	42
3.2.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	42
3.2.2	Caracterização Dosimétrica.....	43
3.2.2.1	Fontes de radiação ionizante.....	43
3.2.2.2	Leitora de TL e OSL da Risø.....	44
3.2.2.3	Tratamento térmico para reutilização dos fósforos	46
4	Resultados e discussões.....	49
4.1	Caracterização Estrutural, Termogravimétrica, Morfológica e Elementar.....	49
4.1.1	Difratometria de Raios X (DRX)	49
4.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	53
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
4.1.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	57
4.2	Caracterização dosimétrica.....	63
4.2.1	Termoluminescência.....	63
4.2.1.1	Curva de emissão TL	63
4.2.1.2	Homogeneidade e Reprodutibilidade TL	70
4.2.1.3	Linearidade TL	72
4.2.1.4	Sensibilidade TL à dose absorvida	75
4.2.1.5	<i>Fading</i> TL após 15 dias	76
4.2.1.6	Espectro de emissão TL.....	79
4.2.2	Luminescência Opticamente Estimulada.....	82
4.2.2.1	Decaimento OSL	82
4.2.2.2	Homogeneidade e reprodutibilidade OSL	84
4.2.2.3	Linearidade OSL.....	85
4.2.2.4	Sensibilidade OSL à dose absorvida	87
4.2.2.5	<i>Fading</i> OSL após 15 dias	87
4.2.2.6	Correlação entre as emissões TL e OSL.....	91
5	Conclusões.....	96
	Perspectivas futuras	99
	Referências	100
	Apêndice A – Publicações científicas	109

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO

A exposição a radiações diversas é uma ocorrência natural para todos os seres vivos. Essas radiações podem ser classificadas como ionizantes e não ionizantes, de acordo com sua capacidade de remover elétrons dos átomos (Okuno; Yoshimura, 2010). No âmbito da física moderna, a descoberta dos raios X, ocorrida em Wuerzburg, Alemanha, por Roentgen, em seu estudo com tubo de Crookes em 1895, possibilitou o início da história do estudo e uso intencional das radiações ionizantes (Turner, 2007). Atualmente, suas aplicações vão desde a esterilização de materiais, ensaios não destrutivos e preservação de alimentos por processos industriais (Hashim; Yusop; Rahman, 2024; Silva; Silva; Aquino, 2014), bem como na pesquisa científica de materiais na investigação de estrutura cristalina, composição química e comportamento radioluminescente (Cullity; Stock, 2014; Newville, 2014). Na medicina contemporânea, as aplicações das radiações ionizantes são de extrema importância, pois possibilitam diagnósticos e tratamento de doenças (Thierry-chef *et al.*, 2022).

Por mais cauteloso que seja o uso das radiações ionizantes, a sua capacidade de ionizar átomos pode causar danos irreparáveis à saúde humana. Mesmo em baixas doses, os efeitos causados pela exposição a essas radiações podem ser cumulativos e de natureza estocástica, resultando em sérios riscos para os organismos vivos. Devido ao vasto uso das radiações ionizantes em diversos campos da sociedade, como em plantas nucleares, laboratórios ou hospitais, houve a necessidade de regulamentação pela *International Commission on Radiological Protection* (ICRP, 2007) de limites de exposição à radiação ionizante, sendo 20 mSv o limite de dose efetiva anual para trabalhadores ocupacionalmente expostos e 1 mSv/ano para os indivíduos do público geral. A conscientização sobre a importância da radioproteção alavancou o desenvolvimento de técnicas cada vez mais precisa.

Detectores de radiação ionizante projetados para determinar a dose ou exposição de radiação em um local específico, seja no corpo de um indivíduo ou no ambiente, são chamados de dosímetros (Souza *et al.*, 2019). Esses dosímetros podem envolver mecanismos físicos que convertem a dose absorvida em corrente elétrica (contador Geiger-Müller e câmera de ionização), emissão luminescente estimulada por temperatura (termoluminescência, TL) (Furetta; Kitis, 2004) ou por luz (luminescência opticamente estimulada, OSL) (Yukihara;

McKeever, 2008), ou ainda mudanças químicas como no caso do Fricke Gel (Nishibayaski; Silveira; Meira-Belo, 2025). Dentre as técnicas dosimétricas, a TL e a OSL se destacam por diversos fatores, dentre eles, a capacidade de reutilização, sua mobilidade, geometria de detecção controlável, ausência de sistema eletrônico durante o armazenamento da radiação ionizante e alta sensibilidade de detecção. Para ambas as técnicas, os dosímetros são materiais que possuem estados metaestáveis, decorrentes de defeitos provocados por impurezas, que funcionam como armadilhas para captura de elétrons ou de buracos. Essas armadilhas formam centros de recombinação, armazenando a energia depositada no material pela radiação. No momento da leitura do sinal luminescente, deve-se fornecer energia ao dosímetro, seja elevando a sua temperatura (TL), ou incidindo luz (OSL), para que ocorra recombinação das cargas elétricas e, como consequência, a emissão luminescente (McKeever, 1985; Yukihiro; McKeever, 2011). Essas técnicas são eficientes para aplicações em monitoramento ambiental (Bakr *et al.*, 2020), clínico (Pradhan; Lee; Kim, 2008) e pessoal (Haninger *et al.*, 2016).

Existe uma vasta gama de materiais que podem ser empregados como dosímetros termoluminescentes (TLDs), como o sulfato de cálcio dopado com disprósio ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$) ou com manganês ($\text{CaSO}_4:\text{Mn}$), o fluoreto de lítio (LiF) e a fluorita (CaF_2) (Tauhata *et al.*, 2014). Como os mecanismos de emissão luminescente são similares em TL e OSL, alguns TLDs podem ser empregados como dosímetros OSL (OSLDs), com destaque para o óxido de berílio (BeO) e o óxido de alumínio dopado com carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$) (Yukihiro; McKeever, 2011).

Dentre os diversos materiais luminescentes empregados em dosimetria das radiações ionizantes, o CaSO_4 vem se destacado, em estudos recentes, como uma matriz particularmente promissora para aplicações tanto em TL quanto em OSL. Essa relevância advém de um conjunto de propriedades intrínsecas, tais como alta sensibilidade à dose, linearidade adequada da resposta, estabilidade térmica apropriada e síntese relativamente simples e de baixo custo. Tais propriedades têm motivado a incorporação de diferentes íons terras raras (como Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} e Dy^{3+}) bem como de metais de transição e alcalinos (como Li, Mn e Ag), como dopantes, com o objetivo de modular os centros de captura e recombinação e otimizar a resposta dosimétrica. Estudos recentes reforçam essa tendência e demonstram avanços significativos (Antonio; Caldas, 2020; Bastani; Oliveira; Yukihiro, 2019; Castro-Campoy *et al.*, 2019, 2025; Gasparian *et al.*, 2022; Guckan *et al.*, 2023; Junot *et al.*, 2024; Mandlik *et al.*, 2020; Mohamed *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2023, 2022; Silva; Souza; Caldas, 2025).

O método Yamashita constitui uma das rotas de síntese clássicas para a produção de cristais de CaSO_4 , sendo destinado à dopagem da matriz com íons ativadores, especialmente

aqueles de terras raras, visando aplicações em dosimetria do estado sólido. Proposto por Yamashita *et al.* (1971), este método estabeleceu as bases para a obtenção de cristais de CaSO_4 de alta cristalinidade estrutural, com distribuição homogênea dos dopantes e características luminescentes adequadas para uso dosimétrico. No trabalho original, foram sintetizados compostos de CaSO_4 dopados com Dy^{3+} e Tm^{3+} , com a formação de centros luminescentes eficientes, capazes de gerar sinais TL intensos, estáveis e reproduzíveis. Os autores demonstraram que ambos os dopantes conferem ao material propriedades adequadas para dosimetria termoluminescente, destacando o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ como sistemas promissores e altamente sensíveis para detecção de radiação ionizante (Yamashita *et al.*, 1971).

Devido à sua eficácia para produção de dosímetros de CaSO_4 dopado, o método de Yamashita *et al.* (1971) passou a ser adaptado com o intuito de aperfeiçoamento dos materiais resultantes e para a diminuição dos impactos ambientais causados pela evaporação do ácido sulfúrico empregado na produção dos cristais (Chagas, 2010; Ingle *et al.*, 2008; Junot, 2017; Lakshmanan, 1999; Nambi; Bapat; Ganguly, 1974; Nunes; Campos, 2008; Prokić, 1978). Na produção dos cristais, a taxa de evaporação do ácido sulfúrico impacta diretamente as propriedades luminescentes dos cristais de CaSO_4 ; taxas mais lentas resultam em compostos mais eficientes para dosimetria. Uma das rotas adaptadas é atualmente conhecida como síntese de evaporação lenta (SEL) (Junot *et al.*, 2019, 2024; Silva *et al.*, 2024). Outros autores também a denominam de recristalização ou recristalização ácida (Bahl *et al.*, 2017; Bahl; Lochab; Kumar, 2016).

Além das adaptações propostas para minimizar os impactos ambientais negativos do método de Yamashita *et al.* (1971) e para potencializar as propriedades dosimétricas dos cristais de CaSO_4 , outras rotas de produção de CaSO_4 visam a mesma finalidade. Por exemplo, a síntese de difusão em estado sólido (SES) é comparativamente mais simples e livre de uso do ácido sulfúrico (Lakshmanan *et al.*, 2013; Rani *et al.*, 2015). Outra rota que vem sendo aplicada com muita frequência para produção do CaSO_4 como dosímetro é a rota de precipitação ou coprecipitação (PRE) (Guckan *et al.*, 2023; Salah *et al.*, 2006). Essa rota não emprega ácido sulfúrico, e apresenta a vantagem de produzir policristais de CaSO_4 em escala nanométrica, conforme demonstrado por estudos recentes (Castro-Campoy *et al.*, 2019, 2025; Guckan *et al.*, 2023; Mandlik; Sahare; Dhole, 2020; Mohamed *et al.*, 2024). Tal característica proporciona sensibilidade elevada para detecção de altas doses (Salah *et al.*, 2006). Existem outras propostas de rotas como a síntese auto aglomerante (Bernal *et al.*, 2008; Castro-Campoy *et al.*, 2019,

2025; García-Haro *et al.*, 2016), sol-gel (Kadari *et al.*, 2016) e o método hidrotérmico (Zahedifar; Mehrabi; Harooni, 2011).

São evidentes as diferenças nas propriedades dosimétricas de cristais de CaSO_4 em função das variações nos processos de sínteses empregados, e a investigação para validação de novos dosímetros sintéticos visando comercialização é sempre válida. Estudos comparando as propriedades dos cristais obtidos por diferentes rotas de produção geralmente se limitam à análise do perfil de curva de emissão TL e das suas intensidades relativas (Ingle *et al.*, 2008). As diferenças, principalmente da intensidade TL, são atribuídas ao tamanho médio do cristalito, sendo os mais eficientes em termos de sensibilidade luminescente, os que contém tamanho da ordem de micrômetros (μm) geralmente produzidos via SEL (Salah *et al.*, 2006). A eficiência da rota de SEL para produzir cristais maiores é atribuída ao longo tempo de evaporação do ácido sulfúrico na produção, o que permite maior tempo para crescimento dos cristais; por esse motivo, o dosímetro comercial TLD-900 ($\text{CaSO}_4\text{:Dy}$) é produzido por essa rota. Esse é o único TLD produzido no Brasil (Souza *et al.*, 2019), e foi inicialmente comercializado pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN/CNEN) (Campos; Lima, 1986).

Apesar dos avanços recentes no desenvolvimento de novos fósforos à base de CaSO_4 para dosimetria, ainda são escassos os estudos que realizam avaliações comparativas completas desses fósforos obtidos por diferentes rotas de síntese. Caracterizações essenciais para aplicação em dosimetria TL e OSL, como análises da resposta luminescente em função da dose, reprodutibilidade, *fading* (desvanecimento) e comparação entre as técnicas raramente são analisadas de forma integrada, o que limita uma compreensão mais abrangente do desempenho dos materiais e das correlações entre métodos de produção e comportamentos luminescentes.

Embora existam numerosos trabalhos dedicados à síntese por diferentes rotas de CaSO_4 dopado com diversos íons ativadores, comparações sistemáticas entre materiais obtidos por métodos distintos, especialmente envolvendo rotas como SEL, SES e PRE, permanecem limitadas. Essa ausência de estudos comparativos dificulta a compreensão aprofundada de como o método de síntese e os diferentes dopantes influenciam simultaneamente as propriedades estruturais, morfológicas, elementares e dosimétricas do CaSO_4 . Além disso, tal lacuna de estudos sistemáticos limitará identificação de combinações mais eficientes entre dopante e rota de síntese, restringindo o progresso do desenvolvimento de fósforos com maior sensibilidade, estabilidade e desempenho dosimétrico. Diante desse cenário, este trabalho visou

a produção e a avaliação comparativa consistente entre fósforos de CaSO_4 dopados com diferentes combinações de óxido de túlio (Tm_2O_3 , Tm^{3+}), túlio metálico (Tm , Tm^0) e carbonato de lítio (Li_2CO_3 , Li), sintetizados pelas rotas SEL, SES e PRE. Os materiais foram submetidos a um conjunto de caracterizações, tais como estrutural, térmica, morfológica, elementar e dosimétrica com uso das técnicas de TL e OSL, o que permitiu analisar como cada variável influencia o desempenho dosimétrico final.

A escolha dos dopantes foi baseada em trabalhos que demonstraram a elevada sensibilidade luminescente da matriz de CaSO_4 decorrente da dopagem com íons de túlio, bem como da codopagem com lítio, que demonstrou potencializar a luminescência de íons terras raras (TRs) trivalentes (Bastani; Oliveira; Yukihiro, 2019; Junot *et al.*, 2024). Essa abordagem visa preencher lacunas existentes na literatura e contribuir para o desenvolvimento de novos dosímetros de CaSO_4 tecnologicamente competitivos.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi sintetizar fósforos de CaSO_4 , com variações de dopagens de lítio e túlio, pelas sínteses de evaporação lenta (SEL), difusão no estado sólido (SES) e coprecipitação (PRE). Com a finalidade principal de avaliar a influência da rota de síntese sobre as propriedades gerais e dosimétricas dos fósforos obtidos. Caracterizar os materiais produzidos por meio de análise estrutural, térmica, morfológica, elementar e dosimétrica. Adicionalmente, buscou-se investigar o impacto da variação do precursor túlio nas respostas gerais e dosimétricas dos materiais produzidos.

Os procedimentos realizados estão listados a seguir em ordem de execução:

- Preparar amostras de sulfato de cálcio: puro (CaSO_4), dopado com óxido de túlio ($\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$), dopado com túlio metálico ($\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0$), dopado com lítio ($\text{CaSO}_4:\text{Li}$), dopado com óxido de túlio e codopado com lítio ($\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$), dopado com túlio metálico e codopado com lítio ($\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$);
- Analisar as propriedades estruturais, térmicas, morfológicas e elementares dos fósforos por meio das técnicas de difratometria de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva;
- Realizar caracterizações dosimétricas com as técnicas de TL e OSL dos compostos $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ sintetizados via SEL, SES e PRE. A emissão luminescente, homogeneidade, reprodutibilidade, linearidade (dose-resposta), sensibilidade luminescente

e *fading* foram analisadas em ambas as técnicas. Foi também analisado o espectro de emissão TL e investigada a correlação entre emissão TL e OSL com base em medições sequenciais de TL-OSL e OSL-TL.

Capítulo 2

Fundamentação teórica
e estado da arte

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE

Este capítulo apresenta os fundamentos teóricos necessários para a adequada compreensão e interpretação dos resultados obtidos neste estudo. Inicialmente, são abordados os conceitos relacionados à interação da radiação com a matéria, uma vez que os materiais investigados foram submetidos à irradiação para a realização das análises de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL). Em seguida, discute-se a natureza dos sólidos amorfos, ligas e cristais, visto que os materiais estudados são compostos por estrutura cristalina e compósitos, o que destaca o papel dos defeitos estruturais, os quais são fundamentais para a compreensão dos mecanismos físicos responsáveis pelos sinais TL e OSL.

Na sequência, são apresentados os aspectos teóricos relacionados ao sulfato de cálcio (CaSO_4), que é a base dos materiais analisados neste trabalho, e estado da arte com uma abordagem das principais rotas de síntese empregadas na sua produção e sobre a dopagem com íons Tm^{3+} , que influencia diretamente suas propriedades luminescentes. Posteriormente, são discutidos os conceitos gerais de luminescência, com foco específico nos fenômenos de TL e OSL, de modo a elucidar os mecanismos envolvidos e os principais modelos teóricos propostos para sua descrição.

Por fim, são apresentados os fundamentos da dosimetria luminescente, com ênfase nas técnicas TL e OSL, descrevendo-se os principais parâmetros e metodologias de caracterização adotados neste trabalho, tais como curvas de emissão, decaimento, dose-resposta, sensibilidade, homogeneidade, reprodutibilidade, *fading* e procedimentos de reutilização das amostras.

2.1 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

As radiações podem ser tanto partículas subatômicas energéticas (elétrons, pósitrons, nêutrons, prótons e partículas alfas) quanto ondas eletromagnéticas (micro-ondas, infravermelho, luz visível, raios ultravioleta (UV), raios X e raios γ), tradicionalmente denominadas radiação corpuscular e radiação ondulatória, respectivamente. Como a luz também é um corpúsculo (fóton) e, conforme a teoria de De Broglie, partículas podem assumir comportamento ondulatório, podemos concluir que radiação é energia em trânsito (Okuno; Yoshimura, 2010). Essas radiações podem interagir com a matéria a nível atômico, seja com os elétrons nas camadas eletrônicas ou com o núcleo dos átomos de um determinado material. Assim, as radiações podem ser classificadas em duas categorias: radiação ionizante, quando a

energia da radiação consegue suprir a energia de ligação que mantém o elétron no átomo; e radiação não ionizante, quando a energia da radiação não é suficiente para arrancar o elétron do átomo (Podgorsak, 2005). A interação da radiação do tipo ionizante com um meio pode ocorrer de forma direta (interação coulombiana) ou indireta (sem interação coulombiana) (Podgorsak, 2005).

Na forma direta, radiações ionizantes, partículas carregadas, tais como, prótons, elétrons, pósitrons, partículas β (elétrons ou pósitrons emitidos por núcleos instáveis) e α (núcleos de hélio), interagem com átomos do meio irradiado. Neste caso, a energia da partícula incidente pode ser transferida diretamente por interação coulombiana. Durante o processo de interação, para que ocorra conservação de energia, parte da energia pode ser emitida na forma de fóton.

No caso da interação indireta, a radiação eletricamente neutra, como as ondas eletromagnéticas (raios UV, raios X e raios γ) e nêutrons, transfere energia diferentemente. As ondas eletromagnéticas ionizam átomos do alvo, liberando elétrons ou pósitrons, e os nêutrons podem liberar prótons e nêutrons por meio de interação nuclear forte. A partir dessa liberação de cargas, o processo de interação volta a ter um caráter direto, dado que as partículas liberadas podem interagir de forma coulombiana por meio de seus campos elétricos (Scaff, 1997; Yoshimura, 2009).

2.2 SÓLIDOS AMORFOS, LIGAS E CRISTAIS

Sólidos podem ser definidos em termos das distâncias interatômicas médias, que têm valores aproximadamente fixos no decorrer do tempo. Isso ocorre devido à forte atração entre os átomos que compõem um sistema sólido, que se ligam estavelmente, de tal forma que o sistema se mantenha com energia mínima.

É de interesse em Física da Matéria Condensada entender como ocorrem as interações atômicas no grande número de átomos aglomerados dos sólidos, pelo fato de resultarem em propriedades diversas da matéria, tanto devido à composição química de cada sólido como pela forma com que os átomos se organizam tridimensionalmente (Ashcroft; Mermin, 1976). A regularidade com que átomos se organizam em relação uns aos outros, tornando uma estrutura sólida mais estável, pode levar a propriedades diferentes. Considerando os arranjos atômicos, pode-se classificar os sólidos como desordenados e aperiódicos, ordenados e periódicos, e

ordenados e aperiódicos, que são denominados respectivamente por amorfos, cristais e ligas (Kittel; Johnson, 2005).

Os sólidos amorfos, como mencionado, são sólidos cuja organização estrutural e composição química não apresentam organização a longo alcance, por mais que seus comprimentos médios de ligação sejam aproximadamente iguais. Cristais são materiais cujos átomos se encontram em posições bem definidas, de maneira a formar estruturas em três dimensões que se repetem periodicamente a longo alcance. Ligas são formadas quando se misturam duas espécies químicas distintas, que não apresentam átomos dispostos periodicamente, mesmo sob uma estrutura bem definida a longo alcance (Callister; Rethwisch, 2018).

A cristalinidade de materiais passou a ser investigada com o uso dos raios X em 1912 quando o físico alemão Max von Laue observou imagens de difração em cristais. Essa descoberta o contemplou com o Nobel de Física em 1914; posteriormente, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg também foram laureados em 1915 por análises de estruturas cristalinas com raios X. Esses estudiosos forneceram a teoria de difração de raios X e conceituaram que a matéria pode apresentar extrema organização periódica (Kittel; Johnson, 2005).

2.2.1 Defeitos estruturais

Cristais produzidos naturalmente ou até mesmo sintéticos produzidos de forma controlada, apresentam em alguma escala, falhas na estrutura cristalina, seja pela finitude que delimita as fronteiras de cristalitos ou monocristais, por ausência de alguma espécie química na rede cristalina ou seja apenas por busca de menor energia para atingir maior estabilidade (Callister; Rethwisch, 2018). Qualquer alteração que rompa a propriedade de periodicidade que cristais apresentam, são chamadas de defeitos estruturais. Essas quebras na organização cristalina podem levar a mudanças significativas nas propriedades de materiais, promovendo aplicações específicas em diversos campos tecnológicos (Catlow, 2012).

Defeitos estruturais ocorrem em escala atômica e causam perturbações na rede cristalina. Tais defeitos podem ter caráter intrínseco ou extrínseco. Defeitos intrínsecos são causados naturalmente por pequenas deformações no processo de cristalização de um determinado composto, que podem gerar vacâncias (sítio atômico/iônico desocupado), defeitos intersticiais (ocupação entre sítios atômicos/iônicos) e antissítios (átomos/íons com posições

trocadas). Defeitos extrínsecos são causados pela incorporação de átomos/íons diferentes daqueles que compõem de forma majoritária um determinado material (matriz), promovendo substituições preferenciais em sítios ocupados por espécies químicas similares. Se essas impurezas forem inseridas propositalmente para provocarem substituições em sítios atômicos/iônicos de determinada matriz, são denominadas de dopantes (Catlow, 2012).

Defeitos extrínsecos de caráter substitucional, provocados por dopantes, como íons de TRs e/ou íons metálicos (sejam alcalinos ou de que transição), são essenciais para produzir fenômenos como TL e OSL (McKeever; Moscovitch; Townsend, 1995; Yukiara; McKeever, 2011). Esses defeitos provocam o surgimento de subníveis energéticos no *band gap* de materiais semicondutores e isolantes, que funcionam como armadilhas de cargas, responsáveis pelos centros luminescentes que originam as emissões TL e OSL (McKeever; Moscovitch; Townsend, 1995; Yukiara; McKeever, 2011).

2.3 LUMINESCÊNCIA

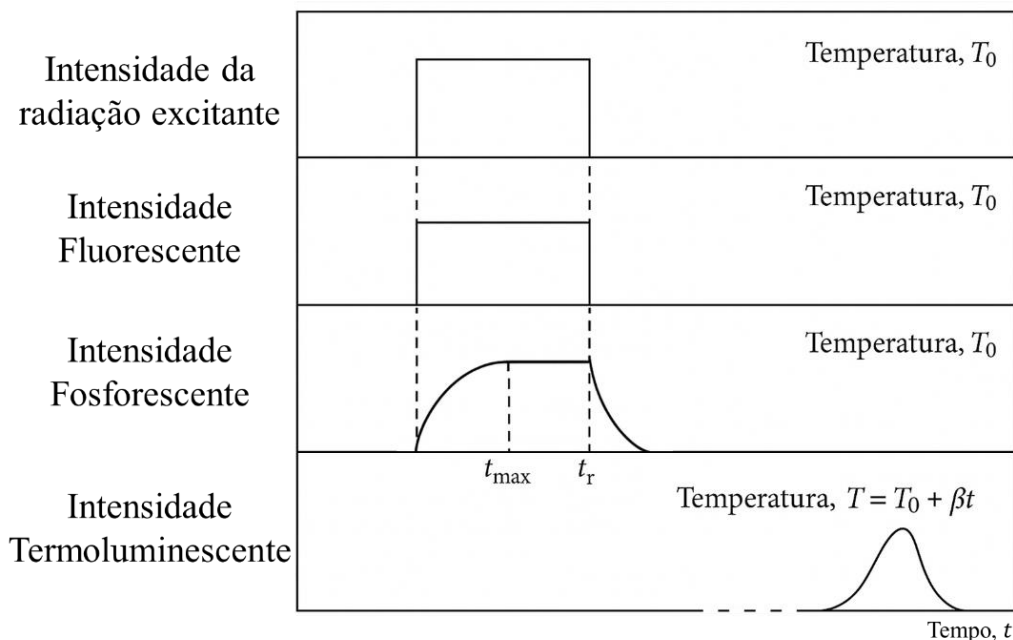
O fenômeno de luminescência decorre da transição radiativa de elétron em nível de maior energia (estado excitado), sujeito a prévia absorção energética, para nível de menor energia (estado fundamental), liberando energia na forma de fótons. Processos radiativos são mais suscetíveis em materiais que possuem estruturas de bandas eletrônicas devidamente separadas por um intervalo de energia, denominado como banda proibida ou *band gap* (BG). Esse BG, seja ele estreito ou largo, caracteriza que os materiais luminescentes são predominantemente de natureza semicondutora ou isolante (Gaft; Reisfeld; Panczer, 2005).

A origem energética da fonte de excitação geradora da emissão, pode ocorrer de diversas formas, e cada forma recebe denominação condizente com sua natureza. Assim temos excitações causadas por: luz visível ou UV (fotoluminescência), radiações ionizantes (RI) (radioluminescência), feixe de elétrons (catodoluminescência), energia química (quimioluminescência), energia mecânica (triboluminescência), corrente elétrica (eletroluminescência), energia bioquímica (bioluminescência), ondas sonoras (sonoluminescência), dentre outras (McKeever, 1985).

A luminescência pode ainda ser dividida em duas classes que dizem respeito ao tempo característico (τ_c) de emissão após o recebimento do estímulo. Para $\tau_c < 10^{-8}$ s, a subclasse recebe a denominação de fluorescência. Essa resposta rápida, que é encerrada imediatamente após finalização do estímulo, ocorre pelo fato da transição eletrônica ter caráter permitido por

spin (Gaft; Reisfeld; Panczer, 2005; McKeever, 1985). Quando $\tau_c > 10^{-8}$ s os elétrons levam mais tempo para serem recombinados de forma radiativa por transição eletrônica proibida por spin, e esse processo recebe o nome de fosforescência. Nesse caso, durante o estímulo, a emissão fosforescente cresce com o tempo até atingir uma intensidade máxima (t_{max}) e perdura mesmo após o término do estímulo (t_r), decrescendo de forma exponencial com atraso ocorrido pelo τ_c , até cessar. A Figura 2.1 ilustra os perfis de curva dos processos descritos, com cada intensidade relativa, em função do tempo.

Figura 2.1 – Relação entre a intensidade de excitação e as emissões de fluorescência, fosforescência e termoluminescência. T_0 é a temperatura na qual a irradiação ocorre; β é a taxa de aquecimento; t_r é o tempo em que a irradiação termina e o decaimento da fosforescência começa. Adaptado de McKeever (1985).

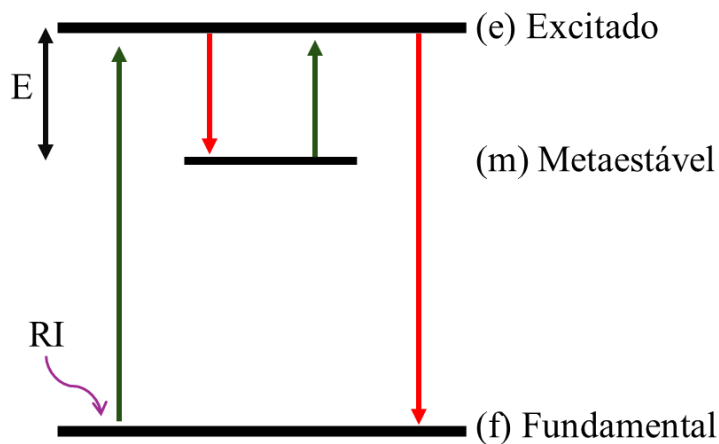


Processos de fosforescência também podem envolver mecanismos de captura eletrônica por estados metaestáveis (m) presentes no BG do material excitado (Figura 2.2). Em materiais que possuem larga separação de bandas, um processo capaz de fornecer energia para promover elétrons do estado fundamental (f) para o estado excitado (e) é a exposição à radiação ionizante (RI). O largo BG possibilita que estados metaestáveis tenham profundidade elevada e possam abrigar elétrons por longa duração de tempo a depender da temperatura à qual o material é mantido, chegando a tempos de vida (τ) da ordem de 10^5 anos para profundidade de energia (E) de 1,5 eV se o material estiver sob a condição de temperatura de 298 K (McKeever, 1985).

Fenômenos luminescentes ocasionados pela liberação das cargas aprisionadas após estímulo energético podem envolver a variação da temperatura (termoluminescência (TL)) e

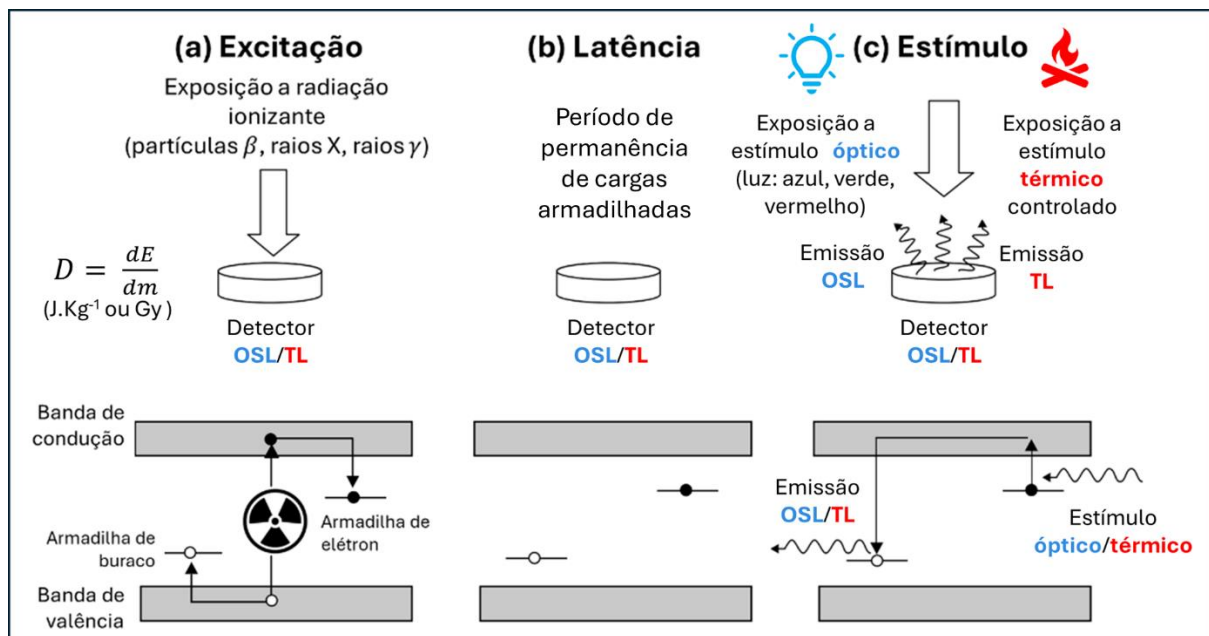
assumem um perfil caracterizado por pico ocorrido pelo aumento da temperatura no tempo, como mostrado na Figura 2.1. Outro fenômeno com mecanismo físico similar ao da TL é a luminescência opticamente estimulada (OSL), diferenciando-se apenas na natureza da fonte de estímulo que promove a recombinação das cargas armadilhadas. Na OSL a energia promotora da luminescência é proveniente de fótons.

Figura 2.2 – Transições eletrônicas envolvidas no processo de fosforescência, por captura eletrônica. Adaptado de McKeever (1985).



Pode-se resumir os processos que originam a emissão TL e OSL, em excitação, latência e estímulo. A excitação (Figura 2.3a), tanto para TL quanto para OSL, é geralmente atribuída à ionização dos átomos do material com fontes de RI, gerando vacâncias na BV e elétrons na BC, estando ambos os tipos de carga livres para transitar nessas bandas energéticas. Essas cargas podem ser armadilhadas em níveis energéticos presentes no BG do material. A latência (Figura 2.3b) é o período entre o processo de excitação e estímulo luminoso, sendo caracterizada pela energia proveniente da fonte de RI (dose absorvida), que é armazenada gerando concentração metaestável de elétrons e buracos nos níveis metaestáveis, onde permanecem armadilhados, caso os poços de potencial desses armadilhamentos sejam profundos o suficiente para que a probabilidade de escape das cargas elétricas em temperatura ambiente seja praticamente desprezível. A última etapa se constitui no momento do estímulo. Para a emissão TL o estímulo ocorre pelo aumento controlado da temperatura (Figura 2.3c), geralmente a uma taxa de aquecimento constante. A emissão OSL ocorre por estímulo óptico (Figura 2.3c), em que a energia fornecida na forma de fótons tem comprimentos de onda característicos ($\lambda_{estímulo}$). Esses estímulos atuam liberando os elétrons para a BC, onde são livres para se moverem, e podem finalmente serem recombinados no CR, de forma radiativa, liberando energia na forma de fótons característicos (λ_{OSL}) (Bøtter-Jensen *et al.*, 2003; Yukihiro; McKeever, 2011).

Figura 2.3 - Esquema ilustrativo e energético das etapas envolvidas no processo OSL/TL: (a) excitação do detector OSL/TL por radiação ionizante, criando elétrons livres (•) e lacunas (°); (b) período de latência caracterizado por uma concentração metastável de elétrons e lacunas capturadas em defeitos no cristal; e (c) estimulação do detector com luz/aquecimento, levando à recombinação dos pares elétron–lacuna e emissão de luz (OSL/TL). Adaptado de Yukihiro e McKeever (2011).



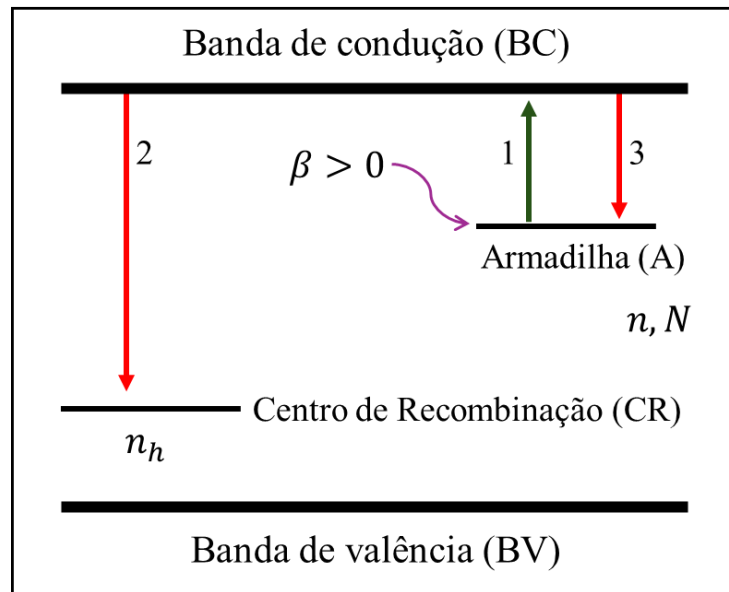
2.3.1 Termoluminescência

Como já foi mencionado, a TL consiste na emissão de luz por estímulo térmico de um determinado material previamente irradiado com RI, esse pré-requisito é condição determinante desse fenômeno, principalmente porque a fonte térmica é secundária no processo, sendo necessária para fornecer energia suficiente apenas na liberação da energia proveniente da RI (fonte primária do fenômeno), caracterizando em um processo fosforescente (ver Figura 2.3). Ressalta-se que este fenômeno não deve ser confundido com a incandescência, a qual corresponde à emissão de radiação eletromagnética (inclusive a luz visível), em decorrência do aquecimento do material a temperaturas elevadas (1000 K). Nesse caso, a emissão luminosa resulta exclusivamente da excitação térmica dos átomos e não envolve processos de armadilhamento e recombinação eletrônica característicos da fosforescência TL, a qual ocorre a temperaturas significativamente inferiores.

Com base na teoria de bandas, a TL pode ocorrer em materiais sólidos, sejam eles cristalinos ou vítreos cuja estrutura geral produza banda eletrônica com subníveis que agem como armadilhas de cargas, proveniente da própria composição do material ou por inserção de

dopantes ativadores. Um modelo simplificado para esse fenômeno está ilustrado na Figura 2.4. Este é o modelo *one-trap-one-recombination* (OTOR), e consiste em um centro de captura eletrônica ou armadilha (A), e um centro de recombinação (CR), com concentração total de armadilhas no cristal (N), concentração de armadilhas preenchidas no cristal ($n(t)$) e a concentração de buracos aprisionados ($n_h(t)$) no CR.

Figura 2.4 - Modelo simples de dois níveis dentro do BG eletrônico para o processo de TL. Adaptado de Pagonis, Kitis e Furetta (2006).



Nesse cenário, à medida que a temperatura da amostra aumenta sob uma determinada taxa de aquecimento $\beta = \frac{dT}{dt}$, os elétrons armadilhados em A eventualmente são liberados para BC (transição 1) com probabilidade:

$$P(T) = s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.1)$$

em que s é o fator de frequência, proporcional à frequência das colisões dos elétrons com os fônons da rede, E é a energia entre o nível de A para BC (energia de ativação) e k é a constante de Boltzmann, cujo valor é $8,618 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$. Esses elétrons podem ser recombinados em CR (transição 2), de forma que a intensidade luminescente $I(t)$ seja proporcional à taxa de recombinação de elétrons e buracos no processo (Pagonis; Kitis; Furetta, 2006):

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

Por mais que a probabilidade de recombinação seja predominante, não se deve excluir a possibilidade de os elétrons serem recapturados por A (transição 3). Este é o modelo mais

simples, com uma descrição de cinética de primeira ordem, tendo sido proposto por Randall-Wilkins (1945). Percebe-se que $I(t)$ pode ser escrito em termo dos elétrons promovidos para a BC e da probabilidade de se recombinarem nos CR, de forma que a Equação (2.2) pode ser reescrita como:

$$I(t, T) = n(t)P(T) = n(t)s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.3)$$

é possível descrever a intensidade apenas em função da temperatura, obtendo $n(t)$ em função de T , a partir das expressões das Equações (2.2 e 2.3) e de β :

$$\frac{dn'}{n'} = -s \cdot e^{-\frac{E}{kT'}} \frac{dT'}{\beta} \quad (2.4)$$

integrando o lado esquerdo de $n_0 \rightarrow n$, e o lado direito de $T_0 \rightarrow T$, sendo T_0 , a temperatura inicial, e n_0 , o número de cargas recombinadas em T_0 , obtém-se a seguinte expressão para a $n(T)$:

$$n(T) = n_0 \cdot e^{\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]} \quad (2.5)$$

Consequentemente $I(T)$ é obtido, substituindo a Equação (2.5) na Equação (2.3), e oferece uma descrição mais adequada para o modelo de cinética de primeira ordem (Randall; Wilkins, 1945):

$$I(T) = n_0 s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot e^{\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]} \quad (2.6)$$

Outros modelos foram propostos para descrever mecanismos de cinética de ordem mais elevada, como nos modelos propostos por Garlick–Gibson (1948) e May–Partridge (1964), para descrição de mecanismos de cinética de segunda ordem e de ordem geral, respectivamente (Furetta; Kitis, 2004; Pagonis; Kitis; Furetta, 2006). No modelo de segunda ordem, a taxa de recombinação das cargas varia com grau 2 (n^2), enquanto no modelo de ordem geral, a taxa varia com grau “ b ”, que tem valor geralmente entre 1 e 2 (n^b). As expressões para descrição das intensidades das emissões termicamente estimuladas por esses modelos são, respectivamente (Garlick; Gibson, 1948; May; Partridge, 1964):

$$I(t, T) = \frac{n(t)^2}{N} s \cdot e^{-\frac{E}{kT}}; \text{ (2ª ordem)} \quad (2.7a)$$

$$I(t, T) = n(t)^b s' \cdot e^{-\frac{E}{kT}}; \text{ (ordem geral)} \quad (2.7b)$$

Na Equação 2.7b, o parâmetro s' , é o fator pré-exponencial efetivo para cinética de ordem geral, e pode ser expresso como $\frac{s}{N}$.

