

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ADRIANA PEREIRA REWAY

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DETECTORES OSL BASEADOS NA FLUORITA
NATURAL BRASILEIRA COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

CURITIBA

2021

ADRIANA PEREIRA REWAY

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DETECTORES OSL BASEADOS NA FLUORITA
NATURAL BRASILEIRA COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

**OSL efficiency of CaF₂ detectors based on Brazilian natural fluorite with the
addition of metallic nanoparticles**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Física - Área de Concentração: Física Nuclear.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Anna Luiza Metidieri Cruz Malthez

Coorientador: Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Junior

CURITIBA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



ADRIANA PEREIRA REWAY

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DETECTORES OSL BASEADOS NA FLUORITA NATURAL BRASILEIRA
COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Física .

Data de aprovação: 30 de Julho de 2021

Prof.a Anna Luiza Metidieri Cruz Malthez, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Elizabeth Mateus Yoshimura, Doutorado - Universidade de São Paulo (Usp)

Prof Emilson Ribeiro Viana Junior, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/07/2021.

AGRADECIMENTOS

Os meus agradecimentos vão primeiramente para minha orientadora, professora Anna Luiza, pelo apoio, dedicação, compreensão, ensinamentos e por toda paciência e contribuição ao longo de toda trajetória deste trabalho, desde a iniciação científica.

Agradeço ao meu coorientador, professor Arandi, e ao grupo do FotoNanoBio pelo espaço e aprendizados. Em especial, ao Thiago, pela produção das nanopartículas utilizadas nessa pesquisa.

Meu reconhecimento e agradecimento Grupo de Física Médica e Dosimetria das Radiações do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, especialmente à Nancy Umisedo e a professora Elisabeth Yoshimura pela oportunidade, contribuição e por manter as portas abertas dos laboratórios do grupo.

Agradeço à minha mãe, Andreia, que sempre me apoiou em todas as decisões e ao meu namorado, Felipe, pelo apoio e companhia durante essa trajetória. Sem vocês seria difícil ter vencido este desafio!

Meus agradecimentos à UTFPR, em especial aos professores do DAFIS que me acompanham desde minha entrada na Universidade, no curso de radiologia, e que contribuíram para meu crescimento acadêmico e me inspiraram em meu amor pela ciência e pela física e aos professores e coordenadores do PPGFA.

“Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade.”

(Marie Curie)

RESUMO

Detectores por luminescência opticamente estimulada (OSL - *Optically Stimulated Luminescence*) permitem estimativas da dose de radiação ionizante absorvida pelo material após irradiação devido às propriedades luminescentes do material detector. Estas propriedades estão relacionadas aos efeitos de absorção e emissão da luz que são características intrínsecas da estrutura de bandas do material. Com o objetivo de estudar o efeito das nanopartículas metálicas (Nps-M) na sensibilidade e eficiência de detectores OSL baseado na fluorita natural brasileira (CaF_2) foram produzidas folhas detectoras de CaF_2 e adicionadas à sua superfície Nps-M em suspensão de acetona. As Nps escolhidas para este estudo foram dos seguintes elementos químicos: prata (Nps-Ag), ouro (Nps-Au), chumbo (Nps-Pb) e bismuto (Nps-Bi). As Nps-M foram produzidas por processo de ablação laser em solução (LASiS - *Laser Ablation Synthesis in Solution*) em acetona. As folhas detectoras foram confeccionadas sob a forma de filme fino e após a adição das Nps-M foram recortadas em pastilhas circulares de aproximadamente 3 mm de diâmetro. Dessa forma, com o objetivo de analisar a eficiência e a resposta OSL das amostras, estas foram irradiadas com diferentes tipos e energias de radiação ionizante. Por meio deste estudo verificou-se que há dependência da concentração de Nps-M na eficiência do detector OSL de CaF_2 . Além disso, constatou-se que a resposta do detector com Nps-M varia quando comparada a resposta dos detectores sem Nps-M conforme o valor de dose e tipo de radiação incidente. Todos os detectores com adição de Nps-M expostos a partículas beta apresentaram aumento na eficiência luminosa. Como forma de comparação, foram produzidas folhas sem CaF_2 com e sem adição de Nps-M. As amostras sem CaF_2 e com Nps-Pb apresentaram maior sensibilidade em relação às demais amostras sem CaF_2 para todas as energias, podendo ser um indicativo do efeito LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*) com a estimulação óptica de leitura realizada na faixa do azul (~470nm). Para os detectores com CaF_2 e com Nps-Pb e Nps-Bi foi possível observar um aumento de 34% e 26% nos valores de intensidade OSL, respectivamente, para todas as doses empregadas quando comparadas aos detectores sem Nps-M.

Palavras-chave: Detectores OSL; Nanopartículas metálicas; Fluorita natural brasileira; LSPR.

ABSTRACT

Optically Stimulated Luminescence (OSL) detectors allow estimating the absorbed dose of ionizing radiation by the detector, after irradiation due to luminescent properties of the detector material. These properties are related to the effects of light absorption and emission, that are intrinsic characteristics in band structure. In order to study the effect of metallic nanoparticles (Nps-M) on the sensitivity and efficiency of OSL detectors based on natural Brazilian fluorite (CaF_2), CaF_2 detector thin films were produced and added a Nps-M in acetone suspension. The Nps used for this study were: silver (Nps-Ag), gold (Nps-Au), lead (Nps-Pb) and bismuth (Nps-Bi) produced by laser ablation process (LASiS) in acetone. OSL detectors were produced in sheets and cut into circular pellets (about 3 mm) that were distributed into groups with and without CaF_2 . In order to analyze the efficiency and OSL response of the samples, those were exposed with different types and energies of ionizing radiation. Through this study, it was verified that there is a dependence of the concentration of Nps-M with the efficiency of the CaF_2 OSL detector. Furthermore, it was found that the response of the detector with Nps-M, compared to the response of detectors without Nps-M, changes according the dose and type of incident radiation. The influence of the LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance) effect of the Nps-M was observed in the study of the efficiency of CaF_2 with Nps-M detectors. All detectors with the addition of Nps-M, expose to beta particles, presented an increase in luminescent efficiency. Nps-Pb samples without CaF_2 presented an increase in sensitivity for all energies, which may be an indicator of the LSPR effect for stimulation with a blue LED. It was also possible to observe an increase of 26% and 34% in the OSL intensity values of detectors with Nps-Bi and Nps-Pb respectively, for all doses used when compared to detectors without Nps-M. Based on the results, the hypothesis that the LSPR effect occurs due to stimulation in the blue band (Risø stimulation LED) and self-stimulation by luminescent emission from CaF_2 crystals can be inferred.

Keywords: OSL detectors; Metallic nanoparticles; Natural Calcium Fluoride; Radiation detectors; LSPR

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de irradiação e leitura de um detector OSL ilustrando o modelo de bandas simplificado.	26
Figura 2 - Intensidade de sinal OSL de um modelo complexo, no qual o sinal total é composto por todos os níveis de armadilhas (dosimétricas, rasas e profundas).	27
Figura 3 - Diferentes colorações dos cristais de fluorita provenientes de diferentes localidades. (a) Bahia (b) Rio Grande do Norte (c) Santa Catarina.	30
Figura 4 - Curva dose-resposta para o sinal OSL de CaF_2 : nat para doses extremamente baixas.	31
Figura 5 - Etapas na formação das Nps pelo método LASiS.	36
Figura 6 - Imagens típicas de TEM de algumas das suspensões de Nps-Au. a) Ablação de 1064 nm em água pura; b) ablação de 532 nm em água pura; c) ablação de 1064 nm em acetona pura; d) ablação de 532 em acetona pura.	37
Figura 7 - (a) Microscopia eletrônica de transmissão evidenciando o diâmetro e a forma das Nps-Bi em uma escala com ampliação de 40000 vezes. (b) DLS da distribuição do tamanho do diâmetro das Nps-Bi, sendo a maior parte por volta de 70 nm (c) espectro UV de absorção das Nps-Bi.	38
Figura 8 - (a) Nps-Ag em suspensão evidenciando o diâmetro. (b) UV-vis de duas Nps-Ag indiciando o pico de absorção em 400 nm.	39
Figura 9 - Taça de Lycurgus, artefato utilizado no Império Romano (século 4 d.C.).	40
Figura 10 - Esquema de efeito de ressonância plasmônica. a) LSPR em nanoesferas metálicas de tamanho menor que o comprimento de onda da luz incidente. b) SPRP em filmes metálicos.	41
Figura 11 - Detectores de CaF_2 em pastilha (esquerda) produzidos a partir da folha detectora flexível OSL de CaF_2 (direita).	45
Figura 12 - Histograma da distribuição da Intensidade OSL da folha detectora de CaF_2 utilizada.	45
Figura 13 - Alvos metálicos utilizados para a ablação e obtenção nas Nps (da esquerda para direita: Au, Ag, Bi e Pb).	46

Figura 14 - Nps obtidas pela ablação do Laser (da esquerda para direita: Au, Ag, Bi e Pb).	47
Figura 15 - Espectro de absorção das Nps-Ag, Nps-Au, Nps-Bi e Nps-Pb obtidos pela técnica UV-Vis para Nps-M obtidas por LASiS.	48
Figura 16 - DLS evidenciando a distribuição média do tamanho das Nps-M obtidas por LASiS em acetona.	49
Figura 17 - Imagens obtidas por meio do MET para as Nps-M obtidas por LaSiS em acetona. Em ordem, da esquerda para a direita: Nps-Ag e Nps-Au (acima), Nps-Bi e Nps-Pb (abaixo).	50
Figura 18 - Tiras verticais provenientes da folha detectora OSL de CaF ₂ com duas gotas de cada solução de Nps-M depositadas sob sua superfície.	52
Figura 19 - Desenho esquemático de um leitor TL/ OSL automatizado.	53
Figura 20 - Leitor Risø TL/OSL-DA 20 (DTU – Nutech), utilizado para a leitura dos detectores. Está localizado no Laboratório do Grupo de Dosimetria das Radiações e Física Médica do IFUSP.....	53
Figura 21 - Espectro de transmissão do filtro U-340 e intensidade da luz emitida pelos LEDs azuis em função do comprimento de onda.	54
Figura 22 - Carrossel no qual são dispostos os detectores para irradiação e/ou leitura.	54
Figura 23 - Fontes radioativas dispostas na sala de fontes do GFMDR-IFUSP. Da esquerda para direita: Fonte de ¹³⁷ Cs, Tubo de raios X industrial e fonte de ⁶⁰ Co.	55
Figura 24 - (a) e (b): Detectores OSL nas embalagens protegidos da exposição à luz organizados entre as placas de PMMA antes da irradiação.	57
Figura 25 - Sensibilidade OSL de um detector de CaF ₂ conforme deposição das Nps- Ag.....	59
Figura 26 - Intensidade OSL ao longo do tempo para as amostras sem CaF ₂ e detectores OSL de CaF ₂ com e sem Nps-Bi irradiados com Raios X de 48 keV.....	60
Figura 27 - Comparação entre as sensibilidades das pastilhas sem CaF ₂ com Nps-M a partir do controle para Raios X de 48 keV de energia.	61
Figura 28 - Comparação entre as sensibilidades das pastilhas sem CaF ₂ com Nps-M a partir do controle para Raios X de 83 keV de energia.	61

Figura 29 - Comparação entre as sensibilidades das pastilhas sem CaF ₂ com Nps-M a partir do controle para a energia de 660 keV de fótons provenientes da fonte de ¹³⁷ Cs.....	62
Figura 30 - Comparação entre as sensibilidades das pastilhas sem CaF ₂ com Nps-M a partir do controle para a energia de 2,7 MeV provenientes da fonte de ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y responsável pela emissão de partículas beta.	62
Figura 31 - Comparação entre as sensibilidades dos detectores de CaF ₂ com Nps-M a partir do controle para Raios X de 48 keV de energia.	64
Figura 32 - Comparação entre as sensibilidades dos detectores de CaF ₂ com Nps-M a partir do controle para Raios X de 83 keV de energia.	64
Figura 33 - Comparação entre as sensibilidades dos detectores de CaF ₂ com Nps-M a partir do controle para a energia de 660 keV de fótons provenientes da fonte de ¹³⁷ Cs.....	65
Figura 34 - Comparação entre as sensibilidades dos detectores de CaF ₂ com Nps-M a partir do controle para a energia de 2,7 MeV provenientes da fonte de ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y responsável pela emissão de partículas beta.	66
Figura 35 - Intensidades luminosas em função da dose emitidas pelas amostras sem CaF ₂ com Nps-Pb e Nps-Bi (acima) e dose resposta dos detectores de CaF ₂ sem e com Nps-Pb e Nps-Bi (abaixo).....	67

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

Al ₂ O ₃ :C	Óxido de alumínio dopado com carbono
ARN	<i>Ribonucleic acid</i>
BeO	Óxido de berílio
C ₃ H ₆ O	Acetona
CaF ₂	Fluoreto de cálcio
CaF ₂ :Tm	Fluoreto de cálcio dopado com túlio
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
Co	Cobalto
Cs	Césio
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> (espalhamento de luz dinâmico)
Dy	Disprósio
EM	Eletromagnéticas
GDOIN	Grupo de Dosimetria e Instrumentação
GO	Óxido de grafeno
Gy	Gray
ICRU	<i>International Commission on Radiation Units and Measurements</i>
ICRP	<i>International Commission on Radiological Protection</i>
IV	Infravermelho
I _{OSL}	Intensidade OSL
KERMA	Kinetic Energy Released per unit of Mass
K ^{col}	Kerma de colisão
kvp	Quilovolts de pico
LASiS	<i>Laser Ablation Synthesis in Solution</i>
LED	<i>Light Emitting Diodes</i>
LiF:Mg,Ti	fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio
LSPR	Efeito de banda de superfície plasmônica
MeV	Mega elétron-volt
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MOSFET	<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor</i>

NaCl	Cloreto de sódio
Nd	Neodímio
Nps-M	Nanopartículas metálicas
Nps-Ag	Nanopartículas de prata
Nps-Au	Nanopartículas de ouro
Nps-Bi	Nanopartículas de bismuto
Nps-Pb	Nanopartículas de chumbo
OSL	<i>Optically Simulated Luminescence</i>
OTOR	<i>One-Trap-One-Recombination</i>
PCR	Partículas carregadas rápidas
RL	Radioluminescência
SC	Santa Catarina
SCS	Síntese de combustão em solução
SI	Sistema internacional de unidades
S _{OSL}	Sensibilidades OSL
Sr	Estrôncio
Sv	Sievert
TiO ₂	Dióxido de titânio
TL	Termoluminescentes
Tm	Túlio
TSEB	<i>Total Skin Electron Beam</i>
UV	Ultravioleta
Z	Número atômico
Z _{ef}	Número atômico efetivo
ZnO	Óxido de zinco
ZnS	Sulfeto de zinco
Y	Ítrio
YAG	Ítrio-alumínio-granada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE COM A MATÉRIA	20
4	GRANDEZAS E UNIDADES	23
4.1	DOSE ABSORVIDA	23
4.2	KERMA.....	24
5	LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA	25
5.1	MODELO DE BANDA SIMPLIFICADO	25
5.2	INTENSIDADE OSL	27
5.3	MATERIAIS OSL.....	29
5.4	FLUORETO DE CÁLCIO (CaF ₂)	29
6	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	35
6.1	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS	36
6.1.1	Síntese de Ablação a Laser em Solução (LASiS)	36
6.2	EFEITO DE RESSONÂNCIA PLASMÔNICA	39
6.3	APLICAÇÕES EM DOSIMETRIA.....	41
7	MATERIAIS E MÉTODOS	44
7.1	PRODUÇÃO E CONFECÇÃO DAS FOLHAS DETECTORAS	44
7.2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NPS-M	46
7.3	MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	50
7.4	DEPOSIÇÃO DAS NPS-M E DIVISÃO DOS GRUPOS	51
7.5	LEITURA NO LEITOR AUTOMATIZADO R/SØ TL/OSL.....	52
7.6	FONTES DE RADIAÇÃO IONIZANTE E IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
7.7	ANÁLISE DO SINAL OSL E TRATAMENTO DE DADOS.....	57
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
9	CONCLUSÃO	69
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

A radiação é uma forma de energia em trânsito que pode interagir e depositar sua energia no meio em que está se propagando. A radiação é considerada ionizante quando possui energia suficiente para ionizar moléculas ou átomos, ou seja, sua energia é suficiente para romper a energia de ligação dos átomos do material ou arrancar elétrons, ou seja, com frequências acima de 10^{16} Hz (ATTIX, 1986).