De forma análoga aos passos usados para obter a intensidade apenas em função da temperatura, no modelo de ordem 1, pode-se obter a expressão para esses dois modelos. Sabendo que a taxa é a mesma da Equação (2.2), pode-se reescrever as Equações (2.7) da seguinte forma:

$$\frac{dn'}{n'^2} = -\frac{s}{N} e^{-\frac{E}{kT'}} \frac{dT'}{\beta}; (2^a \text{ ordem}) \quad (2.8a)$$

$$\frac{dn'}{n'^b} = -s' e^{-\frac{E}{kT'}} \frac{dT'}{\beta}; (\text{ordem geral}) \quad (2.8b)$$

integrando ambas as expressões, obtém-se n em termo da temperatura:

$$n(T) = n_0 \left[1 + \frac{sn_0}{N\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]^{-1}; (2^a \text{ ordem}) \quad (2.9a)$$

$$n(T) = n_0 \left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]^{\frac{1}{1-b}}; (\text{ordem geral}) \quad (2.9b)$$

E, finalmente, substituindo as Equações (2.9) nas Equações (2.7), e chamando $s'n_0^{b-1}$ de s'' pode-se obter $I(T)$:

$$I(T) = n_0^2 \frac{s}{N} e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 + \frac{sn_0}{N\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]^{-2}; (2^a \text{ ordem}) \quad (2.10a)$$

$$I(T) = s''n_0 e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]^{\frac{b}{1-b}}; (\text{ordem geral}) \quad (2.10b)$$

O modelo de 2ª ordem costuma ser adequado para situações cuja probabilidade de rearmadilhamento tem maior grau de ocorrência. Nessas situações os elétrons desarmadilhados podem ser recapturados pelas armadilhas do material por diversas vezes antes de se recombinarem no CR (Chen; Pagonis, 2020). O modelo cinético de ordem geral é adequado quando o perfil da curva TL não é descrito de forma satisfatória pelos modelos anteriores,

caracterizando em grau de cinética intermediário, geralmente atribuído à sobreposição de armadilhas, possivelmente de grau 1 e 2.

2.3.2 Luminescência Opticamente Estimulada

As primeiras observações do fenômeno de OSL foram inicialmente atribuídas a Edmond Becquerel (1843) e Henri Becquerel (1883), que notaram diminuição na fosforescência de sulfetos de zinco e cálcio após estímulo com luz infravermelha (IR) durante excitação com radiação ionizante (RI). Henri Becquerel observou que a intensidade da emissão era máxima no início do processo do estímulo (Yukihara; McKeever, 2011). Esse comportamento é atribuído à liberação de cargas das armadilhas e posterior recombinação, o que resulta na emissão luminescente que ocorre de forma quase imediata, característico da OSL.

Neste fenômeno luminescente, o mecanismo energético e a condição de excitação são iguais aos descritos para o fenômeno de TL. No entanto, a OSL se diferencia na natureza do estímulo, que ao invés de térmico é óptico, sendo responsável por ocasionar a liberação das cargas (elétrons e buracos) das armadilhas presentes nos estados metaestáveis de materiais semicondutores ou isolantes, para se recombinarem nos CR, conseqüentemente emitindo luminescência.

Na análise do fenômeno OSL a temperatura é mantida fixa. Partindo do pressuposto que todos os elétrons liberados no momento do estímulo serão recombinados, a taxa de recombinação pode ser descrita como a concentração das cargas (n) pela probabilidade (p), de forma que se pode integrar e encontrar o valor de $n(t)$:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -n(t)p \quad (2.11a)$$

$$\frac{dn'}{n'} = p dt \quad (2.11b)$$

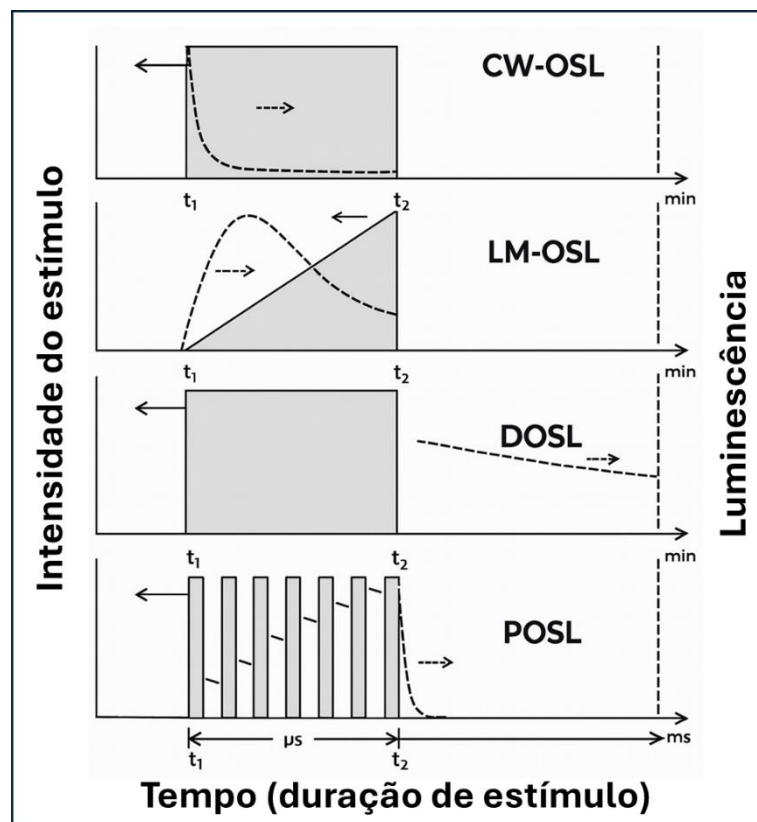
$$n(t) = n_0 e^{-pt} \quad (2.11c)$$

n_0 corresponde à concentração de cargas inicial no processo de desarmadilhamento. Como a intensidade luminescente está intimamente ligada à taxa de recombinação, ela será proporcional a $n(t)$:

$$I_{OSL} \propto n_0 p e^{-pt} \quad (2.12)$$

O sinal OSL pode ser obtido integrando-se a emissão durante um intervalo de tempo. O sinal pode ser registrado por modos diferentes a depender do tempo do estímulo empregado. Basicamente, os modos de obtenção são quatro: OSL por onda contínua (CW-OSL); OSL modulada linearmente (LM-OSL); OSL retardada (DOSL); e OSL pulsada (POSL) (Nanto; Okada, 2023; Pradhan; Lee; Kim, 2008). Curvas de emissão luminescentes típicas correspondentes à cada um desses processos estão mostradas na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Perfis de estímulo óptico e de curvas típicas obtidas em CW-OSL, LM-OSL, DOSL e POSL. Os estímulos têm início em t_1 e finalizam em t_2 . Adaptado de Pradhan, Lee e Kim (2008).



O modo CW-OSL é o mais comum entre os modos de leitura OSL, no qual o estímulo deve ser mantido constante no decorrer de toda leitura, e a curva assume geralmente um decaimento típico de uma exponencial. No modo LM-OSL a luz de estímulo tem intensidade aumentada linearmente durante um determinado intervalo de tempo da leitura, e a curva LM-OSL apresenta aumento correspondente ao acréscimo da intensidade do estímulo, até atingir um máximo, decaindo em seguida à medida que os centros de captura vão se esgotando. A DOSL consiste no estímulo óptico comum de CW-OSL durante um certo tempo para esvaziar armadilhas que são opticamente ativas, e só após esse esvaziamento se faz um novo estímulo com leitura, para investigar processos de transferências de cargas provenientes de armadilhas

mais profundas para estados opticamente ativos e posterior emissão; esse retardo para recombinação caracteriza uma curva de decaimento lento, de vida útil muito longa. Na POSL a leitura ocorre a partir de estímulo inicial, que continua sob sequências de estímulos pulsados; a curva de emissão apresenta baixa emissão monotonamente crescente, provocada pelos pulsos de luz, sendo muito utilizado em dosimetria de baixas doses (Bøtter-Jensen *et al.*, 2003), pelo fato de revelar emissão entre dois pulsos com decaimento temporal, até a mínima emissão, elevando sua alta relação sinal-ruído (Nanto; Okada, 2023).

2.4 SULFATO DE CÁLCIO

De forma generalizada, o sulfato de cálcio (CaSO_4) é um material cristalino com propriedades que possibilitam sua aplicação nas mais diversas áreas da sociedade. Essa versatilidade decorre das diferentes formas estruturais que ele pode assumir, em função do grau de hidratação, que depende da faixa de temperatura empregada na sua produção, como mostrado na Figura 2.6. Sua composição química é formada pela ligação bivalente entre um cátion de cálcio e um ânion de sulfato. Quando sua molécula contém duas moléculas de água (di-hidratado), é denominado *Gypsum* ou gipsita (gesso mineral). Se contém meia molécula de água (hemi-hidratado), é denominado de bassanita, *Plaster of Paris* (POP) ou gesso odontológico, que é produzido por processos como trituração e aquecimento até cerca de 130 °C, resultando em partículas agregadas de cristais finos com poros capilares. No caso de ausência completa de água, o composto é denominado de anidrita (desidratado), sendo obtido por processo de calcinação em temperaturas mais elevadas, de forma que até 200 °C assume estrutura cristalina hexagonal, enquanto em temperaturas maiores de 200 °C até 1000 °C a anidrita assume estrutura ortorrômbica. Ambas estruturas cristalográficas estão apresentadas na Tabela 2.1, juntamente com os parâmetros de rede (Anusavice; Shen; Rawls, 2012).

Figura 2.6 – Diferentes formas do CaSO_4 , a depender do grau de hidratação e calcinação. Adaptado de Anusavice, Shen e Rawls (2012).

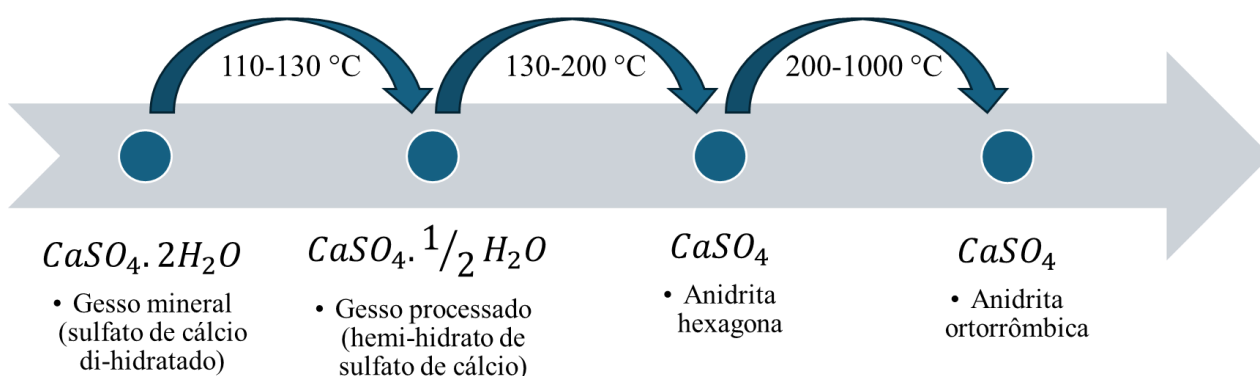
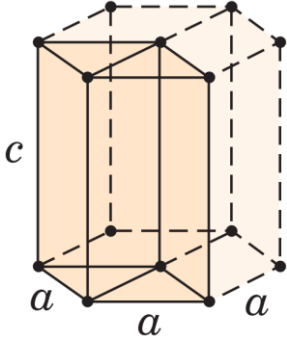
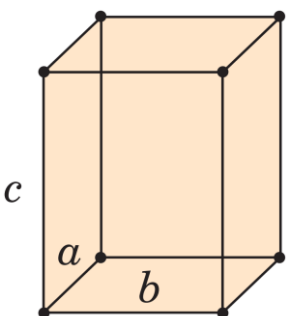


Tabela 2.1 – Estruturas cristalográficas com geometrias de célula unitária e parâmetros de rede associados à anidrita (CaSO_4). Adaptado de Callister e Rethwisch (2018).

	Célula unitária	Parâmetros de rede
Anidrita hexagonal		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Anidrita ortorrômbica		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

As aplicações do sulfato de cálcio vão desde a construção civil (cimentos a base de gesso, artes plásticas, revestimentos como drywall e cerâmicas), odontologia (moldes), ortopedia (enxertos de ossos, imobilização e suplemento ósseo) (Oliveira *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2013; Yan *et al.*, 2014), agricultura (fertilizante e condicionador de solo) (Ennaciri; Bettach, 2024; Qi *et al.*, 2023; Zambrosi; Alleoni; Caires, 2007) a outras áreas. No campo da dosimetria das radiações ionizantes (RI), o CaSO_4 (anidrita) se destaca como uma matriz adequada na produção de dosímetros, ativados geralmente por elementos de terras raras, e metais de transição e alcalinos. Esses elementos têm por finalidade produzir estados energéticos intermediários que funcionam como centros de captura de portadores de carga (armadilhas) para armazenar a energia proveniente da fonte de RI. Estudos recentes nessa área enfatizam o material como um fósforo que permanece como campo relevante de pesquisa científica em dosimetria (Antonio; Caldas, 2020; Bastani; Oliveira; Yukihiro, 2019; Castro-Campoy *et al.*, 2019, 2025; Forner; Vicari; Nicolucci, 2020; Gasparian *et al.*, 2022; Guckan *et al.*, 2023; Junot *et al.*, 2019, 2024; Junot; Souza; Caldas, 2020; Mandlik *et al.*, 2019, 2020; Mohamed *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2020, 2022, 2023, 2024; Silva; Souza; Caldas, 2025).

2.4.1 Estado da Arte: Rotas e inserção do Tm na produção do CaSO₄

Matrizes de CaSO₄ vêm sendo exploradas para dosimetria das radiações desde a década de 1950, inicialmente por estudos desenvolvidos por Watanabe (1951) e Daniels *et al.* (1953) que investigaram as propriedades TL do CaSO₄:Mn, e constataram a sua elevada sensibilidade, porém com significativo *fading*, atribuído à baixa estabilidade das armadilhas eletrônicas presentes nestes fósforos (Daniels; Boyd; Saunders, 1953; Watanabe, 1951). Posteriormente, Medlin (1961) dopou o CaSO₄ com samário (Sm) na tentativa de aperfeiçoar o CaSO₄:Mn, no entanto não foi possível, devido a sua emissão ser predominantemente no infravermelho acarretando em interferências durante a leitura (Medlin, 1961). Foi a partir dos estudos desenvolvidos por Yamashita *et al.* (1971), que produziu o composto iônico dopado com túlio (Tm) e disprósio (Dy) utilizando a rota de SEL, que o CaSO₄ passou a ganhar maior destaque como dosímetro termoluminescente (Yamashita *et al.*, 1971). Yamashita *et al.* (1971) concluíram que as armadilhas eram eficientes para o uso destes fósforos em dosimetria por conta de sua emissão TL máxima em torno de 210 °C, que é considerada atualmente como temperatura dosimétrica, devido à baixa ocorrência de *fading* resultante da estabilidade dos portadores de cargas aprisionados em armadilhas ativadas a essa temperatura (Silva *et al.*, 2024).

A partir desses resultados, diversos estudos passaram a investigar a produção de dosímetros com CaSO₄ dopado com outros elementos lantanídeos. Os estudos de Bastani *et al.* (2019) e de Lakshmanan (1999) constataram a alta eficiência das emissões TL dos materiais dopados com Tm e Dy, principalmente com Tm, na região UV, evidenciando sua intensidade superior quando comparada a dos demais materiais (Bastani; Oliveira; Yukihiro, 2019; Lakshmanan, 1999). Embora o Tm como dopante proporcione alta sensibilidade luminescente, o CaSO₄ dopado com Dy é o utilizado como TLD devido à combinação de características como estabilidade do sinal luminescente no decorrer de armazenamento e boa sensibilidade (Lakshmanan, 2018).

2.4.1.1 Rotas empregadas para a produção do CaSO₄ para dosimetria

A forma como matrizes de CaSO₄ dopadas com íons ativadores são preparadas afeta diretamente suas propriedades dosimétricas, como identificado em diversos estudos. Em um estudo desenvolvido por Ingle *et al.* (2008), no qual o CaSO₄ foi produzido por diversas rotas de síntese, como PRE e variantes de destilação ácida como a SEL. Os autores demonstraram,

que o método de síntese influencia significativamente na durabilidade das amostras. Dentre as rotas empregadas para a obtenção desse composto inorgânico, destacam-se a SEL (Junot *et al.*, 2019; Silva *et al.*, 2024; Yamashita *et al.*, 1971), SES (Lakshmanan *et al.*, 2013; Rani *et al.*, 2015) e PRE (Guckan *et al.*, 2023; Salah *et al.*, 2006), essas rotas são descritas em detalhes no Capítulo 3, que descreve os materiais e métodos do presente estudo. Outros autores têm proposto abordagens alternativas para produção de dosímetros alternativos de CaSO_4 , as quais são apresentadas a seguir.

A rota sol-gel para produção de CaSO_4 consiste na mistura de cloreto de cálcio, sulfato de amônio e dopantes em solução de água e etanol sob agitação constante e aumento gradual da temperatura, até que a solução líquida forme partículas coloidais dispersas (sol) e, posteriormente, evolua para a formação de estrutura mais rígida (gel) (Kadari *et al.*, 2016). O método hidrotérmico apresenta similaridade com a rota de PRE, uma vez que utiliza reagentes semelhantes, tais como acetato de cálcio, sulfato de amônio e dopantes em soluções compostas de água destilada e etanol, com a diferença do tratamento térmico em autoclave, que deve durar por 24 horas, lavagens com etanol e aquecimento em atmosfera de nitrogênio (Zahedifar; Mehrabi; Harooni, 2011). Outra rota que vem sendo empregada é a autoaglomerante, cujo enfoque é a produção de dosímetros de CaSO_4 com menor impacto ambiental, uma vez que utiliza reagentes menos tóxicos em comparação com o ácido sulfúrico empregado na SEL e sulfato de amônio utilizado nas rotas de PRE e sol-gel. Além disso, essa abordagem possibilita a produção de dosímetros em forma de pastilhas sem necessidade do uso do agente aglomerante politetrafluoretileno (PTFE, Teflon). Essa rota consiste na mistura de soluções aquosas de sulfato de sódio e cloreto de cálcio, bem como dos dopantes na forma de cloretos; o pó obtido é submetido à prensagem resultando em pastilhas dosimétricas (Bernal *et al.*, 2008; Castro-Campoy *et al.*, 2019, 2025; García-Haro *et al.*, 2016).

2.4.1.2 Estrutura de bandas do CaSO_4 dopado com Tm^{3+}

Os mecanismos responsáveis pelo armadilhamento dos portadores de carga nos subníveis energéticos (níveis metaestáveis) localizados no BG do material são decorrentes de defeitos estruturais. No caso de fósforos que possuem como matriz o CaSO_4 , esses níveis metaestáveis são, na maioria dos casos, provenientes da inserção de íons na rede cristalina, que ocasionam em defeitos substitucionais nos sítios de Ca^{2+} e, conseqüentemente, formam bandas energéticas distintas (Callister; Rethwisch, 2018).

Íons de elementos TRs são amplamente utilizados para essa finalidade, principalmente os elementos lantanídeos, pois a dopagem com esses íons resulta em centros luminescentes devido à sua configuração eletrônica. A distribuição eletrônica completa desses elementos pode ser expressa a partir da do gás nobre xenônio ($[\text{Xe}] 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) acrescida das camadas $4f^n 6s^2$ para o caso em que n esteja entre 3 à 7 ou de 9 à 14, ou assume a configuração $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$, para o caso que n seja 1, 2, 8 ou 15 (Urquhart, 1988). Esses elementos apresentam maior estabilidade no estado trivalente (TR^{3+}), assumindo a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$, com n variando de 0 até 14 (Urquhart, 1988). Além disso, no estado trivalente, as subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ estão totalmente preenchidas, e como elas são as mais externas, atuam protegendo os elétrons da subcamada $4f$ de perturbações provenientes do campo cristalino do material (por exemplo o do CaSO_4), possibilitando que as transições $4f-4f$ sejam bem definidas e pouco influenciadas por interações externas (Cotton, 2006).

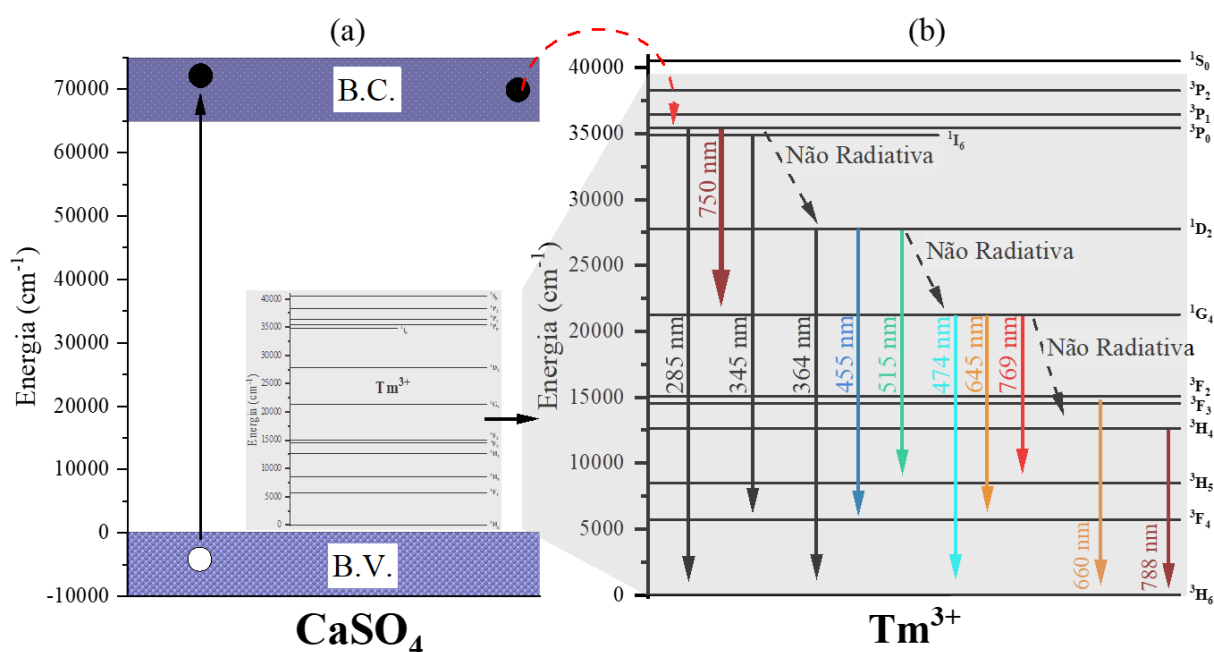
Na Figura 2.7 são apresentados diagramas representativos para a BV e BC do CaSO_4 e dos subníveis energéticos de íons de Tm^{3+} , ilustrando a possibilidade de transferência eletrônica da rede para o dopante, juntamente com as possíveis emissões provenientes desses íons de Tm^{3+} . Diversos estudos, tanto teóricos (via simulação) quanto experimentais, reportam largo BG para estrutura eletrônica do sulfato de cálcio, com valores de 5,00 eV e 5,35 eV (Nagabhushana *et al.*, 2010; Salikhodzha *et al.*, 2019), 8,20 eV (Junot *et al.*, 2019), entre 5,67 e 5,86 eV (Mandlik *et al.*, 2020), 6,04 e 7,27 eV (Santos *et al.*, 2026). Esse largo BG é enfatizado na Figura 2.7a. Fazendo as devidas conversões, tem valor aproximado de 8 eV. Esse intervalo energético largo entre as bandas possibilita que impurezas na rede cristalina resultem nas armadilhas necessárias para a ocorrência dos fenômenos de TL ou OSL que decorrem da captura de elétrons ou de buracos. Um exemplo de íon ativador, são os íons de Tm^{3+} , cujos subníveis excitados, nível fundamental ($^3\text{H}_6$) e as possíveis emissões características estão representadas na Figura 2.7b (Carnall; Fields; Rajnak, 1968; Dieke; Crosswhite, 1963).

A inserção de íons de túlio na matriz de CaSO_4 resulta em intensidades TL significativamente elevadas em comparação às das emissões provenientes de materiais dopados com outros íons de TRs, conforme relatado por Bastani; Oliveira; Yukihara (2019). No estudo, os autores relatam emissões TL intensas das amostras de CaSO_4 dopadas com cada um dos elementos lantanídeos (exceto o La, Pm e Lu) e observaram que o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ produz intensidade TL comparável à do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ na região do espectro visível (VIS) e emissão extremamente elevada na região UV. Na Figura 2.7b também são evidenciadas as possíveis transições para os subníveis do túlio, representadas em preto para região UV, mais

especificamente em 285 nm, 341 nm e 364 nm, cujas transições eletrônicas são $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$ e $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ respectivamente. Outras emissões também podem ocorrer por conta do Tm^{3+} , principalmente na região do VIS, como em 455 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), 515 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_5$), 474 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 645 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$), 769 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_5$), 660 nm ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$), 788 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$), e 750 nm ($^3P_0 \rightarrow ^1G_4$) (Carnall; Fields; Rajnak, 1968; Dieke; Crosswhite, 1963; Junot *et al.*, 2019, 2024).

Diversos estudos com $CaSO_4$ dopado com Tm^{3+} , verificaram as regiões de emissão, via espectro de emissão TL, e constatarem emissões bem definidas características das relatadas acima, evidenciando que a matriz, além de possibilitar a inserção dos íons de Tm^{3+} , não alteram seus subníveis com a rede cristalina (Junot *et al.*, 2019, 2024; Karali *et al.*, 1998; Lewandowski; Barkyoub; Mathur, 1996; Madhusoodanan *et al.*, 1999).

Figura 2.7 – (a) Diagrama de bandas energéticas da matriz de $CaSO_4$ e (b) subníveis e transições eletrônicas do íon trivalente de túlio.



2.5 DOSÍMETROS TL E OSL

Como decorrência dos fenômenos de TL e OSL serem provenientes de excitação com fonte energética ionizante, e da respostas TL e OSL serem proporcionais a essa energia depositada (dose absorvida) na amostra (Antonio; Caldas, 2014), materiais que exibem essas propriedades são utilizados para armazenar doses de RI em uma região específica, que pode ser um ponto do corpo de um indivíduo, ou até mesmo o ambiente. Essa área do conhecimento é

denominada de dosimetria e os materiais usados para essa finalidade são conhecidos como dosímetros (Souza *et al.*, 2019).

Dosímetros TL e OSL, ou TLDs e OSLDs, respectivamente, são considerados passivos, pois sua estrutura não exige mecanismos eletrônicos de ativação para uso. Eles são relativamente fáceis de produzir, de custo razoável, o que os tornam viáveis de forma geral, principalmente devido a capacidade de acúmulo de dose no decorrer de períodos com precisão adequada, tamanhos diversos, elevada reprodutibilidade e sensibilidade, dentre outras características. Devido às qualidades citadas, os TLDs e OSLDs são bastante utilizados para dosimetria pessoal *in vivo*, em planejamentos de procedimentos radiológicos, bem como na sua execução propriamente dita (Haninger *et al.*, 2016; Ribeiro *et al.*, 2008; Souza *et al.*, 2019).

Por mais que as características TL/OSL sejam adequadas para essas aplicações, poucos materiais são selecionados para comercialização em dosimetria. A Tabela 2.2 apresenta os principais materiais comercialmente utilizados para dosimetria TL e OSL, bem como as principais características de interesse para aplicação dessa natureza. É possível verificar que os materiais que compõem a Tabela 2.2 são fluoretos (como LiF e CaF₂), óxidos simples (como Al₂O₃ e BeO), boratos (como Li₂B₄O₇) e sulfatos (como CaSO₄). Na tabela, as sensibilidades TL de cada dosímetro estão normalizadas pelo TLD-100 (LiF:Mg,Ti) (Kry *et al.*, 2020; Silva, 2023).

Tabela 2.2 – Materiais utilizados como TLDs e OSLDs, com nomes comerciais, densidade (ρ), número atômico efetivo (Z_{eff}), temperatura de máxima emissão TL, comprimento de onda da emissão ($\lambda_{\text{emissão}}$), sensibilidade relativa ao TLD-100, e *fading* à temperatura ambiente. Adaptado de Kry *et al.* (2020).

Material / nome comercial	ρ (g/cm ³)	Z_{eff}	Temp. de pico TL (°C)	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	Sensibilidade TL vs LiF	<i>Fading</i>
LiF:Mg,Ti (TL) / TLD-100	2,6	8,31	~235	~410	Referência	5% em 3–12 meses
LiF:Mg,Cu,P (TL) / TLD-100H	2,5	8,31	~200	~370	30	2% em 3 meses
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn (TL) / TLD-800	2,3	7,32	~185	~600	0.3	5–10% em 3 meses
CaF ₂ :Dy (TL) / TLD-200	3,18	16,90	~160, 185, 245, 290	480, 575, 660, 750	30	25% em 4 semanas
CaF ₂ :Mn (TL) / TLD-400	3,18	16,90	~340	~495	10	15% em 2–4 semanas
CaSO ₄ :Dy (TL) / TLD-900	2,61	15,62	~220	480, 575, 660, 750	15	6% em 6 meses
Al ₂ O ₃ :C (OSL) / nanoDot TM	3,95	11,28	~200	~410	-	4% em 3 meses
BeO (OSL) / Thermolux 995	2,85	7,21	~210, 330	~335 (TL), ~390 (OSL)	-	5–10% em 3 meses

No contexto da dosimetria de radiação, a técnica TL é mais antiga que a OSL. Historicamente, a TL foi amplamente utilizada em dosimetria de rotina devido à vasta gama de materiais termoluminescentes disponíveis. Vários materiais luminescentes apresentam respostas TL em uma ampla faixa de doses de radiação. Nas últimas décadas, no entanto, observa-se um uso crescente da técnica OSL, principalmente porque ela não demanda estímulo térmico, reduzindo, por conseguinte, o uso da TL (Pradhan; Lee; Kim, 2008; Souza *et al.*, 2019).

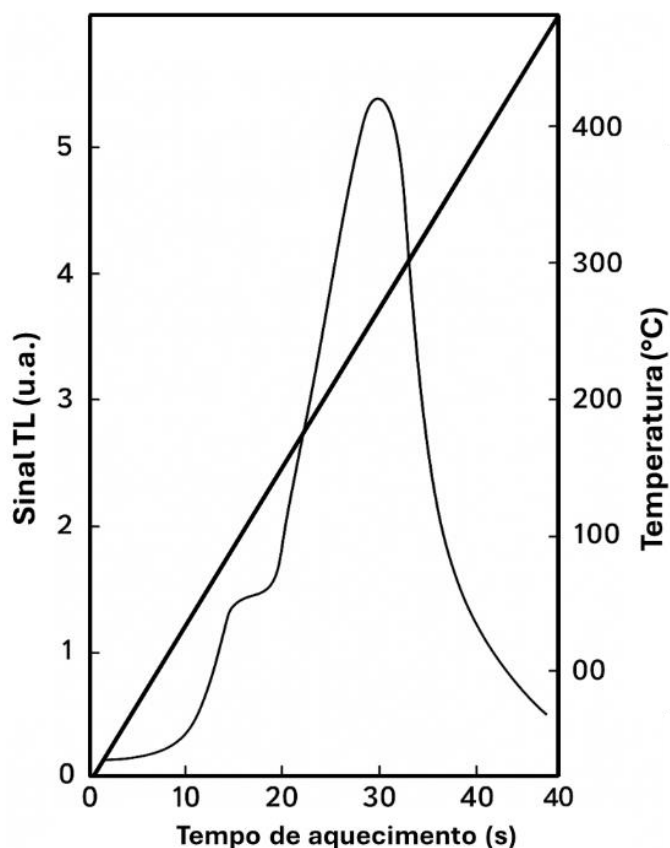
2.5.1 Curva de Emissão TL

A curva de emissão TL é obtida por meio do registro da intensidade luminosa em função do aquecimento ao qual uma amostra é submetida. Estudos mais antigos apresentam a curva de emissão em termos do tempo de aquecimento, como na Figura 2.8, que mostra uma curva de emissão TL para pastilhas de CaSO₄:Dy com adição de Teflon (Campos; Lima, 1986). No gráfico, a curva aparenta ser composta por dois picos TL. A reta diagonal representa o aumento da temperatura no decorrer do tempo, com taxa de aquecimento constante, de forma que o tempo seja diretamente proporcional a temperatura.

Na medição da emissão TL de um material previamente irradiado, conforme a Equação 2.1, à medida que a temperatura aumenta, maior é a probabilidade de liberação das cargas armadilhadas, e como a intensidade TL depende dessa liberação, é possível observar aumento da luminescência até que sejam atingidas temperaturas nas quais a curva apresente máximos de intensidade do sinal. Esses pontos de máximos luminescentes são caracterizados pela energia de ativação de cada centro, de forma que cada pico na curva de emissão TL corresponda a um centro de armadilhas de cargas. No caso de centros de armadilhamento muito próximos entre si, os picos de emissão se sobrepõem e só é possível observá-los por meio de deconvolução da curva de emissão.

O perfil de emissão TL pode sofrer influência de diversos fatores, dentre eles, a rota utilizada para produção do material luminescente, os íons ativadores, os parâmetros de calcinação ou outros fatores. Esses fatores resultam em diferenças nas bandas eletrônicas, influenciando as armadilhas responsáveis pelo fenômeno (McKeever; Moscovitch; Townsend, 1995). Os parâmetros adotados no momento da leitura da emissão TL, juntamente com a ordem cinética e a população de cargas armadilhadas em decorrência da dose absorvida, também influenciam a curva de emissão (Mahesh; Vij, 1985).

Figura 2.8 – Curva de emissão TL típica de pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. Adaptado de Campos e Lima (1986).



2.5.2 Curva de Decaimento OSL

Diferentemente da curva TL, no fenômeno de OSL a curva de emissão assume um decaimento exponencial monótono para o estímulo de onda contínua. Esse comportamento deve-se à liberação rápida das cargas presas em armadilhas opticamente ativas, visto que a interação elétron fóton é imediata. A forma dessa curva pode variar em função dos mecanismos de aprisionamento de cargas do material e da forma de estímulo óptico ao qual as amostras são submetidas, como foi visto na Figura 2.7 (Nanto; Okada, 2023; Pradhan; Lee; Kim, 2008). Nesse fenômeno, a curva de emissão OSL é obtida pela intensidade OSL em função do tempo de integração da leitura.

Mesmo em casos de decaimento típicos de exponencial por meio de estímulo CW-OSL, a curva observável pode ser descrita por ajuste teórico com mais de uma exponencial, pela possibilidade de haver mais de um centro opticamente ativo para a fonte de estímulo. É possível obter ajustes adequados da curva de emissão OSL considerando até três exponenciais de características distintas. Tem-se, assim, um decaimento rápido para armadilhas mais rasas, nas quais as cargas estão facilmente sujeitas ao escape, mesmo em temperatura ambiente, um decaimento intermediário relacionado às armadilhas com cargas que são estimuladas pela luz visível, e um decaimento lento que pode ser atribuído a transferências de cargas de armadilhas mais profundas para armadilhas mais rasas (Nyirenda; Chithambo, 2017).

2.5.3 Homogeneidade e Reprodutibilidade

As respostas TL ou OSL de diferentes dosímetros de um mesmo lote devem ser similares, garantindo que respondam com a mesma intensidade luminescente após ciclos de uso pós-tratamento térmico. Para se obter dosímetros reprodutíveis os parâmetros avaliados são os coeficientes de variação de homogeneidade (CV_H) e de reprodutibilidade (CV_R). Esses coeficientes são dados por:

$$CV_{\%} = \frac{s}{\bar{X}} 100 \quad (2.13)$$

Em que s é o desvio padrão e $\bar{X}$ é o valor médio das intensidades TL ou OSL associadas às respostas dos dosímetros à dose, que são dados por:

$$s = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{X}|, \quad (2.14)$$

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.15)$$

x_i , corresponde a cada valor de intensidade TL ou OSL individuais e n é o número das medições.

CV_H está associado às variações das respostas luminescentes de diferentes amostras em um mesmo lote, enquanto CV_R está associado às respostas fornecidas pela amostra para diferentes ciclos de tratamento térmico.

2.5.4 Curva Dose-Resposta

Os materiais TL ou OSL são mais adequados para dosimetria se tiverem resposta luminescente linear para uma ampla faixa de dose absorvida, de forma que seja possível determinar com exatidão a dose absorvida pelo material após medição do sinal TL ou OSL. No entanto, essa linearidade nem sempre é observada na prática, devido à complexidade das armadilhas, que podem ocasionar em respostas não lineares para certos intervalos de dose. Nessas regiões as respostas podem ser sublineares ou supralineares. Para esses intervalos, o coeficiente de inclinação teórico, obtido por meio de ajuste linear, resulta em valor menor ou maior que 1, respectivamente (em ajustes no qual a resposta é normalizada pela dose). Há também a possibilidade de que as armadilhas estimuláveis sejam totalmente preenchidas em função de altas doses absorvidas; essa saturação das armadilhas faz com que a resposta TL ou OSL tenda a se manter constante para doses superiores, ou, em alguns casos, até apresentar decréscimo.

2.5.5 Sensibilidade

A sensibilidade (S_D) pode ser calculada por meio da intensidade TL (I) a uma determinada dose absorvida (D) (Campos, 1998). Por essa definição, também é possível calcular a sensibilidade OSL, pela seguinte expressão:

$$S_D = \frac{I_{(TL-OSL)}}{D} \quad (2.16)$$

em que a intensidade é dada em unidades arbitrárias (u.a.) e a dose possui unidade em gray (Gy). Para as respostas de TLDs geralmente é definida a sensibilidade relativa, comparando a sensibilidade do TLD de interesse, com relação à sensibilidade do LiF:Mg,Ti (TLD-100). De forma análoga, é possível fazer o mesmo com OSLDs; neste caso, é comum a comparação com o dosímetro $Al_2O_3:C$ (nanoDotTM) (Junot, 2017).

2.5.6 *Fading* e estabilidade das armadilhas

O *fading*, ou desvanecimento do sinal TL/OSL, está relacionado à perda de sinal luminescente no decorrer do tempo de armazenamento de dosímetros, posterior à sua irradiação. Esse fenômeno é ocasionado pelo escape de cargas das armadilhas, antes da leitura propriamente dita, e ocorre, principalmente, devido à exposição à luz (*fading* óptico) ou em decorrência da temperatura de armazenamento (*fading* térmico). Portanto, mesmo que esses materiais sejam protegidos em locais de baixa exposição à luminosidade e permaneça em temperatura muito abaixo das de emissão, ainda pode haver baixas recombinações de cargas com emissão de luz. Por esse motivo, o *fading* ocorre com maior probabilidade em decorrência de armadilhas mais rasas, das quais os portadores de carga podem ser facilmente estimulados por pequenas variações térmicas.

Em dosímetros ideais, as cargas não são liberadas das armadilhas até o momento da leitura, de forma que uma vez que a energia seja armazenada, ela permaneça por tempo indefinido nos estados metaestáveis (Junot, 2017). Quando o *fading* ocorre de forma mais pronunciada do que o esperado, pelos modelos cinéticos abordados (ver subcapítulo 2.3 Luminescência), ele é chamado de *fading* anômalo, e as explicações para essa causa envolvem mecanismos como tunelamento quântico (Yukihara *et al.*, 2013) ou transferências de cargas provenientes de impurezas iônicas na estrutura cristalina (Prabhu *et al.*, 2021). Esses efeitos, principalmente o tunelamento quântico são independentes da temperatura ambiente e podem favorecer a liberação rápida das cargas armadilhadas.

2.5.7 Tratamento para Reutilização

A possibilidade de reutilização de dosímetros TL ou OSL, por diversos ciclos, é uma das maiores vantagens dessas técnicas. Essa reutilização deve ser acompanhada de tratamento de condicionamento das amostras, que ocorrem por meio de exposições térmicas ou ópticas, com finalidade de eliminar cargas em armadilhas pós leitura do sinal luminescente, restaurando a configuração eletrônica do material pré-irradiação (McKeever; Moscovitch; Townsend, 1995). O tratamento térmico deve ser adequado para cada tipo de amostra, promovendo configuração eletrônica ao estado fundamental das armadilhas usuais, recondicionando o dosímetro em seu estado pré-irradiação, mas sem alterá-las, de forma que as respostas TL ou OSL posteriores ao tratamento sejam reprodutíveis. Além da possibilidade de uso de tratamento térmico, dosímetros OSL também podem ser tratados pela exposição à luz, sob intensidade, comprimento de onda e períodos adequados para esvaziar completamente os centros opticamente ativos residuais que podem resultar em sinal OSL (Yukihara; McKeever, 2011).

Capítulo 3

Materiais e métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

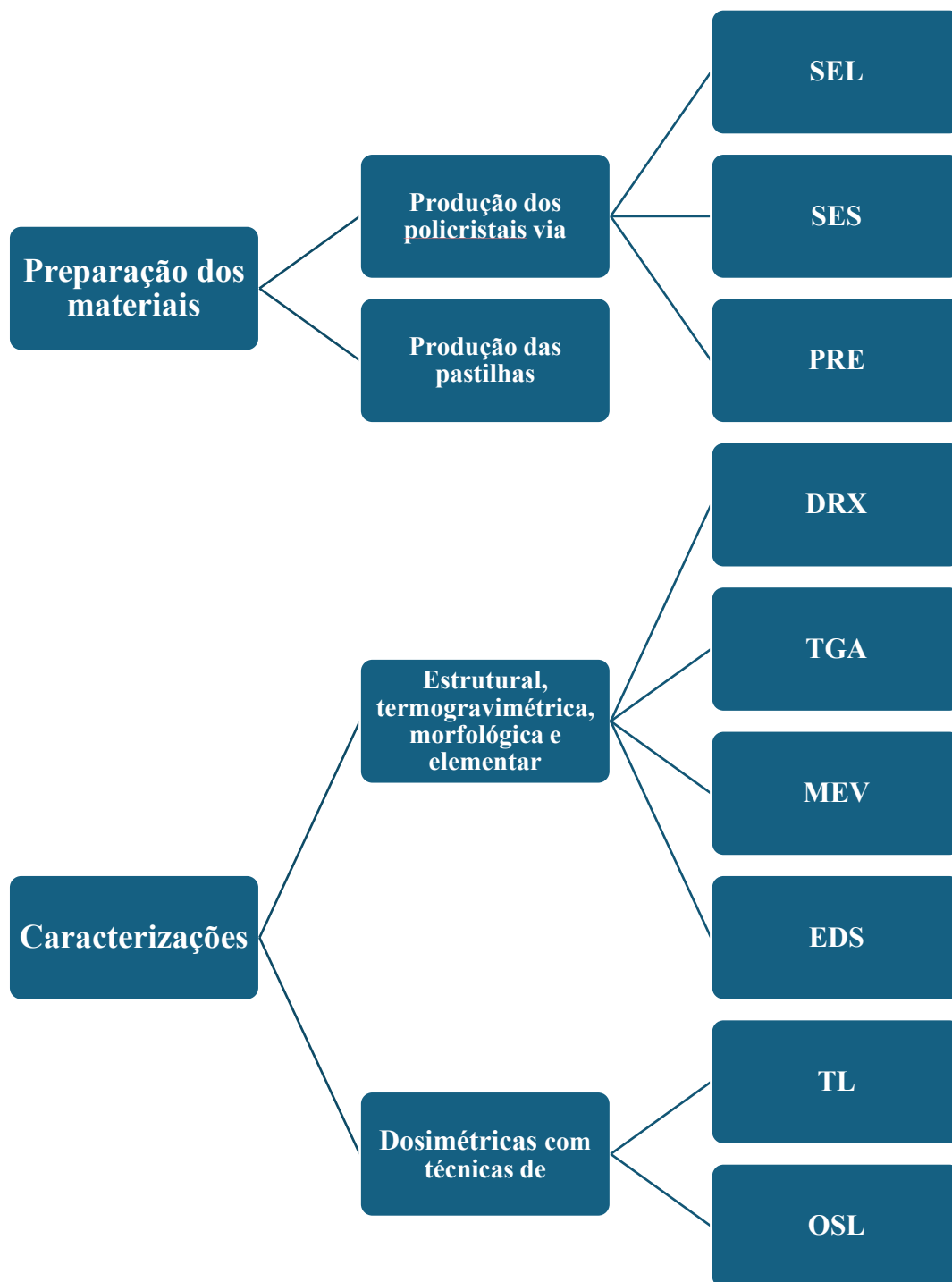
Os procedimentos experimentais realizados neste estudo podem ser divididos em duas etapas: preparação dos materiais e caracterizações.

Na primeira etapa, foram produzidos os compostos de sulfato de cálcio puro (CaSO_4), nas formas monodopadas com óxido de túlio (Tm_2O_3 , Tm^{3+}) - $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, com túlio metálico (Tm , Tm^0) - $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0$, e com lítio ($\text{CaSO}_4:\text{Li}$), e com a codopagem de lítio para formação de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ e de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$. Esses fósforos foram obtidos por meio das rotas de evaporação lenta (SEL) (Junot; Souza; Caldas, 2020; Silva *et al.*, 2024; Yamashita *et al.*, 1971), síntese de difusão no estado sólido (SES) (Rani *et al.*, 2015), e coprecipitação química (PRE) (Salah *et al.*, 2006). Com os fósforos obtidos (do tipo policristais¹), foram produzidas as pastilhas.

Na segunda etapa, foram realizadas as análises experimentais das amostras produzidas. Para a caracterização estrutural, termogravimétrica, morfológica e elementar foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), respectivamente. A caracterização dosimétrica foi realizada empregando-se as técnicas TL e OSL. A Figura 3.1 apresenta um esquema representativo que sintetiza os procedimentos experimentais aqui informados.

¹ Termo usado para definir uma classe cristalina de sólidos que se encontram em forma de pó, composto por muitos grãos ou cristalitos, com diferentes orientações dos planos cristalográficos (Kittel; Johnson, 2005).

Figura 3.1 - Representação esquemática da sequência dos procedimentos experimentais para produção e caracterização dos compostos a base de CaSO_4 .



3.1 PRODUÇÃO DOS MATERIAIS

3.1.1 Materiais

Os materiais que foram utilizados para a produção dos policristais estão listados na Tabela 3.1. Os dados informados foram obtidos diretamente dos rótulos dos componentes químicos e estão separados em função das rotas de síntese que foram empregadas no estudo.

Tabela 3.1 - Dados técnicos dos compostos químicos utilizados na produção das amostras.

Rotas de sínteses e dopantes	Nome do composto	Fórmula linear	Massa molar (g/mol)	Procedência	Pureza (%)
Evaporação lenta (SEL)	Carbonato de cálcio	CaCO_3	100,09	Merck	99,00
	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,08	Quimex	95,00 - 98,00
Difusão no estado sólido (SES)	Sulfato de cálcio di-hidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,17	Dinâmica	98,00 - 102,00
Coprecipitação (PRE)	Acetato de cálcio	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	176,18	Neon	99,33
	Sulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,14	Dinâmica	99,50
	Álcool etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	ACS científica	99,80
Dopantes	Óxido de túlio (III)	Tm_2O_3	385,87	Sigma Aldrich	99,90
	Túlio metálico	Tm	168,93	Sigma Aldrich	99,90
	Carbonato de lítio	Li_2CO_3	73,89	Sigma Aldrich	99,00

3.1.2 Rotas de sínteses empregadas para produção do pó de CaSO_4

As amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}, \text{Li}$; $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0, \text{Li}$; $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}$; $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0$; $\text{CaSO}_4\text{:Li}$ e CaSO_4 foram sintetizadas pelas três rotas mencionadas. As massas dos dopantes foram calculadas de forma estequiométrica, com uma proporção de 0,1 mol % com relação à massa da matriz. As respectivas massas e volumes dos compostos ou elementos empregados estão informados na Tabela 3.2. Com o intuito de não descrever processos repetitivos, é importante esclarecer que para um mesmo tipo de fósforo estudado neste trabalho, o que diferencia as suas amostras é apenas a rota de síntese empregada, e essas são diferentes apenas até a fase pré-calcinação. Como as etapas subsequentes são comuns em todas as rotas, elas serão tratadas em

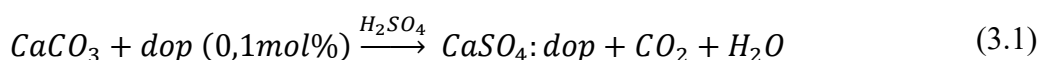
apenas um bloco, ao final das descrições iniciais de cada rota empregada. Dessa forma, as descrições das rotas serão tratadas apenas até a fase pré-calcinação.

Tabela 3.2 - Massa e volume dos compostos químicos utilizados para produção das amostras para cada rota.

Evaporação lenta (SEL)		
Composto	Massa (g)	Volume (mL)
CaCO ₃	3,0000 ± 0,0001	-
H ₂ SO ₄	-	75 ± 5
Tm ₂ O ₃	0,0057 ± 0,0001	-
Tm	0,0025 ± 0,0001	-
Li ₂ CO ₃	0,0011 ± 0,0001	-
Estado sólido (SES)		
Composto	Massa (g)	Volume (mL)
CaSO ₄ .2H ₂ O	5,0000 ± 0,0001	-
Tm ₂ O ₃	0,0096 ± 0,0001	-
Tm	0,0042 ± 0,0001	-
Li ₂ CO ₃	0,0018 ± 0,0001	-
Coprecipitação (PRE)		
Composto	Massa (g)	Volume (mL)
Ca(CH ₃ CO ₂) ₂ .H ₂ O	11,0100 ± 0,0001	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	8,2500 ± 0,0001	-
CH ₃ CH ₂ OH	-	10 ± 1
Tm ₂ O ₃	0,0372 ± 0,0001	-
Tm	0,0163 ± 0,0001	-
Li ₂ CO ₃	0,0071 ± 0,0001	-

3.1.2.1 Síntese de evaporação lenta (SEL)

A rota SEL consiste na mistura de carbonato de cálcio com os dopantes em ácido sulfúrico (Equação 3.1), sendo a mistura mantida sob agitação magnética à temperatura de 120° C para evaporação da água.

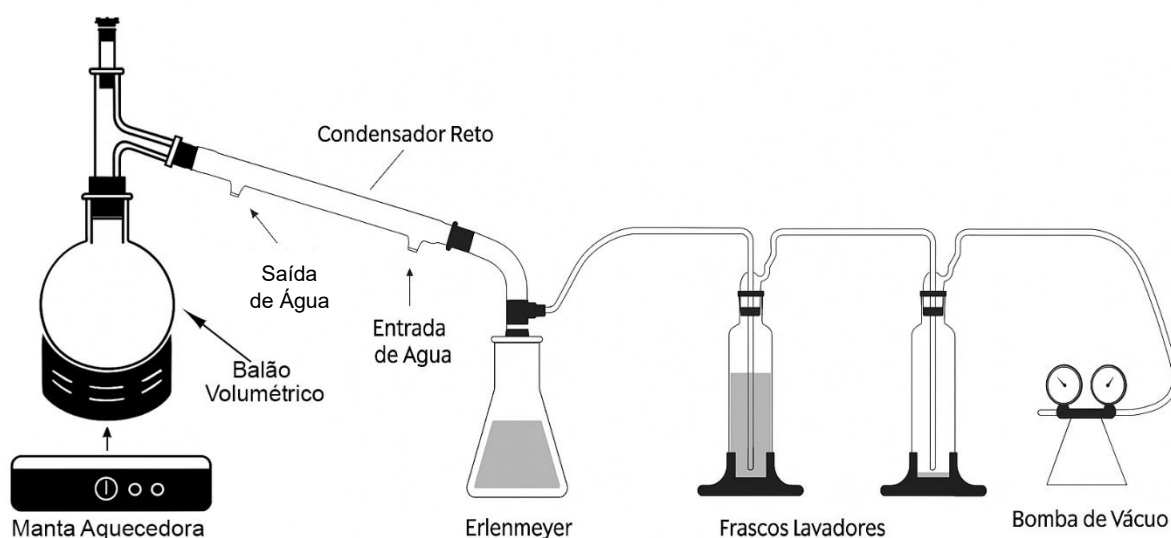


Após evaporação da água, a mistura é transferida para um balão volumétrico e aquecida até 375 °C, com auxílio de uma manta aquecedora, para a evaporação lenta do ácido durante cerca de 24 horas. Durante esse processo, os vapores de ácido são coletados e condensados em um Erlenmeyer. Em seguida, vapores residuais de ácido sulfúrico ainda não condensados, são neutralizados por solução de hidróxido de sódio em frascos lavadores (Figura 3.2). Após a evaporação completa do ácido, os cristais aderidos no interior do balão volumétrico são removidos e colocados em um béquer para procedimento de redução da acidez da amostra. Este

procedimento consiste em lavagens alternadas com água em temperatura ambiente e com água aquecida à 100 °C até que o pH dos cristais atinja um valor próximo de 6.

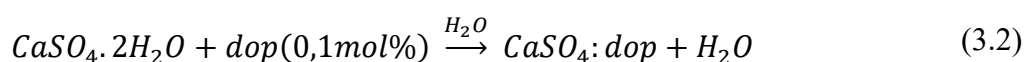
Essa rota de síntese foi originalmente desenvolvida por Yamashita; Sakai; Kitamura (1970) e posteriormente aprimorada por Junot (2017). A versão aprimorada da rota, além de reduzir a possibilidade de contaminação do ambiente devido escape do ácido, permite que o ácido evaporado seja coletado para reutilização posterior, minimizando os impactos ambientais causados por seus vapores. A Figura 3.2 ilustra o sistema utilizado para produção dos cristais de CaSO_4 via evaporação lenta.

Figura 3.2 - Sistema utilizado para produção dos cristais de CaSO_4 via evaporação lenta. Adaptado de Silva (2023).



3.1.2.2 Síntese de difusão em estado sólido (SES)

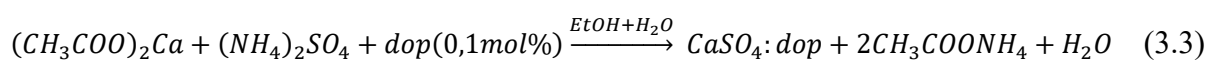
Os procedimentos para a produção dos fósforos obtidos por SES foram baseados nos trabalhos de Lakshmanan *et al.* (2013) e Rani *et al.* (2015). Para essa produção, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi misturado aos dopantes, utilizando almofariz e pistilo de ágata, por aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, a mistura foi depositada lentamente em béquer com água destilada, sob agitação magnética constante, formando uma suspensão coloidal de mistura heterogênea (Figura 3.3a). A Equação 3.2 apresenta o processo químico para SES.



Os procedimentos posteriores serão descritos na seção 3.1.2.4 Finalização da preparação das amostras.

3.1.2.3 Síntese de coprecipitação (PRE)

Para a obtenção de cristais por coprecipitação, três soluções foram preparadas separadamente e dissolvidas em meio líquido sob agitação magnética constante. A primeira solução foi obtida após a adição lenta de acetato de cálcio em água destilada, até a completa dissolução. A segunda foi preparada pela dissolução de sulfato de amônio em água destilada. A terceira foi obtida adicionando-se os dopantes de interesse em álcool etílico (etanol). Após a obtenção, a solução contendo o acetato de cálcio é mantida sob agitação magnética, sendo adicionada à ela a solução contendo os dopantes e, em seguida, de forma controlada, adiciona-se à esta mistura a solução com sulfato de amônio. A Equação 3.3 resume os procedimentos químicos descritos.



Após aproximadamente 5 minutos de agitação da mistura das soluções, observar-se a formação dos coprecipitados. Neste momento, a agitação magnética é cessada, possibilitando a decantação e devida separação da fase líquida da fase sólida, como pode ser visualizado na Figura 3.3b. Em seguida, a fase sólida é submetida a seis lavagens sucessivas com água destilada, para eliminar resíduos de amônio e etanol. Esse método de síntese foi baseado em estudos desenvolvidos por Mandlik *et al.* (2019, 2020) e Salah *et al.* (2006).

3.1.2.4 Finalização da preparação das amostras

Após as etapas correspondentes de cada síntese, as amostras foram submetidas a processo de secagem até a completa eliminação de água residual. Em seguida, os cristais foram macerados com auxílio de almofariz e pistilo de ágata e, então, os pós resultantes foram transferidos para uma barquinha de alumina e levados a um forno tipo mufla (modelo EDG 3000) em temperatura ambiente (Figura 3.3c) para calcinação a 600 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo a 600 °C por 1 hora. A diminuição da temperatura também ocorreu a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura ambiente. A Figura 3.4 apresenta o diagrama da rampa de aquecimento adotado nesse estudo. Os parâmetros de calcinação adotados foram definidos com base em estudos prévios utilizando especificamente a SEL (Chagas, 2010; Junot, 2017; Nunes, 2012), os quais indicam que essas condições são adequadas para potencializar a luminescência de fósforos à base de CaSO₄. Estudos variando a temperatura de calcinação para a SES e PRE, bem como o tempo de permanência em tal temperatura não foram encontrados.

Figura 3.3 – (a) CaSO_4 em água destilada após difusão em estado sólido. (b) Decantação após reação de coprecipitação. (c) Forno mufla modelo EDG-3000 empregado para os procedimentos térmicos de calcinação e sinterizações.

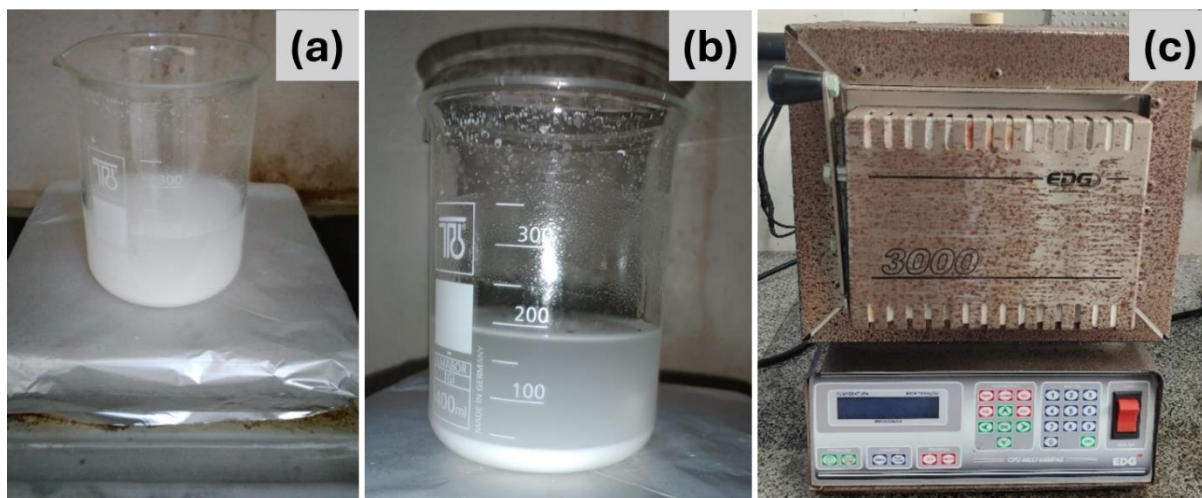
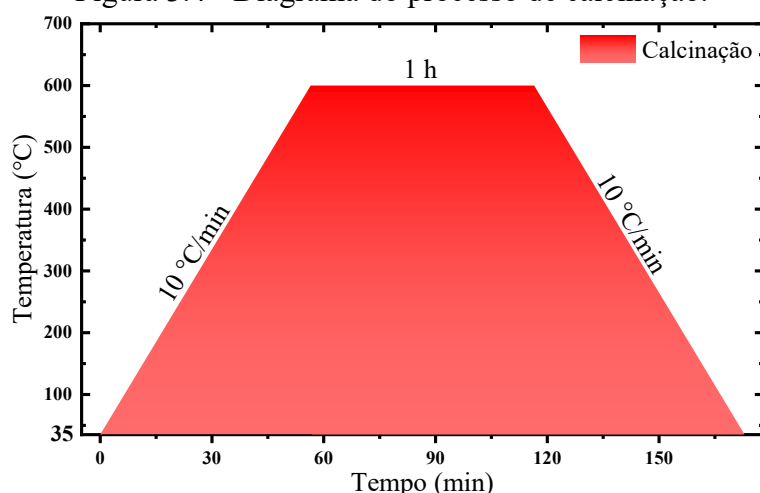


Figura 3.4 - Diagrama do processo de calcinação.



Por fim, após a etapa de calcinação, as amostras foram novamente homogeneizadas e armazenadas separadamente em microtubos (eppendorf) (Figura 3.5). Todos os procedimentos para produção dos materiais foram realizados no Laboratório do Grupo de Materiais e Física Médica (L-GMFM), no Laboratório de Preparação de Materiais do Grupo de Nanomateriais Funcionais (LPM-GNF) e no Laboratório de Fornos (LF). A infraestrutura desses laboratórios é parte do Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Física (CLMF) do Departamento de Física (DFI) na Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Figura 3.5 - Procedimentos de finalização da preparação dos policristais de CaSO_4 .



3.1.3 Produção de pastilhas cerâmicas

Para produzir as pastilhas, os policristais devidamente calcinados foram misturados juntamente com politetrafluoretileno (Teflon), numa proporção em massa de 1:1. Previamente, os fósforos e o Teflon são refrigerados a aproximadamente $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, para que o Teflon adquira fase menos aglomerante, possibilitando que ele se misture com maior eficiência aos policristais de CaSO_4 . A homogeneização foi realizada com o auxílio de almofariz e pistilo, por aproximadamente 15 minutos, para que os materiais formassem um composto completamente homogêneo. Posteriormente os compostos resultantes foram pesados em balança analítica modelo Adventurer-Pro (OHAUS) (Figura 3.6a), e acondicionados com massa de 32 mg em forminhas de papel (Figura 3.6c).

Após a pesagem, os compósitos foram inseridos nos orifícios do pastilhador com auxílio de pinça (Figura 3.6d) para serem prensados, em prensa hidráulica (Sparta) (Figura 3.6b), com pressão uniaxial de 200 kgf/cm^2 ($2844,67\text{ psi}$) por cerca de 2 minutos. Por fim, as pastilhas de cada amostra são colocadas na barquinha de alumina (Figura 3.6e) sinterizadas em forno mufla (Figura 3.3c) a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, com taxa de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Após a sinterização, as pastilhas apresentam massa de aproximadamente 30 mg e diâmetro de 6 mm. Esse procedimento também está ilustrado na Figura 3.7. As pastilhas foram produzidas no L-GMFM e no LF do DFI na UFS.

Figura 3.6 - Fotografias dos equipamentos e materiais empregados nas etapas de produção das pastilhas dos policristais CaSO_4 com adição de Teflon. (a) Balança analítica; (b) prensa hidráulica; (c) amostras prontas para pastilhamento; (d) pinça e pastilhador de aço com furos de 6 mm de diâmetro e (e) pastilhas prontas na barquinha de alumina.

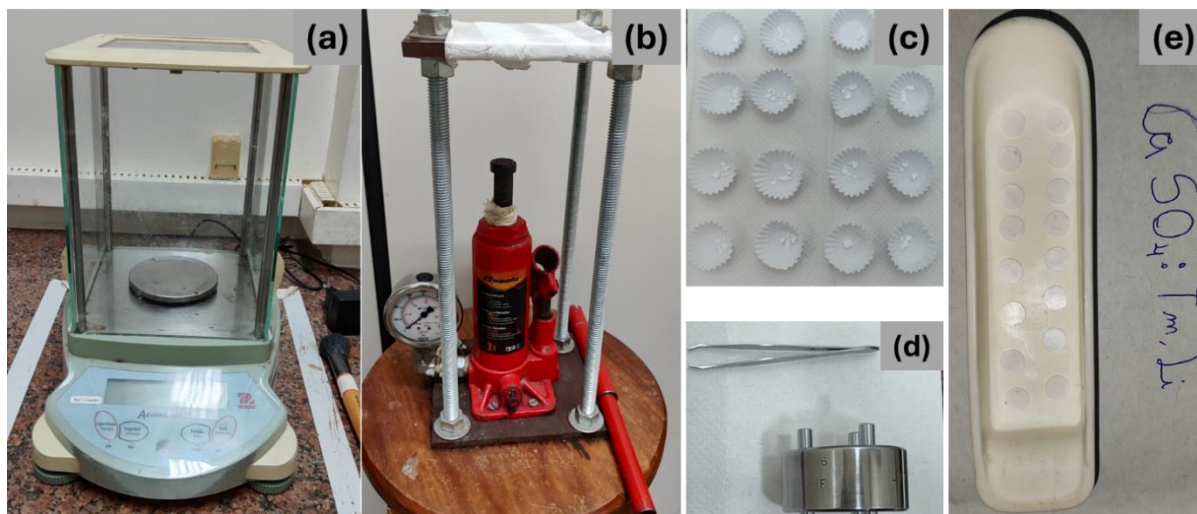


Figura 3.7 - Procedimentos de produção das pastilhas dos policristais de CaSO_4 com adição de Teflon para caracterizações TL e OSL.



3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

3.2.1 Caracterização estrutural, termogravimétrica, morfológica e elemental

Foram empregadas as técnicas de difratometria de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva para as caracterizações estruturais, termogravimétricas, morfológicas e elementares, respectivamente.

3.2.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi empregada para verificar a eficácia das rotas de síntese na formação dos policristais de CaSO_4 . Os difratogramas das amostras na forma de pó calcinado foram obtidos em um difratômetro da marca Rigaku (RINT PC DMAX Ultima+), instalado no Laboratório de Difractometria de Raios X (LDRX) do DFI na UFS (Figura 3.8a). Foram seguidos os mesmos parâmetros instrumentais para todas as medições: temperatura ambiente; fonte de radiação advinda do tudo de cobre ($\text{Cu} - K\alpha$) de comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$; tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As varreduras foram realizadas em modo contínuo no intervalo de 20° até 80° em 2θ , com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° por minuto.

A análise dos difratogramas foi realizada utilizando o *software* “X’Pert HighScore Plus” desenvolvido pela Malvern Panalytical (Ismail *et al.*, 2024), que faz comparação direta do difratograma experimental com fichas cristalográficas do “Inorganic Crystal Structure Database” (ICSD). A partir da “Crystallographic Information File” (CIF), obtida no ICSD, associada à fase das amostras foi possível visualizar a representação da estrutura cristalina, bem como as informações fornecidas pela CIF utilizando o *software* “visualization for electronic and structural analysis” (VESTA) (Momma; Izumi, 2011).

3.2.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi empregada para verificar se o pó calcinado de CaSO_4 perde massa significativa em função da temperatura à qual o material é submetido. O equipamento empregado foi um analisador termogravimétrico da Shimadzu modelo TGA-50, do Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) no Departamento de Química (DQI) na UFS (Figura 3.8b). Para investigar a influência da temperatura na massa dos policristais de CaSO_4 , aproximadamente 8,4 mg do pó foi aquecido em cadinho de platina, da temperatura ambiente ($\sim 24^\circ\text{C}$) até 800°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo do gás de arraste de 50 ml/min.

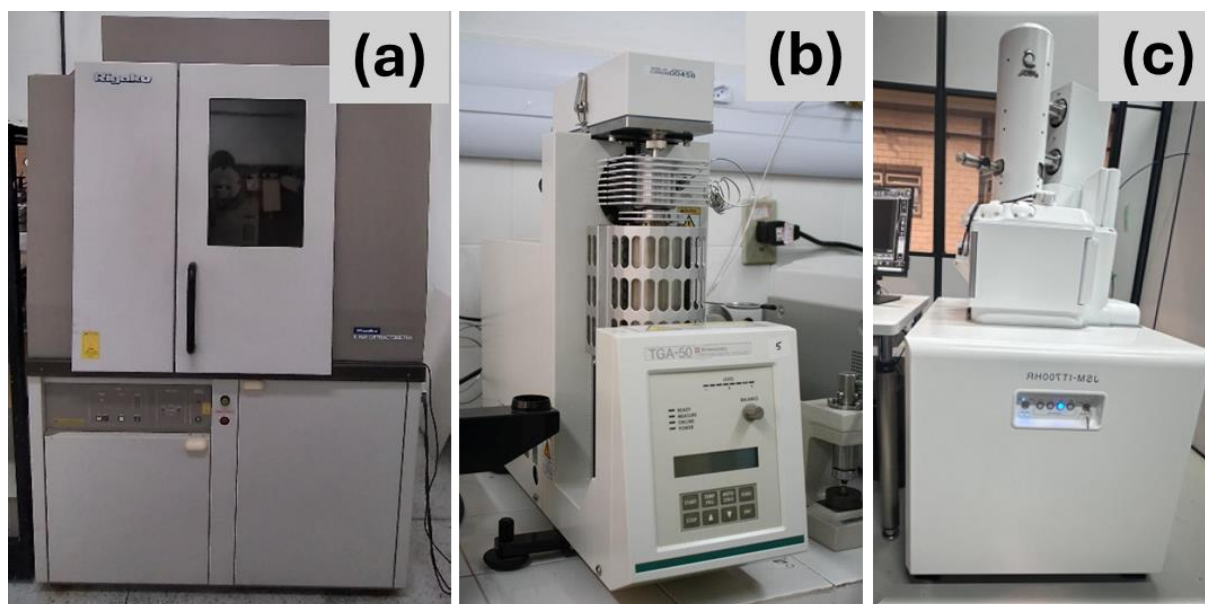
3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com o intuito de verificar possíveis variações morfológicas dos policristais de CaSO_4 calcinados, obtidos pelas diferentes rotas de síntese, empregou-se a técnica de MEV. As micrografias foram feitas com ampliações de 1000x e 10000x, com o equipamento operando

com tensão de 10 kV. A técnica de EDS, acoplada à MEV, foi utilizada para identificar os elementos químicos presente nas amostras, bem como a distribuição desses sobre a superfície analisada, a partir das emissões de raios X característicos de cada elemento, resultante da interação do feixe eletrônico com a superfície da amostra.

As análises de MEV e EDS foram realizadas em amostras na forma de pó, previamente fixadas em fita de carbono dupla face e montadas em porta-amostras metálico. As medições foram conduzidas em um MEV fabricado pelo JEOL modelo JSM-IT700HR pertencente à Central de Análises Multiusuário do IPEN/CNEN (Figura 3.8c).

Figura 3.8 – (a) Difratorômetro Rigaku (RINT PC DMAX Ultima+) do LDRX do DFI/UFS. (b) Analisador termogravimétrico da Shimadzu (TGA-50) do CLQM/DQI/UFS. (c) Microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-IT700HR) do IPEN/CNEN.



3.2.2 Caracterização Dosimétrica

Todas as caracterizações dosimétricas empregando as técnicas TL e OSL foram feitas com os materiais na forma de pastilha.

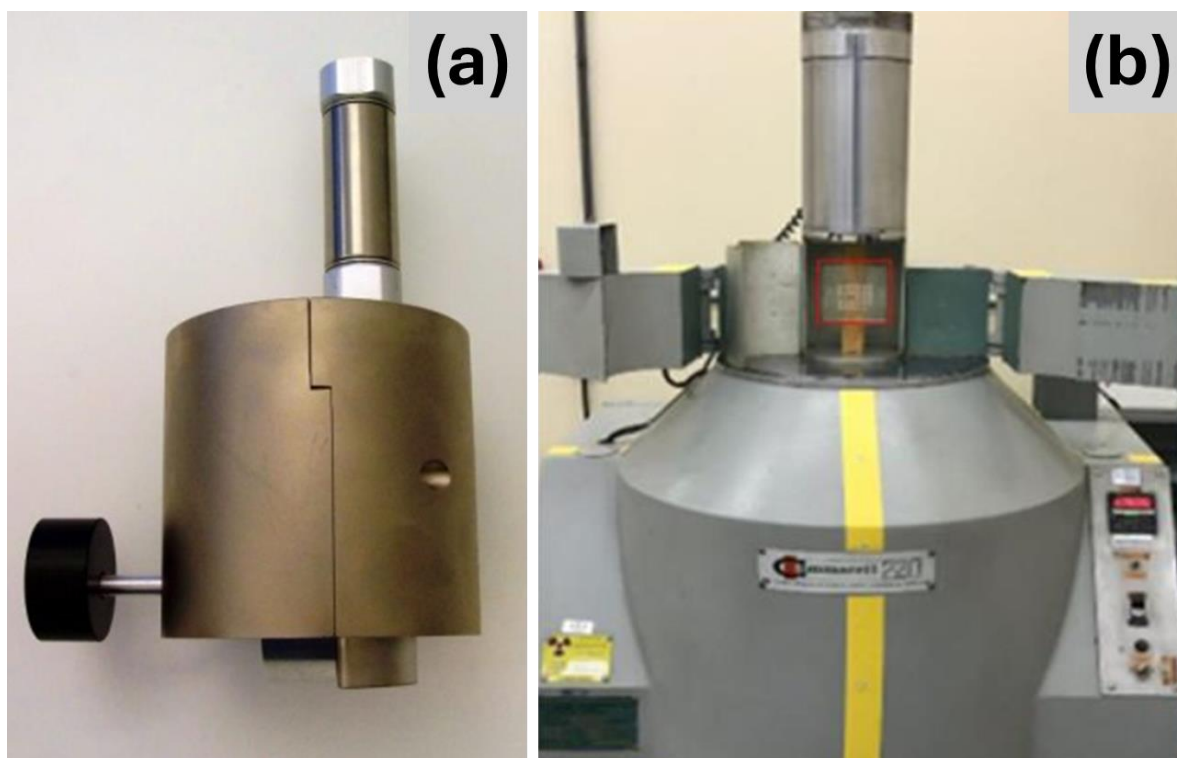
3.2.2.1 Fontes de radiação ionizante

Para investigar as propriedades de TL e OSL, as amostras foram irradiadas com doses de dois sistemas de irradiação, um com fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e outro com fonte gama (^{60}Co).

A fonte beta (Figura 3.9a) utilizada para as irradiações, integra o sistema da análise TL/OSL Risø, modelo DA-20 (Figura 3.10), emitindo feixe de partículas com energia média de

2,27 MeV. A taxa de dose da fonte beta era de 4,33 Gy/min na época das irradiações. As irradiações com a fonte gama (^{60}Co) foram empregadas para obtenção dos espectros de TL. Para essas irradiações utilizou-se um irradiador Gamma-Cell modelo 220 (Figura 3.9b), com taxa de dose absorvida de 383,65 Gy/h. A energia média da radiação gama de ^{60}Co é 1,25 MeV. É importante destacar que as irradiações com a fonte beta mencionada foram realizadas diretamente no sistema Risø, enquanto as irradiações gama foram conduzidas externamente e, posteriormente, lidas no sistema leitor Risø. Essas fontes pertencem ao IPEN, estando instaladas, respectivamente no Centro de Metrologia das Radiações Ionizantes (CEMRI) (fonte beta) e no Centro de Tecnologia das Radiações (CETR) (fonte gama).

Figura 3.9 – (a) Fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) integrada ao leitor TL/OSL Risø e (b) irradiador Gamma-cell de ^{60}Co , ambos instalados no IPEN.



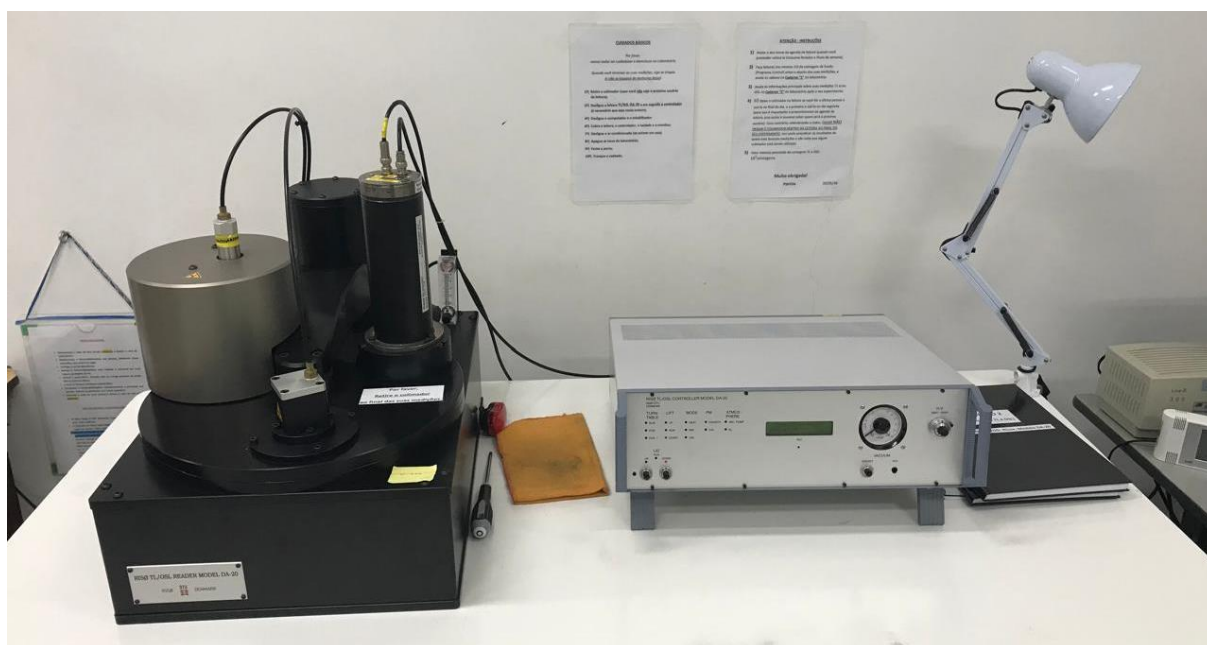
3.2.2.2 Leitora de TL e OSL da Risø

Todas as caracterizações de TL e OSL foram realizadas utilizando a leitora TL/OSL Risø, modelo DA-20 (Figura 3.10) instalada no CEMRI/IPEN. Essa leitora dispõe de um sistema completo para análises de TL e OSL (Risø, 2021).

O sistema de leitura tem um suporte para amostras que possibilita a análise de até 48 amostras por vez. O sistema inclui uma câmera de vácuo, uma tira de aquecimento Kanthal que possibilita aquecimento das amostras da temperatura ambiente até 700 °C, com controle da taxa

de aquecimento, um suporte para filtros ópticos do tipo Schott BG-39 e Hoya U-340, um sistema de detecção constituído de uma fotomultiplicadora (PMT) com alimentação ajustável (máx. 1500 V), fontes de radiação alfa (^{241}Am) e beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) acopladas e unidade OSL com *Light Emitting Diode* (LEDs) para estímulo óptico na região do infravermelho (870 nm) e azul (470 nm) (Malthez *et al.*, 2012; Risø, 2021).