As radiações ionizantes e seus efeitos têm aplicações em diversas áreas, incluindo indústrias, serviços e medicina. Na área industrial, com a radiação ionizante proveniente de fontes de raios X (radiografia) ou raios gama (gamagrafia), destacam-se o uso na inspeção da integridade de peças e conjuntos lacrados de até 25 cm de espessura, verificação de possíveis alterações na estrutura de materiais poliméricos e caracterização de hidrogéis utilizados no tratamento de queimaduras. Na área de serviços, por exemplo, a radiação ionizante é empregada na esterilização de produtos e aparatos médicos e cirúrgicos, tratamento de gases industriais e esgotos por meio da decomposição de produtos tóxicos (PINO e GIOVEDI, 2005).

Na medicina, a radiação ionizante é bastante utilizada e é fundamental no diagnóstico por imagem, como por exemplo exames radiográficos e tomografia. Também é utilizada como terapia, destacando-se a radioterapia, que trata diversos tipos de cânceres e lesões. Como terapia também possui aplicações em tratamento da micose fungóide por meio de feixes de elétrons na irradiação de corpo inteiro (TSEB - *Total Skin Electron Beam*) (MORRIS *et al.*, 2017) e tratamento de quelóides por meio da betaterapia (VEEN e KAL, 2007).

A radiação pode ser proveniente de fontes emissoras artificiais ou naturais, e pode se apresentar como partículas (alfa, elétrons, beta, nêutrons e pósitrons) ou como ondas eletromagnéticas (EM), raios X e raios gama. Quando há interação da radiação ionizante com o tecido biológico, podem ocorrer determinados efeitos que variam conforme o tipo de radiação e sua respectiva energia. Quando a radiação incidente possui energia suficiente para romper ou quebrar as ligações das moléculas de ADN (ácido desoxirribonucleico) ou água, por exemplo, podem ocorrer danos diretos ou indiretos no organismo resultado em reações ou danos teciduais ou em efeitos estocásticos, que se são efeitos probabilísticos que podem se acumular ao longo do tempo. Desta forma, tem-se a importância da proteção radiológica, pois por

meio da monitoração dos indivíduos expostos, é possível delimitar e garantir a segurança dos seres vivos e do meio ambiente (OKUNO, 2013).

Como método para monitorar e quantificar a dose de radiação presente em um ambiente ou recebida por um determinado indivíduo são utilizados detectores de radiação, que são dispositivos capazes de converter a energia da radiação ionizante absorvida no material, ou meio, para parâmetros de exposição, dose ou atividade. A presença e/ou “quantidade” de radiação ionizante é mensurada por meio dos valores de dose absorvida medidos ou avaliados com detectores. Por exemplo, é possível comparar com valores tabelados para assegurar que a dose equivalente no tecido ou órgão ou a dose efetiva no corpo inteiro não ultrapassem os limites de doses pré-estabelecidos pelas normas de radioproteção (CNEN, 2014).

Os detectores de radiação ionizante podem ser ativos ou passivos. Os detectores ativos são aqueles que indicam instantaneamente a presença da radiação e/ou fornecem valores que quantificam sua intensidade. Os detectores ativos não são utilizados no Brasil para monitoração individual, mas são utilizados como elemento para indicar a presença da radiação ionizante em tempo real. Esta categoria de detectores é composta por detectores a gás, como o contador Geiger Mueller e a câmara de ionização e detectores específicos de estado sólido, diodos e MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) (MALTHEZ, 2015; LANDAUER, 2020).

Os detectores passivos necessitam de um processo posterior à irradiação para que seja possível acessar a informação de dose. Tais processos podem envolver sensibilização de películas fotográficas, absorção de energia ou mesmo alteração das propriedades químicas. As películas fotográficas são compostas por cristais de brometo de prata que são sensibilizados durante a interação com a radiação ionizante, e após processamento químico, é revelada uma imagem com diferentes densidades ópticas que fornecem a quantização de dose absorvida. Este método apresenta como desvantagens o custo, possuir dependência energética e *fading* (perda de sinal armazenado no material ao longo do tempo) (LANDAUER, 2020; TAUHATA, 2014).

Dentre os detectores passivos mais utilizados para dosimetria das radiações ionizantes estão os detectores termoluminescentes (TL) e por luminescência opticamente estimulada (OSL - *Optically Stimulated Luminescence*). Os detectores comercialmente mais utilizados do tipo TL são baseados no fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio (LiF:Mg,Ti), sendo o TLD-100 o mais conhecido, e os

detectores OSL mais utilizados são baseados no óxido de alumínio dopado com carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$) (MALTHEZ, 2015; LANDAUER, 2020).

Tanto os detectores TL quanto os OSL são luminescentes, ou seja, emitem luz após serem submetidos a um estímulo externo, térmico (TL) ou óptico (OSL). A intensidade luminescente emitida pelo detector TL ou OSL é proporcional à dose absorvida pelo material (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Os detectores OSL apresentam muitas vantagens em relação aos detectores TL, dentre as quais estão sua maior facilidade de leitura, pois aplica-se estímulo óptico. Alguns tipos de detectores OSL também exibem a capacidade de realização de múltiplas leituras sem a necessidade de tratamento térmico prévio, apresentando alta sensibilidade e extensa linearidade de dose resposta (MALTHEZ, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2018; CAMARGO *et al.*, 2018).

Visando ampliar a gama de materiais detectores de radiação ionizante, estudos têm sido realizados utilizando diversos materiais, dentre eles, fluoreto de cálcio (CaF_2), $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e o CaSO_4 (SOUZA, 2019). O CaF_2 é empregado tanto na sua forma natural quanto na forma sintética, principalmente como detector TL. Uma vez que detectores baseados na fluorita natural brasileira apresentam sensibilidade à luz, vários estudos indicam que estes podem ser usados com a técnica OSL (MALTHEZ *et al.*, 2018; LOPES *et al.*, 2018).

Além disso, os detectores OSL baseados em CaF_2 têm sido estudados para avaliar os valores de dose em radioterapia com íons de carbono, devido sua alta sensibilidade e tamanho reduzido, inclusive para detecção *in vivo* em tratamentos de lesões de próstata (HIRATA *et al.*, 2017). Asfora *et al.* mostram que detectores baseados em fluoreto de cálcio dopado com túlio ($\text{CaF}_2:\text{Tm}$) podem ser utilizados também para dosimetria de feixe de elétrons (ASFORA *et al.*, 2019).

As nanopartículas metálicas (Nps-M) têm sido amplamente aplicadas em diversas áreas, como saúde, farmacologia, sensores biológicos e indústrias de energia. Na área da saúde, há grande aplicação das Nps devido ao seu potencial antibacteriano, como a aplicação das Nps em materiais odontológicos para minimizar a aparição de biofilme bacteriano (DIAS, 2017). A indústria farmacêutica faz uso da capacidade de carreamento das Nps para moléculas específicas, nas quais direciona os fármacos para alvos específicos (LACERDA *et al.*, 2016). Como sensores, podem ser utilizados pela indústria eletroquímica como detectores de aminoácidos específicos em amostras (SOUZA *et al.*, 2017).

Especialmente na geração de energia, a deposição de uma fina camada de Nps-M sobre a camada ativa de uma célula solar é um dos processos utilizados visando um aumento da eficiência da conversão de luz para corrente elétrica dentro das células solares.

Há um efeito que ocorre sob a presença de Nps-M conhecido como ressonância plasmônica (LSPR - *Localized Surface Plasmon Resonance*). Este efeito descreve o aumento da interação da luz com o campo elétrico da superfície ativa na presença de Nps-M, causando um aumento da absorção de luz e do caminho ótico (SANTOS, 2016).

Em especial para aplicações em dosimetria das radiações, Guidelli, Baffa e Clarke (2015) relacionaram um aumento da intensidade OSL em substratos de óxido de zinco (ZnO) decorados com nanopartículas de prata (Nps-Ag) e de ouro (Nps-Au)

Dado o potencial dos detectores de CaF_2 em dosimetria das radiações e as propriedades ópticas das Nps-M, neste trabalho foram estudadas as propriedades dosimétricas dos detectores OSL baseados na CaF_2 decorados com Nps-M. Considerando o crescente campo de aplicações das Nps e estudos sobre suas propriedades ópticas, buscou-se explorar, principalmente o efeito LSPR das Nps-M sobre os detectores OSL. A escolha de detectores OSL baseados na CaF_2 deu-se devido as vantagens relacionadas às propriedades ópticas e fácil produção do detector OSL em relação a outros tipos de detectores. Além disso, a fluorita natural brasileira é de fácil acesso e baixo custo, com suas propriedades luminescente adequadas à conversão de dose por estimulação ótica.

Esta dissertação está dividida em nove capítulos. No capítulo 1 foi feita uma breve introdução sobre as radiações ionizantes, suas aplicações e motivações para estudo dos detectores de CaF_2 decorados com Nps-M na superfície. No capítulo de 2 foram identificados os objetivos do trabalho. Nos capítulos de 3 a 6 foi elaborada a fundamentação teórica abordando os principais conceitos aplicados para realização desta pesquisa. Nos capítulos 7 e 8 foram apresentados os materiais e métodos e os resultados obtidos neste trabalho. No capítulo 9 são relatadas as conclusões finais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência luminescente de detectores OSL de CaF_2 baseados na fluorita natural brasileira decorados com Nps-M e caracterizar suas propriedades dosimétricas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Produzir filmes (folhas detectoras) de CaF_2 natural brasileira decoradas com Nps-Ag, Nps-Au, Nps-Pb e Nps-Bi na superfície
- Avaliar o melhor método de deposição das Nps-M na superfície entre gotejamento e borrifação
- Testar a hipótese da influência do efeito LSPR na resposta luminescente do detector OSL de CaF_2
- Avaliar se há influência do número atômico (Z) na eficiência do detector OSL de CaF_2
- Verificar quais os fenômenos físicos envolvidos na alteração da resposta dos detectores OSL decorados Nps-M
- Avaliar se detectores de CaF_2 com Nps-M apresentam variações na sensibilidade à diferentes tipos e energias da radiação ionizante
- Avaliar a influência da concentração das Nps-M na resposta do detector OSL

3 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE COM A MATÉRIA

O processo de ionização ocorre quando um átomo neutro adquire carga, seja positiva ou negativa. As radiações ionizantes podem possuir a capacidade de quebrar moléculas e retirar elétrons dos átomos do material exposto (KHAN e GIBBONS, 2014). Durante a interação da radiação ionizante com o material pode ocorrer excitação atômica ou molecular ou ionização. Na excitação atômica ou molecular ocorre o deslocamento de um elétron de seu orbital de equilíbrio para outro nível de maior energia e, quando este elétron retorna a sua posição de equilíbrio, o excesso de energia é liberado. Na ionização, o elétron é ejetado de seu orbital, podendo interagir e formar íons ou radicais livres (TAUHATA, 2003).

A radiação ionizante incidente sobre um meio pode ser diretamente ou indiretamente ionizante. No primeiro caso, a radiação é proveniente de partículas carregadas (elétrons, prótons, partículas alfa, pósitrons) e durante a interação com o meio ocorre transferência de energia cinética para muitos átomos do meio ao mesmo tempo. Quando a radiação é indiretamente ionizante (fótons ou nêutrons) durante a interação com o meio há a transferência individual de energia, ocorrendo novas ionizações quando os fótons ou nêutrons incidentes interagem produzindo partículas carregadas.

A radiação corpuscular possui massa, carga e velocidade. A interação das partículas carregadas rápidas (PCR) ocorre quando a partícula carregada possui energia cinética superior à energia térmica e a energia de ligação dos elétrons atômicos. Dentre algumas formas de geração de PCR estão os processos de emissão de núcleos atômicos, aceleradores de partículas e reações nucleares. A partícula carregada interage com o campo coulombiano dos átomos do meio, perdendo parte da sua energia em cada interação, até que seja totalmente freada (YOSHIMURA, 2009). As PCR são divididas em dois grupos: partículas carregadas leves (elétrons e pósitrons) e partículas carregadas pesadas (partículas alfa e prótons).

As radiações EM como raios X ou raios gama podem percorrer longas distâncias sem interagir com os átomos do meio devido à ausência de carga e massa de repouso. As interações irão depender da energia da radiação e da probabilidade de interação em relação à seção de choque do material absorvedor. As principais formas de interação de fótons com a matéria são por efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares. Para altas energias, na faixa de megaelétronvolts (MeV), podem

ocorrer reações nucleares se a energia dos fótons for superior a 8,5 MeV, que corresponde a energia de ligação dos nucleons (TURNER, 2005).

Se um feixe de radiação de fótons (raios gama ou raios X) atinge um meio, este é atenuado de maneira fracionária, sofrendo redução de intensidade. Para cada material absorvedor e para cada tipo de radiação existe um coeficiente de atenuação que é dado em termos de unidade de espessura do material (cm^{-1}). Neste caso, os mecanismos de interação da radiação com o meio abrangem interação com elétrons atômicos, interação com núcleos, interação com o campo elétrico dos núcleos e seus campos coulombianos ou podem interagir fracamente. Quando interagem, podem resultar em absorção total, espalhamento elástico ou coerente, espalhamento inelástico (incoerente) ou podem ser transmitidos sem haver mudanças (SCAFF, 2010).

Referente à interação da radiação ionizante com o tecido biológico os efeitos gerados são determinados por fatores que incluem variáveis associadas à fonte da radiação (tipo e energia), tecido irradiado e condições sob as quais a dose é administrada (fracionada ou dose única). As interações da radiação com o tecido que levam a alterações biológicas são classificadas como diretas ou indiretas. As interações diretas são danos causados em macromoléculas biológicas, ADN, ácido ribonucleico (ARN) ou proteínas. Os indiretos podem ser resultados das interações da radiação com o meio, levando a formação de íons reativos que, por sua vez, podem interagir com outras moléculas, como por exemplo, as moléculas de água. Conforme estes fatores, as respostas à exposição podem aparecer instantaneamente, depois de semanas, anos ou décadas (BUSHBERG *et al.*, 2001).