Figura 3.10 – Sistema para análises TL e OSL da marca Risø (TL/OSL-DA-20), pertencente ao CEMRI do IPEN.



Para a leitura das curvas de emissões TL (obtenção do sinal TL), as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 5 °C/s (curva de emissão TL e sensibilidade TL) e 10 °C/s ($T_m \times T_{\text{stop}}$, homogeneidade e reprodutibilidade TL, linearidade TL, *fading* TL após 15 dias), a partir da temperatura ambiente até atingir 400 °C, sob fluxo constante de nitrogênio de 1 L/min, de forma individual. Para aquisição do sinal TL, foi utilizado o filtro óptico passa-banda Hoya U-340 (290–370 nm) com transmitância espectral na região do UV.

As medições do espectro de emissão TL foram realizadas com objetivo de identificar os centros luminescentes responsáveis pelas emissões TL dos materiais produzidos. Para essa caracterização, a PMT do sistema leitor utilizado foi substituída por um espectrômetro da marca Ocean Optics (modelo QE65 Pro, Figura 3.11a) acoplado com fibra óptica no sistema leitor na aquisição dos dados luminescentes. Os procedimentos foram feitos seguindo os seguintes estágios: tratamento térmico em forno a 400 °C por 1 hora; exposição das amostras a 500 Gy de radiação gama. O aquecimento das amostras foi feito a uma taxa de 5 °C/s até 400 °C.

No estudo da OSL, o estímulo óptico foi feito com conjunto de LEDs azuis (470 nm), operando com potência óptica de 90% durante 40 s, no modo de onda contínua. O estímulo óptico e a leitura ocorreram de forma simultânea, sob intensidade de estimulação constante. Para aquisição do sinal OSL, o filtro óptico Hoya U-340 (290–370 nm) também foi empregado.

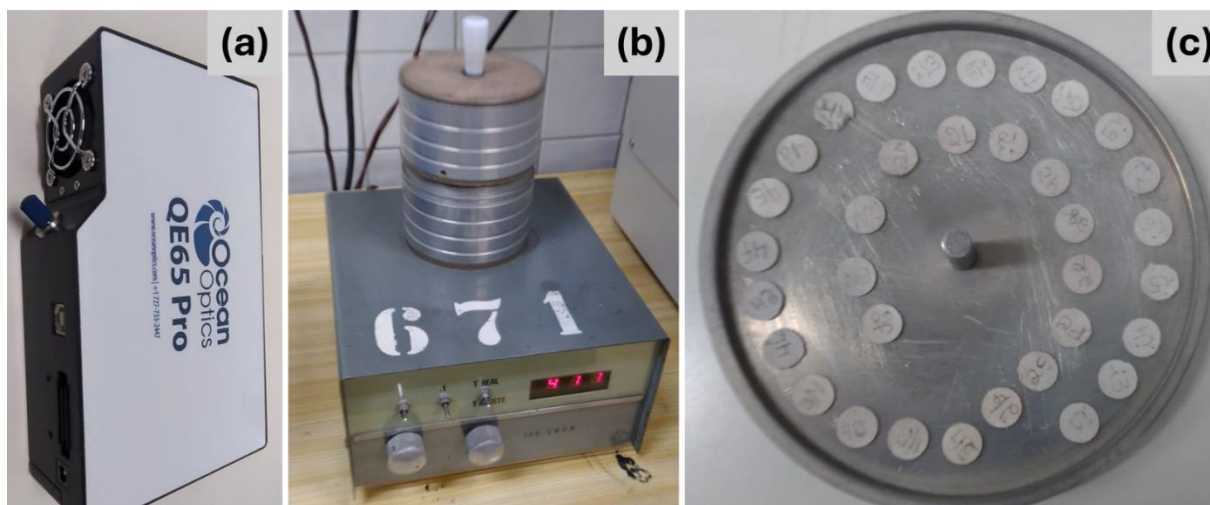
O controle de todos os parâmetros de irradiação e leitura usados nas medições TL e OSL foi realizado por meio do *software* “*Sequence Editor*”. Enquanto a coleta, visualização e análises prévias dos resultados foram efetuadas utilizando o *software* “*Analyst*”.

Visando à adequada compreensão das metodologias específicas associadas a cada tipo de caracterização dosimétrica, incluindo as análises de $T_m \times T_{stop}$, homogeneidade, reprodutibilidade, linearidade com a dose absorvida, *fading* e a correlação entre as técnicas TL e OSL, os respectivos procedimentos são descritos nas seções correspondentes do Capítulo 4, destinado à apresentação e discussão dos resultados.

3.2.2.3 Tratamento térmico para reutilização dos fósforos

Os tratamentos térmicos para reutilização das amostras foram realizados ao término de cada leitura dos sinais TL e OSL, empregando o forno 671 do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) do CNEN (Figura 3.11b), colocando as pastilhas sobre placas de alumínio (Figura 3.11c) e aquecendo até 400 °C por 1 hora. Esse procedimento tem como finalidade recondicionar os materiais ao estado anterior à exposição de radiação ionizante (estado pré-irradiação), após eles serem expostos à radiação ionizante e à leitura TL/OSL. Esta etapa possibilita a restauração da estrutura eletrônica original, fazendo com que os elétrons que ainda permanecem armadilhados nos estados metaestáveis, mesmo após a leitura (sinal residual), sejam redistribuídos aos seus estados fundamentais. Caso esse processo não altere a eficiência luminescente do material, mantendo comportamento dosimétrico reprodutível após ciclos sucessivos de irradiação, leitura e tratamento térmico, o fósforo é considerado reprodutível e apto à reutilização.

Figura 3.11 – (a) Espectrômetro Ocean Optics (QE65 Pro) pertencente ao CEMRI/IPEN, (b) forno 671 do IRD/CNEN, (c) chapa de alumínio contendo as amostras em pastilha para acondicionamento luminescente.



Capítulo 4

Resultados e discussões

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, os resultados das caracterizações estão divididos em dois tópicos centrais. O primeiro deles (4.1) aborda as caracterizações dos materiais em pó e o segundo (4.2) aborda as caracterizações dos materiais em forma de pastilha. A finalidade principal das caracterizações foi definir se os fósforos a base de CaSO_4 produzidos neste estudo servem para aplicações dosimétricas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TERMOGRAVIMÉTRICA, MORFOLÓGICA E ELEMENTAR

A seguir, estão os resultados de DRX, TGA, MEV e EDS. Todos os materiais dopados e não dopados produzidos pelas rotas de SEL, SES e PRE, foram avaliados por DRX. O MEV e a EDS também foram empregados em todos os materiais, exceto nos materiais puros (sem dopagem), devido à vasta gama de materiais analisados e à similaridade da detecção elementar por EDS entre amostras puras e dopadas com lítio. A análise de TGA foi realizada apenas para uma amostra, devido ao comportamento similar e ao curto tempo disponível para pesquisa.

4.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para investigar a natureza estrutural dos 18 materiais policristalinos produzidos. Os materiais se diferenciam pela dopagem e pela rota de síntese empregada, sendo todos à base de CaSO_4 , sem dopagem (CaSO_4 :puro), dopado com túlio metálico ($\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0$)², dopado com óxido de túlio ($\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}$)³, dopado com lítio ($\text{CaSO}_4\text{:Li}$), dopado com túlio metálico e codopado com lítio ($\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{:Li}$) e dopado com óxido de túlio e codopado com Li ($\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{:Li}$). Este conjunto de materiais foram produzidos pelas rotas de SEL, SES e PRE e seus difratogramas juntamente com o padrão cristalográfico do ICSD 01-080-0787 (Hartman, 1989) estão apresentados na Figura 4.1. O padrão utilizado corresponde à fase do β - CaSO_4 na forma anidrita, de estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial $Bmmb$ (63-3), com parâmetros de rede $a = 6,992 \text{ \AA}$, $b = 6,999 \text{ \AA}$, $c = 6,240 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,0^\circ$ e $V = 305,367 \text{ \AA}^3$.

Na Figura 4.1 é possível observar que todos os difratogramas dos materiais sintetizados pela SEL apresentam fase única, visto que não há nenhum pico fora da fase indexada. Os picos

² 0 indica a valência do túlio no composto químico na forma de metal (Tm) antes de seu uso.

³ 3+ indica a valência do túlio no composto químico na forma de óxido (Tm_2O_3) antes do uso.

estreitos indicam alto grau de cristalização das amostras, o que significa baixa tensão da rede cristalina e/ou grandes cristalitos (Cullity; Stock, 2014).

Os difratogramas dos materiais obtidos via SES e PRE apresentaram fase principal correspondente ao padrão cristalográfico ICSD 01-080-0787 (Hartman, 1989); porém, é possível notar em alguns dos difratogramas um sutil indício de fase secundária, evidenciada pelo pequeno pico em $29,4^\circ$ em relação a 2θ . Este pico corresponde à fase da ficha ICSD-145526 (Kyono *et al.*, 2022) de γ -CaSO₄ (anidrita) cristalizado em uma estrutura hexagonal, de grupo espacial $P6_222$ (180). Essa característica pode ter sido ocasionada por pequeno grau de hidratação da amostra, em decorrência da umidade do ambiente em momentos posteriores à calcinação, ou até mesmo no momento da leitura das amostras, revelando característica de higroscopia. Isso também pode estar associado com a temperatura e ao tempo de calcinação das amostras produzidas por essas rotas. É provável que temperaturas mais elevadas ou tempo adicional de calcinação elimine completamente esse indício de fase secundária (Kyono *et al.*, 2022). Além disso, os difratogramas dos materiais obtidos por essas rotas apresentam um pequeno alargamento dos picos quando comparados com os dos difratogramas dos materiais produzidos pela SEL; isso sugere que esses materiais possuem estrutura de menor cristalinidade, ou seja, possíveis distorções na estrutura cristalina e/ou menores cristalitos (Cullity; Stock, 2014).

A Figura 4.2 ilustra a representação da célula unitária do CaSO₄, gerada a partir da ficha cristalográfica da fase majoritária correspondente a ficha do ICSD 01-080-0787 (Hartman, 1989), contendo 58 átomos. O enxofre (S^{6+}) faz ligações dativas/coordenadas com 4 oxigênios circundantes, formando um tetraedro estável, gerando o anion sulfato (SO_4^{2-}) que se liga de forma iônica ao cátion de cálcio (Ca^{2+}). A princípio essa ligação ocorre por 2 átomos de oxigênio ($2O^{2-}$ - Ca^{2+}), e a sua organização em estrutura cristalina resulta em um octaedro com cálcio centrado.

Figura 4.1 - Difratomogramas dos materiais sintetizados (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Li}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$), e do padrão cristalográfico indexado ICSD 01-080-0787 (Hartman, 1989).

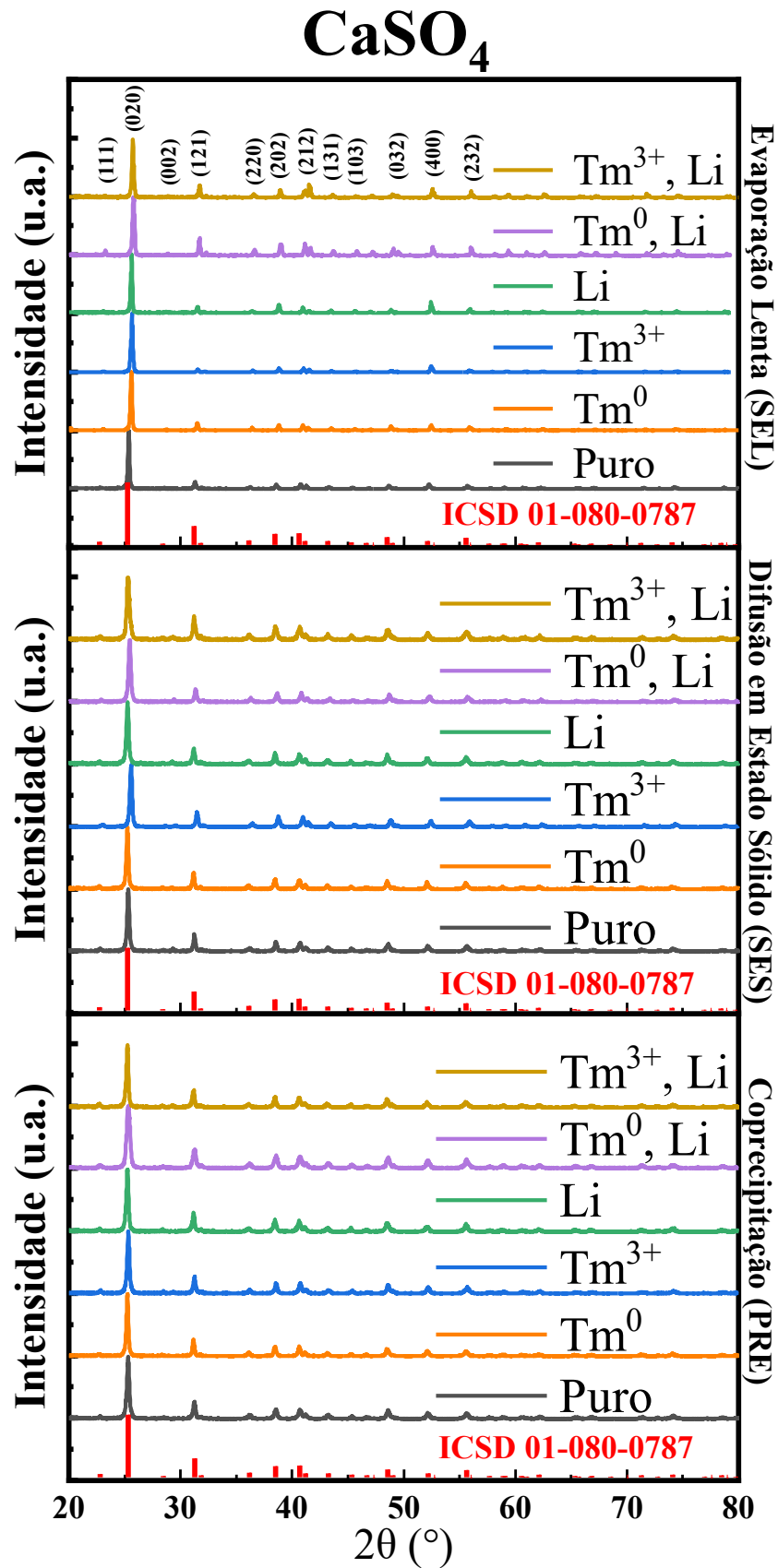
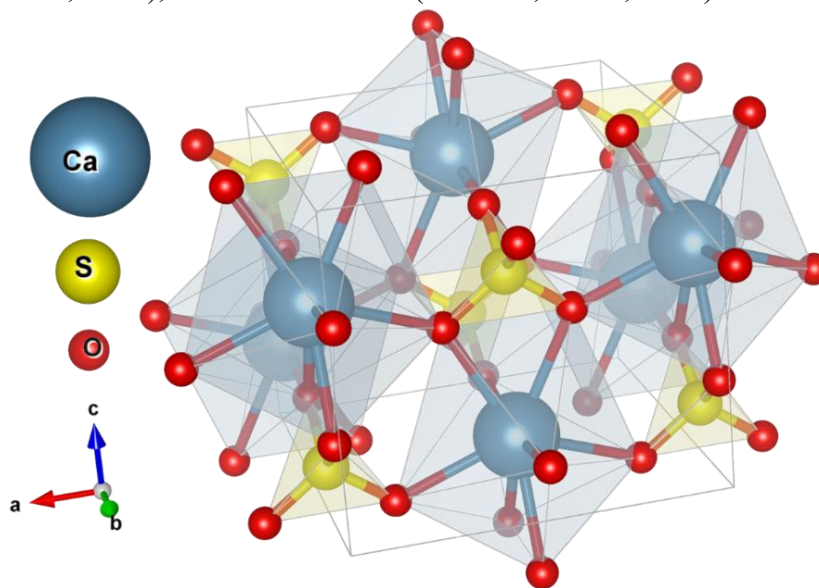


Figura 4.2 – Representação da estrutura cristalina do CaSO_4 correspondente à ficha ICSD 01-080-0787 (Hartman, 1989), obtida no VESTA (Momma; Izumi, 2011).



Os raios iônicos em termos do número de coordenação (NC) do S^{6+} e Ca^{2+} estão informados na Tabela 4.1, juntamente com os raios iônicos dos elementos dopantes (Li^+ e Tm^{3+}) (Shannon, 1976). Como o raio iônico do enxofre é $0,12 \text{ \AA}$ e o dopante que tem NC correspondente (IV) é o Li^+ , cujo raio iônico é aproximadamente cinco vezes maior que o do enxofre, a probabilidade de substituição de um elemento pelo outro na matriz é muito baixa. Em contrapartida, o cátion de Ca^{2+} apresenta raio iônico de $1,12 \text{ \AA}$, e os elementos dopantes de Tm^{3+} e Li^+ têm raios iônicos de $0,99 \text{ \AA}$ e $0,92 \text{ \AA}$, respectivamente, para o NC VIII, o que sugere que esses elementos dopantes têm uma maior probabilidade de ocuparem os sítios de cálcio na matriz.

Sobre arranjo cristalográfico, deve-se considerar também que a natureza das ligações químicas é fortemente influenciada pela diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos no arranjo. Enquanto as ligações S-O apresentam caráter predominantemente covalente, para formação do ânion sulfato $(\text{SO}_4)^{2-}$ devido ao elevado e similar valor de eletronegatividade do enxofre (2,5) e oxigênio (3,5), as ligações Ca-O exibem caráter majoritariamente iônico, ocasionado pela diferença de eletronegatividade entre o cálcio (1,0) e oxigênio (3,5), e torna possível a ligação do cátion bivalente de Ca^{2+} com os oxigênios do ânion $(\text{SO}_4)^{2-}$ (Callister; Rethwisch, 2018). Isso corrobora o fato de os íons de lítio e túlio (utilizados como dopantes neste estudo) provocarem defeitos substitucionais ao ocuparem os sítios de cálcio na estrutura cristalina do CaSO_4 , devido aos valores de eletronegatividade serem

similares (Li (1,0); Tm (1,1) e Ca (1,0)) como informado na Tabela 4.1 (Callister; Rethwisch, 2018).

Tabela 4.1 – Eletronegatividade e raios iônicos em função dos números de coordenação correspondentes às ligações iônicas de Ca, S, Tm, Li e O na estrutura ortorrômbica do CaSO_4 anidrita (Callister; Rethwisch, 2018; Shannon, 1976).

Íon	Eletronegatividade	Nº de coordenação	Raio iônico (Å)
Ca^{2+}	1,0	VIII	1,12
S^{6+}	2,5	IV	0,12
Tm^{3+}	1,1	VIII	0,99
Li^+	1,0	IV VIII	0,59 0,92
O^{2-}	3,5	III	1,36

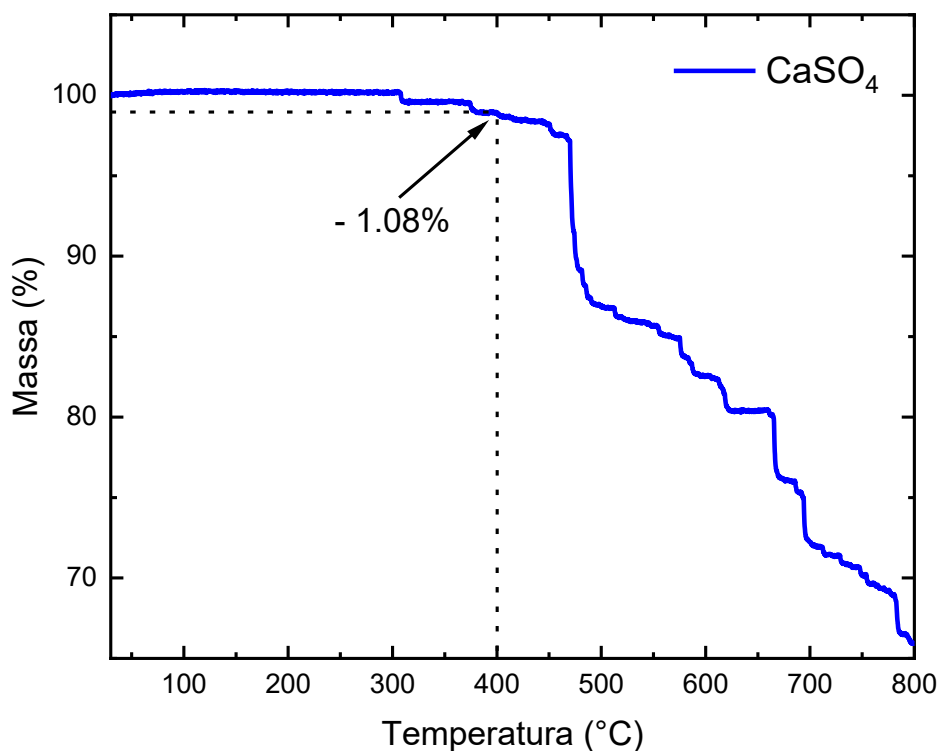
4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi aplicada em uma amostra de CaSO_4 sintetizada via SEL para uma avaliação do seu comportamento térmico. A Figura 4.3 apresenta a curva de TGA para o CaSO_4 . Observam-se pequenas perdas de massa com o aumento da temperatura. No intervalo de temperatura utilizado tanto na produção das pastilhas quanto no tratamento térmico após as leituras de TL/OSL para reutilização dos dosímetros, até 400 °C, a perda de massa foi de apenas 1,08 %. Quando a amostra atingiu uma temperatura em torno de 480 °C, ocorreu uma perda abrupta de massa (10%), que continuou até o final da análise, quando a amostra alcançou aproximadamente 800 °C. Entre 400 °C e 800 °C a massa perdida no processo de aquecimento foi cerca de 33%. Resultado semelhante foi reportado por Silva (2023), ao analisar amostra de CaSO_4 anidro obtida via SEL. Essa pequena perda de massa até 400 °C pode ser atribuída a perda de H_2O e CO_2 capturados do ar por reação desses compostos com defeitos superficiais da estrutura policristalina do CaSO_4 anidro criados durante o aquecimento da calcinação (Shinsho *et al.*, 2008).

Isso revela que, para a temperatura máxima (400 °C) utilizada nos procedimentos posteriores à calcinação, as amostras apresentam estabilidade térmica adequada, visto que suas massas não sofrem grandes perdas, mesmo após o processo de aquecimento ao qual foi submetida. Essa resposta garante que o material pode ser reutilizado para aplicação em dosimetria nas condições de condicionamento adotadas. Esse resultado ainda não permite

conclusões abrangentes sobre os demais materiais, em especial aqueles produzidos pelas rotas de PRE e SES. A ausência dessas análises decorre de limitações de tempo e de recursos experimentais para a execução das investigações complementares.

Figura 4.3 – Curva de TGA de uma amostra de CaSO_4 .



4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo morfológico dos materiais cristalinos sintetizados busca relacionar as diferentes estruturas geradas a partir do crescimento dos grãos por rotas distintas, a fim de explicar possíveis mudanças nas propriedades TL/OSL, que são de maior interesse neste estudo, especificamente para aplicações em dosimetria das radiações.

Com exceção dos materiais não dopados, os demais 15 materiais tiveram suas morfologias avaliadas por MEV, e suas micrografias estão apresentadas na Figura 4.4. As imagens obtidas dos materiais na forma policristalina produzidos pelas mesmas rotas, após o processo de calcinação e homogeneização, revelaram estruturas de grãos similares. Por outro lado, os materiais obtidos por rotas diferentes apresentam morfologias completamente distintas.

É possível visualizar que, com ampliação de 1000x, os materiais obtidos via SEL apresentaram grãos menores ($0,5 \mu\text{m}$), incrustados em estruturas bem maiores, com dimensões de $10 \mu\text{m}$ até estruturas acima de $100 \mu\text{m}$, com formatos diferentes. Alguns dos cristais

apresentam face plana e ranhuras retilíneas, indicando clivagem que pode ocorrer em planos cristalográficos bem definidos. Esse comportamento sugere que as ligações atômicas são mais fracas nessas direções (Callister; Rethwisch, 2018). Além disso, na ampliação de 10000x, verifica-se que as superfícies dessas estruturas maiores apresentam planícies relativamente lisas, corroborando com a narrativa acima. Essas características de tamanho micrométrico e morfologia bem definida dos grãos são atribuídas ao longo tempo requerido para a evaporação do ácido sulfúrico (24 h – 48 h) (Junot *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2024). Esse tempo favorece a formação de núcleos cristalinos mais estáveis e coesos, resultando em estruturas de maior dimensão.

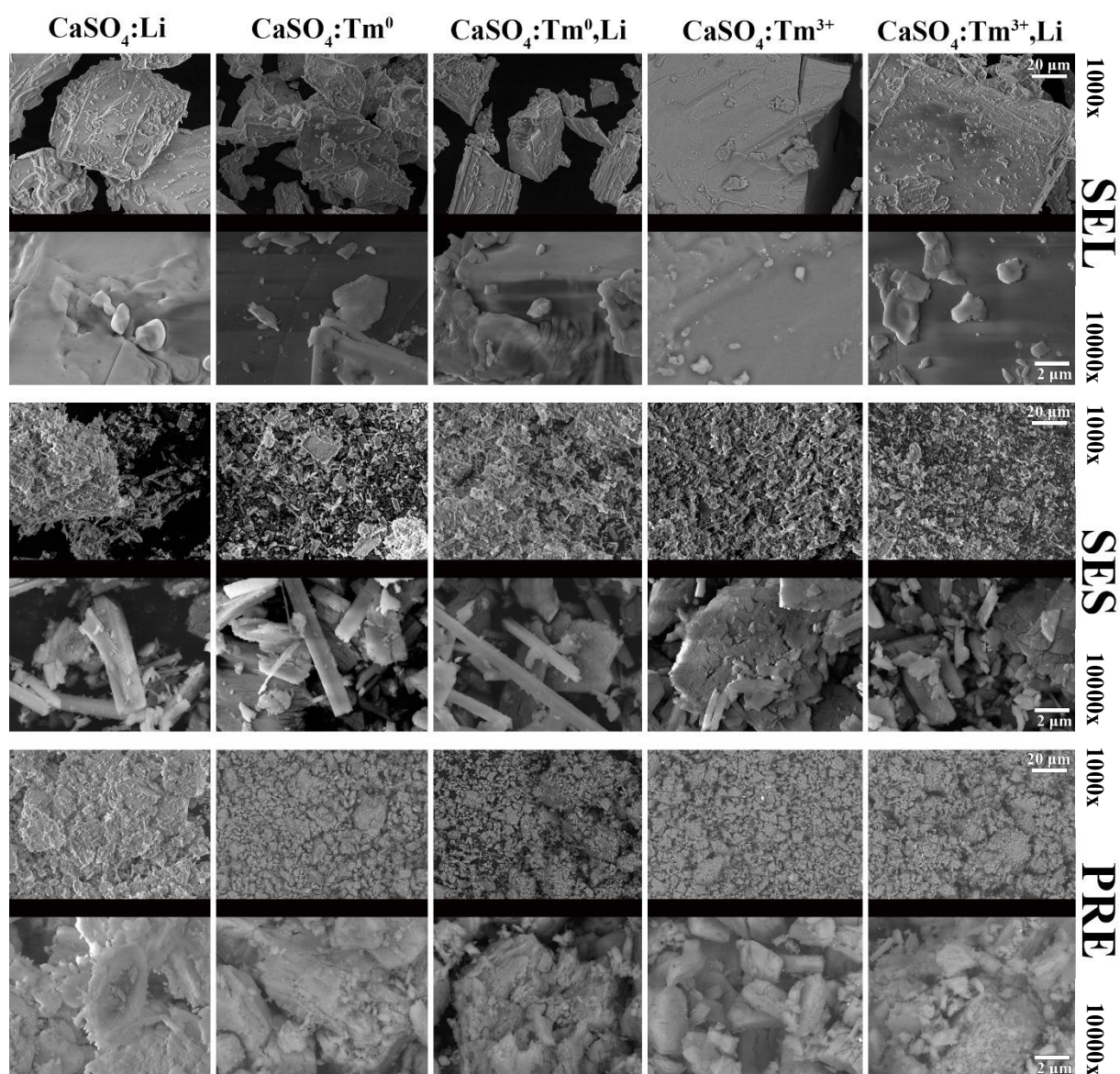
Nos materiais obtidos via SES, as micrografias apresentadas em ampliação 1000x revelam pequenas estruturas de formatos variados. Em ampliação maior (10000x), é possível notar uma predominância de formas de bastões e estruturas mais alargadas com rachaduras evidentes. Nesse caso, as partículas geradas no processo de síntese aparentam resultar de crescimentos cristalográficos em uma direção preferencial, formando uma morfologia estreita, com larguras menores que $1\ \mu\text{m}$, desenvolvendo-se na dimensão perpendicular de forma retilínea.

As micrografias obtidas dos materiais sintetizados via PRE mostram que as microestruturas têm dimensões similares as dos materiais obtidos via SES, porém com formas menos pontiagudas e mais aglutinadas, conforme observadas por meio das suas texturas em ampliações de 1000x. Estruturas maiores, reveladas em 10000x são pouco definidas, indicando que são formadas por grãos ainda menores, de dimensões da ordem de nanômetros e revelando tendência para aglutinar facilmente.

Estudos comparativos entre as rotas de SEL e PRE indicam que o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ obtido por esses métodos apresenta, respectivamente, tamanhos microcristalinos e nanocristalinos, como consequência direta das diferentes condições de preparação (Shinsho, *et al.*, 2008; Salah *et al.*, 2006; Mandlik *et al.*, 2019). Ademais, esses estudos demonstram que o tamanho dos grãos influencia diretamente a forma e a intensidade das curvas de emissão TL desses fósforos, sendo observada maior intensidade luminosa nos materiais produzidos via SEL, os quais apresentam grãos em escala micrométrica. Esse comportamento é atribuído à natureza e à distribuição dos defeitos na rede cristalina associados à superfície dos grãos formados durante as reações em fase sólida sob aquecimento no processo de calcinação (Shinsho, *et al.*, 2006, 2008). Tais defeitos superficiais interagem com espécies presentes no ambiente, como H_2O e CO_2 e não

promovem a formação de centros de captura estáveis, os quais são essenciais para os processos de TL e OSL (Shinsho, *et al.*, 2006, 2008). Dessa forma, estruturas nanométricas (como obtidas via SES e PRE) mostram-se mais suscetíveis a defeitos de superfície do que a defeitos de substituição associados à incorporação de íons ativadores. Em contrapartida, em estruturas com dimensões superiores à escala micrométrica (obtidas via SEL), os efeitos de superfície tornam-se menos relevantes, e o maior tamanho dos grãos favorece a formação de defeitos volumétricos protegidos da exposição ambiental e responsáveis pela criação de centros luminescentes eficientes (Shinsho, *et al.*, 2006, 2008).

Figura 4.4 – Micrografias com ampliações de 1000x e 10000x dos policristais de $\text{CaSO}_4\text{:Li}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$, obtidos via SEL, SES e PRE.



4.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para as análises com a técnica de EDS, foi realizado um estudo elementar qualitativo e quantitativo das amostras de CaSO_4 mono e/ou codopadas com Li, Tm^{3+} e Tm^0 , obtidas pelas rotas de SEL, SES e PRE. As imagens das amostras foram obtidas com ampliação de 250x. O funcionamento do EDS é baseado na detecção dos raios X emitidos pela amostra, após sofrer interação com feixe de elétrons do MEV, tornando possível mapear os elementos e estimar sua concentração de forma superficial (Vieira *et al.*, 2021).

Na Figura 4.5 estão os mapas de EDS obtidos das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Li}$ sintetizadas pela SEL, SES e PRE. Na Tabela 4.2 estão apresentados os dados quantitativos relativos às emissões de raios X das amostras. É possível notar que as emissões características de cada um dos elementos (O, S e Ca) estão uniformemente distribuídas pelas superfícies amostrais analisadas, em especial a amostra obtida via PRE, por ter preenchido mais uniformemente o campo avaliado, como é evidente nos mapas. Os resultados quantitativos obtidos são aproximadamente compatíveis com a estequiometria do CaSO_4 , uma vez que a concentração atômica obtida para o oxigênio é cerca de 4 vezes maior que as concentrações dos demais elementos constituintes (cálcio e enxofre).

As emissões de raios X característicos ($K\alpha$) do lítio não foram detectadas. Isso ocorre porque o lítio é um elemento de baixo número atômico ($Z=3$), cujas emissões apresentam energia inferior ao limite de sensibilidade do detector EDS do equipamento utilizado. Inclusive, após a inserção do Li no material, seu elétron da camada L ($2s^1$) é doado ao oxigênio para promover a ligação, o que impossibilita as transições do elétron da camada L para a camada K.

De forma análoga, os mapas de EDS obtidos para os materiais $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0$ (Figura 4.6), $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$ (Figura 4.7), $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}$ (Figura 4.8) e $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$ (Figura 4.9) foram avaliados, bem como os dados estimados de concentrações de massa e átomo dos elementos, tais valores foram fornecidos pelo *software* “*SMILE VIEW™ Lab*” (Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5). Em todos os casos, os mapas de EDS revelaram energias correspondentes aos elementos cálcio, enxofre e oxigênio em abundância, como pode ser observado pelos dados quantitativos. As emissões do túlio também foram observadas de forma uniforme nos mapas. Os percentuais informados deste elemento dopante (Tm) revelam sua baixa concentração (menor que 0,08 %), como esperado em decorrência da dopagem nominal feita (0,1 mol %). Em contraste com os percentuais estimados para os elementos da matriz (O, S e Ca), que foram inferidos pelas transições da linha K, os resultados quantitativos para a detecção das emissões características

do dopante Tm foram feitas utilizando a linha M. Isso ocorre pelo fato do elemento Tm ter mais camadas eletrônicas (maior blindagem eletrônica) em comparação aos demais elementos. Consequentemente, a ionização de elétrons mais internos (responsáveis pelas emissões de raios X da linha L e K) se torna menos provável que a dos elétrons das camadas mais externas (responsáveis pelas emissões de raios X da linha M).

Figura 4.5 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

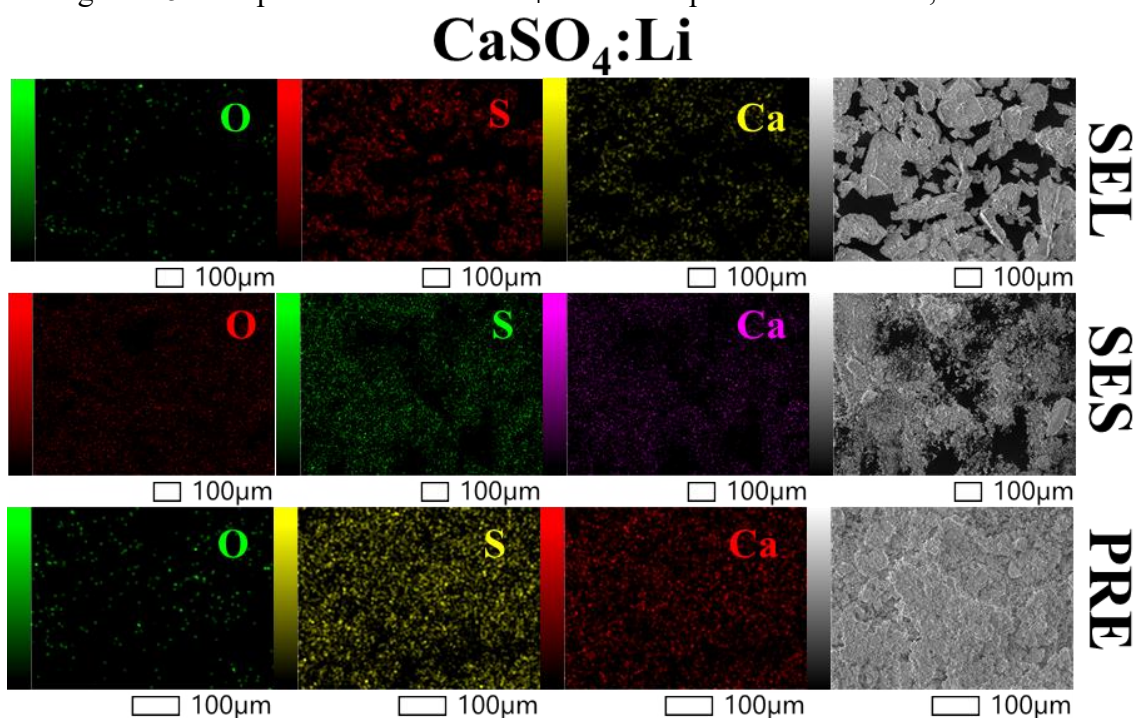


Figura 4.6 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

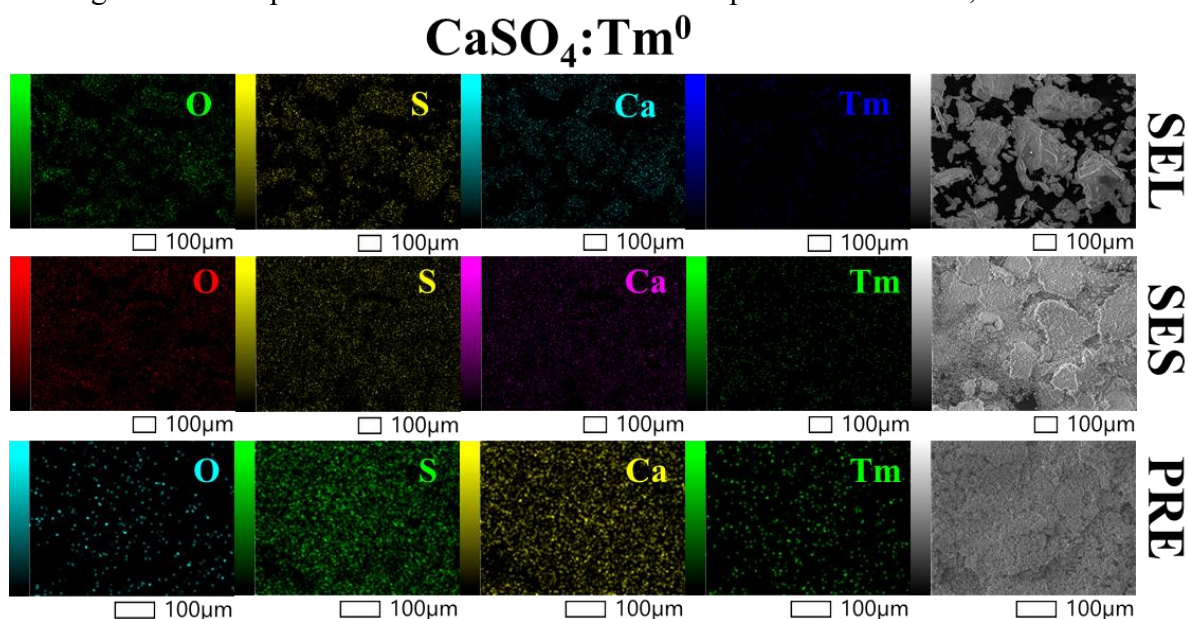


Figura 4.7 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

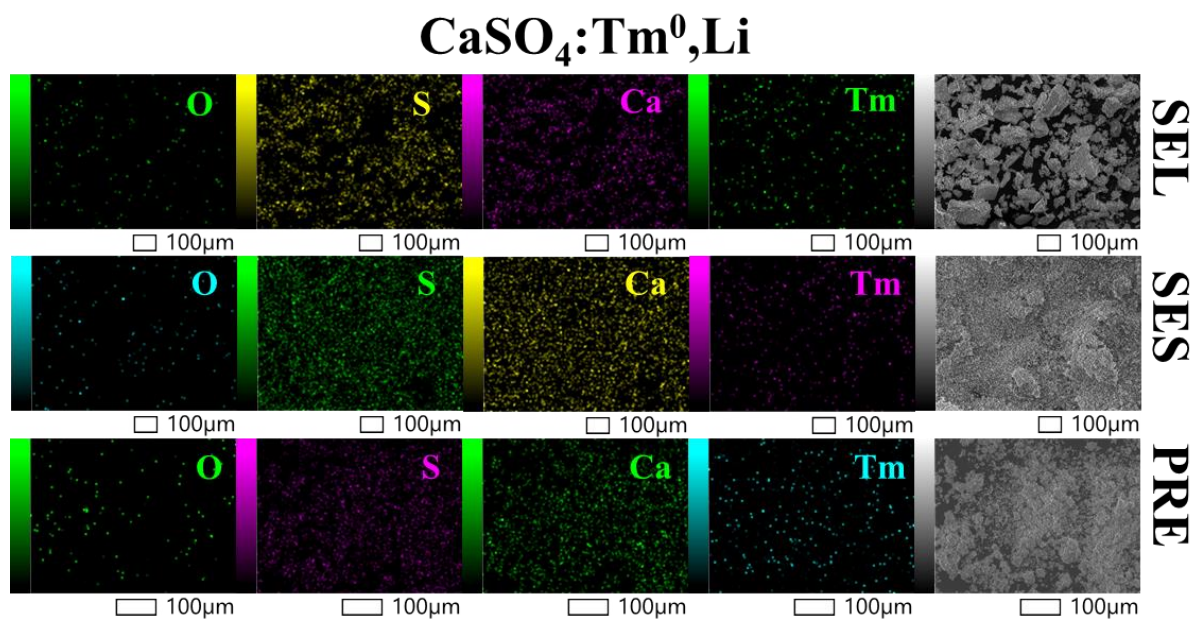


Figura 4.8 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

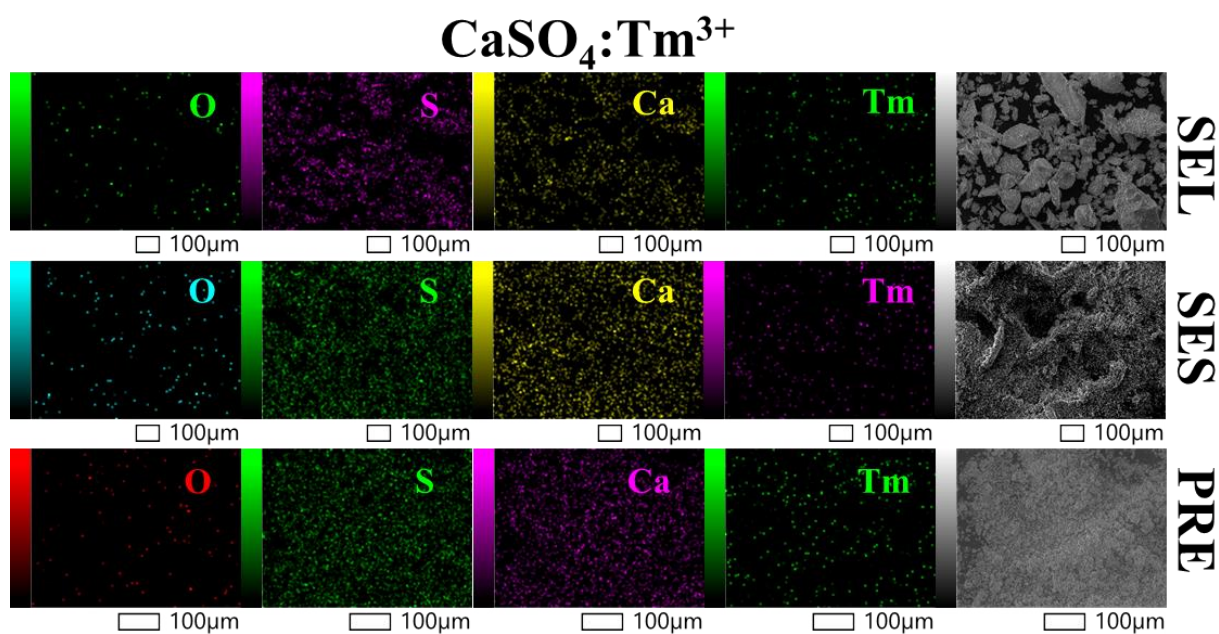


Figura 4.9 – Mapas de EDS do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE.

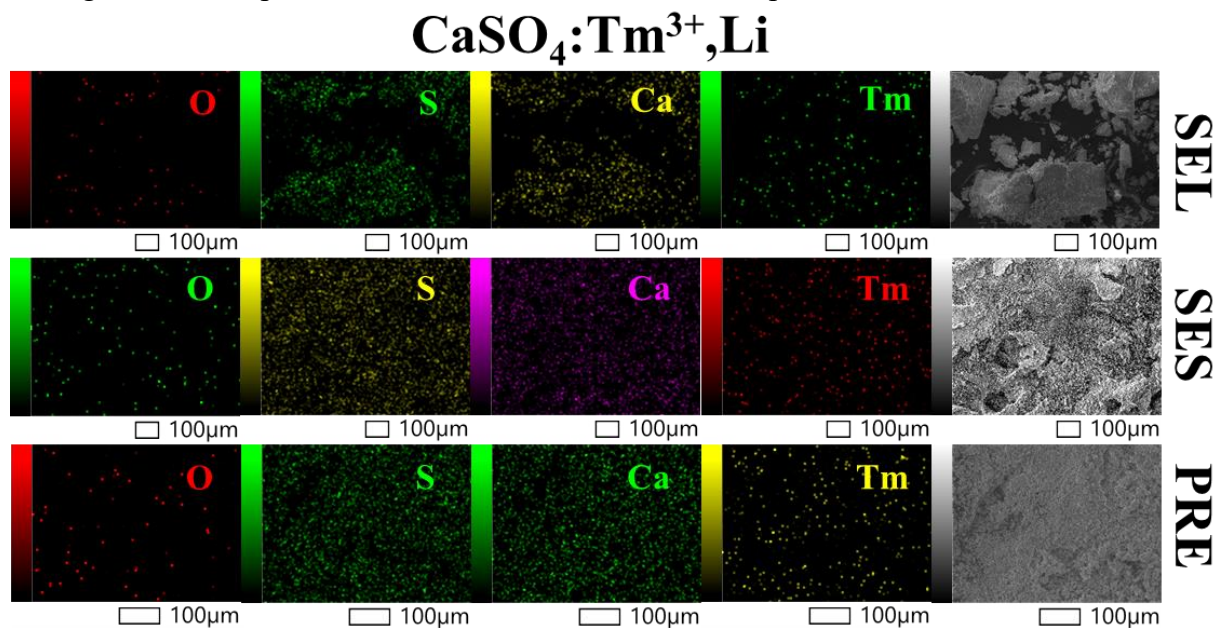


Tabela 4.2 – Percentuais elementares estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Li}$.

Rotas de síntese	O		S		Ca	
	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)
SEL	42,50±0,16	52,87±0,81	18,49±0,07	11,48±0,17	24,98±0,12	12,40±0,24
SES	33,79±0,17	35,54±0,46	12,96±0,06	6,80±0,09	17,6±0,11	7,25±0,12
PRE	39,67±0,14	59,86±0,79	25,14±0,07	18,93±0,19	35,19±0,12	21,20±0,27

Tabela 4.3 – Percentuais elementares estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0$.

Rotas	O		S		Ca		Tm	
	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)
SEL	35,86±0,21	39,26±0,79	14,45±0,08	7,89±0,16	18,91±0,14	8,27±0,22	0,21±0,04	0,02±0,01
SES	40,00±0,18	55,25±0,75	22,62±0,08	15,59±0,17	30,48±0,14	16,81±0,24	0,21±0,03	0,03±0,01
PRE	42,09±0,17	62,34±0,76	24,65±0,08	18,22±0,18	32,77±0,14	19,38±0,25	0,48±0,03	0,07±0,01

Tabela 4.4 – Percentuais elementares estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$.

Rotas de síntese	O		S		Ca		Tm	
	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)
SEL	38,33±0,16	45,18±0,77	16,86±0,07	9,92±0,16	22,46±0,12	10,57±0,22	0,52±0,03	0,06±0,01
SES	42,08±0,21	62,42±0,95	24,18±0,09	17,90±0,23	33,06±0,17	19,57±0,23	0,68±0,04	0,01±0,02
PRE	34,41±0,22	38,62±0,68	15,58±0,09	8,72±0,14	20,95±0,16	9,39±0,20	0,12±0,04	0,01±0,01

Tabela 4.5 – Percentuais elementares estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$.

Rotas de síntese	O		S		Ca		Tm	
	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)
SEL	38,22±0,19	44,62±0,84	16,70±0,08	9,73±0,17	21,97±0,13	10,24±0,24	0,38±0,03	0,04±0,01
SES	39,38±0,21	52,01±0,84	20,82±0,09	13,72±0,19	28,35±0,16	14,95±0,26	0,50±0,04	0,06±0,01
PRE	36,26±0,22	45,37±0,77	19,96±0,10	12,46±0,17	26,04±0,17	13,01±0,24	0,27±0,04	0,03±0,01

Tabela 4.6 – Percentuais de massa e átomos estimados por EDS para amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$.

Rotas de síntese	O		S		Ca		Tm	
	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)	Massa (%)	Elemento (%)
SEL	38,22±0,19	44,62±0,84	16,70±0,08	9,73±0,17	21,97±0,13	10,24±0,24	0,38±0,03	0,04±0,01
SES	41,37±0,21	55,77±0,87	21,82±0,10	14,68±0,20	28,96±0,17	15,58±0,27	0,07±0,04	0,01±0,02
PRE	38,24±0,24	54,58±1,07	23,63±0,11	16,83±0,25	32,41±0,20	18,47±0,36	0,42±0,05	0,06±0,02

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICA

Nesta seção, são discutidas as propriedades TL e OSL dos materiais produzidos, visando principalmente as comparações dos resultados com relação às rotas empregadas (SEL, SES e PRE) para a produção dos dosímetros, assim como em função da composição do dopante túlio (Tm e Tm_2O_3).

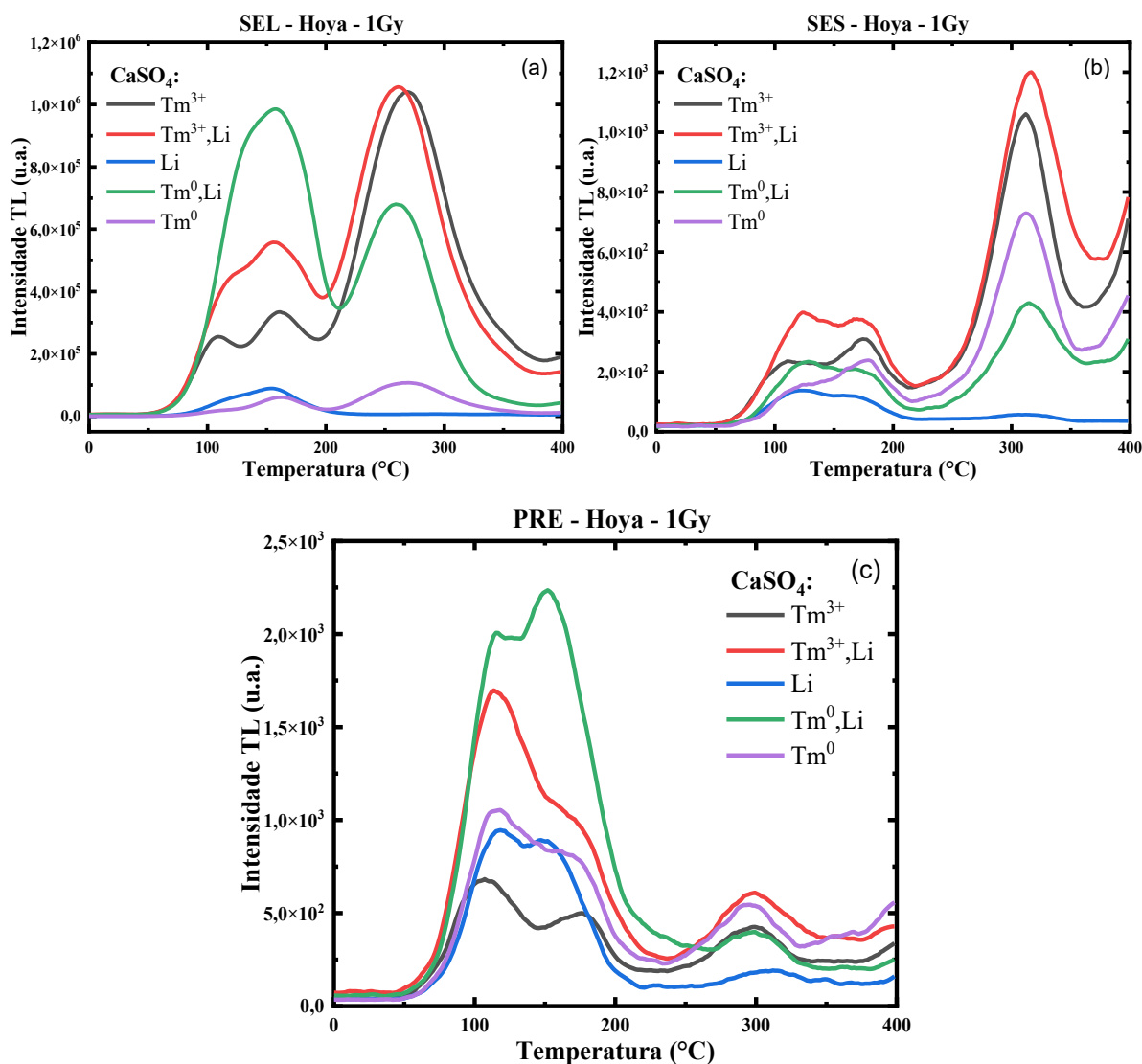
4.2.1 Termoluminescência

4.2.1.1 Curva de emissão TL

Para iniciar as discussões, a Figura 4.10 apresenta as curvas de emissões TL dos materiais produzidos via SEL, SES e PRE ($\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0$; $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}$; $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$; $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Li}$). Observa-se, de forma imediata que os materiais obtidos por SEL apresentam emissões significativamente superiores às dos materiais obtidos pelas rotas de PRE e SES. Além disso, nos materiais $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$, a codopagem com Li parece intensificar a emissão TL, principalmente para as amostras dopadas com óxido de túlio e em emissões em torno de 150 °C. Um comportamento semelhante tende a ocorrer para os materiais obtidos via SES e PRE, em regiões próximas a esta faixa de temperatura. Esse comportamento foi observado por Junot *et al.* (2024), tendo sido atribuído a maior inserção de íons de terras raras trivalentes devido a estabilidade de cargas provocada pela codopagem com lítio, ou devido esses íons atuarem transferindo sua energia para os íons de terras raras (Junot *et al.*, 2024).

Ainda sobre a Figura 4.10, é possível notar diferenças significativas nos perfis de emissão TL dos materiais obtidos por cada rota, com exceção apenas do $\text{CaSO}_4\text{:Li}$, que revela perfil de emissão TL similar em todas as rotas. Devido à grande complexidade de análises comparativas desse número de materiais (15 materiais), e para evitar o risco de discussões confusas e/ou longas, que podem ocasionar em fuga do objetivo de investigar o comportamento TL/OSL das amostras, possivelmente impactado pelas rotas empregadas e pela ação dos íons de Tm, foi decidido aprofundar as discussões dosimétricas apenas dos materiais $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$ produzidos pelas rotas de SEL, SES e PRE. A discussão tem o intuito de comparar as características luminescentes das amostras irradiadas, considerando as sínteses distintas e a diferença na composição do precursor dopante túlio. Análises de TL de amostras de CaSO_4 puro não foram realizadas, visto que tais análises já foram realizadas por Junot (2017), ao menos via SEL, inclusive variando a marca do precursor CaCO_3 (Merck, John Townsend Baker e Neon).

Figura 4.10 – Curvas de emissão TL dos compostos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0$; $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}$; $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$; $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Li}$, produzidos via SEL (a) SES (b) e PRE (c), irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. As curvas foram obtidas com uso do filtro Hoya U-340.



As curvas de emissão TL apresentadas na Figura 4.11 foram obtidas das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ sintetizadas pelas três rotas utilizadas. Nas medições das curvas de emissão foi empregado um filtro Hoya U-340. As amostras foram previamente irradiadas com 1 Gy da fonte beta do sistema Risø. Todas as amostras apresentaram curvas de emissão TL com um dos picos em torno de 150 °C, aparentemente composto de 2 picos sobrepostos e outro pico em temperaturas maiores que 200 °C.

A Figura 4.11a apresenta as curvas de emissão TL de dois materiais obtidos via SEL, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$. Na amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, observa-se a presença de um pico em 155 °C, com uma sobreposição em 118 °C de menor intensidade, e um pico mais intenso em torno de 260 °C. A curva de emissão obtida do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ apresenta um pico

majoritário em 157 °C, com indício de superposição de picos, caracterizado por um ombro sutil em 134 °C, e outro pico menos intenso em 260 °C. O perfil de emissão TL apresentado por essas amostras é similar aos resultados da literatura sobre amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Li}$, sintetizadas pela rota de SEL, principalmente os relacionados à amostra dopada com Tm^{3+} . O pico localizado em 260 °C nas duas amostras (dopadas com Tm^0 e Tm^{3+}), foi observado em 275 °C na curva de emissão da amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Li}$, no estudo de Junot *et al.* (2024). Esse deslocamento ocorre em decorrência do aumento da taxa de aquecimento (Junot *et al.*, 2019). Forner; Viccari; Nicolucci (2020) observaram um pico TL em 260 °C de amostra de CaSO_4 monodopada com Tm. No estudo de Atone; Moharil; Gundurao (1995) foi observado um pico em 490 K (~ 220 °C) na curva de emissão TL de amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Mo,Tm}$. Resultados adicionais foram apresentados por Bastani; Oliveira; Yukiara (2019), que estudaram o CaSO_4 dopado com quase todos os terras raras, exceto o La, Pm e o Lu. Nesse estudo, o pico TL dominante do $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ foi em torno de 250 °C, também com o filtro Hoya U-340, o que significa que essa emissão ocorre no UV. Essa emissão TL intensa nessa região do espectro é um diferencial desse material em relação a materiais de CaSO_4 dopados com outros elementos (incluindo o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ ou TLD-900, comercialmente usado na região do visível), pois permite medições subsequentes de OSL com estímulo de luz visível de maneira direta, sem a necessidade de troca de filtro, possibilitando maior agilidade para tais práticas, como também mostrado por Bastani; Oliveira e Yukiara (2019).

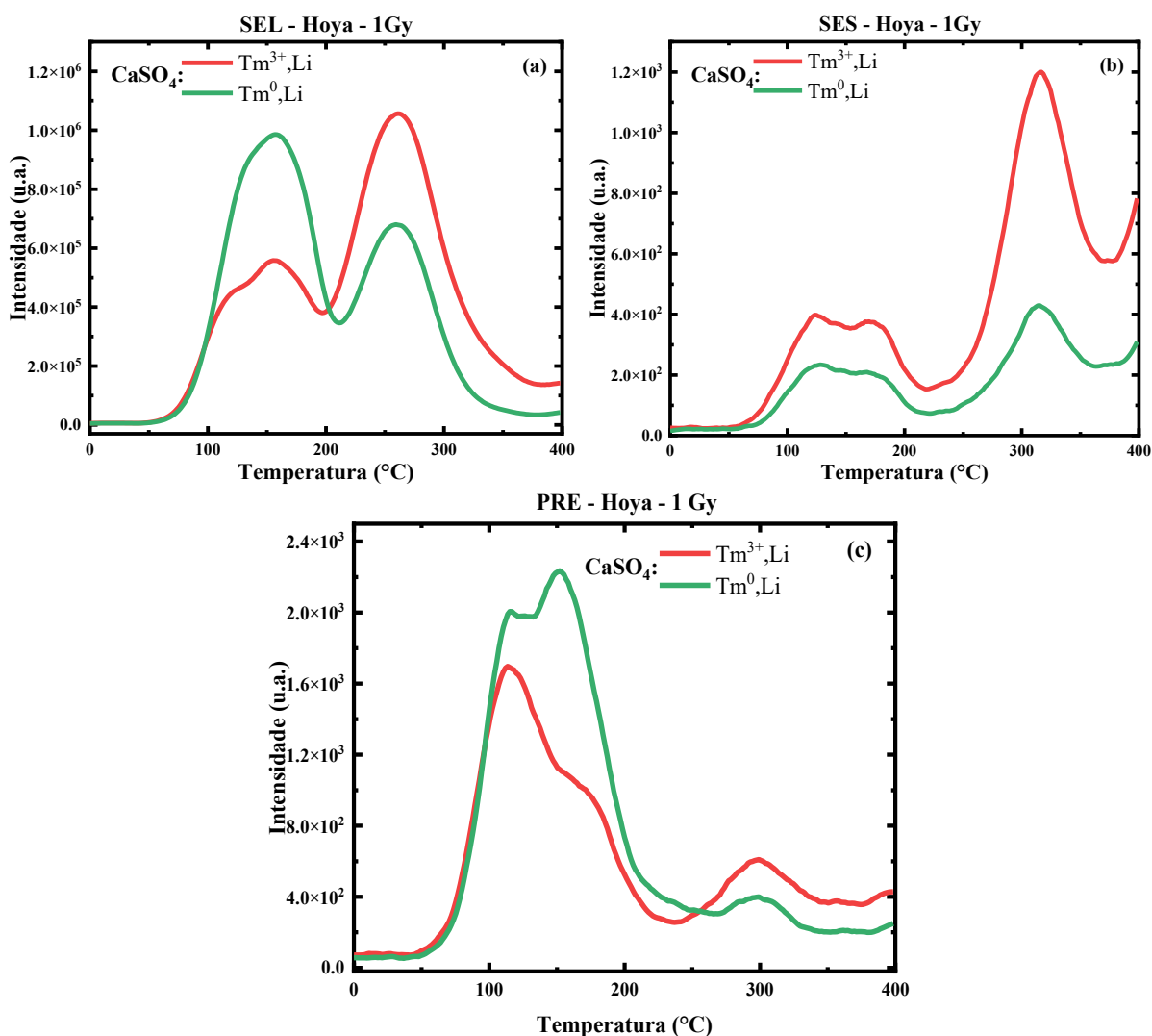
Ambos os resultados relativos às emissões TL do $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$ produzidos pela rota de SEL são promissores do ponto de vista dosimétrico, uma vez que exibem respostas TL intensas para dose de 1 Gy ($\sim 10^6$ u.a.), principalmente quando comparados aos materiais obtidos de mesma composição via SES e PRE. Isso pressupõe que esses materiais tenham maior sensibilidade para detectar doses menores. Outro fator que torna esses materiais promissores do ponto de vista dosimétrico é que as curvas de emissão TL apresentam um pico bem definido no intervalo de temperatura dosimétrica entre 200 °C e 300 °C (Silva *et al.*, 2024). A emissão intensa nessa faixa de temperatura pressupõe que as armadilhas responsáveis pela luminescência tenham baixa probabilidade de ativação em temperatura ambiente. Além disso, entende-se que o custo energético de leitura da emissão TL seja relativamente baixo se comparado com a de materiais com picos dosimétricos em temperaturas maiores que 300 °C. Portanto, os materiais $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$ produzidos pela rota SEL, principalmente, conseguem manter o registro da dose absorvida com maior confiabilidade para uso em dosimetria TL.

Na Figura 4.11b são apresentadas as respostas TL dos materiais produzidos via SES. A amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ apresenta um sinal luminescente com perfil alargado entre 100 °C e 200 °C e um pico elevado bem definido em 315 °C, com perfil de decaimento até cerca da metade da intensidade e um novo aumento luminescente a partir de 380 °C. A curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ é similar à do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, com picos de emissão nas mesmas faixas de temperaturas, porém com menor intensidade luminescente em todo o intervalo de temperatura da medição. O pico mais intenso localizado em 315 °C é cerca de 60% menos intenso quando comparado com o da curva de emissão da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, também localizado em 315 °C, lida sob as mesmas condições. Em ambos os gráficos, o pico de maior intensidade TL é bem definido e centrado em temperatura um pouco maior que 300 °C.

Essas características indicam que esse pico de emissão TL possibilita o uso de ambos os materiais para aplicações em dosimetria, pela provável estabilidade temporal das armadilhas responsáveis por essa emissão. Até o momento, não foram encontrados na literatura dados reportando análise para esses materiais sintetizados pela rota de SES.

A Figura 4.11c apresenta as curvas de emissão TL dos materiais sintetizados pela rota de PRE. O $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ apresenta emissão TL com picos de 114 °C (mais intenso), 173 °C e 297 °C. A amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ apresenta emissão com picos em 115 °C, 151 °C (mais intenso) e 297 °C. Diferentemente dos materiais obtidos pelas rotas anteriores (SEL e SES), esses materiais têm perfil de curva distinto, com intensidades TL mais elevadas em temperaturas mais baixas, e pico de menor intensidade em torno de 297 °C. Esse comportamento indica que a maioria das armadilhas responsáveis pela luminescência TL estão associadas a níveis de energia mais rasos. No entanto, as suas emissões TL na região de 150 °C são cerca de seis vezes mais intensas que aquelas observadas nos materiais obtidos via SES. Estudos recentes sobre fósforos de CaSO_4 ativados com Mg, Dy, Tb, Eu, Er e Ce, produzidos pela rota de PRE, também identificaram perfil similar, com intensidade TL máxima em temperaturas entre 100 e 200 °C, sugerindo que esse comportamento é característico das amostras produzidas por essa rota (Castro-Campoy *et al.*, 2025; Guckan *et al.*, 2019, 2023; Mamdouh *et al.*, 2025; Mandlik; Sahare; Dhole, 2020; Mohamed *et al.*, 2024; Verma *et al.*, 2020; Yashaswini; Pandurangappa; Dhananjaya, 2019).

Figura 4.11 – Curva de emissão TL dos compósitos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ produzidos via SEL (a) SES (b) e PRE (c), irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, obtidas utilizando o filtro Hoya U-340.

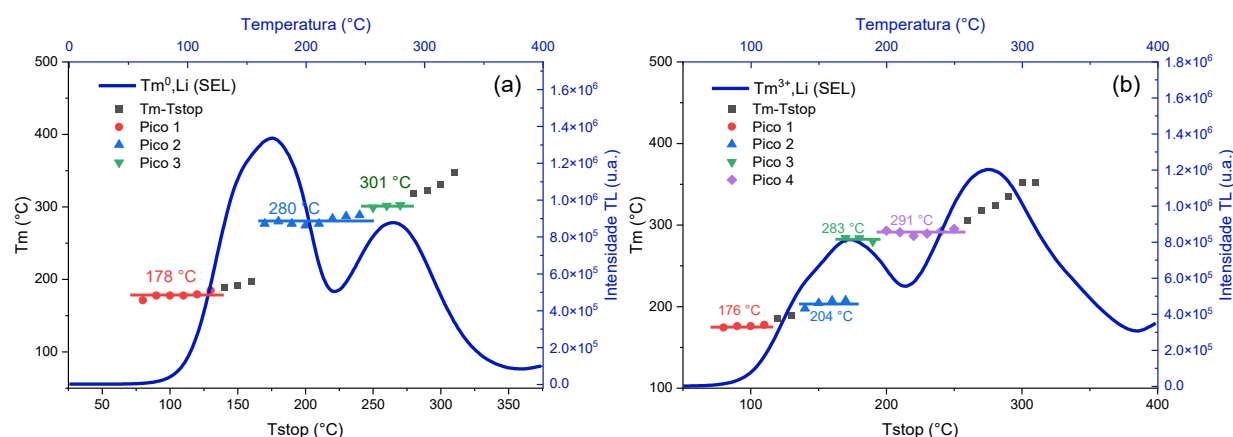


Para avaliar o intervalo de temperatura dos picos TL, foi empregado o método $T_m \times T_{\text{stop}}$ proposta por McKeever (1985) como uma resolução para problemas envolvendo parâmetros de ativação luminescente. Esse método consiste em realizar pré-aquecimentos (T_{stop}), resfriamento até temperatura ambiente e posterior leitura, registrando a posição do primeiro máximo de intensidade da curva de emissão TL (T_m). No presente estudo foram realizados incrementos de 10 °C em T_{stop} , variando de 80 °C até 310 °C.

A curva de $T_m \times T_{\text{stop}}$ obtida, juntamente com a curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL) está mostrada na Figura 4.12a. Nesta Figura cada reta de coeficiente de inclinação nula é indicativa de picos de cinética de primeira ordem (Ozdemir *et al.*, 2016), a exemplo das retas associadas a picos localizadas nas temperaturas 178 °C, 280 °C e 301 °C. Os pontos em cinzas apresentam um comportamento de tendência de elevação em função de T_{stop} ,

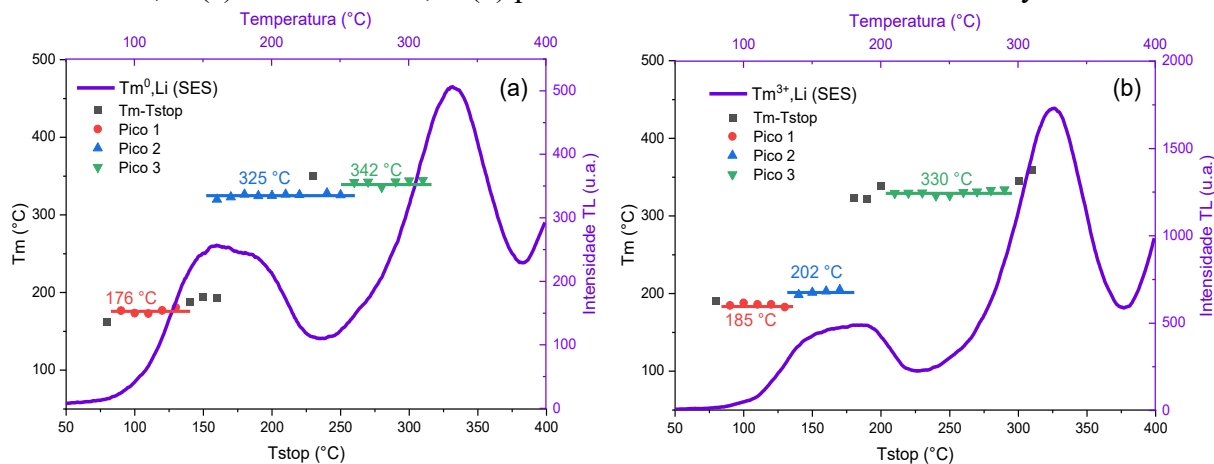
o que indica que a ordem cinética de ativação é maior que 1 ou que a emissão luminescente envolva vários picos sobrepostos (McKeever, 1985). A Figura 4.12b apresenta a curva $T_m \times T_{stop}$ para o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL). Aparentemente, existem picos de cinética de primeira ordem em torno das temperaturas 170 °C, 200 °C, 280 °C e 290 °C, com indícios de cinética de segunda ordem entre o primeiro pico e o segundo, e após o último pico.

Figura 4.12 – $T_m \times T_{stop}$ resultante de pré-aquecimentos de 80 °C até 310 °C das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (a) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (b) produzidos via SEL e irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.



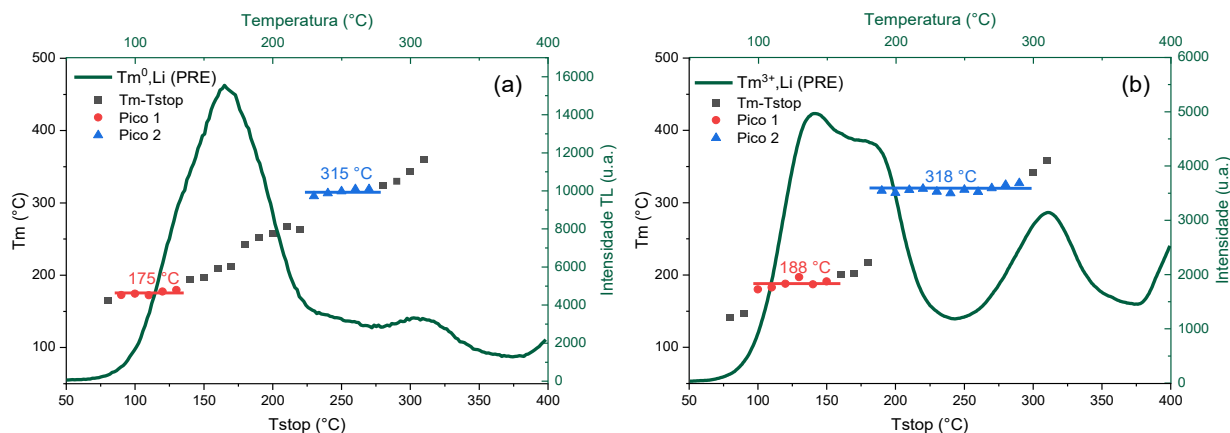
Os resultados da análise de $T_m \times T_{stop}$ para os materiais produzidos pelas rotas de SES são apresentados na Figura 4.13, juntamente com as curvas de emissão TL típicas dessas amostras. O fósforo $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SES) apresenta um pico em torno de 170 °C (Figura 4.13a). Observa-se elevações dos pontos de $T_m \times T_{stop}$ na região desse pico, o que sugere sobreposições de armadilhas. A análise gráfica $T_m \times T_{stop}$ do pico relativamente bem definido em torno de 320 °C, e do último pico em torno de 340 °C, é caracterizada por pontos que, interligadas, formam retas que sugerem que esses picos sejam de 1ª ordem. De forma semelhante, a curva $T_m \times T_{stop}$ obtida para o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SES) apresenta regiões de retas bem definidas em torno das T_m em 180 °C, 200 °C e 330 °C (Figura 4.13b), com pontos significativamente divergentes apenas no início e final do intervalo de temperatura do pico em torno de 330 °C. Nas curvas de emissão de ambos materiais obtidos via SES é possível notar um aumento da emissão TL a partir de 375 °C, o que pressupõe um pico TL, cujo máximo de emissão ocorre apenas em temperaturas maiores que 400 °C.

Figura 4.13 – $T_m \times T_{stop}$ decorrentes de pré-aquecimentos de 80 °C até 310 °C das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (a) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (b) produzidos via SES irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.



Os gráficos de $T_m \times T_{stop}$ obtidos das análises dos fósforos sintetizados via PRE são apresentados na Figura 4.14. Os resultados indicam poucos indícios de comportamento de picos de primeira ordem, para ambos os materiais, com exceção do comportamento típico de primeira ordem dos pontos localizados em T_m em torno de 180 °C e 315 °C. Isto é esperado, visto que as curvas de emissão típica desses materiais têm um perfil bem complexo quando comparadas com as dos materiais obtidos pelas demais rotas. No que se refere ao pico largo de emissões em torno de 175 °C da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (PRE) (Figura 4.14a), a análise $T_m \times T_{stop}$ sugere que ele seja composto por sobreposições de outros picos com cinética de ordem maior que 1. Esse comportamento também é observado para a emissão TL posterior a 315 °C e deve ser associado a processos resultantes de armadilhamento de cargas que dão origem a picos sobrepostos. Os pontos de $T_m \times T_{stop}$ obtidos para o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (PRE) (Figura 4.14b) também sugerem a existência de armadilhas em diferentes profundidades, devido os pontos que antecedem e sucedem a T_m de 188 °C, essa complexidade sugere a existência de pelo menos três picos com cinética de ordem maior que 1 nessa região de temperatura (Ozdemir *et al.*, 2016). Por outro lado, os resultados ilustrados na T_m em torno de 320 °C parecem indicar que o pico é de 1ª ordem, visto que os onze pontos correspondentes aos valores de T_{stop} , se interligados, compõem uma reta com declividade aproximadamente nula. Em temperatura elevada, os desvios observados nos últimos pontos sugerem novamente a presença de armadilhas em profundidades distintas.

Figura 4.14 – $T_m \times T_{stop}$ proveniente de pré-aquecimentos de 80 °C até 310 °C das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (a) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (b) produzidos via PRE e irradiados com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.



Os deslocamentos dos máximos de emissão para temperaturas mais elevadas em todas as análises de $T_m \times T_{stop}$ são atribuídos ao aumento na taxa de aquecimento. Na presente caracterização, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/s, enquanto as curvas de emissão TL foram obtidas com taxa de aquecimento de 5 °C/s para as curvas de emissão TL. Junot *et al.* (2019) observaram comportamento TL semelhante em amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ e codopado com Ag ($\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Ag}$), em estudo variando a taxa de aquecimento de 1 °C/s até 10 °C/s, com acréscimos de 1 °C/s na taxa de aquecimento.

4.2.1.2 Homogeneidade e Reprodutibilidade TL

Para investigação da homogeneidade e reprodutibilidade da emissão TL dos fósforos $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, foram preparados para cada material, lotes iniciais contendo 15 pastilhas de 30 mg. As pastilhas foram submetidas à irradiação e leitura para verificação da resposta TL. As amostras que apresentaram valores elevados de coeficiente de variação de homogeneidade (CV_H) foram descartadas. Para os resultados apresentados a seguir, o lote de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL) foi composto por 4 pastilhas e os demais por 6 pastilhas.

Os resultados da análise de reprodutibilidade estão mostrados na Figura 4.15 para as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, obtidas pelas rotas de SEL, SES e PRE. Cada ponto no gráfico da Figura 4.15 corresponde ao valor médio normalizado da integral sob a curva de emissão TL, enquanto as barras correspondem ao desvio padrão associado a essas medições. Todas as amostras apresentaram homogeneidade adequada, com CV_H de no máximo 10%. Os valores médios de CV_H para as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ foram respectivamente, de 6,43% e 6,39% para as obtidas via SEL, 8,30% e 7,58% obtidas via SES e 6,56% e 5,92% obtidas via PRE. No entanto, os coeficientes de variação de reprodutibilidade

(CV_R) calculados foram relativamente elevados, considerando as leituras instrumentais brutas (valores observados sem uso de correções). O CV_R da emissão TL das pastilhas foram: 18% para $CaSO_4:Tm^0,Li$ (SEL); 15% para $CaSO_4:Tm^{3+},Li$ (SEL), $CaSO_4:Tm^0,Li$ (PRE) e $CaSO_4:Tm^0,Li$ (SES); 11% para $CaSO_4:Tm^{3+},Li$ (PRE); e 17% para o $CaSO_4:Tm^{3+},Li$ (SES).

Possivelmente, para reduzir o CV_R seria necessário analisar um maior número de amostras. Neste estudo inicial, foi confeccionado um grupo mínimo de amostras, o que limita uma validação estatística mais rigorosa da similaridade das respostas TL. Ainda assim, para as amostras de $CaSO_4:Tm^{3+},Li$ (PRE), observou-se uma boa reprodutibilidade das emissões TL, mesmo sem a aplicação do fator de correção. Mesmo assim, a produção de um número maior de amostras é indispensável, por permitir uma seleção mais criteriosa de pastilhas com respostas TL equivalentes.

Outra possibilidade que pode reduzir os CV_R é a utilização de um fator de correção, por ter sido observado em algumas amostras um pequeno decréscimo da intensidade TL no decorrer dos ciclos de irradiação, tratamento térmico e leitura. É importante enfatizar, que esse decréscimo pode ter sido ocasionado por possível perda de massa das amostras no decorrer de cada tratamento térmico, como observado na análise de TGA.