Quando os raios X ou gama interagem com um meio, uma fração dos fótons é absorvida pelo material enquanto outra fração ultrapassa pelo meio. Este princípio é utilizado para modificar a energia do feixe de radiação incidente, acoplando-se filtros à sua saída. Uma parcela dos fótons do feixe é removida pelo filtro. Estes fótons que não ultrapassam o filtro são blindados. O poder de “blindagem” ou endurecimento do feixe (nome dado a tentativa de deixar o feixe monoenergético) depende da unidade de espessura do material, chamada de coeficiente de atenuação linear (μ), normalmente expresso em cm^{-1} . Para um feixe monoenergético existe uma relação exponencial entre o número de fótons incidentes (N_0) em um material, o número de fótons transmitidos (N) através de uma espessura x e μ o coeficiente de atenuação (BUSHBERG *et al.*, 2001), ou seja:

$$N = N_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

4 GRANDEZAS E UNIDADES

As principais grandezas em física das radiações estão divididas em três categorias: grandezas físicas, grandezas de proteção e grandezas operacionais. As três categorias de grandezas se relacionam por meio de coeficientes de conversão e modelos matemáticos (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

Neste trabalho, os detectores foram divididos em grupos e expostos à diferentes fontes de radiação e energia, sendo dois grupos expostos por meio de um tubo de raios X industrial com duas energias distintas, um grupo exposto à fótons provenientes de uma fonte de ^{137}Cs e outro grupo às partículas beta de uma fonte $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Sendo assim, as grandezas físicas descritas em maiores detalhes serão as utilizadas neste trabalho, que correspondem a dose absorvida e o kerma.

4.1 DOSE ABSORVIDA

Esta é a grandeza mais importante em proteção radiológica, vale para qualquer meio, qualquer tipo de radiação e qualquer geometria. O conceito de dose absorvida foi introduzido em 1950 como quantificador de dose necessária para eliminar tumores em radioterapia (OKUNO e YOSHIMURA, 2010). A dose absorvida ou simplesmente dose (D) é dada por

$$D = \frac{dE_{ab}}{dm} \quad (2)$$

na qual dE_{ab} é a energia média depositada em um volume contendo um elemento de massa dm . A unidade é o gray (Gy) no (SI).

A energia depositada em um volume corresponde às ionizações dos átomos, quebra de ligações químicas dos compostos e aumento da energia cinética das partículas. A dose absorvida é obtida em função de um ponto P de interesse dentro do volume irradiado, evitando a variação da quantidade de energia absorvida em diferentes regiões do volume (IAEA, 2021).

4.2 KERMA

Kinetic Energy Released per unit of Mass (Kerma) é a transferência de energia dos fótons aos elétrons do meio. A unidade do kerma no SI também é o gray (Gy). A maior parte da energia cinética dos elétrons que interagiram com a radiação é transferida para o meio e é responsável por colisões com elétrons dos átomos do material, porém uma pequena parte dos elétrons iniciais colide com os núcleos atômicos, o que resulta em produção de radiação (SCAFF, 2010). Sendo assim, há dois tipos de kerma, o kerma de colisão (K^{col}) e o kerma de radiação (K^{rad}), sendo o kerma total dado por

$$K = K^{rad} + K^{col} \quad (3)$$

O kerma total é dado pela equação 7:

$$K = \frac{dE_{tr}}{dm} \quad (4)$$

onde dE_{tr} é a soma de todas as energias cinéticas iniciais, de todas as partículas carregadas, liberadas por partículas neutras ou fótons, incidentes em um material de massa dm (IAEA, 2021).

Em condições de equilíbrio eletrônico, o K_{col} é numericamente igual à dose absorvida (ICRU, 2011).

5 LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA

Detectores OSL são dispositivos que possuem propriedades de armazenar informação quando expostos à radiação ionizante e quando estimulados por luz de comprimentos de onda específicos, exibem propriedades luminescentes com intensidade proporcional à quantidade de dose de radiação absorvida. (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; LANDAUER, 2021).

Quando há a exposição à radiação ionizante, há a excitação do material. Pode ocorrer a condução de elétrons pela banda de condução e buracos pela banda de valência. Dessa forma, os elétrons e os buracos livres no cristal podem se recombinar ou serem presos nas armadilhas, nas quais permanecem em estados metaestáveis de energia (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Para que haja o desarmadilhamento das cargas aprisionadas, é necessário um estímulo externo. Nos materiais TL, ocorre a excitação térmica e nos materiais OSL o estímulo é feito por excitação ótica. Durante esse estímulo, os elétrons e buracos armadilhados podem ganhar energia suficiente para saírem dos estados metaestáveis e migrar novamente pelo material. Desse modo, podem se recombinar nos centros de recombinação e emitir luz. Quanto maior a dose de radiação absorvida pelo material, maior será a quantidade de elétrons armadilhados, sendo desse modo, a dose absorvida no material proporcional à radiação incidente (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

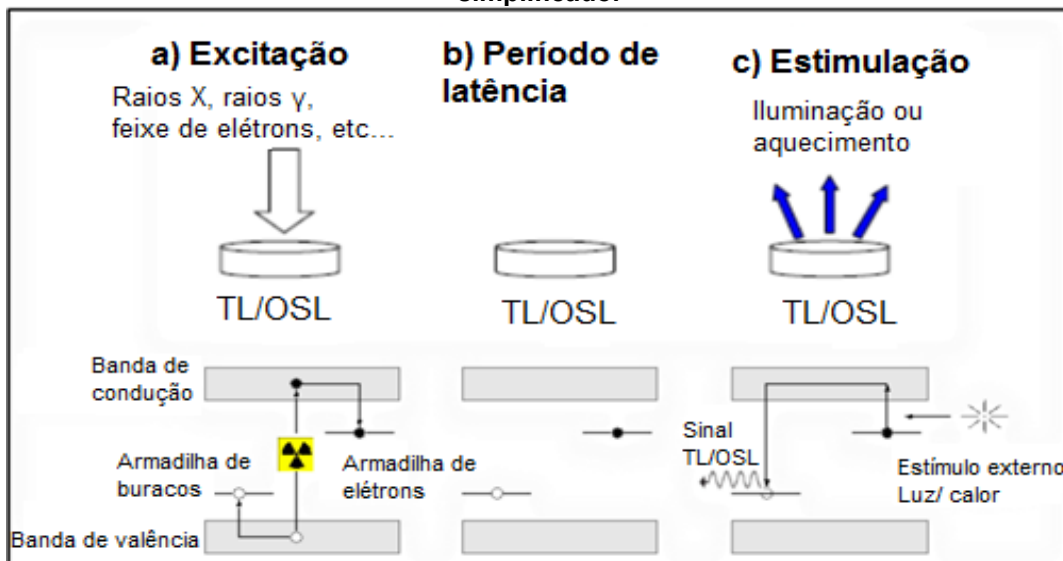
5.1 MODELO DE BANDA SIMPLIFICADO

O fenômeno de luminescência estimulada apresentado pelos detectores OSL bem como os detectores TL, é descrito aqui pelo modelo de bandas simplificado, mostrado na Figura 1. A banda de valência é a faixa que se encontra preenchida por elétrons de maiores estados energéticos e a banda de condução é onde podem se encontrar elétrons que foram liberados da banda valência, que agora estão livres no material. Quando o elétron migra para a banda de condução, deixa um buraco na banda de valência, de carga positiva, que também pode se recombinar (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; MALGORZATA; OLKO; OBRYK, 2017).

A primeira etapa, exemplificada pela Figura 1 (a), se refere a fase de excitação, ou seja, à exposição à radiação ionizante. Quando a radiação atinge o material, com energia suficiente, pode haver ionização ou excitação dos elétrons na banda de valência, os quais podem migrar para a banda de condução, deixando um buraco em seu antigo lugar. Dessa forma, simultaneamente ocorrerem a recombinação de pares elétron-buraco, assim como elétrons podem ser armadilhados em estados metaestáveis nas impurezas do cristal que estão localizadas entre a banda de valência e a banda de condução (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

A Figura 1 (b) representa o período de latência, no qual a quantidade de portadores de carga nas armadilhas em estados metaestáveis de energia é constante, até que seja dado um estímulo externo adequado para liberar cargas de níveis de profundidade específica. Quando é fornecido o estímulo com energia suficiente para libertar as cargas do nível de profundidade desejável, ocorre o que mostra a Figura 1 (c). Durante esta fase de estimulação, os elétrons e buracos aprisionados podem ganhar energia e deixar os estados metaestáveis e migrar novamente para a banda de condução pelo material podendo se recombinar em sítios específicos do material denominados centros de recombinação, emitindo sinal TL ou OSL (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Figura 1 - Esquema de irradiação e leitura de um detector OSL ilustrando o modelo de bandas simplificado.

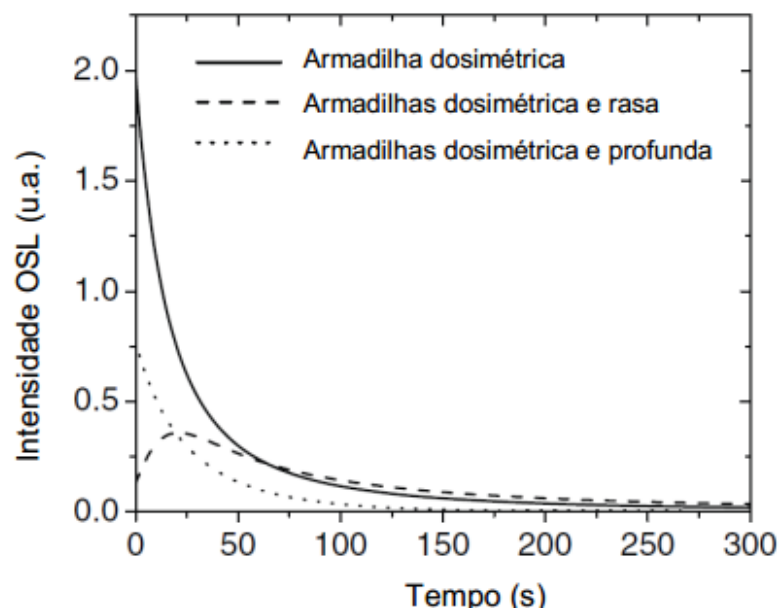


Fonte: Adaptado de MALTHERZ, 2015.

5.2 INTENSIDADE OSL

A emissão luminescente pelos detectores passivos TL e OSL pode ser descrita pelo modelo de banda, como já mencionado. Matematicamente, a intensidade OSL pode ser descrita por modelos simplificados, como o modelo OTOR (*One-Trap-One-Recombination*), que assume a presença de somente um tipo de centro de recombinação e um centro de armadilhas. A intensidade OSL total pode ser representada por modelos mais complexos que assumem que a intensidade luminescente resultante é proveniente de armadilhas de diversos níveis de profundidade, compreendendo as armadilhas rasas, profundas e dosimétricas, como mostra a Figura 2 (YUKIHARA e MCKEEVER, 2008).

Figura 2 - Intensidade de sinal OSL de um modelo complexo, no qual o sinal total é composto por todos os níveis de armadilhas (dosimétricas, rasas e profundas).



Fonte: Adaptado de YUKIHARA e MCKEEVER, 2011.

O modelo OTOR considera que todas as cargas liberadas das armadilhas dosimétricas se recombinam imediatamente, emitindo luminescência. Ou seja, assume-se que as cargas liberadas das armadilhas não são capturadas novamente, fazendo com que a quantidade de cargas aprisionadas (n) diminua conforme o tempo de estimulação (t) de acordo com a probabilidade (p) das cargas escaparem das armadilhas e migrarem para a banda de condução (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; MALTHEZ, 2015), ou seja:

$$\frac{dn}{dt} = (-p)n \quad (5)$$

Resolvendo a Equação 5, chega-se a Equação 6:

$$[n(t) = n_0 e^{-pt}] \quad (6)$$

onde n_0 representa as cargas inicialmente presas nas armadilhas dosimétricas.

Considerando que a intensidade resultante será proporcional a dose de radiação absorvida pelo material e que todos os elétrons liberados das armadilhas durante a estimulação se recombinam imediatamente, a intensidade OSL resultante é dada pela Equação 7:

$$I_{OSL} \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_0 p e^{-pt} \quad (7)$$

onde $\left(\frac{dn}{dt} \right)$ representa a variação no número de cargas aprisionadas nas armadilhas em função do tempo e p é a probabilidade de escape das armadilhas. Dessa forma, a intensidade OSL (I_{OSL}) é proporcional a variação da concentração de cargas nas armadilhas (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; MALTHERZ, 2015).

Durante a estimulação, a probabilidade de os elétrons escaparem das armadilhas e migrarem para a banda de condução, ou para a banda de valência, depende da seção de choque de fotoionização (σ) e do fluxo de fótons incidentes (número de fótons por unidade de tempo e área) (Equação 8). A seção de choque de fotoionização é uma característica intrínseca de um material, pois está relacionada a profundidade dos níveis das armadilhas, e depende também do comprimento de onda da radiação incidente, para que as armadilhas sejam alcançadas (MALTHERZ, 2015; (YUKIHARA e MCKEEVER, 2008).

$$p = \sigma \Phi \quad (8)$$

Substituindo os parâmetros na equação 7, tem-se a Intensidade OSL resultante para o modelo OSL de primeira ordem (Equação 9).

$$I_{OSL} \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_0 \sigma \Phi e^{-\sigma \Phi t} \quad (9)$$

5.3 MATERIAIS OSL

Os materiais que exibem o fenômeno OSL podem ser naturais ou artificiais. Dentre alguns materiais que exibem a propriedade OSL estão minerais como feldspatos, quartzos, vidros, fluorita e cerâmicas; dentre os materiais artificiais, destacam-se aqueles que têm impurezas adicionadas à sua rede cristalina durante o crescimento do cristal (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

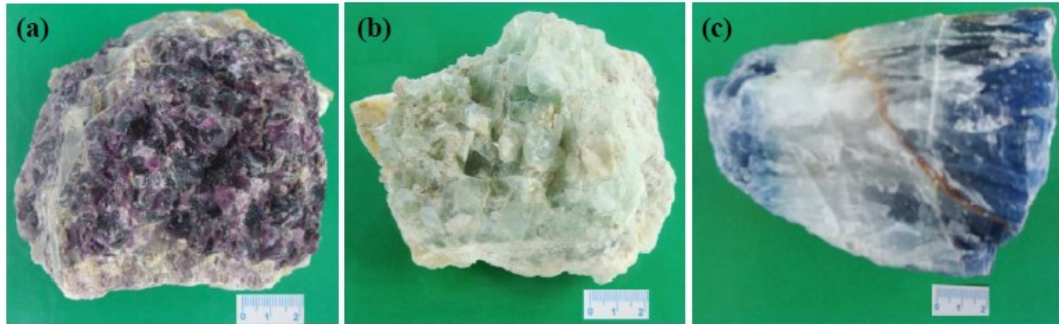
No entanto, nem todos os materiais podem ser utilizados em dosimetria OSL. Para que um material seja adequado a esta finalidade deve apresentar algumas características como sensibilidade ao tipo de radiação ao qual foi exposto, boa resolução espacial, baixa dependência energética, boa estabilidade de sinal ao longo do tempo (baixo desvanecimento *fading*) e equivalência ao tecido ou material absorvedor no qual a informação de dose está sendo acessada ou fatores de correção avaliados para correções (SABINO *et al.*, 2012; OLKO, 2010; MCKEEVER e MOSCOVITCH, 2003).

Atualmente, os principais materiais OSL utilizados em dosimetria são o óxido de alumínio dopado com carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3: \text{C}$) (LANDAUER, 2020) e o óxido de berílio (BeO) (DOSIMETRICS, 2020).

5.4 FLUORETO DE CÁLCIO (CaF_2)

O CaF_2 foi um dos primeiros materiais utilizados como dosímetro TL, podendo ser natural ou sintético (POLYMERIS; KITIS; TSIRLIGANIS, 2006). É comumente encontrado na natureza no mineral fluorita, apresentando uma variedade de cores (Figura 3), dependendo da região de extração (Américas do Norte e do Sul, Europa, África e Ásia). Sob a forma natural, a CaF_2 apresenta propriedades TL e OSL, sendo suas propriedades TL estudadas desde os anos 60. A coloração e, logo, as impurezas em sua rede cristalina, influenciam o formato das curvas de emissão TL/OSL do material (SANTOS, 2016; MALTHERZ, 2015; MALTHERZ *et al.*, 2018).