Com a finalidade de avaliar a possibilidade do uso de fator de correção (F_c), propõem-se um de forma empírica, definida a partir da avaliação da diminuição gradual da intensidade TL. O fator é calculado pela seguinte equação:

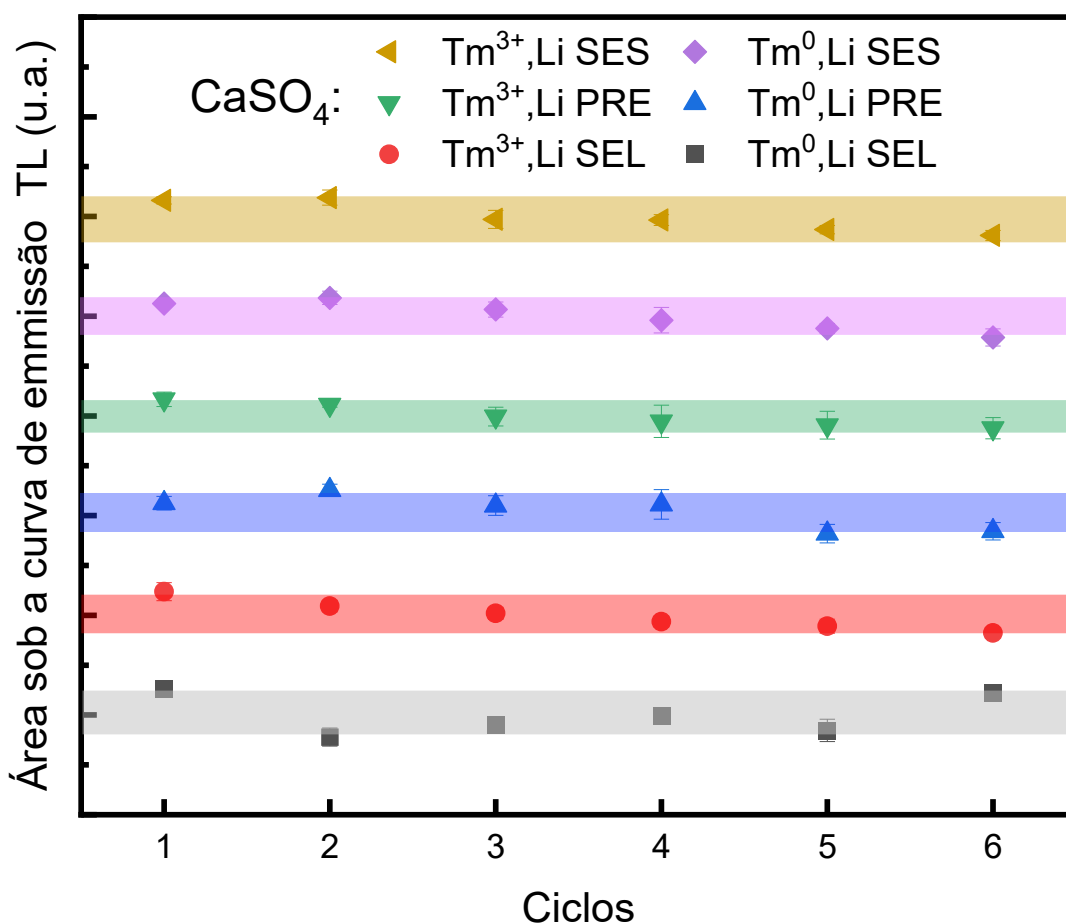
$$F_c = \frac{1}{m} \left(\sum_{k=2}^m \frac{R_{k-1}}{R_k} \right) \quad 4.1$$

Com R sendo as respostas TL associadas a cada ciclo progressivo de leitura, k o número de ciclos de leituras e m sendo o m -ésimo ciclo de leitura. Para correção das leituras diversas, basta utilizar esse fator da seguinte forma:

$$Leitura_m \rightarrow R_m \cdot F_c^{(m-1)} \quad 4.2$$

É importante frisar que, sempre que o dosímetro for tratado termicamente, essa informação deve ser registrada, uma vez que é crucial para previsão assertiva da dose absorvida. Aplicando o fator de correção para os resultados obtidos da amostra de $CaSO_4:Tm^{3+},Li$ via SEL, foi possível reduzir o CV_R de 15 % para 3%.

Figura 4.15 – Respostas TL normalizada (área sob a curva de emissão) dos fósforos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm,Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE após ciclos de irradiação (1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), leitura e tratamento térmico.



4.2.1.3 Linearidade TL

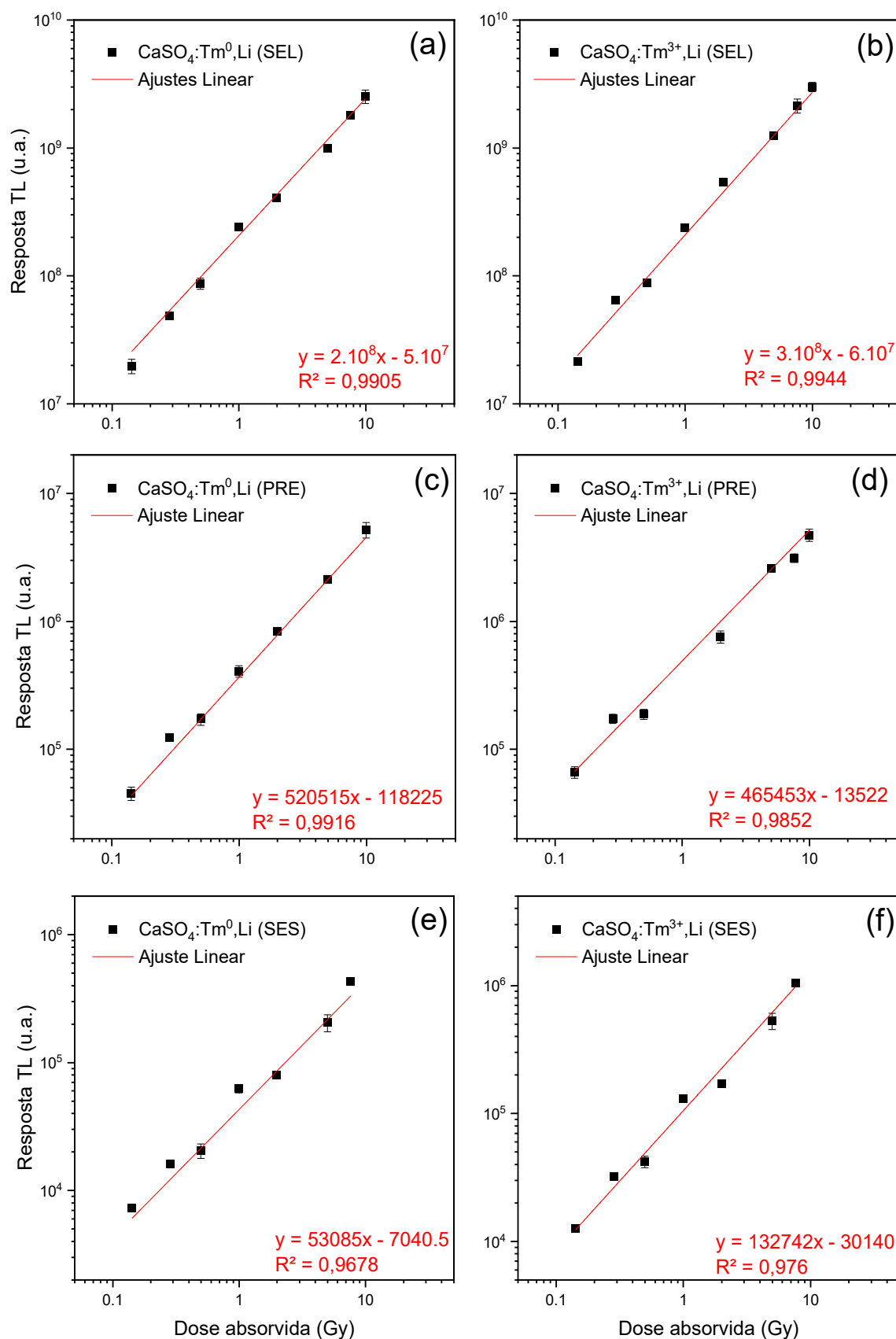
Para utilização de dosímetros TL, é importante entender como a intensidade da emissão TL se comporta em função da dose absorvida, para que seja possível definir o comportamento da curva de dose-resposta à dose. Neste estudo as amostras em questão foram sujeitas a doses que variaram de 0,142 Gy até 10,0 Gy, e as respostas TL levadas em consideração foram obtidas a partir da integral sob as curvas de emissão TL. A Figura 4.16 apresenta as respostas TL em função das doses absorvidas de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ para os materiais analisados, com ambos os eixos dos gráficos, em escala logarítmica, juntamente com o ajuste linear definido pela equação:

$$f(x) = ax + b \quad 2.3$$

em que “ $f(x)$ ” é a resposta TL, “ a ” é o coeficiente de inclinação, que indica região sublinear ($a < 45^\circ$), supralinear ($a > 45^\circ$) e linear ($a = 45^\circ$) (Mandlik *et al.*, 2019), “ x ” é a dose absorvida, e “ b ” é o coeficiente linear.

Observa-se que todos os materiais avaliados apresentam resposta TL linear na faixa de doses investigada, sem evidências de comportamento não linear ou de saturação do sinal, como é possível verificar nos gráficos da Figura 4.16. Além do mais, as curvas exibem elevados valores do coeficiente angular “ a ”, o que indica, de forma indireta, a possibilidade de baixos valores do limite inferior de detecção (LID), uma vez que esse parâmetro é inversamente proporcional a esse coeficiente (Junot *et al.*, 2024), embora sua determinação experimental ainda não tenha sido realizada nesse estudo. Considerando que o coeficiente de inclinação está diretamente relacionado à resposta TL em função da dose absorvida, pode-se inferir acerca da sensibilidade dos materiais à radiação incidente. Dessa forma, com base nos valores do coeficiente angular a das curvas de dose-resposta (ver Figura 4.16 a–f), verifica-se que a maior sensibilidade à dose é apresentada pela amostra $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL), seguida por $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL), $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (PRE), $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (PRE), $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SES) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SES). Os coeficientes de determinação (R^2) são 0,9944; 0,9905; 0,9916; 0,9852; 0,976 e 0,9678 respectivamente.

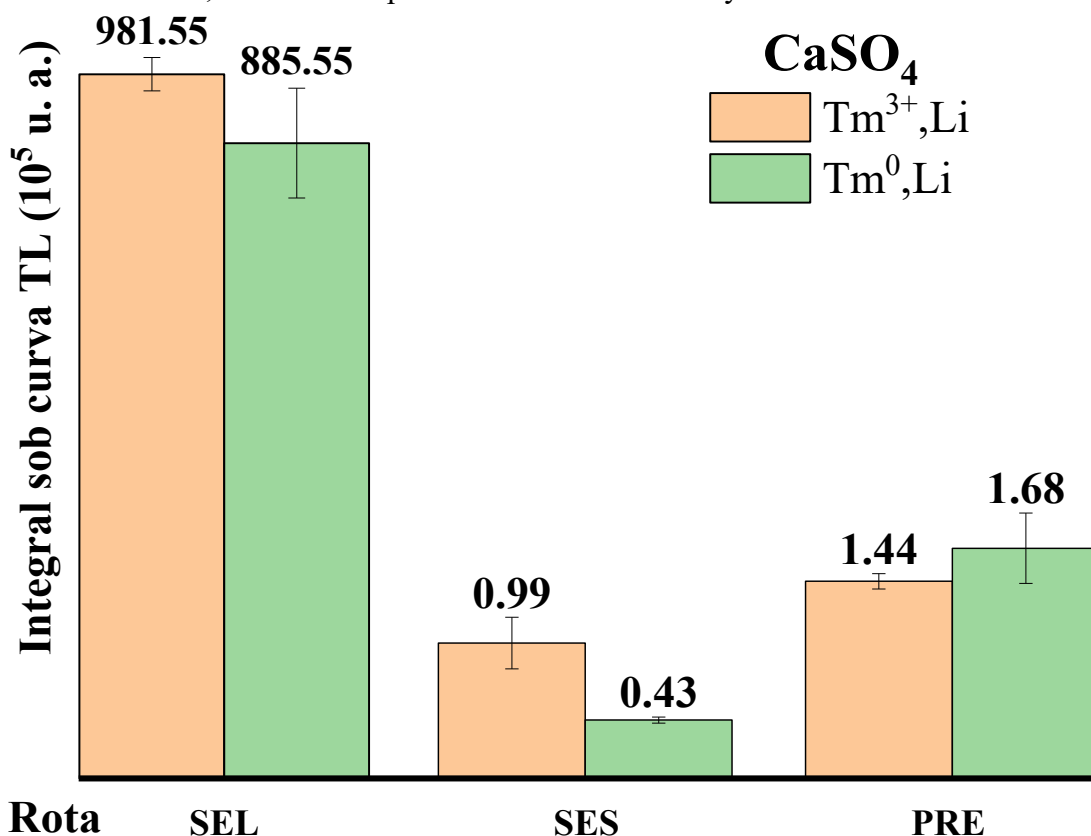
Figura 4.16 – Respostas TL, calculadas por meio da integral sob a curva de emissão, em função da dose absorvida de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidas via SEL (a-b), PRE (c-d) e SES (e-f). Leituras com uso de filtro Hoya U-340.



4.2.1.4 Sensibilidade TL à dose absorvida

É importante que fósforos TL apresentem elevado grau de conversão da dose absorvida em sinal luminescente, pois pressupõem-se que quanto maior a emissão TL para uma dose absorvida, maior tende ser a capacidade do dosímetro em detectar doses baixas. A Figura 4.17 tem por finalidade comparar a intensidade de emissão TL dos fósforos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidos via SEL, SES e PRE, bem como comparar a influência do dopante túlio na intensidade de emissão TL desses fósforos. Comparando a eficiência de emissão TL dos materiais em função das suas respectivas rotas de preparação, é notável que os materiais que mais se destacam foram os sintetizados pela rota de SEL. As pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, preparado pela rota de SEL, apresenta emissão TL 1000 vezes mais intensa em comparação ao mesmo fósforo obtido via SES e 600 vezes mais intensa quando comparado com a do fósforo produzido via PRE. Em termos da forma dos íons de túlio utilizado, os materiais obtidos via SEL e SES que se destacaram foram os dopados com óxido de túlio, enquanto na rota PRE o material que se destacou foi o dopado com túlio metálico.

Figura 4.17 – Valores médios da integral sob as curvas TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidas via SEL, SES e PRE após dose absorvida de 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.



4.2.1.5 *Fading TL após 15 dias*

O *fading* é um dos parâmetros mais relevantes para o uso de dosímetros termoluminescentes (TLD), assim como para o uso dos dosímetros opticamente luminescentes (OSLD), pois indica quanto de sinal luminescente do material é perdido em um dado período. De forma elementar, a análise do *fading* visa avaliar a estabilidade dos portadores de cargas nos materiais dosimétricos, e é necessário que essa perda seja mínima para aplicações em dosimetria de rotina, como a dosimétrica pessoal e a clínica, pois permite maior acurácia da inferência, em decorrência da estabilidade da informação armazenada. As avaliações de *fading* nas amostras produzidas foram feitas comparando-se curvas de emissão TL lidas imediatamente após as irradiações e aquelas registradas após 15 dias. Em todos os casos, as amostras foram irradiadas com uma dose de 1 Gy. Após a irradiação, as amostras destinadas à leitura tardia foram armazenadas em temperatura ambiente (aproximadamente 24 °C) e protegidas da luz até o momento da leitura, de modo a minimizar perdas adicionais de sinal TL associadas a efeitos ambientais, como exposição à luz e ao calor.

Foram definidas como regiões de interesse (*Region of Interest* (ROI)) nas análises de *fading* para as amostras produzidas pelas rotas SEL e PRE de 250 °C à 400 °C e para os materiais obtidos via SES de 300 °C à 400 °C, devido a presença de maior estabilidade do sinal nessas regiões de temperatura.

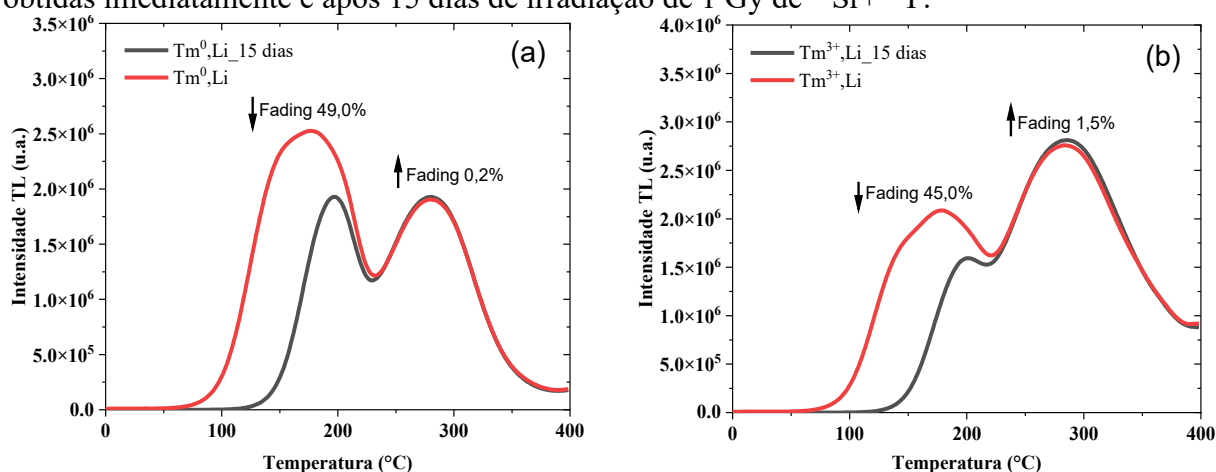
Na Figura 4.18a são apresentadas as curvas de emissões TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL). O *fading* calculado da integral total da curva de emissão TL desse material foi de 31%. Ressalta-se que a perda significativa do sinal TL se concentra no pico localizado em 155 °C, sendo cerca de 49%. Por isto, quando se analisa o pico dosimétrico, é possível notar que a sua emissão se manteve praticamente igual, com um leve aumento (0,2%) na intensidade TL máxima da amostra $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL). Algo similar também ocorreu para a amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL) (Figura 4.18b), com *fading* total de 20%, decorrente da recombinação dos portadores de cargas mais rasos energeticamente, nessa região o *fading* foi de 45%, e o pequeno aumento do sinal TL do pico na ROI adotada foi de 1,5%.

Algumas hipóteses podem ser levantadas para esse aumento detectado em torno da ROI adotada. (i) Após o tratamento térmico, os materiais tenham perdido parte de sua sensibilidade TL; (ii) cargas armadilhadas em estados mais profundos de energia que poderiam ser ativadas em temperaturas maiores do que as utilizadas aqui, teriam sido liberadas e recapturas, ocupando estados localizados na região vinculada ao pico dosimétrico, e consequentemente aumentando

a quantidade de portadores de cargas que são ativados nessa faixa de temperatura; (iii) isso pode ter acontecido devido a flutuações do sistema leitor TL; (iv) simplesmente devido à incerteza das respostas TL associadas a essas amostras (CV_H e CV_R); (v) portadores de carga presentes em armadilhas mais rasas ganharam energia, mesmo por perturbação térmica mínima no ambiente, para se moverem na BC ou BV e serem recapturados, visto que durante o processo em que as cargas estão livres, existe a probabilidade de serem recapturadas por armadilhas mais profundas (McKeever, 1985).

Esse leve aumento do sinal TL também foi relatado por Silva (2024) em seu estudo com outro fósforo ($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}_{0,001_1000}$), e foi atribuído ao fenômeno conhecido como *anomalus fading* (desvanecimento anômalo). Este fenômeno está associado a processo de desarmadilhamento de cargas que ocorrem de forma mais rápido do que o previsto por modelos de ordem cinética. Modelos que não envolvem mecanismos de variações de temperatura ambiente têm sido propostos para explicar esse comportamento, indicando que o *fading* anômalo pode estar relacionado a mecanismos não térmicos de liberação de cargas. As explicações envolvem tunelamento quântico, como relatado por Yukihara *et al.* (2013), com mecanismos de difusão ou mobilidade de cargas por defeitos (Prabhu *et al.*, 2021).

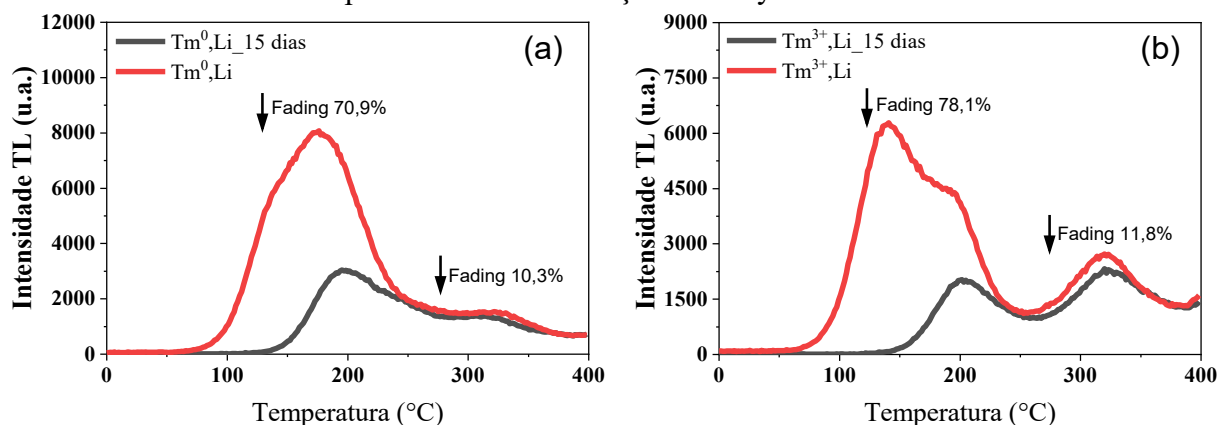
Figura 4.18 – Curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ sintetizadas via SEL, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação de 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.



A Figura 4.19a apresenta o comportamento das curvas de emissão do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (PRE). O *fading* total foi de 59%. Esse resultado foi calculado considerando a área integrada sob a curva TL. Observa-se que as curvas se estendem de forma similar na ROI adotada, onde o *fading* foi mínimo (aproximadamente 10%). O *fading* das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (PRE) também foi avaliado considerando as curvas de emissão apresentadas na

Figura 4.19b. O *fading* total foi similar (58%) ao observado para $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (PRE); a curva de emissão em temperaturas maiores que 250 °C apresentou um pouco mais de perda de intensidade em comparação à do material anterior (12%). Mesmo assim o *fading* total observado para cada amostra fora semelhante, por conta do pico TL da amostra $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (PRE) ser mais acentuado em 318 °C. Por mais que esses resultados sejam expressivos, é possível utilizar esses materiais levando em consideração apenas a parte da curva de emissão na ROI adotada (temperatura acima de 250 °C), pois nessa região a curva de emissão TL apresenta maior estabilidade.

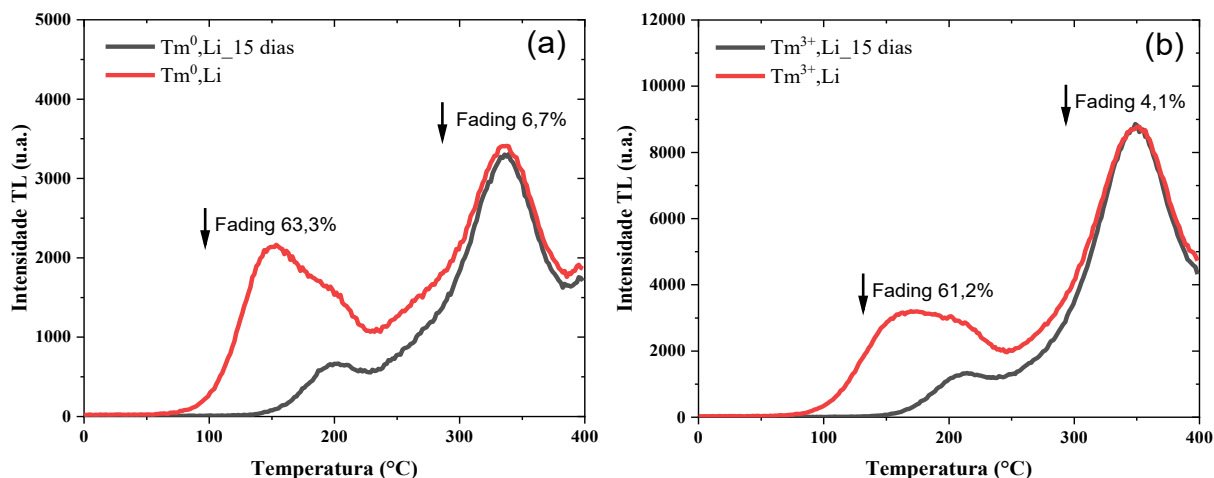
Figura 4.19 – Curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ sintetizadas via PRE, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação de 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.



Adicionalmente, a Figura 4.20a apresenta as curvas de emissão das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SES). Para esse fósforo, o *fading* total em 15 dias foi de 37%, com pouca perda de sinal do pico de emissão TL centrado em 330 °C (apenas 7%). A Figura 4.20b mostra o comportamento do *fading* das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SES). Nesse caso, o *fading* total foi de 28%, até mesmo menor que o da curva de emissão da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL), que apresentou *fading* total de 31%. Além disso, o pico TL de intensidade máxima (350 °C) do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SES) não apresentou perda de intensidade do sinal TL após os 15 dias de armazenamento, e na ROI adotada o *fading* foi cerca de 4%.

Os materiais obtidos pelas rotas SEL e SES apresentam potencial para aplicações em dosimetria de radiações ionizantes. A estabilidade do sinal TL dos picos na ROI delimitada, produz baixa suscetibilidade ao fenômeno de *fading*. Esta é uma característica que possibilita uma estimativa mais precisa da dose efetivamente absorvida, a partir da resposta TL registrada pelos materiais ao longo do tempo.

Figura 4.20 – Curvas de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Li}$ sintetizadas via SES, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação de 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.



4.2.1.6 Espectro de emissão TL

Do ponto de vista da caracterização do comportamento TL dos fósforos, é relevante avaliar como os subníveis energéticos presentes no *band gap* do material dão origem a centros de recombinação responsáveis pela emissão luminescente. Com o intuito de avaliar o comportamento das populações de cargas que são ativadas em função do estímulo térmico, foram obtidos os espectros de emissão TL das pastilhas dos materiais produzidos via SEL e PRE. As pastilhas produzidas via SES não apresentaram emissão TL com intensidade suficiente para essa análise e, portanto, não puderam ser avaliadas.

Os espectros de emissão TL apresentados nas Figuras 4.21-4.24 são de amostras irradiadas com uma dose de 500 Gy de radiação gama (^{60}Co). A utilização dessa dose elevada teve por finalidade potencializar a emissão TL, uma vez que para essa caracterização foi utilizado um espectrofotômetro substituindo a fotomultiplicadora da leitora Risø, o que implica em menor eficiência de detecção do sinal luminescente. Os gráficos em 3D têm as componentes x, y e z representando a temperatura (°C), o comprimento de onda (nm) e a intensidade TL (unidades arbitrárias), respectivamente. Ao lado de cada gráfico 3D está a apresentação dos espectros em 2D, numa vista direta do eixo z, com a intensidade TL representada por cores, no qual os níveis de intensidade são representados pelo mapa ao lado direito.

Nas Figuras 4.21 e 4.22 estão apresentados os espectros TL dos materiais $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$ (SEL) e $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$ (SEL), respectivamente. Para ambos os materiais, foram identificadas emissões em regiões bem definidas, em torno de 288 nm, 348 nm, 364 nm, 456 nm (mais intensa), 475 nm, 516 nm, 658 nm, 751 nm e 785 nm. Essas emissões são caracterizadas pelas transições eletrônicas $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (mais intensa), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$,

$^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, $^3P_0 \rightarrow ^1G_4$ e $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (Carnall; Fields; Rajnak, 1968; Dieke; Crosswhite, 1963; Junot *et al.*, 2019, 2024) dos íons de Tm^{3+} presentes na matriz de $CaSO_4$.

Figura 4.21 – Espectros de emissão TL em 3D e 2D da amostra de $CaSO_4:Tm^0,Li$, produzida via SEL, obtidos após irradiação com 500 Gy de ^{60}Co .

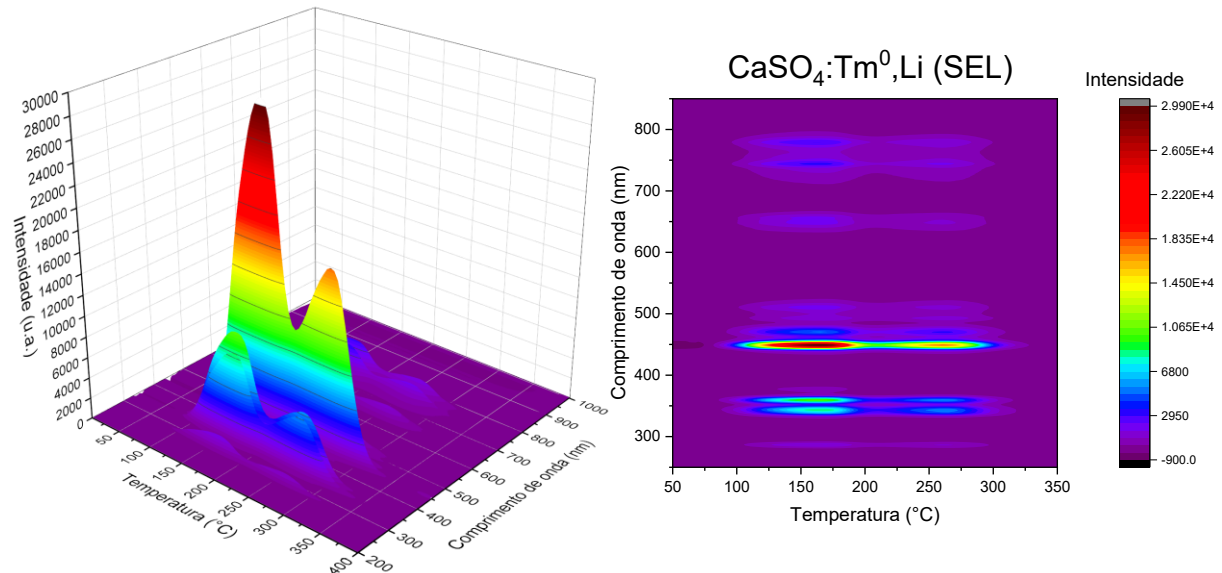
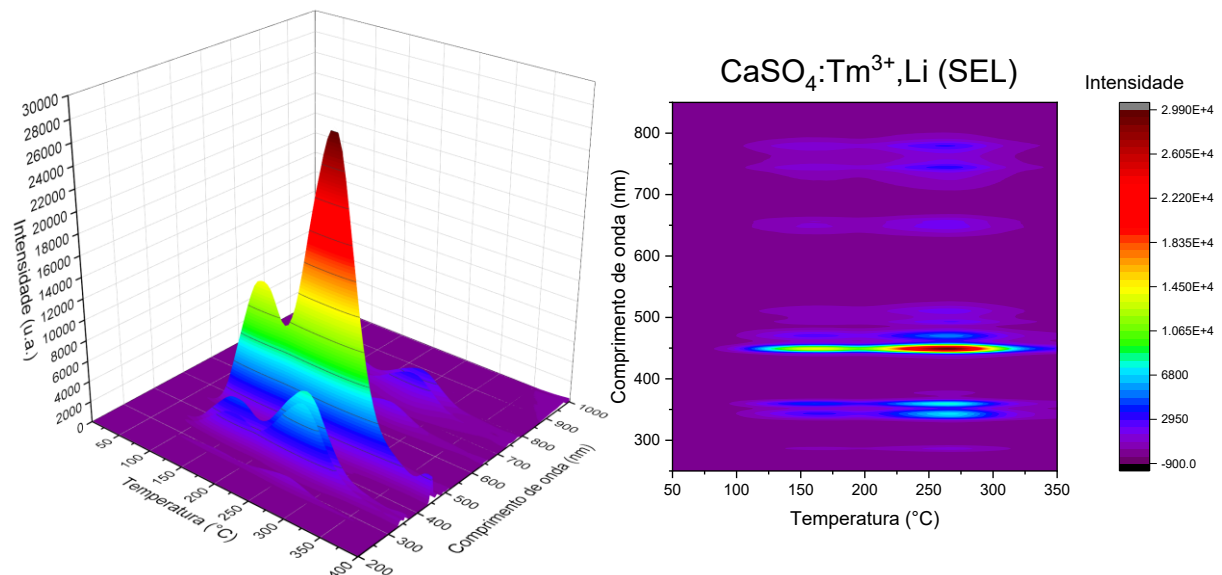


Figura 4.22 – Espectros de emissão TL em 3D e 2D da amostra de $CaSO_4:Tm^{3+},Li$, produzida via SEL, obtidos após irradiação com 500 Gy de ^{60}Co .



As Figuras 4.23 e 4.24 mostram os espectros dos materiais $CaSO_4:Tm^0,Li$ (PRE) e $CaSO_4:Tm^{3+},Li$ (PRE). Esses materiais apresentaram espectros com menor intensidade TL. No entanto, é possível identificar a presença de emissão mais intensa em 456 nm, correspondente

à transição eletrônica $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ dos íons de Tm^{3+} , bem como emissões sutis em 348 nm ($^1I_6 \rightarrow ^3F_4$), 364 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$), 475 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 658 nm ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$), 751 nm ($^3P_0 \rightarrow ^1G_4$) e 785 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) (Carnall; Fields; Rajnak, 1968; Dieke; Crosswhite, 1963; Karali *et al.*, 1998; Junot *et al.*, 2019, 2024). Nessas amostras, observa-se também a presença de emissões largas e proeminentes em temperaturas superiores a 350 °C. Essa banda ampla, centrada aproximadamente entre 800 e 1000 nm, é atribuída à incandescência proveniente do porta-amostras, decorrente do aquecimento a temperaturas maiores que 300 °C. Ademais, tal emissão torna-se mais evidente nos espectros das amostras obtidas pela rota de PRE, devido a esses materiais apresentarem menor intensidade luminescente e, consequentemente, maior suscetibilidade a contribuições de fundo (*background*).

De forma geral, os espectros de emissão TL demonstram claramente que a codopagem com Tm,Li permite um controle preciso sobre as vias de recombinação desses fósforos. É importante destacar que nesses materiais os íons de Li não provocam emissões eletrônicas promotoras de sinal TL. A ação desse cátion como dopante reforça as emissões de íons de TRs trivalentes, por mecanismos de transferências de energia ou simplesmente por compensação de cargas na substituição dos íons de Ca que se encontram bivalente na matriz. Isso promove maior eficiência na incorporação desses íons nos sítios catiônicos da rede cristalina, como sugerido por Junot *et al.* (2024).

Figura 4.23 – Espectros de emissão TL em 3D e 2D da amostra de $CaSO_4:Tm^0,Li$, produzida via PRE, obtido após irradiação com 500 Gy de ^{60}Co .

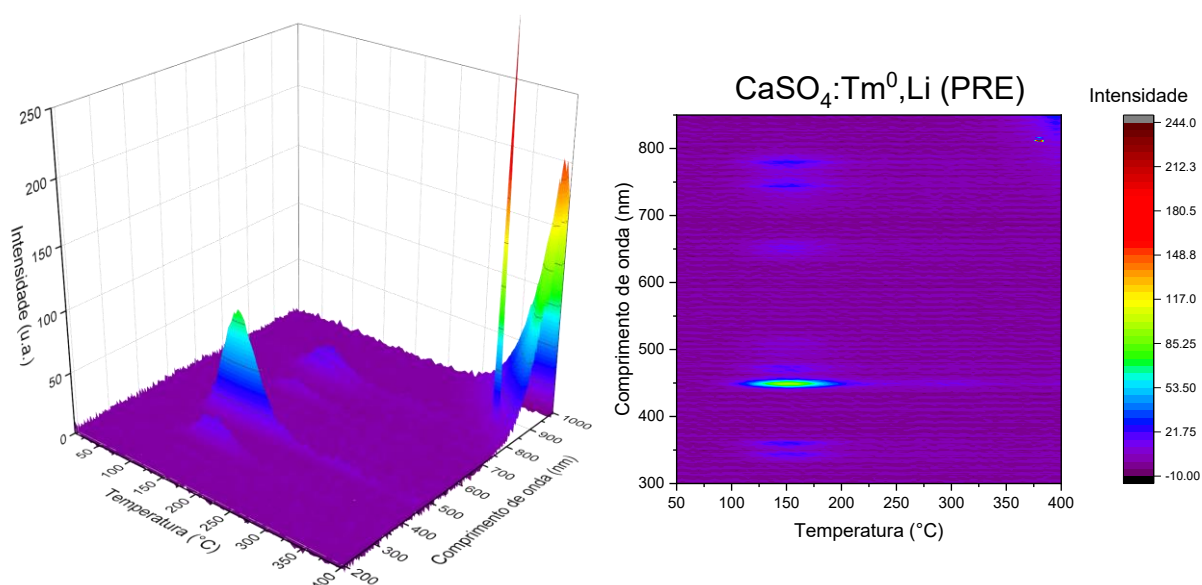
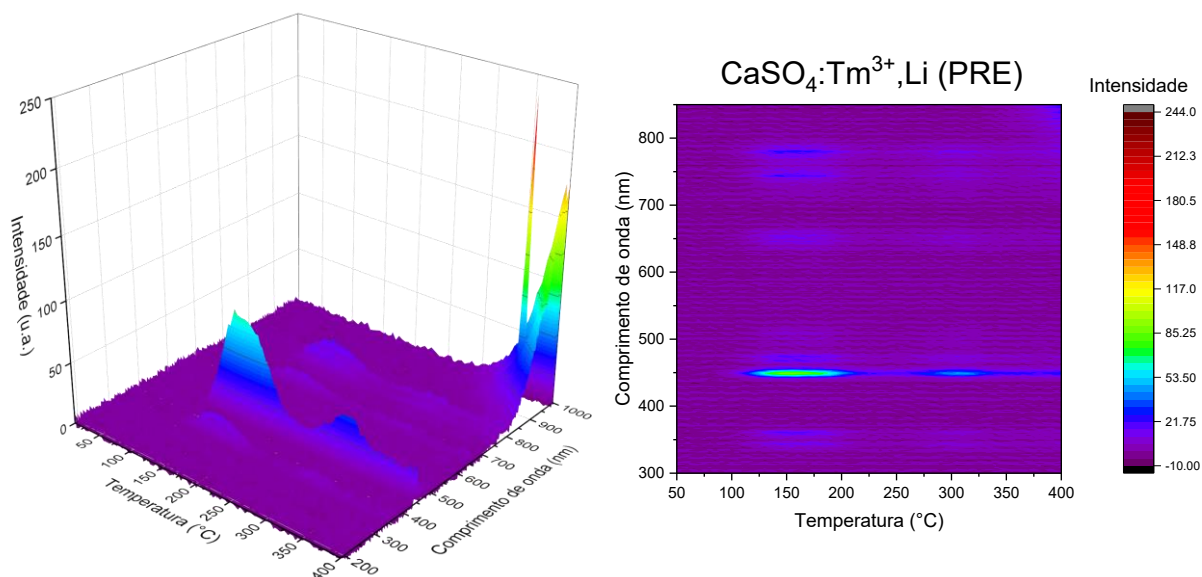


Figura 4.24 – Espectros de emissão TL em 3D e 2D da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$, produzida via PRE, obtido após irradiação com 500 Gy de ^{60}Co .



4.2.2 Luminescência Opticamente Estimulada

Nesta seção, são apresentadas as caracterizações dosimétricas realizadas por meio da técnica OSL, incluindo análises de decaimento luminescente, reprodutibilidade, resposta à dose absorvida e *fading*. Adicionalmente, é investigada a correlação entre as respostas TL e OSL, com objetivo de auxiliar na compreensão dos mecanismos responsáveis pelas emissões luminescentes das amostras observadas em cada técnica para as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidas via SEL, SES e PRE. As leituras OSL foram realizadas utilizando estímulo óptico por LEDs azuis (470 nm) e detecção da luminescência com filtro Hoya U-340 (330 nm $\pm$ 40 nm).

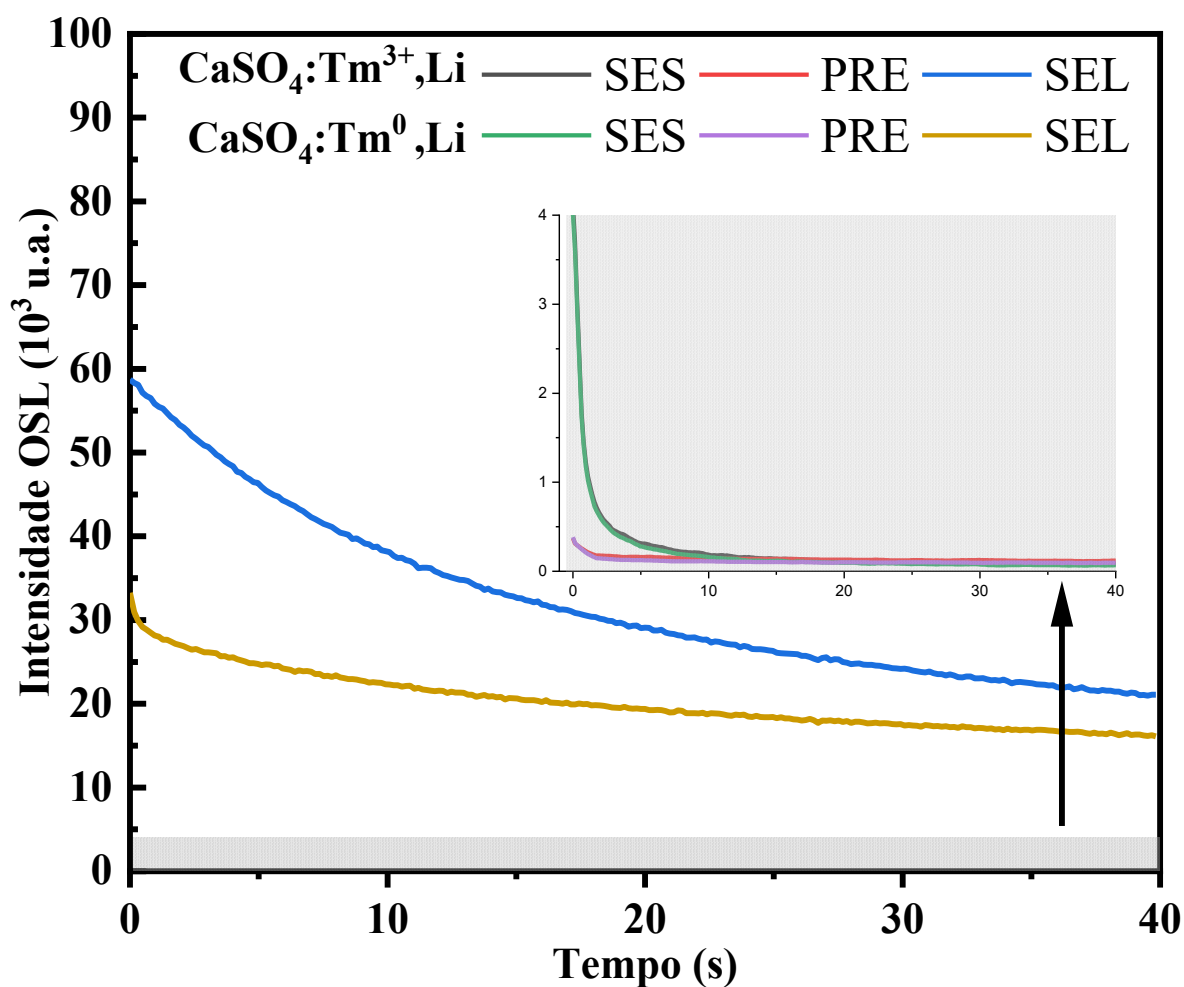
4.2.2.1 Decaimento OSL

A curva de decaimento OSL fornece informação inicial sobre o comportamento luminescente da amostra quando submetida a estímulo óptico. Dependendo do perfil dessa curva, é possível inferir sobre a sensibilidade da amostra à dose de radiação, as velocidades de decaimento OSL e duração do sinal luminescente (Pradhan; Lee; Kim, 2008). A Figura 4.25 mostra as curvas de decaimento OSL das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidas via SEL, SES e PRE registradas sob estímulo de 40 s após irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Os materiais obtidos via SEL exibiram maior intensidade OSL, sendo o sinal mais intenso proveniente da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$. Essas amostras revelaram emissão OSL

com decaimento mais lento e, com luminescência residual aproximadamente constante, observada após cerca de 10 s de estímulo para a amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL) e após aproximadamente 30s para amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL). Em contraste, os materiais obtidos via SES e PRE apresentaram sinal OSL com decaimento rápido. Os mais sensíveis à dose foram os obtidos via SES em comparação com os materiais obtidos via PRE. As emissões OSL dos materiais sintetizados via SES resultam de um número relativamente maior de centros de recombinação envolvendo portadores de cargas passíveis de serem estimuláveis por luz azul, quando comparados aos materiais produzidos via PRE.

Figura 4.25 – Curvas de decaimento OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ produzidas via SES, PRE e SEL, obtidas após irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. Área ampliada para visualização do sinal OSL, das amostras obtidas via SES e PRE.

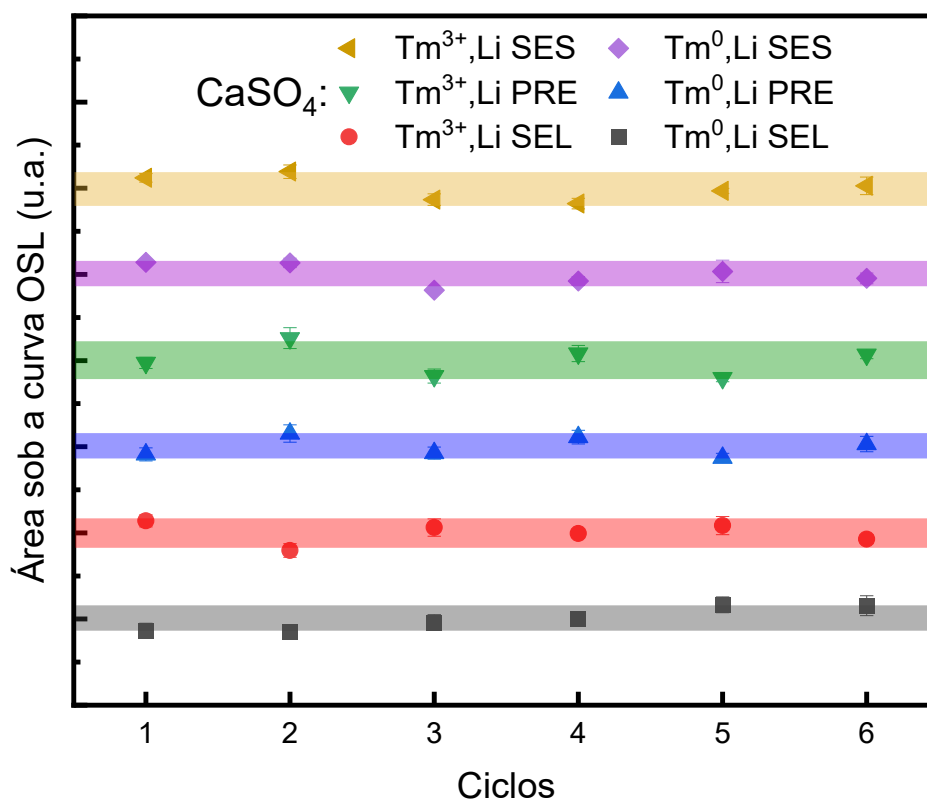


4.2.2.2 Homogeneidade e reprodutibilidade OSL

As mesmas condições empregadas nas análises de homogeneidade e reprodutibilidade por TL, foram aplicadas nas caracterizações realizadas pela técnica de OSL. A Figura 4.26 apresenta os resultados de homogeneidade e reprodutibilidade para amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ produzidas via SEL, SES e PRE. Cada ponto no gráfico é resultado do valor médio normalizado da área sob a curva de decaimento OSL, acompanhado de seus respectivos desvios padrão. Os CV_H foram de no máximo 10%. Os valores médios de CV_H para as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ foram respectivamente, de 9,09% e 8,01% obtidas via SEL, 4,77% e 5,81% obtidos via SES e 7,56% e 8,10% obtidas via PRE. Portanto, as amostras do lote estudado puderam ser consideradas adequadas no quesito homogeneidade. No entanto a média de todos esses pontos (cada ciclo de reprodução) juntamente com seus desvios refletiram em CV_R mais elevados, ficando entre 11% e 17%.

As variações entre os ciclos de reprodutibilidade podem estar associadas à perda de massa das pastilhas após tratamento térmico. Embora a submissão das pastilhas à temperatura de 400 °C resulte em perdas de massa mínimas, (devido a composição policristalina como visto com a TGA), a realização de múltiplos ciclos de tratamento térmico, associada ao manuseio recorrente das amostras durante as etapas dessa caracterização, pode ter comprometido parcialmente a integridade estrutural dos compósitos. Tal condição pode ter ocasionado perdas adicionais de massa, tanto por efeitos térmicos cumulativos quanto por solicitações mecânicas decorrentes do manuseio. Como a dose absorvida está relacionada à massa do material, variações nesse parâmetro podem refletir diretamente nas emissões OSL, resultando em CV_R menos satisfatório. Ressalta-se que as massas das pastilhas não foram registradas antes e depois de cada ciclo de reprodutibilidade, dessa forma esses resultados exigem mais investigações para conclusão mais acurada.

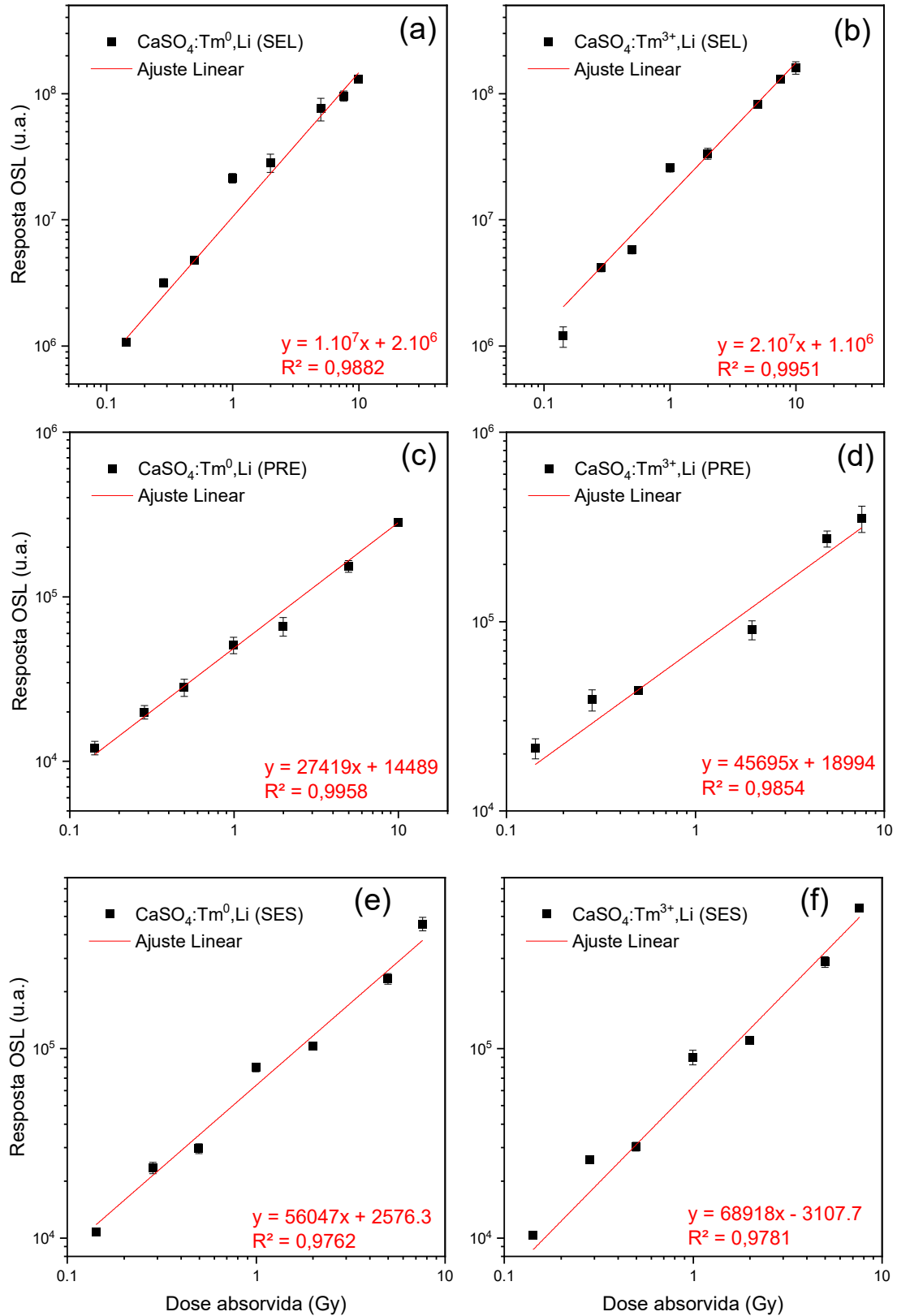
Figura 4.26 – Respostas OSL normalizada (área sob a curva de emissão) dos fósforos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidos pelas rotas de SEL, SES e PRE após ciclos de irradiação (1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), leitura e tratamento térmico.



4.2.2.3 Linearidade OSL

Para verificar a linearidade das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidas pelas rotas de SEL, SES e PRE, foram avaliadas as respostas OSL em função da dose absorvida, considerando doses no intervalo de 0,142 Gy até 10,0 Gy de uma fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. A Figura 4.27 apresenta a curva dose-resposta OSL das pastilhas produzidas pelos materiais estudados, juntamente com os respectivos ajustes lineares (Equação 2.3). A resposta considerada nesta análise corresponde ao valor médio obtido por meio da integral (área) sob a curva OSL, considerando três pastilhas de cada fósforo analisado. De acordo com os ajustes lineares, todas as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ produzidas via SEL, SES e PRE apresentam resposta OSL proporcional à dose absorvida na faixa de dose investigada, caracterizando um comportamento aproximadamente linear nesse intervalo. Os coeficientes de correlação linear (R^2) obtidos para as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ preparadas via SEL, PRE e SES foram 0,9882; 0,9958 e 0,9762, respectivamente. De forma análoga os valores de R^2 para os ajustes lineares dos fósforos de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ obtidos por SEL, PRE e SES foram 0,9951; 0,9854 e 0,9781, respectivamente, indicando boa qualidade dos ajustes lineares para todas as composições avaliadas.

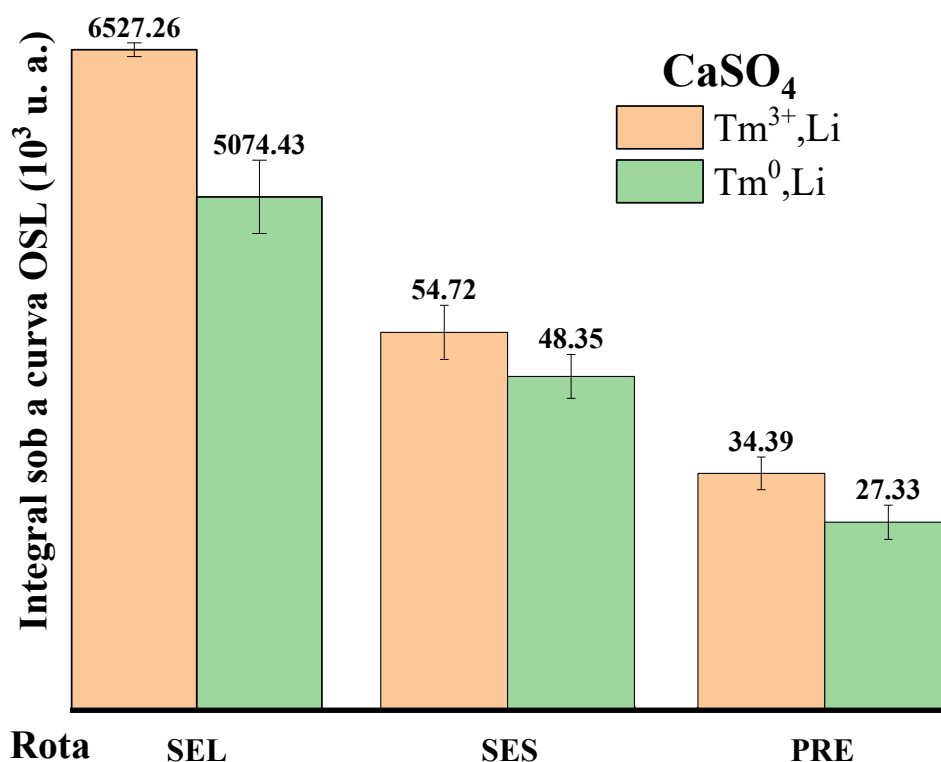
Figura 4.27 – Respostas OSL, calculadas por meio da integral sob a curva de emissão, em função da dose absorvida de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ obtidas via SEL (a-b), PRE (c-d) e SES (e-f). Leituras com uso de filtro Hoya U-340.



4.2.2.4 Sensibilidade OSL à dose absorvida

A Figura 4.28 indica que os sinais OSL dos materiais obtidos via SEL foram da ordem de 100 e 200 vezes mais intensos do que os dos materiais sintetizados por SES e PRE, respectivamente. Ainda sobre a comparação entre as rotas empregadas, os materiais obtidos via SES apresentam emissão OSL aproximadamente duas vezes mais intensa que os obtidos via PRE, o que difere dos resultados obtidos em TL, em que os materiais obtidos via PRE apresentaram resposta mais intensa que os obtidos via SES. Os materiais que exibiram emissão OSL mais intensa foram produzidos com o óxido de túlio, sendo o que mais se destacou foi o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL).

Figura 4.28 – Valores médios da integral sob as curvas OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$, obtidas via SEL, SES e PRE, irradiadas com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.



4.2.2.5 Fading OSL após 15 dias

Nesta seção são apresentados os resultados de análise de *fading* do sinal OSL dos materiais estudados. Adicionalmente, são discutidos os possíveis mecanismos que dão origem ao sinal OSL nas amostras, correlacionando com os resultados obtidos na seção 4.2 sobre termoluminescência. A Figura 4.29 apresenta as curvas de decaimento OSL dos materiais

$\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL) lidas imediatamente e 15 dias após irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. Os *fadings* observados foram de 83% e 70%, respectivamente.

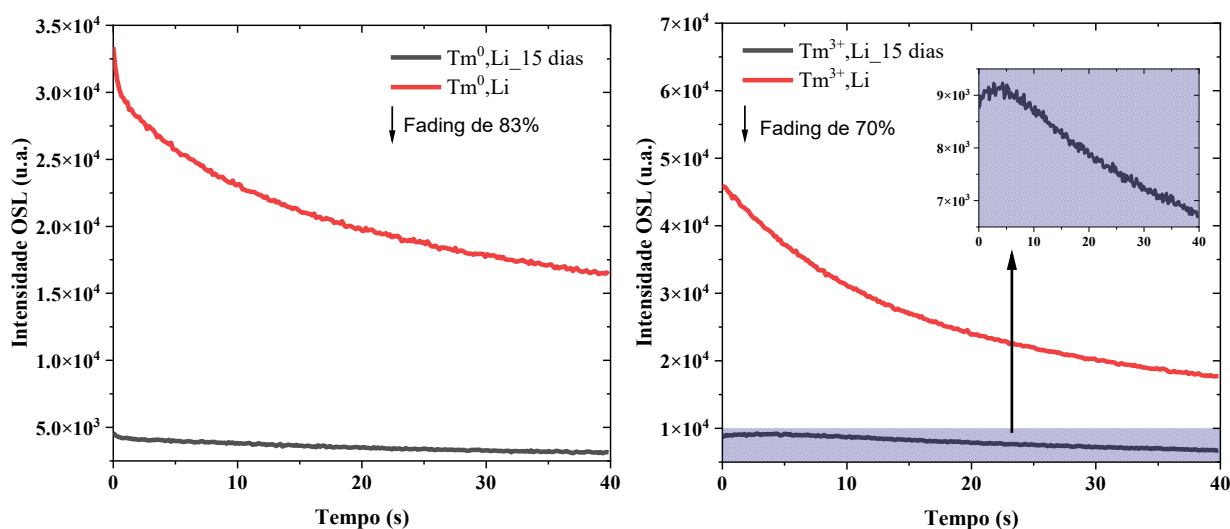
Ao comparar esses resultados com os obtidos no estudo de *fading* do sinal TL para o mesmo período de armazenamento após a irradiação (Figura 4.18), é possível sugerir relações entre as armadilhas TL e OSL. O estudo do *fading* do sinal TL (Figura 4.18) mostra que o segundo pico TL preserva praticamente todo o sinal armazenado ao longo de 15 dias de armazenamento. Em contraste, a maior contribuição para o *fading* em TL ocorre para picos em temperaturas inferiores a 200 °C, faixa de emissão associada a centros de armadilhamento menos estáveis, cuja recombinação resulta em perda de sinal significativamente mais acentuada. Considerando que o *fading* OSL observado é bastante pronunciado, sugere-se que as armadilhas responsáveis pelo sinal OSL apresentem características semelhantes às armadilhas mais rasas identificadas na análise TL. Esses resultados indicam que as recombinações responsáveis pelo sinal OSL associado aos centros opticamente ativos estão predominantemente relacionadas com armadilhas energeticamente rasas, que estão localizados em níveis energéticos que podem ser ativados em temperaturas menores que 200 °C. Esses portadores de carga são suscetíveis à liberação térmica mesmo em temperatura ambiente, revelando que cargas em armadilhas profundas, contribuem de forma mínima para o sinal OSL dessas amostras.

Após 15 dias de armazenamento, em comparação com a luminescência exibida imediatamente, as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL) exibiram 17% do sinal OSL e as de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL), 30% do sinal. A presença desse sinal luminescente pode estar associada à transferência dos portadores de cargas em armadilhas mais profundas para as armadilhas mais rasas, ou a mecanismo de rearmadilhamento. No decorrer do tempo, as armadilhas opticamente ativas podem ser esvaziadas e repovoadas por portadores de carga que estão em armadilhas próximas. Nesses processos dinâmicos, as cargas tendem a se movimentar indo para a banda de condução, recombinaando-se ou sendo recapturadas, movendo-se por difusão ou através de defeitos na estrutura cristalina (McKeever, 1985). Essa interpretação é corroborada pela análise das curvas $T_m \times T_{\text{stop}}$ apresentadas na Figura 4.12, nas quais se observa em torno de 200 °C uma distribuição de pontos (T_m) que indica sobreposição de vários picos TL. Devido à proximidade energética das armadilhas associadas a esses picos TL, pode ocorrer competição entre os portadores de carga, promovendo sua redistribuição até o estabelecimento de uma configuração metaestável. Essa configuração é responsável pelos sinais OSL e TL observados após o período de 15 dias. Modelos de TL/OSL que incorporam armadilhas profundas em competição indicam

que essa interação pode modificar a ocupação dos níveis energéticos, resultando em diferenças no comportamento de *fading* em relação a sistemas descritos por uma única armadilha (Chen; Pagonis, 2015, 2020).

Para finalizar a discussão acerca do *fading* OSL dos materiais obtidos via SEL, com intuito de fundamentar ainda mais a interpretação apresentada, pode-se observar na Figura 4.29 o comportamento OSL atípico da amostra $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL), com um pico de luminescência na parte inicial da curva, entre 0 e 10 s do estímulo óptico. Esse é um comportamento conhecido em amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Polymeris *et al.*, 2010), $\text{CaF}_2:\text{N}$ (Polymeris; Kitis; Tsirliganis, 2006), BeO (Polymeris, 2016), quartzo e feldspato (McKeever *et al.*, 1997). Nyirenda e Chithambo (2017) investigaram as origens desse comportamento OSL em amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ e concluíram que esse comportamento após estímulo com CW-OSL só é possível se as armadilhas principais (opticamente ativas) estiverem quase vazias e se armadilhas muito profundas estiverem com elevado grau de preenchimento. Dessa forma, quando ocorre o estímulo óptico, observa-se que o sinal OSL inicial possui baixa intensidade devido ao mínimo número de cargas aprisionada em armadilhas opticamente ativas. O aumento subsequente da emissão OSL está associado à liberação gradual de cargas aprisionadas em armadilhas mais profundas, que passam a alimentar e preencher armadilhas mais rasas por meio de processos de transferência energética, fomentados pela energia dos fótons da luz estimulante. Essa redistribuição ocorre de maneira lenta e progressivamente menos eficiente, à medida que a população de portadores nas armadilhas profundas se esgota. Como consequência, a taxa de recombinação radiativa atinge um máximo nos instantes iniciais do estímulo, originando um pico característico no perfil de emissão, seguido por um regime de decaimento da intensidade luminescente (Nyirenda; Chithambo, 2017). Esse comportamento reforça a interpretação anteriormente proposta e corrobora com o fato de que nas amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL), em que se pressupõem a transferência de portadores de carga entre armadilhas, o sinal OSL após período é superior ao sinal da amostra $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL), o qual não exibe esse comportamento característico na região inicial da curva de decaimento OSL.

Figura 4.29 – Curvas de emissão OSL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Li}$ sintetizadas via SEL, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. Área ampliada para visualização do pico do sinal OSL.



A Figura 4.30 apresenta as curvas de decaimento OSL dos materiais obtidos via PRE. Os percentuais de *fading* do sinal OSL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$ (PRE) e $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$ (PRE) foram de 43% e 36%, respectivamente. Esses percentuais, comparados aos do *fading* OSL dos materiais produzidos via SEL, podem ser explicados pelo fato das amostras produzidas via PRE emitirem menor sinal OSL, o que faz com que o *background* tenha contribuição considerável. Isso também é observado nos materiais obtidos via SES, no entanto, ocorre com menor relevância (Figura 4.31), pois é possível notar que mesmo após os 15 dias as curvas de OSL de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^0\text{,Li}$ (SES) e $\text{CaSO}_4\text{:Tm}^{3+}\text{,Li}$ (SES) apresentaram *fading* de 40% e 45%, respectivamente.

Figura 4.30 – Curvas de emissão OSL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Li}$ sintetizadas via PRE, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

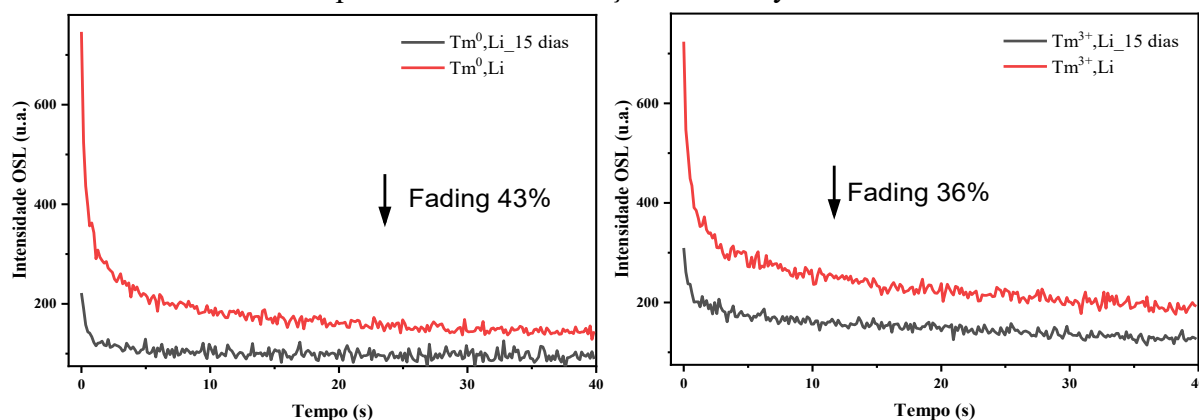
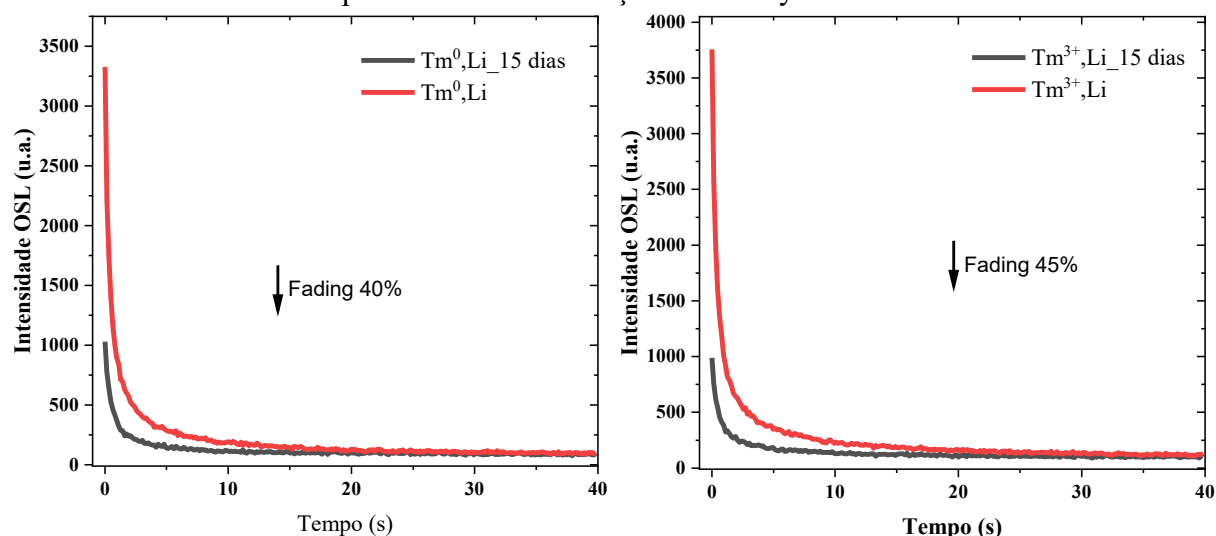


Figura 4.31 – Curvas de emissão OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ sintetizadas via SES, obtidas imediatamente e após 15 dias de irradiação com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.



4.2.2.6 Correlação entre as emissões TL e OSL

Espera-se que mecanismos cinéticos que dão origem aos sinais de TL e OSL estejam, ao menos, parcialmente correlacionados. Isso pode ser constatado por medições sucessivas de TL-OSL ou de OSL-TL, para verificar a interferência que a leitura por uma técnica exerce na luminescência medida pela outra técnica, sem que a amostra seja submetida a tratamento térmico ou irradiação entre uma leitura e outra. Na Figura 4.32 são apresentados os resultados para leituras consecutivas de TL-OSL e OSL-TL das amostras estudadas, após serem irradiadas com 1 Gy de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

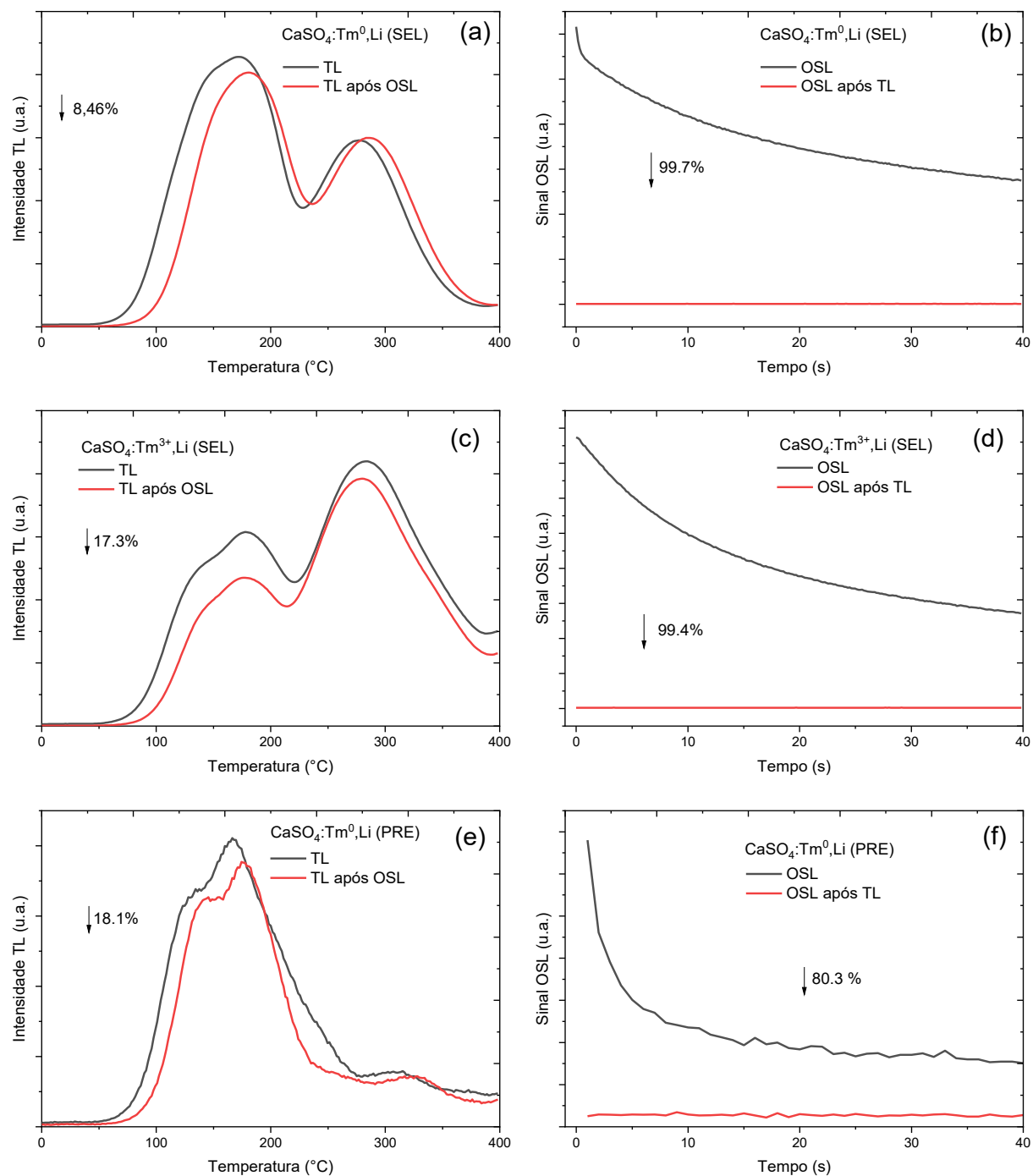
É possível notar que a curva de TL das amostras $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0, \text{Li}$ (SEL) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0, \text{Li}$ (PRE) sofrem pouca influência da leitura OSL. Certa influência é identificada apenas em regiões de menor temperatura. Esse comportamento indica que as armadilhas que dão origem ao sinal TL possuem baixa seção de choque de fotoionização para luz azul, principalmente aquelas responsáveis por pico em torno de 300 °C (Silva, 2023). As emissões TL desses materiais apresentaram redução de 8,0% e 17,0%, respectivamente, após leitura OSL quando comparadas com as emissões TL sem leitura OSL prévia.

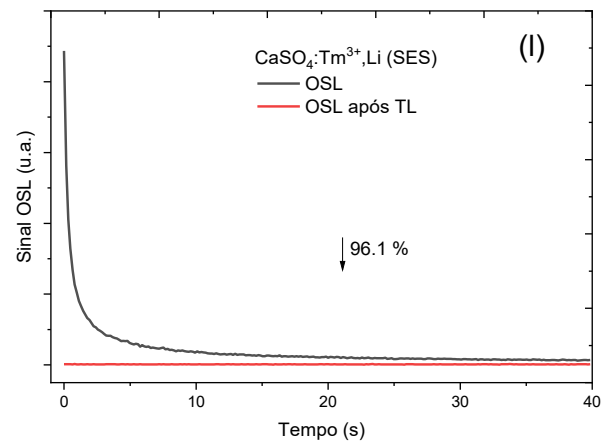
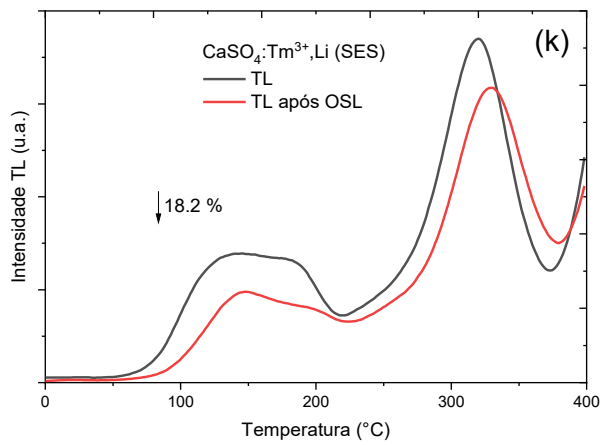
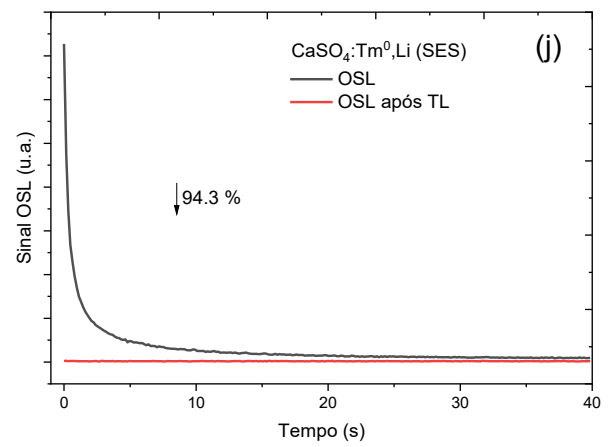
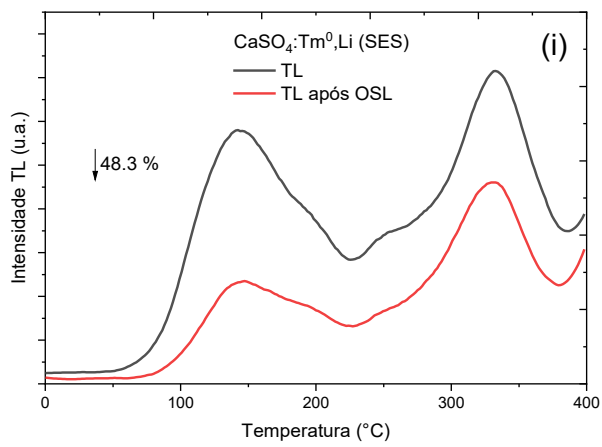
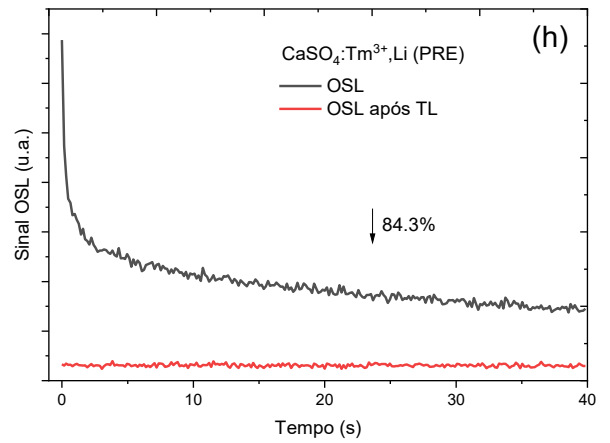
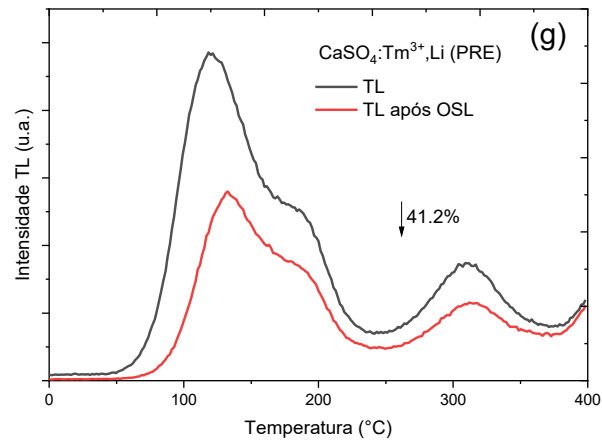
Outras amostras que apresentaram pouca influência no sinal TL após leitura OSL prévia foram as de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Li}$ obtidas via SEL e SES, com reduções de apenas 17,0% e 18,0%, respectivamente. Para essas amostras, as curvas TL obtidas após leitura OSL revelam um pequeno decréscimo em todas as regiões de temperatura, sugerindo que as armadilhas responsáveis por toda emissão TL também têm baixa seção de choque para fotoionização com

luz azul (470 nm) ou que ocorre transferência de cargas das armadilhas mais profundas para as armadilhas mais rasas no momento da leitura. Essa transferência é promovida pela energia da fonte de estímulo óptico. Isso reforça a narrativa para explicar o comportamento atípico OSL da amostra o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL) relatado na seção anterior e corrobora com o decaimento lento OSL, provavelmente ocasionado pelo retardo das transições entre armadilhas intermediárias até armadilhas opticamente ativas. Isso foi observado por Nyirenda e Chithambo (2017) quando estudaram amostras de óxido de alumínio dopado com carbono ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$). Os materiais $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (PRE) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SES) apresentaram as maiores seção de choque de fotoionização visto que as intensidades das emissões TL sofreram decréscimos de 41,2 % e 48,3%, respectivamente.