Figura 3 - Diferentes colorações dos cristais de fluorita provenientes de diferentes localidades. (a) Bahia (b) Rio Grande do Norte (c) Santa Catarina.



Fonte: BIBIANO, 2015.

O uso da CaF_2 , como detector TL em exposições a raios X de aproximadamente 80 kVp, foi demonstrado como favorável e de alta sensibilidade para dosimetria luminescente por Weissman, Longhurst e Cheng (1972), que ainda sugeriram que há uma dependência da sensibilidade do detector com a sua espessura.

O CaF_2 natural é uma opção de detector com custo relativamente baixo, que apresenta alta sensibilidade à radiação e larga faixa de dose resposta linear. Além das propriedades TL, a fluorita natural brasileira possui alta sensibilidade à luz, sendo também um material possível para uso em dosimetria OSL. Detectores de CaF_2 apresentam três picos TL. O primeiro pico é instável à temperatura ambiente e o terceiro pico é o pico dosimétrico cuja temperatura se encontra no intervalo de 300°C à 350°C e comprimento de onda principal de aproximadamente 380 nm (MALTHEZ, 2015).

No Brasil, inicialmente, o uso do CaF_2 natural (CaF_2 : nat) brasileiro foi como material TL. O CaF_2 proveniente de Criciúma (SC), como detector TL, começou a ser utilizado no final dos anos 60 por um grupo de pesquisadores do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). As condições necessárias para o desenvolvimento dos detectores foram descritas por Okuno e Cruz em 1971 e 1972. Dentre estas condições estão os tratamentos térmicos prévios, no primeiro a CaF_2 : nat deve ser submetido a uma temperatura de 600°C durante 15 minutos, em seguida deve ser exposta à 400°C por 2 horas. O primeiro tratamento é recomendado para esvaziar as armadilhas pré-existentes e reduzir a fotossensibilidade, enquanto o segundo é para garantir que o sinal TL seja estável e reproduzível. Os primeiros

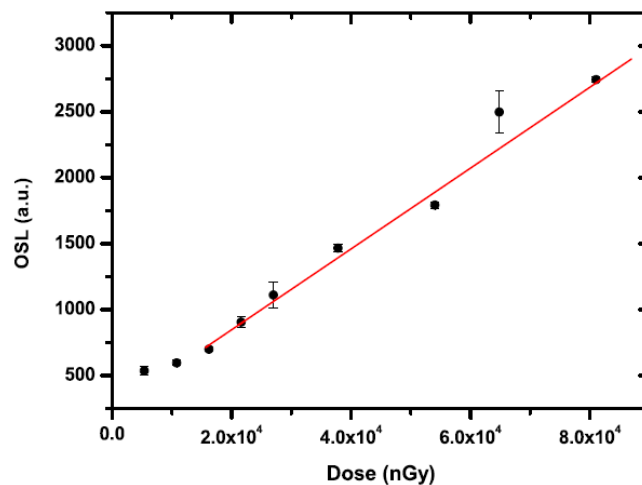
detectores foram confeccionados prensados com sal de cloreto de sódio ($\text{CaF}_2:\text{NaCl}$) (TRZESNIAK, 1990; CRUZ, 1972, OKUNO, 1971; OKUNO *et al.*, 1977).

Quando se trata da emissão OSL do CaF_2 , é relatado que a estimulação dos detectores com LED azul resulta em uma intensidade OSL relativamente alta (CHOUGAONKAR e BHATT, 2004). Em estudo realizado, mostrou-se que o *fading* do sinal OSL é de 60% nos primeiros 1000 s após a irradiação e que para sanar este problema é necessário eliminar o primeiro pico TL (YOSHIMURA e YUKIHARA, 2006).

Ferreira *et al.* (2014) realizaram um estudo para avaliar o comportamento combinando-se as técnicas TL e OSL de detectores de CaF_2 prensados com NaCl. No estudo foram utilizados LEDs azuis para estimulação e mostrado que a adição de NaCl pode levar a alteração dos sinais TL e OSL, pois o cristal de NaCl apresenta propriedades luminescentes e a espessura do detector (que em média mede 1 mm) pode alterar a homogeneidade da interação da radiação com o material. Para melhor avaliação o estudo considerou toda a curva de brilho, até mesmo os picos de baixa temperatura e baixa intensidade. O estudo verificou que a presença do NaCl tem grande influência no sinal OSL do detector em baixas temperaturas, porém em dosimetria pessoal, por exemplo, costuma-se considerar apenas os picos de alta temperatura e alta intensidade TL, devido à sua estabilidade e sensibilidade.

O limite inferior de detecção de dose para o $\text{CaF}_2:\text{nat}$ foi estudado por Polymeris; Kitis e Tsirliganis (2006), além disso, investigaram as relações entre os picos individuais de intensidade TL e seus componentes de sinal OSL (Figura 4).

Figura 4 - Curva dose-resposta para o sinal OSL de $\text{CaF}_2:\text{nat}$ para doses extremamente baixas.



Fonte: POLYMERIS; KITIS; TSIRLIGANIS, 2006.

Os autores concluíram que o sinal OSL do $\text{CaF}_2\text{:nat}$ apresenta quatro componentes individuais, sendo que duas estão ligadas quantitativamente e qualitativamente aos picos TL. Os resultados obtidos nesse estudo mostraram a eficácia deste material como detector de baixas doses e em temperatura ambiente (POLYMERIS; KITIS; TSIRLIGANIS, 2006). Sendo assim, os autores propuseram que estes detectores de CaF_2 sejam utilizados no monitoramento de radioatividade natural de baixas doses já que sua alta sensibilidade à radiação indica que é um excelente material dosimétrico para monitoração de dose/ radioatividade ambiental.

As propriedades OSL do $\text{CaF}_2\text{:NaCl}$ brasileiro foram estudadas e avaliadas por Malthez *et al.* (2018). Neste estudo, detectores de $\text{CaF}_2\text{:NaCl}$ apresentaram boa reprodutibilidade e *fading* desprezível após um mês consecutivo a irradiação, além de linearidade de dose resposta para feixes de prótons, fótons e partículas alfa e beta. Foi analisada também a eficiência do sinal OSL para cada tipo de feixe e energia, sendo que os detectores demonstraram menor sensibilidade OSL e TL para partículas alfa. Com o resultado obtido verificou-se que o formato das curvas OSL são diferentes para cada tipo de radiação, validando a possibilidade de utilização deste material em locais com campos mistos de radiação ionizante (MALTHEZ *et al.*, 2018).

As propriedades OSL de folhas flexíveis detectoras baseadas em $\text{CaF}_2\text{:nat}$ brasileiro, o mesmo material utilizado neste trabalho, foram avaliadas para aplicações em radiocirurgia que utiliza campos de irradiação extremamente pequenos. Os resultados mostraram boa resolução espacial e vantagens dos detectores de CaF_2 em folha sobre a câmera de ionização e filmes radiocrômicos, pois não possuem limitações eletrônicas e efeito de borda (TORQUATO, 2019).

No campo da dosimetria por luminescência, o CaF_2 , proveniente da fluorita natural ou sintética, é de grande interesse, pois é capaz de aceitar muitas impurezas na sua rede cristalina, como disprósio (Dy), manganês (Mn), Túlio (Tm), entre outros, que dão origem a defeitos, inclusões, formação de aglomerados e alterações na estrutura cristalina do material. Estas alterações na rede cristalina podem resultar em armadilhas para cargas. As impurezas estão relacionadas ao processo de luminescência, podendo afetar também as propriedades dosimétricas do material, como sensibilidade, dose resposta e *fading*.

Uma vantagem significativa do CaF_2 é que ele está disponível naturalmente e, portanto, pode ser obtido facilmente. No entanto, a desvantagem do uso de fluorita natural é ser um material extremamente sensível a luz. Os materiais sintéticos de CaF_2

mais utilizados em dosimetria são CaF_2 : Dy (TLD-200), CaF_2 : Tm (TLD-300) e CaF_2 : Mn (TLD-400).

Nanto *et al.* (2015) descreveram pela primeira vez sobre as propriedades OSL do CaF_2 : Tm irradiados com raios X. A irradiação de raios X foi proveniente de um tubo com alvo molibdênio (Mo) cuja energia foi de 65 kV com corrente de 35 mA. O resultado mostrou emissão OSL na faixa de 280 a 380 nm, para uma estimulação com 500 e 600 nm. A intensidade OSL aumentou com a dose absorvida pelos raios X, que vão de 0,001 a 10 Gy, indicando a possibilidade de um novo dosímetro passivo de estado sólido para monitoração de radiação ambiental (NANTO *et al.*, 2015).

O Grupo de Dosimetria e Instrumentação (GDOIN), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) produz CaF_2 :Tm desde 2005 (SILVA, 2017). Utilizando o detector produzido pelo GDOIN, Silva (2017) realizou um estudo para caracteriza-lo como detector OSL. Neste estudo, foi realizada uma comparação do sinal OSL com a estimulação por LED (*Light Emitting Diode*) azul (458 nm) e infravermelho (IV) (890 nm) sob as mesmas condições de potência de luz (50 mW.cm^{-2}) e dose resultante de 100 mGy. O estudo sugere que este seja o primeiro material OSL sintético que reproduz maior sensibilidade quando estimulado com IV.

Dentre as aplicações e estudos do CaF_2 : Mn destacam-se a sua aplicabilidade em dosimetria pessoal e ambiental. Na Índia, tem sido utilizado em substituição aos detectores químicos nos setores de irradiações de alimentos com raios gama, uma vez que os detectores químicos necessitam de um processo mais complicado após a irradiação. Outra vantagem de utilizar os cristais de CaF_2 é sua gama de dose resposta (MEDEIROS e ALENCAR, 2013; BAKSHI *et al.*, 2009).

Existem alguns outros materiais sintéticos baseados na fluorita. Dentre eles, o CaF_2 dopado com cério (CaF_2 : Ce). Um estudo realizado por Yanagida *et al.* (2014), com diferentes concentrações de cério, avaliou a hipótese de cintilação complementar do material, analisando a possibilidade de um detector cintilador e OSL/ TL ao mesmo tempo. O resultado obtido mostrou que a CaF_2 :Ce exibe a propriedade de complementaridade entre a cintilação e emissão OSL.

Lopes *et al.* (2018) utilizaram o método de síntese de combustão em solução (SCS) para produzir detectores de CaF_2 :Ce e analisaram a resposta OSL para estimulação com LED azul e com infravermelho, comparando com a eficiência de detectores Al_2O_3 .

Materiais à base de CaF_2 dopado com európio ($\text{CaF}_2:\text{Eu}$) atuam como cintiladores, que são frequentemente usados em investigações de eventos raros, como detecção de matéria escura e neutrinos provenientes de decaimento beta (POLYMERIS; KITIS; *TSIRLIGANIS*, 2006).

6 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As nanopartículas possuem diversas aplicações na medicina, indústrias de alimentos e farmacêuticas, serviços, meio ambiente e sensores. Uma aplicação ambiental, por exemplo, é a utilização das Nps-Ag para descontaminação de água para consumo (KOSLOWSK, 2018). Na área de medicamentos, a nanotecnologia possibilitou novas maneiras de administração de fármacos dentro do organismo humano (RODRIGUES, 2019) e na geração de energia, destaca-se principalmente o uso das Nps-M no aumento da eficiência de células solares (ONG e MOHAMMAD, 2018).

As Nps de ouro (Nps-Au), em especial, são bastante utilizadas com finalidades biomédicas. Algumas propriedades das Nps-Au estão diretamente ligadas à sua aplicação. O formato, tamanho, proporção, método de síntese e efeito de ressonância plasmônica (SPR - *Surface Plasmon Resonance*) resultaram em várias aplicações diferentes, como detecção de substâncias, administração direcionada de medicamentos, geração de imagens e terapia fototérmica e fotodinâmica (ELAHI; KAMALI; BAGHERSAD, 2018).

Em radioterapia são utilizadas diversas técnicas para minimizar doses em células normais ou maximizar doses em células cancerígenas. Em particular, estão sendo avaliados os usos de nanopartículas com elevado valor de número atômico (Z) (como ouro e platina) que absorvem eficientemente a radiação ionizante. Estes elementos foram explorados visando aumentar a eficiência terapêutica da radioterapia por raios X, no entanto, um grande obstáculo no efeito radiosensibilizador de nanopartículas é a possibilidade de acúmulo dessas substâncias na corrente sanguínea e conseqüentemente, toxicidade em longo prazo. Em alternativa, Nps-Bi são radiosensibilizadores promissores devido ao seu alto valor de Z , biocompatibilidade e baixo custo de matéria prima (DENG, 2018).

O elemento chumbo possui diferentes formas de óxido como PbO , Pb_2O_3 e PbO_2 . O principal tipo de Nps-Pb é proveniente do PbO , que é um importante composto industrial, devido às suas propriedades eletrônicas, mecânicas e ópticas. Devido às suas propriedades exclusivas, os óxidos de chumbo têm amplas aplicações, como modificadores de rede em materiais vítreos luminescentes, pigmentos, sensores de gás, tintas e alguns tipos de baterias (ELBOSSATY, 2017).

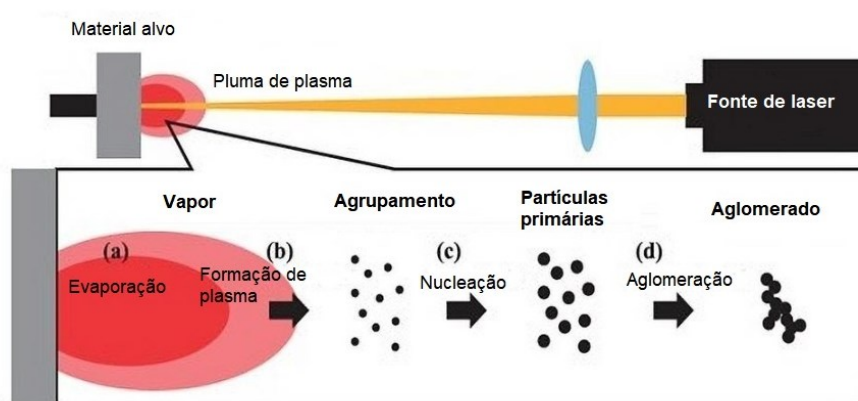
6.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

De acordo com Elahi; Kamali e Baghersad (2018) a síntese de Nps pode ser realizada por métodos químicos, físicos e biológicos. Os métodos físicos abrangem irradiação gama, irradiação por microondas, radiação ultravioleta (UV), ablação a laser, método sonoquímico (ultrassom – US) e processos termolítico e fotoquímico. Nos métodos químicos, as reações químicas são realizadas em meio aquoso por um agente redutor e no método biológico, o meio solvente, os agentes redutores e estabilizadores devem ser não tóxicos e seguros. O método de ablação a laser pode ser usado para produzir Nps com recursos ajustáveis, como descrito a seguir.

6.1.1 Síntese de Ablação a Laser em Solução (LASiS)

No método LASiS (*Laser Ablation Synthesis in Solution*), as Nps são produzidas durante a ablação a laser de uma placa de metal imersa em uma solução líquida que pode ser água ou diferentes solventes orgânicos. Um dos principais problemas do LASiS é o controle do tamanho das Nps. No entanto, o tamanho pode ser controlado por irradiação a laser, explorando a absorção de plasmon ou transições interbandas, que podem ser monitorados em tempo real por espectroscopia UV-visível. O mecanismo de formação das Nps obtidas por LASiS consiste na vaporização, nucleação, crescimento e formação das Nps (Figura 5) durante o resfriamento da “nuvem” de plasma seguido pelo crescimento e coalescência dos núcleos (AMENDOLA e MENEGHETTI, 2009).

Figura 5 - Etapas na formação das Nps pelo método LASiS.

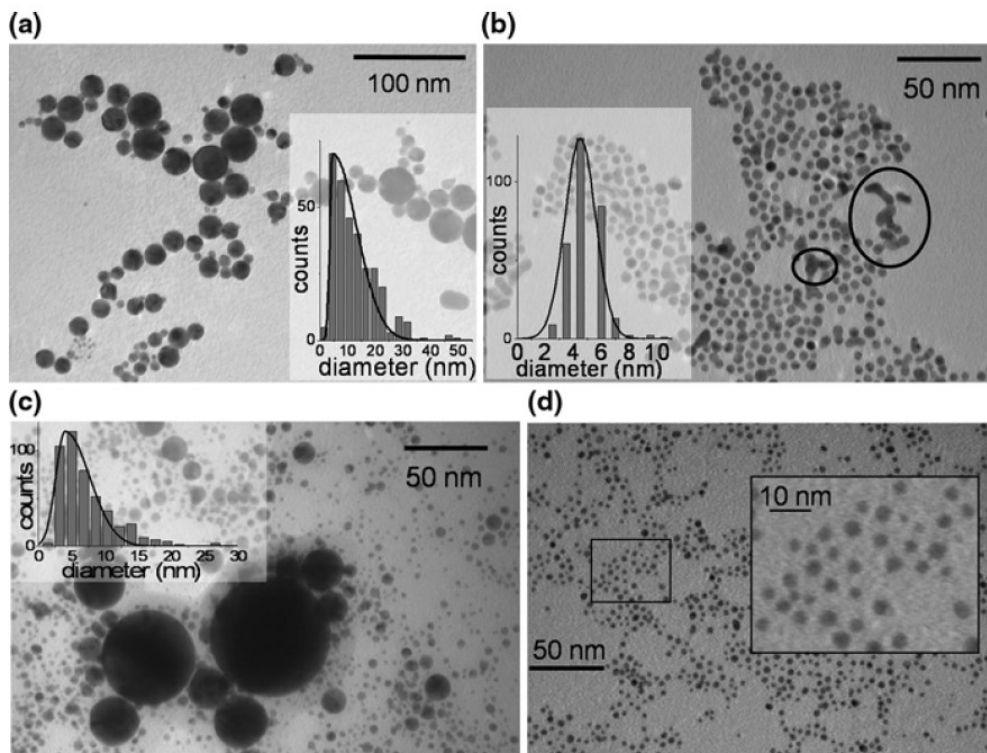


Fonte: Adaptado de KIM *et al.*, 2016.

AMENDOLA e MENEGHETTI (2009) realizaram um estudo no qual a análise por microscopia mostra que grande parte das Nps obtidas por LASiS tem tamanhos médios de 3-30 nm. As Nps têm predominantemente uma forma esférica, embora as formas esferoidais ou irregulares sejam frequentes. Em geral, a presença de uma banda de plasmon são nítidas próximas a comprimentos de onda de 400, 530 e 600 nm para Ag, Au e Cu, respectivamente. Tamanhos de cerca de 10–40 nm são típicos de Nps obtidas em água, enquanto tamanhos de cerca de 5–15 nm são observados para Nps em solventes orgânicos.

Giorgetti *et al.* (2012) preparam Nps-Au por método LASiS utilizando acetona pura como solvente em laser Nd-YAG de comprimento de onda de 1064 nm e 532 nm (para comparação), modelo EKSPLA PL2143A de 10 Hz. As Nps-Au obtidas por este método podem permanecer estáveis por longo período se obtidas pelas condições corretas. A Figura 6 ilustra os resultados obtidos a respeito do tamanho do diâmetro das Nps obtidas por LASiS em água e acetona.

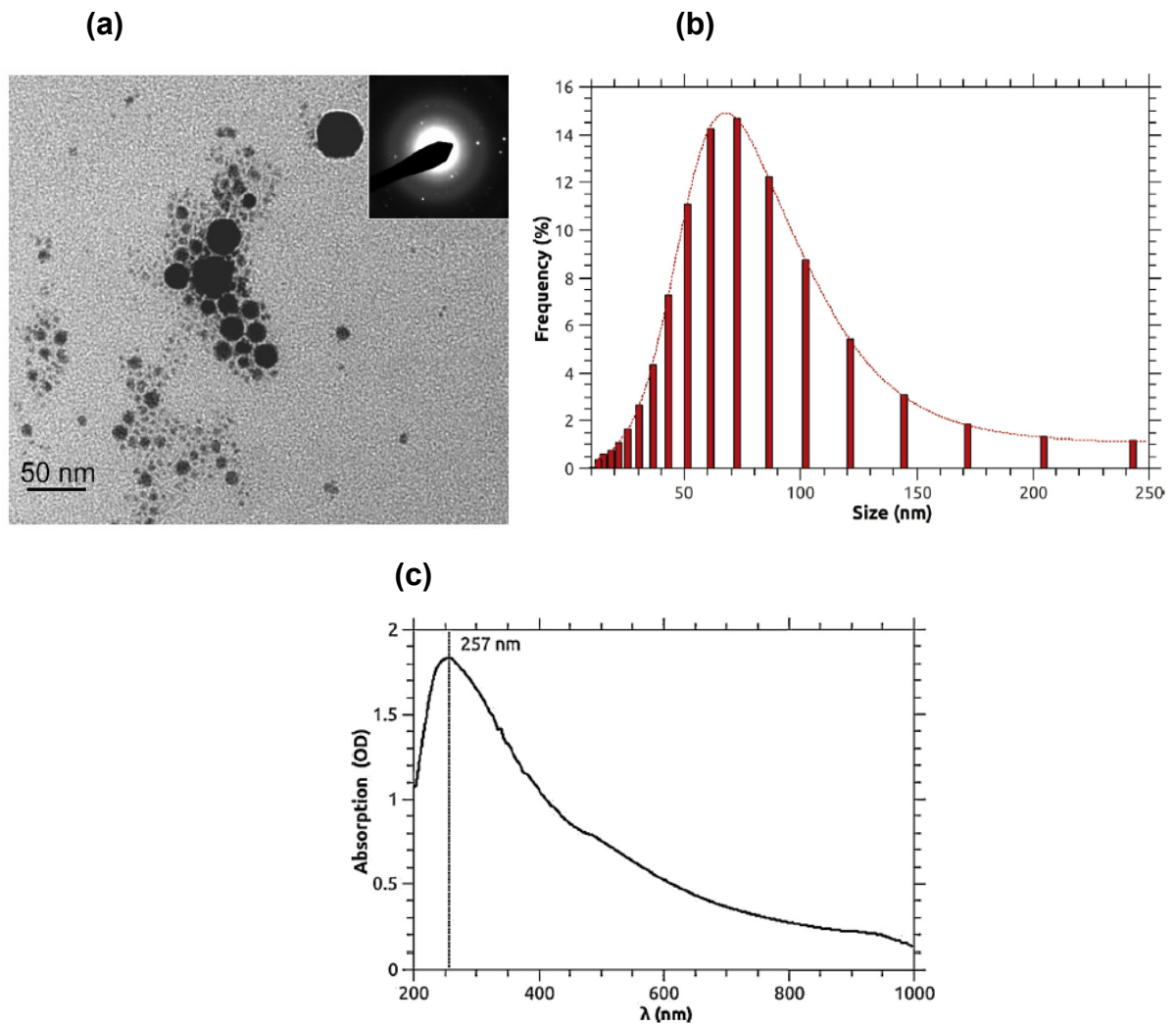
Figura 6 - Imagens típicas de TEM de algumas das suspensões de Nps-Au. a) Ablação de 1064 nm em água pura; b) ablação de 532 nm em água pura; c) ablação de 1064 nm em acetona pura; d) ablação de 532 em acetona pura.



Fonte: GIORGETTI *et al.*, 2012.

ROSA *et al.* (2014) caracterizaram Nps-Bi produzidas por método LASiS utilizando um laser Nd:YAG de comprimento de onda de 1064 nm operando a 1,5 kHz durante 2 minutos em água bi destilada como meio de solução. Para análise do diâmetro das Nps-Bi foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e o método de luz dinâmica (*Dynamic light scattering* - DLS) O espectro UV-Vis das amostras revela um único pico em 257 nm, que corresponde ao pico de LSPR enquanto que acima de 950 nm ocorre o decaimento da absorção (Figura 7).

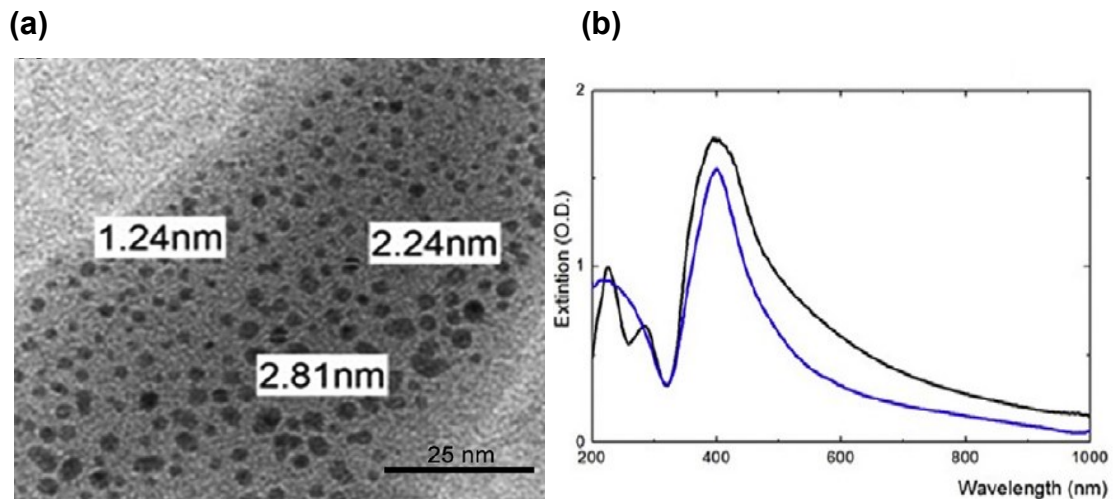
Figura 7 - (a) Microscopia eletrônica de transmissão evidenciando o diâmetro e a forma das Nps-Bi em uma escala com ampliação de 40000 vezes. (b) DLS da distribuição do tamanho do diâmetro das Nps-Bi, sendo a maior parte por volta de 70 nm (c) espectro UV de absorção das Nps-Bi.



Fonte: ROSA *et al.*, 2014.

Em relação à caracterização das Nps-Ag produzidas por LASiS em água, MIRANDA *et al.* (2017) relatam que as Nps-Ag possuem formato esférico e diâmetros entre 1 a 2 nm com pico de absorção em 400 nm (Figura 8).

Figura 8 - (a) Nps-Ag em suspensão evidenciando o diâmetro. (b) UV-vis de duas Nps-Ag indicando o pico de absorção em 400 nm.



Fonte: MIRANDA *et al.* 2017.

6.2 EFEITO DE RESSONÂNCIA PLASMÔNICA

Michel Faraday foi o primeiro cientista a notar o efeito dos plasmons de superfície em 1857. Faraday notou que o ouro, em solução de Nps mudava seu tom amarelo para vermelho, conforme alterava-se o tamanho das partículas de ouro. Esse fenômeno foi explicado por Gustav Mie em 1908. De acordo com a teoria de Mie, as propriedades ópticas das Nps-M são dependentes do tamanho e do formato da partícula. Conforme o tamanho e o formato da partícula variam, o espectro de absorção óptica muda, devido ao efeito de banda de plasmon. Há três metais que exibem ressonância de plasmon no espectro visível: o ouro, a prata e o cobre, sendo que a prata é o de maior eficiência. Quando Nps esféricas são irradiadas, ocorre o efeito SPR (MAXIMINO, 2011; BALLOTTIN, 2014).

A taça de Lycurgus, um artefato do Império Romano (Figura 9), é um exemplo de uso da nanotecnologia no artesanato que data de 4 d.C. A taça contém Nps-Au e Nps-Ag, sendo que as Nps-Ag dão a coloração esverdeada, enquanto as de ouro são responsáveis pela cor vermelha. A taça parece verde ao refletir luz externa, mas

vermelha quando a fonte está em seu interior. Essa mudança de coloração ocorre devido a presença das Nps-M (BESSA, 2018).

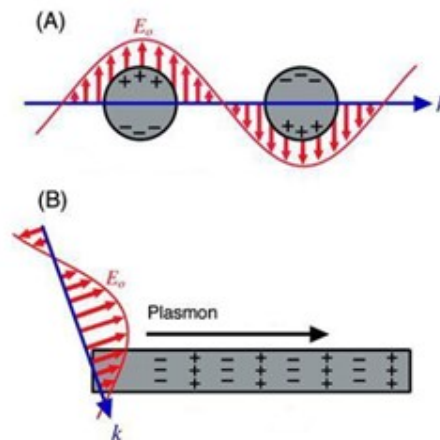
Figura 9 - Taça de Lycurgus, artefato utilizado no Império Romano (século 4 d.C.).



Fonte: BESSA, 2018.

A palavra plasmon, tem como objetivo representar a quantidade de oscilação do plasma, dessa forma, os plasmons são oscilações coletivas de elétrons livres em metais. De acordo com o modelo líquido de Fermi, os plasmons podem ser descritos como uma nuvem de elétrons carregada negativamente, deslocada coerentemente de sua posição de equilíbrio em torno de uma rede de íons carregados positivamente, em analogia a um plasma real. A excitação de plasmons pelo campo elétrico da radiação EM pode ocorrer de duas maneiras. A primeira é quando a onda EM incide em filmes metálicos e fica confinada à sua superfície (*SPP - Surface Plasmon Polariton*). A segunda maneira é quando a radiação EM incide em uma nanopartícula metálica cujo diâmetro é muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente (*LSP - Localized Surface Plasmon*). Ambos são susceptíveis ao efeito de ressonância, sendo renomeados de *SPPR (Surface Plasmon Polariton Ressonance)* e *LSPR (Localized Surface Plasmon Ressonance)* (Figura 10) (AMENDOLA *et al.*, 2017; MAXIMINO, 2011).

Figura 10 - Esquema de efeito de ressonância plasmônica. a) LSPR em nanoesferas metálicas de tamanho menor que o comprimento de onda da luz incidente. b) SPRP em filmes metálicos.



Fonte: MAXIMINO, 2011.

No caso das Nps metálicas, o campo elétrico da luz incidente pode penetrar no metal e polarizar os elétrons e a oscilação plasmônica resultante é distribuída por todo o volume das partículas. Esse deslocamento coerente de elétrons em direção à rede com carga positiva gera uma força restauradora que puxa os elétrons polarizados de volta à sua posição de equilíbrio, fazendo com que as Nps ajam como uma “nanoantena”. Portanto, o plasmon nas Nps-M pode ser considerado como um oscilador harmônico massa mola, no qual a nuvem de elétrons oscila como um dipolo simples em direção paralela ao campo elétrico da radiação eletromagnética (AMENDOLA *et al.*, 2017).