Todas as amostras apresentaram redução significativa do sinal OSL (maior que 80%) após a leitura da emissão TL, sugerindo que as armadilhas opticamente ativas para luz azul liberam quase que totalmente as cargas armadilhadas após um estímulo térmico até 400 °C. Esse é um comportamento esperado para materiais à base de CaSO_4 estudados para aplicações em dosimetria utilizando ambas as técnicas TL e OSL (Junot *et al.*, 2019; Junot; Souza; Caldas, 2020; Silva *et al.*, 2022). As amostras obtidas via PRE apresentaram menor redução do sinal OSL: 80,3% ($\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$) e 84,3% ($\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$). Isso está associado ao fato desses materiais apresentarem as emissões OSL menos intensas, com o sinal residual sendo a parte majoritária da emissão de fundo (*background*).

Figura 4.32 – Emissões correlacionadas de TL e OSL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Li}$ produzidas via SEL, PRE e SES. Emissões TL-OSL das amostras de: (a e b) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SEL); (c e d) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL); (e e f) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (PRE) e (g e h) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (PRE), (i e j) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^0,\text{Li}$ (SES) e (k e l) $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL) antes e após leitura OSL-TL.





Capítulo 5

Conclusões

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram produzidos policristais de CaSO_4 pelas rotas de síntese SEL, SES e PRE, dopados pelas combinações de túlio na forma de óxido e metálico, e codopado com carbonato de lítio. As análises estruturais empregando DRX revelaram que os compostos obtidos pelas três rotas apresentam padrão cristalográfico predominante ao da ficha do ICSD 01-080-0787, correspondente à fase do β - CaSO_4 anidro de estrutura ortorrômbico e grupo espacial *Bmmb* (63). A análise termogravimétrica comprovou que a temperatura utilizada para tratamento térmico do CaSO_4 resulta em perda de aproximadamente 1,0% de massa quando a amostra é aquecida até 400 °C.

A técnica de MEV revelou micrografias semelhantes para os policristais obtidos pela mesma rota, porém distintas quando se comparam os obtidos por rotas distintas. Em todos os casos, observou-se morfologia irregular com padrões característicos associados a cada rota: grãos de maiores dimensões para os materiais obtidos via SEL; grãos predominantemente em formato de bastões para aqueles sintetizados via SES; e estruturas aglomeradas para os materiais obtidos via PRE. As análises por EDS e pela espectroscopia TL revelaram transições eletrônicas características do lantanídeo túlio em forma trivalente em todas as amostras dopadas com íons desse elemento.

As investigações de TL e OSL revelaram que o desempenho dosimétrico das amostras na forma de pastilha depende fortemente da rota de síntese empregada e da dopagem. Para as amostras avaliadas, as curvas de emissão TL apresentaram um perfil caracterizado por elevada emissão no intervalo de temperaturas entre 100 °C e 320 °C, com a presença de múltiplos picos. A análise por $T_m \times T_{\text{stop}}$ indicou a ocorrência de dois a quatro picos na curva de emissão das amostras, todos associados a um comportamento cinético de primeira ordem. As amostras produzidas pela rota SEL apresentaram intensidade TL cerca de mil vezes maiores do que àquelas obtidas por outras rotas de síntese. Essa resposta luminescente intensa à dose proporcionou maior contraste nos espectros de emissão TL, além de um sinal bem definido, reprodutível e com estabilidade adequada para o pico TL situado em torno de 260 °C. A introdução de íons de túlio na forma de óxido resultou em um aumento substancial da intensidade TL do pico localizado em temperaturas mais elevadas, quando comparado às amostras dopadas com túlio metálico.

As emissões OSL das amostras preparadas via SES e PRE apresentaram decaimento exponencial rápido, revelando elevadas seções de choque das armadilhas para luz azul, utilizada para estímulo óptico nessa técnica. Em contrapartida, os materiais obtidos via SEL, além de apresentarem as maiores intensidades de emissão OSL, exibem um decaimento lento, aparentemente causado pelo retardo provocado pela transferência de cargas de armadilhas mais profundas para armadilhas opticamente ativas.

As amostras apresentaram resposta luminescente linear à dose absorvida, com bons ajustes para ambas as técnicas TL e OSL. Os materiais sintetizados via SEL além de mostrarem as maiores sensibilidades, com destaque para o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL), também apresentaram coeficientes de correlação que indicam alto grau de linearidade da resposta à dose. Os resultados indicaram boa homogeneidade entre as pastilhas, enquanto as reprodutibilidades mostraram valores moderados, passíveis de melhoria mediante correções adequadas, para ambas as técnicas.

A avaliação do *fading* após 15 dias indicou melhor estabilidade do sinal TL na região dosimétrica para as pastilhas de policristais obtidos via SEL, seguidos pelos produzidos via SES. Para as amostras preparadas por PRE, o *fading* TL foi elevado, o que é compatível com a predominância de emissão em baixas temperaturas. Em OSL, todas as amostras apresentaram *fading* significativo no período avaliado, evidenciando a natureza energeticamente rasa das armadilhas opticamente ativas sob estímulo em 470 nm. Esses resultados contribuíram para a compreensão do comportamento cinético dos materiais, em especial do decaimento OSL observado na amostra $\text{CaSO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Li}$ (SEL), que apresentou um pico inicial associado a processos de transferência de cargas. As correlações entre as técnicas revelaram que a leitura TL esvazia quase completamente as armadilhas opticamente ativas, e que há transferências de cargas durante a leitura OSL, de armadilhas mais profundas para armadilhas mais rasas.

Estes resultados contribuem significativamente para o conhecimento científico acerca da produção do CaSO_4 dopado com túlio e codopado com lítio por três rotas distintas, comparando diversos parâmetros dosímetros. Foi possível avaliar algumas características de cada material, sendo os com melhor potencial para uso em dosimetria das radiações ionizantes aqueles produzidos via SEL, devido à intensidade elevada do sinal luminescente e à integridade estrutural, o que os adequa para diversos ciclos de reprodutibilidade, tanto para TL quanto OSL. Seu baixo *fading* de emissão TL do pico dosimétrico é uma das características mais marcantes. Neste estudo, todas as caracterizações TL e OSL foram feitas utilizando o filtro Hoya U-340, que permite a detecção de luz apenas na faixa do UV, evidenciando um diferencial proveniente

da dopagem com íons de túlio por causar emissões intensas nessa região do espectro. Esses íons promovem emissões TL tanto no espectro visível quanto no UV, possibilitando agilidade para leituras subsequentes de OSL e TL, pelo uso de apenas um filtro na leitora.

Em geral, os resultados discutidos neste trabalho confirmam que os fósforos de CaSO_4 codopados com túlio e lítio constituem uma classe versátil e promissora de materiais dosimétricos TL/OSL. Contudo, fazem-se necessários estudos adicionais que contemplem a avaliação de parâmetros dosimétricos complementares, tais como a dependência energética associada a diferentes tipos e energias de fontes de radiação, determinação do LID, bem como a ampliação da faixa de doses na análise da curva dose-resposta, com o objetivo de investigar possíveis efeitos de saturação dos fósforos. Adicionalmente, torna-se necessária a avaliação do comportamento de *fading* em intervalos temporais mais extensos. Além disso, a comparação sistemática das respostas TL e OSL dos fósforos investigados com as de dosímetros comerciais é fundamental para estabelecer, de forma conclusiva, a aplicabilidade dos fósforos produzidos neste estudo na prática no monitoramento rotineiro da radiação.

PERSPECTIVAS FUTURAS

No decorrer deste estudo, surgiram algumas demandas para aprimorar as análises aqui realizadas, que devido ao curto tempo disponibilizado para a pesquisa, não foram atendidas. Dessa forma, estudos mais aprofundados são necessários, dentre eles:

- Produzir os materiais utilizando as rotas de SES e PRE com temperaturas de calcinação mais elevadas.
- Produzir os materiais utilizando as rotas de SES e PRE variando o tempo de calcinação.
- Analisar o comportamento termogravimétrico das amostras policristalinas obtidas via SES e PRE.
- Verificar, via TGA, a influência da temperatura empregada para o tratamento térmico das pastilhas produzidas e medir a massa a cada ciclo de reprodutibilidade.
- Ampliar a faixa de doses empregadas para avaliar possível comportamento de saturação.
- Aumentar as doses empregadas para análises de espectroscopia TL das amostras obtidas via SES e PRE, caso as utilizadas não apresentarem saturação do sinal.
- Avaliar mais períodos de *fading* das amostras, principalmente para tempos mais longos de armazenamento.
- Produzir maiores lotes de pastilhas para as análises de TL e OSL, objetivando aprimoramento dos dados estatísticos.
- Preparar pastilhas com maior quantidade de cristais, principalmente para as rotas de SES e PRE, visando melhoras na estabilidade mecânica e sensibilidade luminescente.
- Preparar pastilhas com diâmetros menores (para diminuir a área de contato das pastilhas com a superfície metálica do cadinho empregado no tratamento térmico, visando maior longevidade mecânica das pastilhas).
- Avaliar a dependência energética e obter o LID das amostras avaliadas.
- Comparar os fósforos produzidos com dosímetros comerciais, tais como: TLD-100 (LiF:Mg,Ti), TLD-200 (CaF₂:Dy), TLD-400 (CaF₂:Mn), TLD-900 (CaSO₄:Dy), Al₂O₃:C e CaSO₄:Dy (IPEN).

REFERÊNCIAS

- ANTONIO, P. L.; CALDAS, L. V. E. Comportamento do sinal TL/OSL e PTTL/PTOSL após tratamento térmico pós-irradiação com fonte de ^{60}Co , em amostras de LiF:Mg,Ti e $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**. v. 16, p. 1–16. 2020.
- ANTONIO, P. L.; CALDAS, L. V. E. Angular dependence of TL and OSL responses of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ commercial detectors in standard beta radiation beams. **International Joint Conference RADIO**. p. 26–29. 2014.
- ANUSAVICE, K. J.; SHEN, C.; RAWLS, H. R. **PHILLIPS' SCIENCE OF DENTAL MATERIALS**. 12. ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Health Science. 2012.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Cornell University: Holt, Rinehart and Winston. 1976.
- ATONE, M. S.; MOHARIL, S. V.; GUNDURAO, T. K. Effective co-dopants for $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ and $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ phosphors. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 1995.
- BAHL, S.; KUMAR, V.; RAS, R.; KUMAR, P. Investigations of OSL properties of $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ phosphor exposed to gamma and beta radiations. **Journal of Luminescence**. v. 181, p. 36–43. 2017.
- BAHL, S.; LOCHAB, S. P.; KUMAR, P. $\text{CaSO}_4\text{:Dy,Mn}$: A new and highly sensitive thermoluminescence phosphor for versatile dosimetry. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 119, p. 136–141. 2016.
- BAKR, M.; PORTAKAL-UÇAR, Z. G.; YÜKSEL, M.; KAYNAR, Ü. H.; AYVACIKLI, M.; BENOUREDJA, S.; CANIMOGLU, A.; TOPAKSU, M.; HAMMOUDEH, A.; CAN, N. Thermoluminescence properties of beta particle irradiated $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ phosphor relative to environmental dosimetry. **Journal of Luminescence**. v. 227, August, p. 117565. 2020.
- BASTANI, S.; OLIVEIRA, L. C.; YUKIHARA, E. G. Development and characterization of lanthanide-doped CaSO_4 for temperature sensing applications. **Optical Materials**. v. 92, p. 273–283. 2019.
- BERNAL, R.; GARCÍA-HARO, A. R.; MACHI, L.; BROWN, F.; PÉREZ-SALAS, R.; CASTAÑO, V. M.; CRUZ-VÁZQUEZ, C. Advances in the synthesis of new Europium doped CaSO_4 phosphors and their thermoluminescence characterization. **Radiation Measurements**. v. 43, p. 371–374. 2008.
- BØTTER-JENSEN, L.; ANDERSEN, C. E.; DULLER, G. A. T.; MURRAY, A. S. Developments in radiation, stimulation and observation facilities in luminescence measurements. **Radiation Measurements**. v. 37, 4, p. 535–541. 2003.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 10. ed. Hoboken, NJ: Wiley. 2018.
- CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâmica**. v. 44, 290, p. 244–251. 1998.
- CAMPOS, L. L.; LIMA, M. F. Dosimetric properties of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ Teflon pellets produced at IPEN. **Rad Prot Dosimetry**. v. 14(4), p. 333–335. 1986.

- CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**. v. 49, 10, p. 4424–4442. 1968.
- CASTRO-CAMPOY, A. I.; BERNAL, R.; CRUZ-VÁZQUEZ, C.; ORANTE-BARRÓN, V. R.; GARCÍA-HARO, A. R.; ALVAREZ-MONTAÑO, V. E. Synthesis and thermoluminescence characterization of self-agglomerating CaSO_4 exposed to beta radiation. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 148, p. 76–79. 2019.
- CASTRO-CAMPOY, A. I.; CRUZ-VÁZQUEZ, C.; PÉREZ-SALAS, R.; CASTAÑO, V. M.; BERNAL, R. Novel non-thermoluminescent $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ dosimeters. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 217, 2025.
- CATLOW, C. R. A. ed. **Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids**. 1. ed. Dordrecht: Springer Dordrecht. 2012.
- CHAGAS, M. A. P. **Novas rotas de preparação de materiais termoluminescentes à base de CaSO_4 com incorporação de terras raras**. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2010.
- CHEN, R.; PAGONIS, V. A Monte-Carlo study of the fading of TL and OSL signals in the presence of deep-level competitors. **Radiation Measurements**. v. 132, p. 106257. 2020.
- CHEN, R.; PAGONIS, V. Study of the stability of the TL and OSL signals. **Radiation Measurements**. v. 81, p. 192–197. 2015.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Rutland, UK: Wiley. 2006.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Harlow: Pearson Education Limited. 2014.
- DANIELS, F.; BOYD, C. A.; SAUNDERS, D. F. Thermoluminescence as a Research Tool. **Science**. p. 343–349. 1953.
- DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **Optica Publishing Group**. v. 2, 7, p. 675–686. 1963.
- ENNACIRI, Y.; BETTACH, M. The chemical behavior of the different impurities present in Phosphogypsum: a review. **Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements**. v. 199, 2, p. 129–148. 2024.
- FORNER, L. A.; VICCARI, C.; NICOLUCCI, P. Dosimetric properties of thermoluminescent pellets of CaSO_4 doped with rare earths at low doses. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 171, p. 108704. 2020.
- FURETTA, C.; KITIS, G. Models in thermoluminescence. **Journal of Materials Science**. v. 39, 7, p. 2277–2294. 2004.
- GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**. New York: Springer. 2005.
- GARCÍA-HARO, A. R.; BERNAL, R.; CRUZ-VÁZQUEZ, C.; KITIS, G.; CASTAÑO, V. M. Thermoluminescence Properties of Novel Self-Agglomerating $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ Phosphors Obtained by an Environmentally Friendly Method. **Advances in Materials Science and Engineering**. v. 2016. 2016.
- GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in

- Sulphide and Silicate Phosphors. **Proceedings of the Physical Society**. v. 60, 6, p. 574. 1948.
- GASPARIAN, P. B. R.; MALTHERZ, A. L. M. C.; YOSHIMURA, E. M.; UMISEDO, N. K.; CAMPOS, L. L. Study of the dosimetric properties of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ using OSL technique. **Journal of Instrumentation**. v. 17, 4. 2022.
- GUCKAN, V.; BEREKET, S.; ALTUNAL, V.; ABUSAID, W.; YEGINGIL, Z. Luminescence properties of Tb and Eu activated CaSO_4 phosphor. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 203, p. 110620. 2023.
- GUCKAN, V.; OZDEMIR, A.; ALTUNAL, V.; YEGINGIL, I.; YEGINGIL, Z. Studies of blue light induced phototransferred thermoluminescence in $\text{CaSO}_4\text{:Mg}$. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B**. v. 448, p. 31–38. 2019.
- HANINGER, T.; HÖDLMOSE, H.; FIGEL, M.; KÖNIG-MEIER, D.; HENNIGER, J.; SOMMER, M.; JAHN, A.; LEDTERMANN, G.; ESSER, R. Properties of the BeOSL dosimetry system in the framework of a large-scale personal monitoring. **Radiat Prot Dosimetry**. v. 170, 1, p. 269–273. 2016.
- HARTMAN, P. On the unit cell dimensions and bond lengths of anhydrite. **European Journal of Mineralogy**. v. 1, 5, p. 721–722. 1989.
- HASHIM, M. S.; YUSOP, S. M.; RAHMAN, I. A. The impact of gamma irradiation on the quality of meat and poultry: A review on its immediate and storage effects. **Applied Food Research**. v. 4, 2, p. 100444. 2024.
- ICRP. **The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection**. ICRP Publication 103. Ann. ICRP 37 (2-4). 2007.
- INGLE, N. B.; OMANWAR, S. K.; MUTHAL, P. L.; DHOPTE, S. M.; KONDAWAR, V. K.; GUNDURAO, T. K.; MOHARIL, S. V. Synthesis of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, $\text{CaSO}_4\text{:Eu}^{3+}$ and $\text{CaSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors. **Radiation Measurements**. v. 43, 7, p. 1191–1197. 2008.
- ISMAIL, M. I. S.; HILMI, A. H.; HAMID, A. R. A.; KARIM, N. A.; MANAN, M. S. A. Characterization of Graphitic Compound Produced from Oil Palm Trunk Waste via Explosive. *Intelligent Manufacturing and Mechatronics*. Singapore, p. 531–538 2024.
- JUNOT, D. O. **Aprimoramento de rotas e produção de dosímetros à base de CaSO_4 com dopagens não usuais**. São Cristóvão, SE: Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, p. 106. 2017.
- JUNOT, D. O.; BARROS, J. P.; CALDAS, L. V.; SOUZA, D. N. Thermoluminescent analysis of $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, Eu crystal powder for dosimetric purposes. **Radiation Measurements**. v. 90, p. 228-232. 2016.
- JUNOT, D. O.; GALEANO, D. C.; SILVA, A. M. B.; SOUZA, D. N.; CALDAS, L. V. E. Development of $\text{CaSO}_4\text{:RE,Li}$ (RE = Tm, Eu, Tb) composites for thermally or optically stimulated luminescence dosimetry. **Radiation Measurements**. v. 176, p. 107217. 2024.
- JUNOT, D. O.; SANTOS, A. G. M.; ANTONIO, P. L.; REZENDE, M. V. S.; SOUZA, D. N.; CALDAS, L. V. E. Dosimetric and optical properties of $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ and $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ crystals produced by a slow evaporation route. **Journal of Luminescence**. v. 210, p. 58–65. 2019.
- JUNOT, D. O.; SOUZA, D. N.; CALDAS, L. V. E. TL/OSL signal of $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ samples produced by variations of the slow evaporation route. **Radiation Measurements**. v. 135, p.

106334. 2020.

KADARI, A.; MAHI, K.; MOSTEFA, R.; BADAOU, M.; MAMECHE, A.; KADRI, D. Optical and structural properties of Mn doped CaSO_4 powders synthesized by sol-gel process. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 688, p. 32–36. 2016.

KARALI, T.; ROWLANDS, A. P.; TOWNSEND, P. D.; PROKIC, M.; OLIVARES, J. Spectral comparison of Dy, Tm and Dy/Tm in CaSO_4 thermoluminescent dosimeters. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 31, 6, p. 754–765. 1998.

KITTEL, C.; JOHNSON, S. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. Berkeley: John Wiley & Sons, Inc. 2005.

KRY, S. F.; ALVAREZ, P.; CYGLER, J. E.; DEWERD, L. A.; HOWELL, R. M.; MEEKS, S.; O'DANIEL, J.; REFT, C.; SAWAKUCHI, G.; YUKIHARA, E. G.; MIHAILIDIS, D. AAPM TG 191: Clinical use of luminescent dosimeters: TLDs and OSLDs. **Medical Physics**. v. 47, 2, p. e19–e51. 2020.

KYONO, A.; IKEDA, R.; TAKAGI, S.; NISHIYASU, W. Structural evolution of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) during thermal dehydration. **Journal of Mineralogical and Petrological Sciences**. v. 117, 1. 2022.

LAKSHMANAN, A. Development and application of solid forms of CaSO_4 : Dy thermoluminescent dosimeters in radiation protection dosimetry - A review. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 181, 2, p. 57–99. 2018.

LAKSHMANAN, A. R. Photoluminescence and thermostimulated luminescence processes in rare-earth-doped CaSO_4 phosphors. **Progress in Materials Science**. v. 44, 1, p. 1–187. 1999.

LAKSHMANAN, A. R.; SIVAKUMAR, V.; SANGEETHA RANI, R.; KALPANA, S. Effect of anion interstitials on the thermoluminescent properties of CaSO_4 :Dy. **Journal of Luminescence**. v. 142, p. 212–219. 2013.

LEWANDOWSKI, A. C.; BARKYOUNB, J. H.; MATHUR, V. K. Thermoluminescence Emission, Excitation and Stimulation Spectra of CaSO_4 :Dy and CaSO_4 :Tm. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 65, 1–4, p. 281–286. 1996.

MADHUSOODANAN, U.; JOSE, M. T.; TOMITA, A.; HOFFMANN, W.; LAKSHMANAN, A. R. A new thermostimulated luminescence phosphor based on CaSO_4 :Ag,Tm for applications in radiation dosimetry. **Journal of Luminescence**. v. 82, 3, p. 221–232. 1999.

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

MALTHEZ, A. L. M. C.; FREITAS, M. B.; YOSHIMURA, E.; BUTTON, V. L. S. N. Aspectos práticos no uso de leitores comerciais para dosimetria com a técnica de luminescência opticamente estimulada (OSL). **XXIII Congresso Brasileiro em Engenharia Biomédica**. p. 1–5. 2012.

MAMDOUH, S.; ALAZAB, H. A.; EL-SAYED, H. M.; EL-FIKI, S. A.; SALAMA, E. Thermoluminescence characteristics, and potential feasibility of a homemade CaSO_4 : Er phosphor. **Journal of Luminescence**. v. 287, p. 121476. 2025.

MANDLIK, N.; DHOLE, S. D.; SAHARE, P. D.; BAKARE, J. S.; BALRAJ, A.; BHATT, B. C. Thermoluminescence studies of CaSO_4 :Dy nanophosphor for application in high dose

measurements. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 148, p. 253–261. 2019.

MANDLIK, N. T.; RONDIA, S. R.; DZADE, N. Y.; KULKARNI, M. S.; SAHARE, P. D.; BHATT, B. C.; DHOLE, S. D. Thermoluminescence, photoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ phosphor: Experimental and density functional theory (DFT) investigations. **Journal of Luminescence**. v. 221, p. 117051. 2020.

MANDLIK, N. T.; SAHARE, P. D.; DHOLE, S. D. Effect of size variation and gamma irradiation on thermoluminescence and photoluminescence characteristics of $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ micro- and nanophosphors. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 159, p. 109080. 2020.

MAY, C. E.; PARTRIDGE, J. A. Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides. **The Journal of Chemical Physics**. v. 40, 5, p. 1401–1409. 1964.

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

MCKEEVER, S. W. S.; BØTTER-JENSEN, L.; AGERSNAP LARSEN, N.; DULLER, G. A. T. Temperature dependence of OSL decay curves: Experimental and theoretical aspects. **Radiation Measurements**. v. 27, 2, p. 161–170. 1997.

MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. **Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses**. Ashford, UK: Nuclear Technology Publishing. 1995.

MEDLIN, W. L. Thermoluminescence in anhydrite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 18, 2–3, p. 238–252. 1961.

MOHAMED, S.; SALAMA, E.; ALAZAB, H. A.; BAKRY, A.; SHARMA, A.; ASSRAN, Y. Synthesis and characterization of high-sensitivity Dy,Eu co-doped CaSO_4 thermoluminescent phosphor using coprecipitation technique. **Luminescence**. v. 39, 1, p. 1–7. 2024.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**. v. 44, 6, p. 1272–1276. 2011.

NAGABHUSHANA, H.; NAGARAJU, G.; NAGABHUSHANA, B. M.; SHIVAKUMARA, C.; CHAKRADHAR, R. P. S. Hydrothermal synthesis and characterization of CaSO_4 pseudomicrorods. **Philosophical Magazine Letters**. v. 90, 4, p. 289–298. 2010.

NAMBI, K. S. V.; BAPAT, V. N.; GANGULY, A. K. Thermoluminescence of CaSO_4 doped with rare earths. **J. Phys. C: Solid State Phys.** v. 7, p. 4403. 1974.

NANTO, H.; OKADA, G. Optically stimulated luminescence dosimeters: principles, phosphors and applications. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 62, 1. 2023.

NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**. v. 78, 2014, p. 33–74. 2014.

NISHIBAYASKI, I. V.; SILVEIRA, A. L. S.; MEIRA-BELO, L. C. Dose response of Fricke Gel dosimeters with distinct indicators. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**. v. 12, p. 1–12. 2025.

NUNES, M. G. **Desenvolvimento do dosímetro termoluminescente de $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ para a monitoração individual e a dosimetria clínica de fótons e elétrons**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 144. 2012.

- NUNES, M. G.; CAMPOS, L. L. Study of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ and LiF:Mg,Ti detectors TL response to electron radiation using a SW Solid Water phantom. **Radiation Measurements**. v. 43, 2–6, p. 459–462. 2008.
- NYIRENDA, A. N.; CHITHAMBO, M. L. Factors in influencing the shape of CW-OSL signal obtained by stimulation of very deep traps in carbon-doped aluminium oxide: An experimental study. **Journal of Luminescence**. v. 192, p. 436–442. 2017.
- OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. **Física das Radiações**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos. 2010.
- OLIVEIRA, F. M. da C.; BORGES, L. E. P.; MELO, E. B. De; BARROS, M. L. S. C. Características Mineralógicas e Cristalográficas da Gipsita do Araripe. **Holos**. v. 5, p. 71–82. 2012.
- 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. Thermoluminescence study of Mn doped lithium tetraborate powder and pellet samples synthesized by solution combustion synthesis. **Journal of Luminescence**. v. 173, p. 149–158. 2016.
- PAGONIS, V.; KITIS, G.; FURETTA, C. **Numerical and practical exercises in thermoluminescence**. New York: Springer. 2006.
- PODGORSKAK, E. B. **Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students**. Vienna: International Atomic Energy Agency. 2005.
- POLYMERIS, G. S. Thermally assisted OSL (TA-OSL) from various luminescence phosphors ; an overview. **Radiation Measurements**. v. 90, p. 145–152. 2016.
- POLYMERIS, G. S.; KITIS, G.; TSIRLIGANIS, N. C. Correlation between TL and OSL properties of CaF_2 : N. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**. v. 251, p. 133–142. 2006.
- POLYMERIS, G. S.; RAPTIS, S.; AFOUXENIDIS, D.; TSIRLIGANIS, N. C.; KITIS, G. Thermally assisted OSL from deep traps in Al_2O_3 : C. **Radiation Measurements**. v. 45, 3–6, p. 519–522. 2010.
- PRABHU, N. S.; SHARMILA, K.; KUMARASWAMY, S.; SOMASHEKARAPPA, H. M.; SAYYED, I.; AL-GHAMDI, H.; ALMUQRIN, A. H.; KAMATH, S. D. An examination of the radiation-induced defects and thermoluminescence characteristics of Sm_2O_3 doped $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{LiF} - \text{B}_2\text{O}_3$ glass system for γ -dosimetry application. **Optical Materials**. v. 118, p. 111252. 2021.
- PRADHAN, A. S.; LEE, J. I.; KIM, J. L. Recent developments of optically stimulated luminescence materials and techniques for radiation dosimetry and clinical applications. **Journal of medical physics**. v. 33, 3, p. 85–99. 2008.
- PROKIĆ, M. Improvement of the thermoluminescence properties of the non-commercial dosimetry phosphors CaSO_4 : Dy and CaSO_4 :Tm. **Nuclear Instruments and Methods**. v. 151, 3, p. 603–608. 1978.
- QI, J.; ZHU, H.; ZHOU, P.; WANG, X.; WANG, Z.; YANG, S.; YANG, D.; LI, B. Application of phosphogypsum in soilization: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 20, 9, p. 10449–10464. 2023.

RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps - I. The study of trap distributions. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**. v. 184, 999, p. 365–389. 1945.

RANI, R. S.; LAKSHMANAN, A. R.; SIVAKUMAR, V.; VENKATASAMY, R.; ANNALAKSHMI, O.; JOSE, M. T.; MARIMUTHU, K. N. Redox and charge transfer processes and luminescence in $\text{CaSO}_4\text{:Zn,Mn}$. **Radiation Measurements**. v. 76, p. 8–16. 2015.

RIBEIRO, D. R. S.; SOUZA, D. N.; MAIA, A. F.; BALDOCHI, S. L.; CALDAS, L. V. E. Applicability of pure LiF in dosimetry. **Radiation Measurements**. v. 43, p. 1132–1134. 2008.

RISØ. **Guide to The Risø TL/OSL Reader**. Denmark.: DTU Denmark. 2021.

SALAH, N.; SAHARE, P. D.; LOCHAB, S. P.; KUMAR, P. TL and PL studies on $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ nanoparticles. **Radiation Measurements**. v. 41, 1, p. 40–47. 2006.

SALIKHODZHA, Z. M.; NURAKHMETOV, T. N.; AKILBEKOV, A. T.; ZHUNUSBEKOV, A. M.; KAINARBAY, A. Z.; SADYKOVA, B. M.; DAURENBEKOV, D. H.; ZHANGYLYSOV, K. B. Recombination luminescence in CaSO_4 . **Radiation Measurements**. v. 125, p. 19–24. 2019.

SANTOS, M. F. S.; SILVA, C. H. P.; CAVALCANTI, I. M. G. A.; JUNOT, D. O.; SILVA, A. M. B.; REZENDE, M. V. S.; NOVAIS, É. R. P.; CALDAS, L. V. E.; NOVAIS, A. L. F.; SOUZA, D. N. Unraveling the structural, optoelectronic, and mechanical properties of calcium sulfate. **Computational Condensed Matter**. v. 46, p. e01181. 2026.

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

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**. v. 32, 5, p. 751–767. 1976.

SHINSHO, K.; HARADA, K.; YAMAMOTO, Y.; URUSHIYAMA, A. Differences in glow curves structure of nano- and microcrystals of CaSO_4 : Dy measured at a low heating rate. **Radiation measurements**, v. 43, p. 236–240. 2008.

SHINSHO, K.; WATANABE, E.; URUSHIYAMA, A. Elucidation of the annealing process required in the preparation of the thermoluminescence phosphor of CaSO_4 : Tm. **Journal of applied physics**, v. 100. 2006.

SILVA, A. M. B. **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 (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, p. 117. 2023.

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. 2020.

SILVA, A. M. B.; 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**. v. 199, p. 110874. 2023.

SILVA, A. M. B.; RODRIGUES, D. S.; GUEDES, B. D. O.; SILVEIRA, I. S.; ANTONIO, P.

- L.; JUNOT, D. O.; CALDAS, L. V. E.; SOUZA, D. N. Exploring the luminescence properties and dosimetric characteristics of $\text{CaSO}_4\text{:Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$, and $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ phosphors synthesized by slow evaporation route. **Radiation Measurements**. v. 177. 2024.
- SILVA, A. M. B.; SOUZA, D. N.; CALDAS, L. V. E. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence of $\text{CaSO}_4\text{:Mn,Tb}$ with different dopant concentrations. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 237, p. 113032. 2025.
- 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, May 2021, p. 110207. 2022.
- SILVA, R. C.; SILVA, R. M.; AQUINO, K. A. S. A Interação da Radiação Gama com a Matéria no Processo de Esterilização. **Revista Virtual de Química**. v. 6, 6, p. 1624–1641. 2014.
- SILVA, W. J. R. **Síntese e investigação das propriedades termoluminescentes de nanopartículas de CaAl_2O_4 não dopado e dopado com Ce^{3+}** . Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto de Ciências e Tecnologia de Sorocaba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, p.73. 2024.
- SOUZA, S. O.; SOUZA, D. N.; BAFFA, O.; D’ERRICO, F. Novos materiais dosimétricos para aplicações em física médica. **Revista Brasileira de Física Médica**. v. 13, 1, p. 24–33. 2019.
- TAUHATA, L.; SALATI, I.; PRINZIO, R. Di; PRINZIO, A. R. Di. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. 10. ed. Rio de Janeiro, RJ: IRD/CNEN. 2014.
- THIERRY-CHEF, I.; CARDIS, E.; DAMILAKIS, J.; FRIJA, G.; HIERATH, M.; HOESCHEN, C. Medical applications of ionizing radiation and radiation protection for European patients , population and environment. **EPJ Nuclear Sci. Technol.** v. 44. 2022.
- TURNER, J. E. **Atoms, Radiation, and Radiation Protection**. 3. ed. Oak Ridge, TN: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007.
- URQUHART, P. Review of rare earth doped fibre lasers and amplifiers. **IEE Proceedings J Optoelectronics**. v. 135, 6, p. 385. 1988.
- VERMA, A.; SINGH, A. K.; CHOURASIYA, N.; KUMAR, S. A comparative study of gamma irradiated $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu, Dy ($M = \text{Zn, Ba, Ca, Sr}$), $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$: Eu phosphor and $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ phosphor for dosimetry application. **AIP Conference Proceedings**. v. 050002. 2020.
- VIEIRA, M. E. M.; SILVA, M. L. S. e; OLIVEIRA, L. F. C. De; PERRONE, Í. T.; STEPHANI, R. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos. **Research, Society and Development**. v. 10, 10, p. e262101018622. 2021.
- WATANABE, K. Properties of $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ phosphor under vacuum ultraviolet excitation. **Physical Review**. v. 83, 4, p. 785–791. 1951.
- WU, C.; ZHAI, W.; CHANG, J.; LIU, W.; LIU, W. The effect of plaster ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) on the compressive strength, selfsetting property, and in vitro bioactivity of silicate-based bone cement. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**. v. 101 B, 2, p. 279–286. 2013.

- YAMASHITA, T.; NADA, N.; ONISHI, H.; KITAMURA, S. Calcium sulfate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. **Health Physics**. v. 21, 2, p. 295–300. 1971.
- YAMASHITA, T.; SAKAI, K.; KITAMURA, S. Calcium sulfate activated by lead and manganese for thermoluminescence dosimetry. **Journal of Nuclear Science and Technology**. v. 7, 2, p. 105–110. 1970.
- YAN, T. T.; WU, S. Y.; FANG, M.; CHEN, Q. H. Research of Preparation and Properties of CaSO_4/HA Bone Graft Substitute. **Applied Mechanics and Materials**. v. 707, p. 154–157. 2014.
- YASHASWINI; PANDURANGAPPA, C.; DHANANJAYA, N. Structural and optical studies of $\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+}$ nanorods for display and dosimetric applications. **European Physical Journal Plus**. v. 134, 4. 2019.
- YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações : interação da radiação com a matéria. **Revista Brasileira de Física Médica**. v. 3, 1, p. 57–67. 2009.
- YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. **Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Oklahoma: John Wiley & Sons Ltd. 2011.
- YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in medicine. **PHYSICS IN MEDICINE AND BIOLOGY**. v. 351. 2008.
- YUKIHARA, E. G.; MILLIKEN, E. D.; OLIVEIRA, L. C.; ORANTE-BARRÓN, V. R.; JACOBSON, L. G.; BLAI, M. W. Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials. **Journal of Luminescence**. v. 133, p. 203–210. 2013.
- ZAHEDIFAR, M.; MEHRABI, M.; HAROONI, S. Synthesis of CaSO_4 : Mn nanosheets with high thermoluminescence sensitivity. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 69, 7, p. 1002–1006. 2011.
- ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Aplicação de gesso agrícola e especiação iônica da solução de um Latossolo sob sistema plantio direto. **Ciencia Rural**. v. 37, 1, p. 110–117. 2007.

APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

- [1] **M.F.S. Santos**, C.H.P. Silva, I.M.G.A. Cavalcanti, D.O. Junot, A.M.B. Silva, M.V.S. Rezende, É.R.P. Novais, L.V.E. Caldas, A.L.F. Novais, D.N. Souza, Unraveling the structural, optoelectronic, and mechanical properties of calcium sulfate, *Comput. Condens. Matter* 46 (2026) e01181. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2025.e01181>.
- [2] C. H. P. Silva, **M. F. S. Santos**, G. J. Pirôpo, I. M. G. A. Cavalcanti, J. L. O. Lucena, E. R. P. Novais, A. L. F. Novais, M. V. Lalic, D. N. Souza, M. V. S. Rezende, Comprehensive DFT study of the optoelectronic and thermomechanical properties of orthorhombic RbBaPO₄ for device applications, *Physica B: Condensed Matter* 728 (2026) 418404. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2026.418404>.
- [3] C.P. Santos, C.H.P. Silva, **M.F.S. Santos**, É.R.P. Novais, D. N. Souza, M.V. S. Rezende, A. L.F. Novais, DFT to study the structural, optoelectronic and mechanical properties of CuNiPd and Cu₂PPd₂ alloys, *J. Alloys Compd.* 1038 (2025) 182830. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182830>.

Submetidos em fase de revisão:

- [4] I. M. G. A. Cavalcanti, C. H. P. Silva, **M. F. S. Santos**, E. R. P. Novais, A. C. Marçal, M. V. S. Rezende, A. L. F. Novais, D. N. Souza, Insights into the structural, optoelectronic and elastic properties of polypeptide fragment (HCNO)₁₂ via DFT, *J. Biophysical Chemistry* (2026).

Em fase final de redação:

- [5] (Primeiro autor), Structural, morphological, chemical, and dosimetric characterization of CaSO₄:Dy,Mn phosphor for TL/OSL dosimetry
- [6] (Primeiro autor), CaSO₄-based matches for thermally and optically stimulated luminescence dosimetry – A review
- [7] (coautor), DFT and experimental insights into the structural, electronic, and optical properties of magnesium tetra and diborate