O efeito LSPR surge da interação das Nps nobres com um campo EM incidente, pode originar fortes bandas de absorção e o aumento do campo eletromagnético próximo às Nps-M. Devido a essas propriedades ópticas únicas, esses materiais têm sido amplamente estudados e suas respostas ópticas podem ser adaptadas por características geométricas (tamanho, forma e distribuição) das Nps e propriedades dielétricas da matriz hospedeira (DOMINGUES, 2018; MA *et al.*, 2018; SUI, 2019).

6.3 APLICAÇÕES EM DOSIMETRIA

As Nps-M possuem diversas aplicações, dentre elas, as aplicações em dosimetria e detecção de radiação ionizante. Há estudos que demonstram um

aumento na sensibilidade de detectores cintiladores de sulfeto de zinco com nanopartículas de prata (ZnS: Nps-Ag) para detecção de partículas alfa de radônio (ABDALLA; ALI; AL-JARALLAH, 2018).

Apesar das propriedades de aumento de luminescência causados pela ressonância plasmônica, até 2014 não haviam relatos do uso de Nps metálicas em detectores OSL. Guidelli aponta que Nps-Ag são ideais para detectores OSL, uma vez que os detectores OSL são estimulados pela luz azul, sendo que este comprimento de onda se sobrepõe a banda de ressonância plasmônica da prata. Além disso, enfatiza o fato de que os materiais adequados para se adicionar as Nps-Ag são os halogenetos alcalinos, devido ao ponto de fusão da prata (GUIDELLI; RAMOS; BAFFA, 2014).

A ressonância plasmônica, característica das Nps metálicas é uma propriedade importante e promissora para se aplicar à detectores de radiação para aumentar suas sensibilidades, conforme sugere Guidelli *et al.* em trabalho realizado utilizando Nps-Au e Nps-Ag em detectores de ZnO (GUIDELLI; BAFFA; CLARKE, 2015).

No estudo de Silva *et al.* (2019), cristais de CaSO_4 foram dopados com térbio, prata e Nps-Ag. Os cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, Nps-Ag apresentaram maior sensibilidade OSL que os cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}$ (óxido). As amostras foram irradiadas por uma fonte de partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com taxa de dose de 0,35 Gy/min. O sinal OSL foi obtido logo após a irradiação, em modo de onda contínua e tempo de integração de 40 s. Para estimulação foram utilizados LEDs azuis. O resultado obtido mostrou que a introdução de prata na matriz cristalina do material provocou atraso na exponencial de decaimento OSL dos compostos, apresentando uma taxa de decaimento lenta. Segundo o autor, isso ocorre devido a recaptura das cargas liberadas nas armadilhas mais profundas pelas armadilhas mais rasas antes da recombinação (SILVA *et al.*, 2019).

Segundo Isikawa *et al.*, (2021), nanoestruturas plasmônicas de ouro e prata foram empregadas com sucesso para aumentar a sensibilidade de detectores OSL. Os autores depositaram cristais de cloreto de sódio (NaCl) em filmes de Nps-Ag, o que levou a um efeito de LSPR com pico em 390 nm (sobreposição com emissão OSL) e um segundo pico de LSPR variando de 500 a 650 nm. Os cristais de NaCl depositados nesses filmes foram então estimulados com luz azul (470 nm), verde (530 nm) e vermelha (652 nm). Os detectores foram irradiados por uma fonte de raios X de 48 kVp, que resultou em uma dose de até 10 Gy. A produção dos filmes de Nps-Ag

foi assistida por microondas, no qual foi possível notar que o pico de LSPR variava com o tempo das microondas. Os resultados do referido estudo apontam que o aumento da eficiência OSL aumenta com a sintonização da banda LSPR com o comprimento de onda de estimulação, e é ainda mais perceptível quando o comprimento de onda de estimulação é sintonizado com a banda de ressonância de plasmon. Para aplicações de dosimetria OSL, isso pode permitir que os materiais sejam estimulados com comprimentos de onda mais distantes da janela de emissão OSL, melhorando a relação sinal/ruído. Como consequência, maiores sensibilidades dosimétricas e avaliação de dose mais precisa podem ser obtidas.

7 MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliação da eficiência dos detectores de CaF_2 com Nps-M foram produzidas amostras sem e com CaF_2 . Neste trabalho, as amostras se referem às pastilhas provenientes de um filme fino confeccionado apenas com a matriz orgânica, ou seja, sem o cristal detector de CaF_2 . Neste estudo detectores são as pastilhas obtidas a partir do filme fino feito com matriz orgânica mais CaF_2 . Tanto na superfície das amostras quanto na superfície de detectores foram acionadas por *drop-cast* (gotejamento) Nps-M dos seguintes metais: prata (Ag), ouro (Au), bismuto (Bi) e chumbo (Pb).

A seguir serão descritos os métodos empregados na confecção, irradiação, leitura e cálculos empregados para obtenção das respostas luminescentes das amostras e dos detectores OSL de CaF_2 com Nps-M. Foram utilizadas diferentes fontes de radiação ionizante e diferentes energias para análise da linearidade do detector em relação à dose resposta e a dependência energética, bem como a sua sensibilidade aos tipos de radiação ionizante.

7.1 PRODUÇÃO E CONFECÇÃO DAS FOLHAS DETECTORAS

As folhas flexíveis detectoras OSL de CaF_2 foram produzidas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba (UTFPR- CT) conforme descrito por Malthez *et al.* (2018a) a partir do pó de CaF_2 (tamanho de grão entre 60 e 100 μm) oriundo do minério fluorita fornecido pelo Grupo de Física Médica e Dosimetria das Radiações do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (GFMDR-IFUSP). A CaF_2 utilizada era proveniente de Criciúma - SC. As folhas foram confeccionadas na proporção de massa em gramas de 1:1:1 da CaF_2 em pó com os elementos da matriz orgânica (silicone acético e amido de milho).

Para controle e comparação foram produzidas folhas somente com o material da matriz, sem o material sensível a radiação (CaF_2). As folhas foram recortadas em formato de pequenas pastilhas de aproximadamente 3 mm de diâmetro e espessura menor que 1 mm, como mostra a Figura 11.

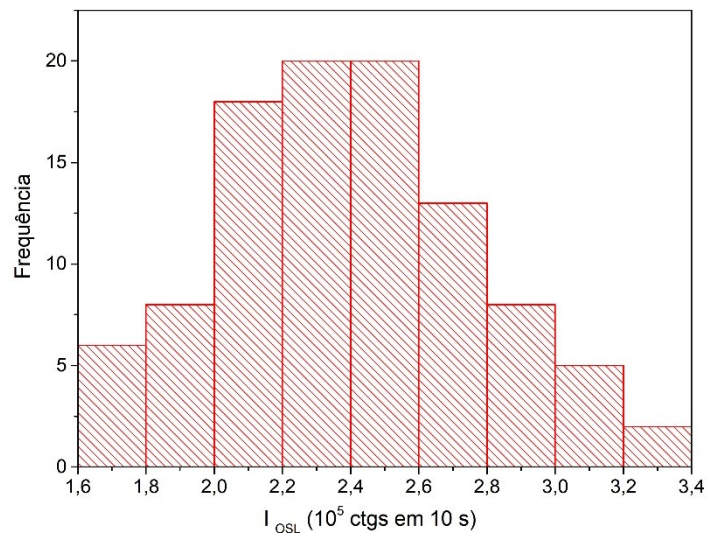
Figura 11 - Detectores de CaF_2 em pastilha (esquerda) produzidos a partir da folha detectora flexível OSL de CaF_2 (direita).



Fonte: Autoria própria.

As pastilhas foram recortadas da parte mais central da folha, evitando o recorte próximo às bordas. A distribuição da intensidade OSL da folha detectora (Figura 12) demonstra a homogeneidade da folha, resultando em uma variação de 16%. Este valor foi utilizado com a incerteza no cálculo da sensibilidade dos detectores de CaF_2 .

Figura 12 - Histograma da distribuição da Intensidade OSL da folha detectora de CaF_2 utilizada.



Fonte: Autoria própria

7.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NPS-M

As Nps utilizadas foram sintetizadas por processo de ablação de laser em solução (LASiS) no laboratório FotoNanoBio da UTFPR - CT, conforme descrito por Oliveira *et al.* (2009). O laser utilizado foi o laser de Neodímio YAG (ítrio-alumínio-granada) - Nd:YAG, (Quantronix, Hauppauge, NY, USA; model 4117) de comprimento de onda de 1064 nm, operando com 4 W de potência e 1,5 kHz de frequência.

A Figura 13 abaixo mostra os alvos metálicos dos elementos químicos utilizados no processo de produção das Nps-M. Foram produzidas Nps de prata (Ag), ouro (Au), bismuto (Bi) e chumbo (Pb), referenciadas aqui como Nps-Ag, Nps-Au, Nps-Bi e Nps-Pb, respectivamente. Os números atômicos (Z) dos metais Ag, Au, Bi e Pb são 47, 79, 83 e 82, respectivamente. Todas as Nps-M foram produzidas em solução de acetona (C_3H_6O), sendo que para as Nps-Ag a ablação ocorreu durante 6 minutos em 4 mL de solução, para as Nps-Au por 8 minutos em 5 mL, as Nps-Bi por 3 minutos em 5 mL e para as Nps-Pb por 3 minutos em 4 mL.

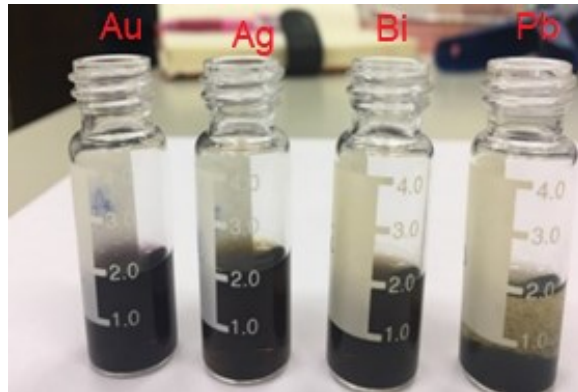
Figura 13 - Alvos metálicos utilizados para a ablação e obtenção nas Nps (da esquerda para direita: Au, Ag, Bi e Pb).



Fonte: Autoria própria.

As Nps produzidas pelo processo LASiS, em solução de acetona, no laboratório FotoNanoBio da UTFPR, prontas para uso estão mostradas na Figura 14.

Figura 14 - Nps obtidas pela ablação do Laser (da esquerda para direita: Au, Ag, Bi e Pb).



Fonte: Autoria própria.

Cada gota de Nps-M continha cerca de 0,05 mL, sendo que a concentração de Nps-M é aproximadamente 10^{19} a 10^{21} Nps-M por mL.

As Nps-M produzidas foram caracterizadas pelo grupo de pesquisa do FoNanoBio da UTFPR - CT por meio de espectroscopia UV-Vis DLS, e MET.

A teoria de Mie, desenvolvida a partir do eletromagnetismo clássico trata a absorção de luz como extinção, sendo a fração da quantidade de luz que chega ao detector a partir de um espectrofotômetro ao passar por uma suspensão de Nps. Dessa forma, a extinção é composta pela radiação absorvida pelas Nps (δ_{abs}) e radiação espalhada (δ_{esp}), sendo a absorbância total (CASANOVA, 2010).

A espectroscopia UV-Vis pode fornecer informações a respeito da concentração de um solvente e sua absorção, pela lei de Beer - Lambert (NADAS, 2019) (Equação 10).

$$A = \epsilon \lambda l C \quad (10)$$

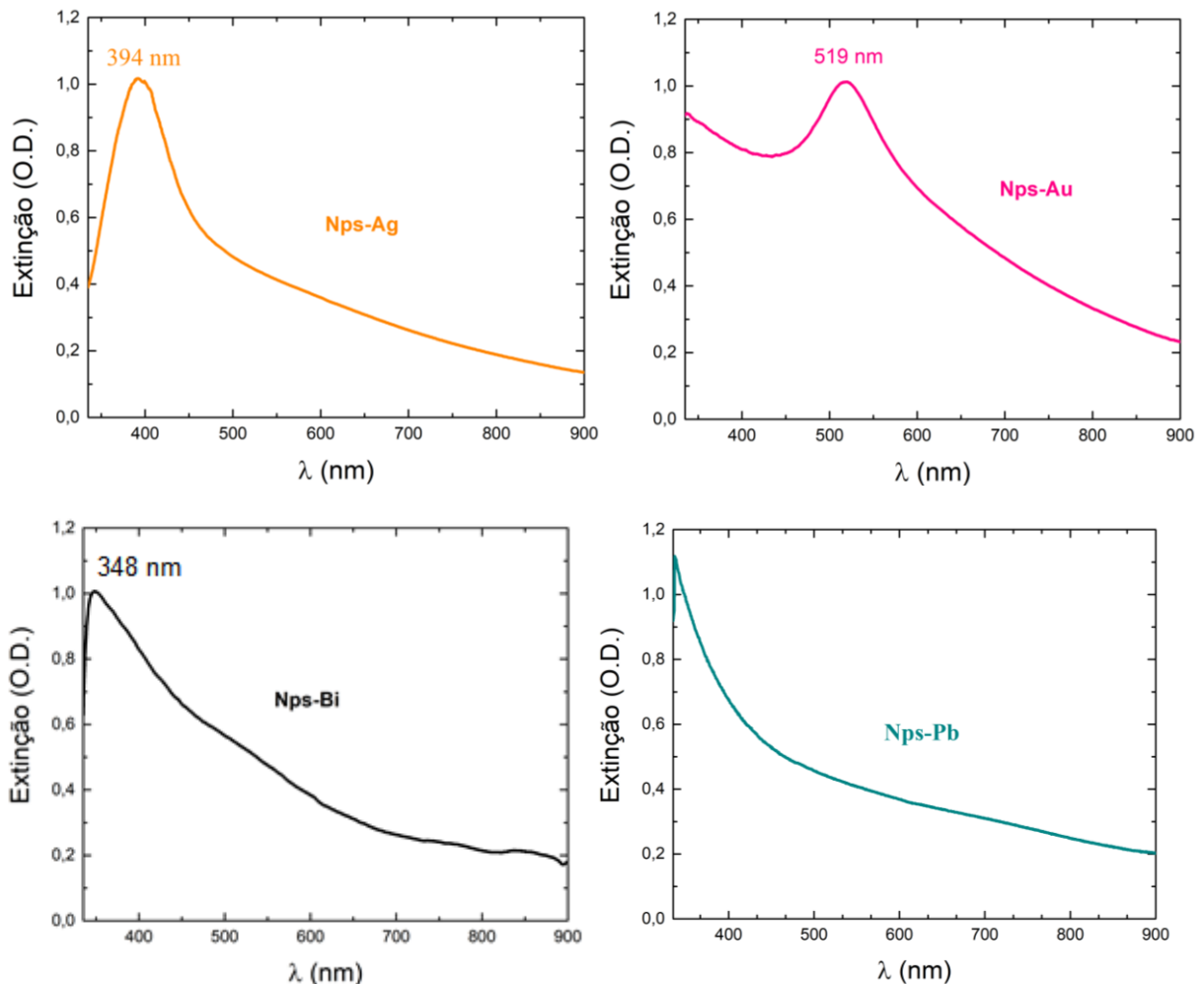
na qual A é absorbância, $\epsilon \lambda$ é o coeficiente de absorção molar (em $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), λ é o comprimento de onda, l é a espessura do recipiente contendo o líquido e C é a concentração molar da substância. Por meio desta relação, pode-se obter a curva de absorção do material (NADAS, 2019).

O equipamento UV-Vis usado nos experimentos é um sistema da *Ocean Optics* composto por uma fonte de luz (Modelo: USB ISS UV/Vis) e um detector (Modelo: USB2000+ XR). A fonte contém uma lâmpada halógena (tungstênio e deutério), fornecendo os comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho, na faixa de 200

nm à 1025 nm. O detector utilizado não contém partes móveis, o que possibilita a obtenção de espectros de forma rápida (limite inferior de 1 ms). Também faz parte do sistema um sensor de resolução 1,7 nm que permite a aquisição de uma só vez o espectro inteiro, aumentando a velocidade na aquisição dos dados.

Na Figura 15 é possível observar os picos de ressonância de plásmon para as Nps-Ag em 394 nm, para as Nps-Au em 519 nm e para as Nps-Bi em 348 nm. No caso das Nps-Pb o pico de plásmon localiza-se na região abaixo de 300 nm, não sendo possível observá-lo em função da forte absorção da acetona nesta região (OLIVEIRA *et al.*, 2009; AMENDOLA *et al.*, 2017; BEZERRA JR *et al.* 2018).

Figura 15 - Espectro de absorção das Nps-Ag, Nps-Au, Nps-Bi e Nps-Pb obtidos pela técnica UV-Vis para Nps-M obtidas por LASiS.

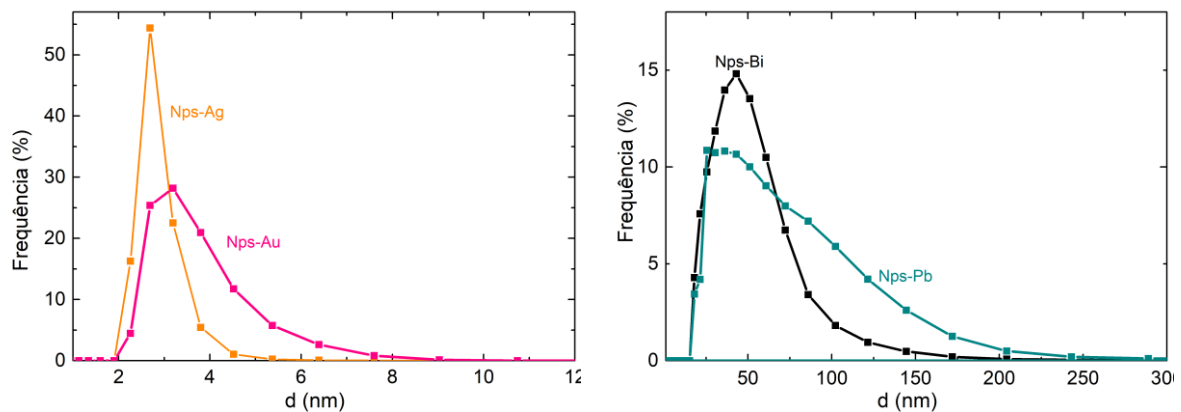


Fonte: Autoria própria.

A técnica DLS possibilita a obtenção de uma distribuição de tamanhos das Nps-M através do espalhamento da luz incidente. Nesta técnica, um feixe de luz com

comprimento de onda bem definido incide sobre o colóide e, devido ao efeito Doppler e ao movimento Browniano, a luz do laser, ao incidir sobre o conjunto das partículas em suspensão, sofre alteração na sua energia e comprimento de onda, que é espalhado de acordo com a dimensão das Nps-M contidas no meio (NADAS, 2019). No caso das Nps-M utilizadas neste trabalho foi empregado um equipamento Microtrac Nanotrak Ultra que é composto por um laser contínuo de diodo de comprimento de onda de 780 nm e 3mW de potência. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 16.

Figura 16 - DLS evidenciando a distribuição média do tamanho das Nps-M obtidas por LASiS em acetona.

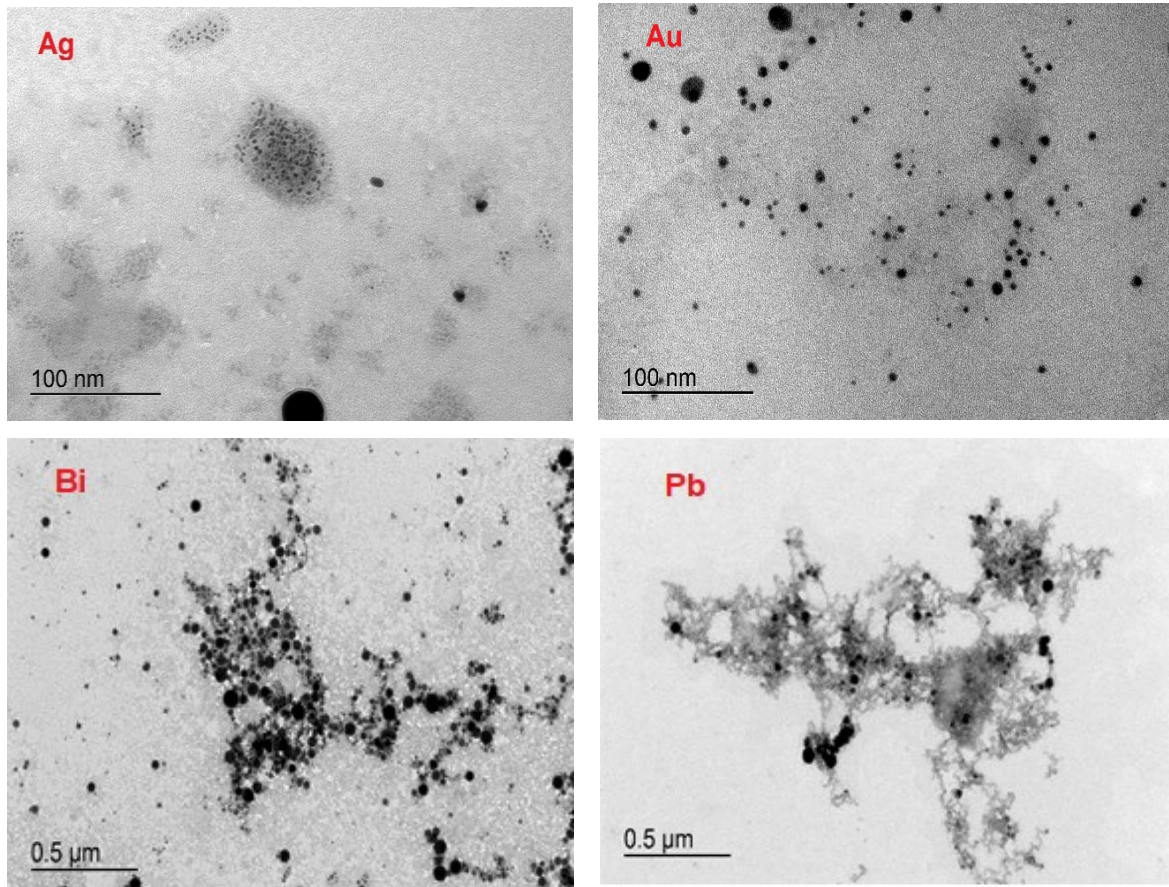


Fonte: Autoria própria

Na Figura 16, é possível notar que o tamanho médio do diâmetro das Nps-Ag está centrado próximo a 3 nm, enquanto que para as Nps-Au, o centro da distribuição está próximo a 4 nm. Percebe-se que as Nps-Ag e Nps-Au foram sintetizadas resultando em partículas menores, com tamanhos entre 2 e 8 nm. Em relação às Nps-Bi e às Nps-Pb, pode-se notar que a distribuição de tamanhos é mais dispersa que quando comparada às Nps-Ag e Nps-Au, estando na faixa de 20 a 100 nm, com centro em torno de 40 nm.

Visando a obter mais informações a respeito do tamanho e formato das Nps-M utilizadas, foi realizada a caracterização com a técnica MET (Microscopia eletrônica de transmissão). Foi utilizado um microscópio JEOL JEM1200EX-II operando à uma tensão de 120kV, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A Figura 17 evidencia o formato esférico das Nps-M utilizadas, em acordo com os resultados obtidos pela técnica de DLS.

Figura 17 - Imagens obtidas por meio do MET para as Nps-M obtidas por LaSiS em acetona. Em ordem, da esquerda para a direita: Nps-Ag e Nps-Au (acima), Nps-Bi e Nps-Pb (abaixo).



Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 16 e 17 fica evidente o formato esférico das Nps-M e também o fato de que as Nps-Bi e Nps-Pb apresentam distribuições de tamanho mais dispersas do que as Nps-Ag e Nps-Au. Esta característica é compatível com a síntese de Nps via LASiS que, em geral, tende a produzir Nps-Ag e Nps-Au com menores diâmetros médios e dispersão baixa.

7.3 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Visando uma melhor distribuição e homogeneidade de Nps-M sobre as superfícies dos detectores OSL de CaF_2 , inicialmente foi avaliada a melhor maneira para deposição, entre gotejamento (gotas) e borrifação (borrifadas). Para as deposições de gotas, utilizou-se um conta gotas de uma pipeta graduada e para as borrifadas, utilizou-se um spray.

A análise foi realizada dividindo os detectores em grupos, sendo um grupo para cada tipo e quantidade da seguinte forma: uma borrifada, duas borrifadas e três borrifadas, uma gota, duas gotas, três gotas e um grupo controle sem Nps-Ag. Ambos os grupos foram irradiados por uma fonte de emissão beta de $^{90}\text{Sr}/\text{Y}^{90}$ que está acoplada ao sistema do leitor Risø TL/OSL. Sendo assim, todos os detectores receberam a mesma dose de radiação e foram irradiados com a mesma energia.

As folhas OSL flexíveis foram recortadas em tiras verticais para deposição das Nps-M. O método de escolha foi de 2 gotas. Após a deposição das gotas e secagem da amostra, foi passada uma fina camada de silicone para melhor conservação dos detectores. Após a secagem, as fitas verticais foram recortadas em círculos de aproximadamente 3 mm de diâmetro, priorizando o recorte da região onde foram depositadas as gotas de solução contendo as Nps-M. Como já mencionado, cada gota continha cerca de 0,05 mL, sendo que a concentração de Nps-M é de 0,1 mg por mL, com aproximadamente 10^{19} a 10^{21} Nps-M.

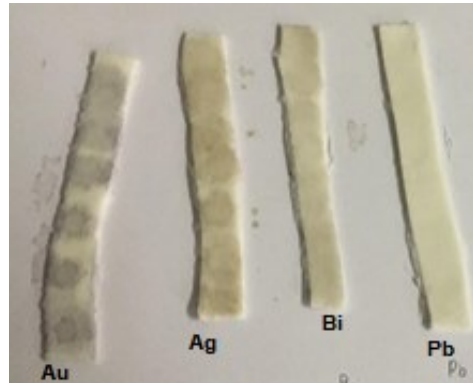
7.4 DEPOSIÇÃO DAS NPS-M E DIVISÃO DOS GRUPOS

As folhas OSL de CaF_2 (detectores) e sem CaF_2 (amostras) foram recortadas em tiras verticais de aproximadamente 3 x 12 cm. Cada tira com CaF_2 foi designada para cada um dos 4 materiais a serem depositados (Nps- Ag, Nps- Au, Nps-Bi, Nps-Pb) e uma fita sem Nps-M para controle.

A folha sem CaF_2 , ou seja, somente com a matriz orgânica, também foi recortada em tiras para deposição das Nps-M provenientes dos quatro metais e mais uma tira sem Nps-m para controle.

Todas as Nps-M foram depositados sob a forma de duas gotas em uma das superfícies das tiras verticais, pois como já mencionado, foi o melhor resultado obtido em questão do aumento da sensibilidade do sinal OSL do CaF_2 . Após a secagem, foi aplicada uma fina camada de vedação para melhor conservação das fitas (Figura 18).

Figura 18 - Tiras verticais provenientes da folha detectora OSL de CaF_2 com duas gotas de cada solução de Nps-M depositadas sob sua superfície.



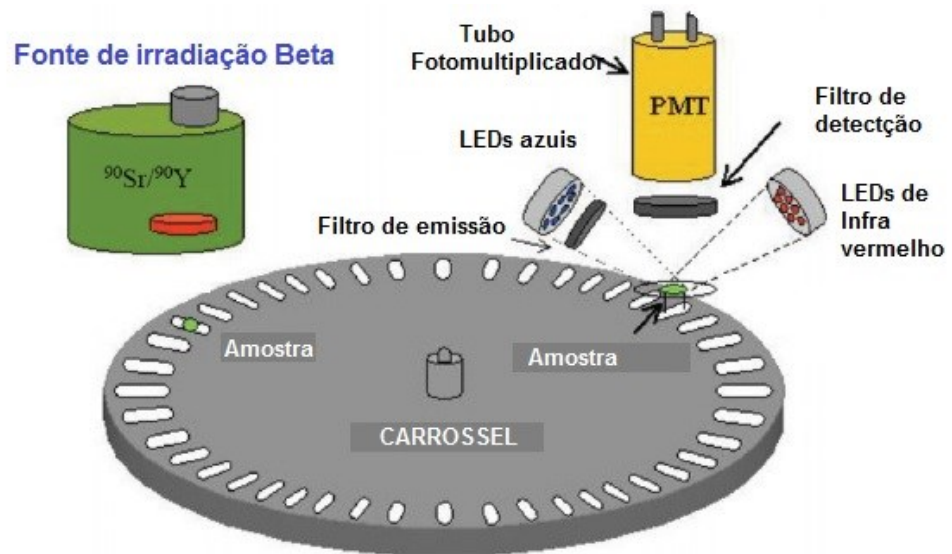
Fonte: Autoria própria.

Foram recortadas 9 pastilhas da folha detectora de CaF_2 , divididas em 3 grupos com 3 pastilhas cada. Estes grupos foram deixados imersos nas soluções de Nps-Ag, Nps-Au e Nps-Bi durante 2 dias para estudo e análise da influência da concentração das Nps-M na eficiência e sensibilidade dos detectores OSL de CaF_2 com Nps-M.

7.5 LEITURA NO LEITOR AUTOMATIZADO *RISØ* TL/OSL

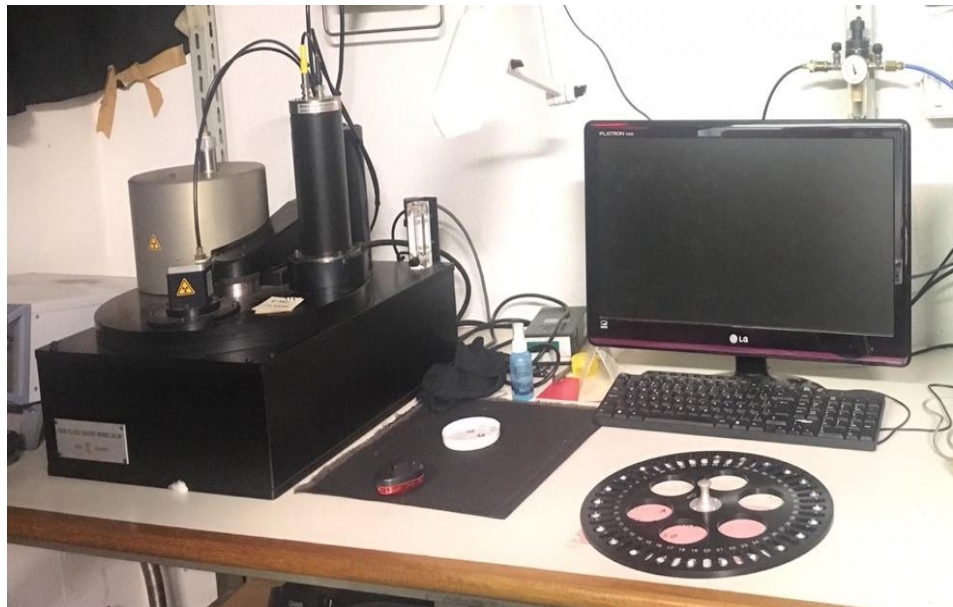
As leituras OSL foram realizadas no leitor automatizado *Risø* TL/OSL - DA20 (*DTU – Nutech*), cujo esquema de funcionamento é ilustrado na Figura 19. Tanto as irradiações quanto as leituras foram realizadas nos laboratórios do GFMDR-IFUSP. O leitor *Risø* TL/OSL do GFMDR- IFUSP (Figura 20) é equipado com uma fonte de emissão beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ e LEDs azuis com comprimento de onda de 470 nm para estimulação e potência de 80 mW/ cm^2 . Ao sistema é acoplado uma fotomultiplicadora tubular alimentada com até 1225 V. Para selecionar a janela de detecção da luminescência de interesse emitida pelos detectores OSL, foi utilizado um filtro *Hoya* U- 340, cujo espectro é demonstrado na Figura 21.

Figura 19 - Desenho esquemático de um leitor TL/ OSL automatizado.



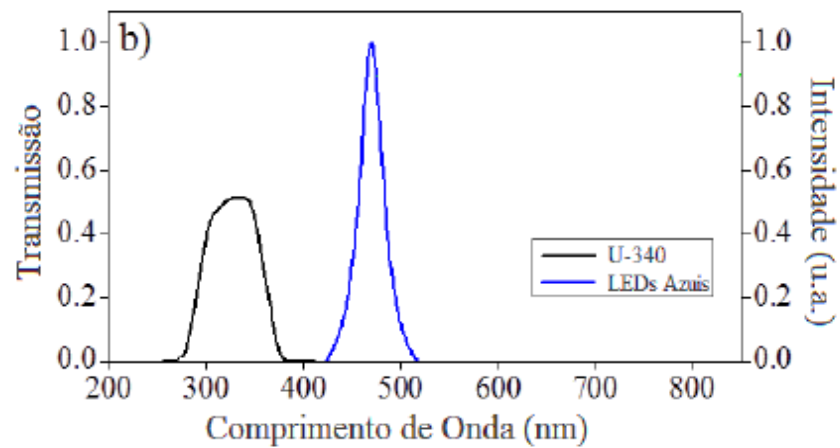
Fonte: Adaptado de YUKIHARA e MCKEEVER, 2008.

Figura 20 - Leitor Risø TL/OSL-DA 20 (DTU – Nutech), utilizado para a leitura dos detectores. Está localizado no Laboratório do Grupo de Dosimetria das Radiações e Física Médica do IFUSP.



Fonte: Autoria própria

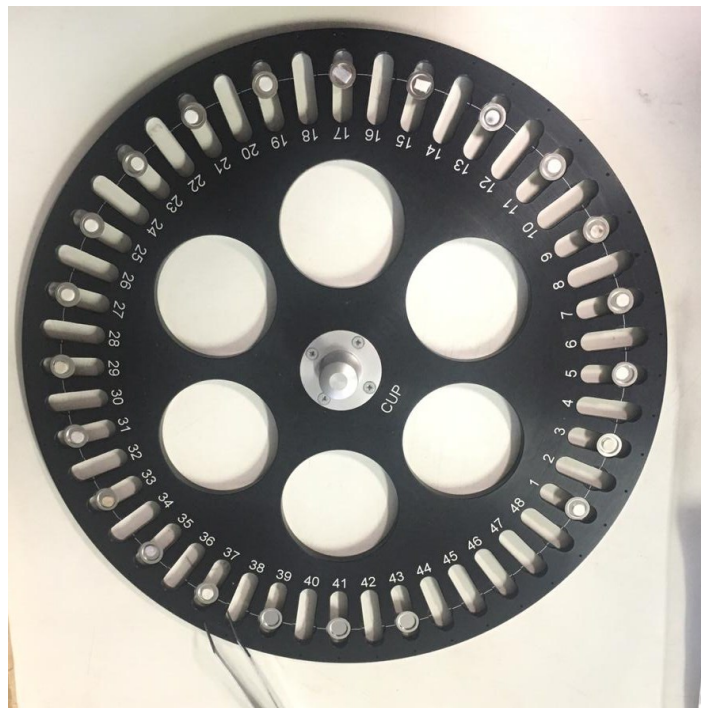
Figura 21 - Espectro de transmissão do filtro U-340 e intensidade da luz emitida pelos LEDs azuis em função do comprimento de onda.



Fonte: MALTHEZ, 2015.

As fitas com e sem CaF_2 foram recortadas em pequenas pastilhas circulares de forma que pudessem ser alocadas no carrossel que faz parte do sistema automatizado do leitor *Risø* TL/OSL (Figura 22). O carrossel é enumerado e cada amostra ocupa uma posição conhecida.

Figura 22 - Carrossel no qual são dispostos os detectores para irradiação e/ou leitura.



Fonte: Autoria própria

7.6 FONTES DE RADIAÇÃO IONIZANTE E IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os detectores OSL de CaF_2 e amostras confeccionados conforme descrito na seção 7.1 foram divididos em 4 grupos, sendo que cada grupo foi irradiado por diferentes energias, o que resultou em diferentes taxas de dose absorvidas. As diferentes fontes foram utilizadas para avaliação da dependência energética e linearidade de dose resposta do detector de CaF_2 com a adição de Nps-M. Em cada grupo continha detectores e amostras (sem CaF_2) de cada um dos tipos de Nps-M e sem Nps-M para controle.

O primeiro grupo de detectores foi posicionado no carrossel e levado ao sistema de leitura automatizada *Risø* TL/OSL para irradiação. Este grupo foi irradiado no sistema *Risø* por partículas beta (taxa de dose de aproximadamente 12 mGy/s na posição da amostra) resultando em doses de aproximadamente 36 mGy. Imediatamente após a irradiação, foi feita a leitura do sinal OSL com estimulação óptica utilizando 90% da potência máxima dos LED azuis.

Os outros três grupos de amostras foram irradiados com raios X de baixa e alta energia e fótons provenientes de uma fonte de ^{137}Cs (Figura 23).

Figura 23 - Fontes radioativas dispostas na sala de fontes do GFMDR-IFUSP. Da esquerda para direita: Fonte de ^{137}Cs , Tubo de raios X industrial e fonte de ^{60}Co .



Fonte: Autoria própria.

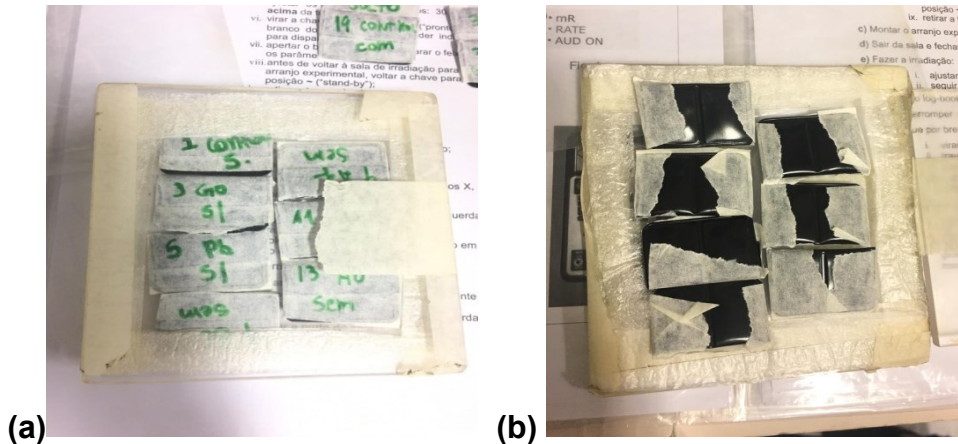
Anteriormente à irradiação, foi realizado o alinhamento do feixe com a grade utilizada como suporte para os detectores. Para auxiliar no alinhamento foram utilizados um laser e um écran de radiografia computadorizada. Uma câmara de ionização acoplada a um eletrômetro digital (*Radcal Corporation*, modelo 9060 A) foi colocada junto a área de exposição para se obter a dose recebida pelos detectores.

A grade suporte teve sua posição fixada, e por meio da imagem radiográfica obtida por revelação digital em um sistema *AGFA*, CR 30-X e a área irradiada pelo feixe principal foi obtida e determinada. Conhecendo-se esta área, a câmara de ionização foi posicionada e fixada. Este conjunto foi montado em uma mesa com capacidade de mover-se horizontalmente, facilitando o alinhamento com as fontes. Para exposição a cada fonte, o raio central do feixe de radiação foi alinhado ao centro da área exposta na grade suporte na qual foram posicionados os grupos de detectores.

O segundo grupo de detectores foi irradiado por uma fonte de ^{137}Cs de 660 keV de energia média. Os detectores foram alocados em uma embalagem vedada e protegidos da exposição à luz (Figura 24 (a) e (b)) até serem abertos dentro da sala de leitura, no sistema automatizado *Risø* TL/OSL, que ocorreu imediatamente após a exposição. As embalagens com os detectores foram posicionadas ensanduichadas entre placas de acrílico para fornecer a condição de equilíbrio eletrônico (build-up). As placas foram posicionadas na grade suporte, dentro da área exposta. O valor da atividade da fonte para o dia 22/09/2019 foi de 256,93 mCi.

Dentro de cada embalagem havia 3 detectores de cada amostra, exceto as amostras imersas que só havia uma de cada. Os detectores estavam a 1m da fonte e a exposição ocorreu durante 18 minutos. O valor da dose de radiação obtido com a câmara de ionização foi de 12,39 mGy.

Figura 24 - (a) e (b): Detectores OSL nas embalagens protegidos da exposição à luz organizados entre as placas de PMMA antes da irradiação.



Fonte: Autoria própria.

Seguindo os mesmos critérios de posicionamento e leitura, o terceiro e o quarto grupo de detectores foram irradiados com uma fonte de Raios X industrial. Para fins de estudo sobre dependência energética, foram utilizados dois feixes estreitos atenuadores já caracterizados no laboratório do GFMDR de acordo com normas internacionais específicas (*narrow beams*) N60 e N100 (GUIMARÃES, 2000; GUIMARÃES e OKUNO, 2003; GUIMARÃES, 2005).

As irradiações dos grupos 3 e 4 resultaram em doses fornecida pela câmara de ionização de 2,7 mGy para a exposição aos Raios X de 48 keV (N60) e 11,29 mGy para os Raios X de 83 keV (N100).

7.7 ANÁLISE DO SINAL OSL E TRATAMENTO DE DADOS

Os dados de leitura obtidos através do sistema automatizado *Risø* TL/OSL foram visualizados utilizando o software *Analyst* (DTU – *Nutech- Center for Nuclear Technologies*). O sinal OSL total corresponde à área de integração abaixo da curva do gráfico representado pelo número de contagens de fótons na fotomultiplicadora em função do tempo. Neste software, é possível verificar o que ocorreu em cada etapa do processo e delimitar o intervalo de tempo desejado para a integração da curva.

Para análises da resposta para cada tipo e energia de radiação empregada, da linearidade, da concentração de Nps-M e do efeito LSPR foram considerados os

valores das intensidades obtidas a partir das integrais das áreas abaixo das curvas de intensidade OSL em função do tempo de estimulação luminosa com LED azul (10s).

As sensibilidades (contagens em 10 s por mGy) dos detectores OSL de CaF_2 foram obtidas dividindo os valores das intensidades OSL de cada detector pela dose a qual os detectores foram expostos. De posse dos valores das integrais obtidas pelas curvas de intensidade, esses valores foram tratados estatisticamente. Para os detectores de CaF_2 , como haviam poucas amostras de cada grupo, a incerteza associada foi estimada a partir da distribuição da intensidade OSL da folha detectora (Figura 12). Dessa forma, para os detectores, a incerteza foi estimada pela incerteza obtida para a folha de CaF_2 .

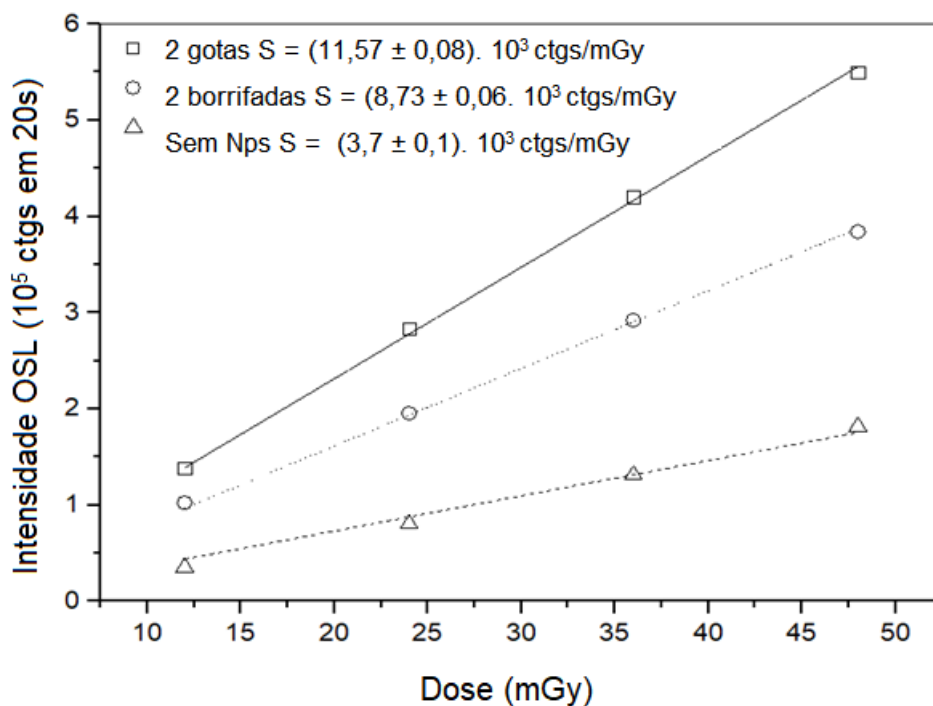
As amostras preparadas depositando-se as Nps-M sobre as folhas flexíveis que não continham CaF_2 foram preparadas para a avaliação do efeito LSPR. Visto que a CaF_2 natural possui propriedades dosimétricas conhecidas, na sua ausência um aumento na intensidade do sinal OSL seria um indicativo da presença do efeito LSPR no aumento da emissão luminescente devido somente a Nps-M. A avaliação da sensibilidade dessas amostras e dos detectores de CaF_2 utilizados na primeira etapa do trabalho, na qual se avaliou a melhor forma de deposição de Nps-M, foi obtida por meio da construção de gráficos, no qual plotou-se o valor da média do número de contagens pelo tempo de irradiação. Ressaltando que nesse estudo da primeira etapa, a intensidade OSL foi obtida ao longo de 20 s. Por meio da regressão linear ($y = ax + b$) (obtido através de uma ferramenta matemática do Software Origin) foram tabelados os valores de inclinação da reta, que correspondem aos valores de sensibilidade.

A sensibilidade de um detector relaciona a intensidade OSL com a dose absorvida. Para avaliação do aumento da sensibilidade dos detectores com adição de Nps-M em relação à amostra controle (sem Nps-M), os valores da sensibilidade individual de cada amostra foram obtidos. A sensibilidade individual é calculada por meio da divisão dos valores da sensibilidade de cada detector pelo valor da sensibilidade do detector controle (sem Nps-M). Dessa forma, foi possível avaliar o quanto a sensibilidade percentual dos detectores foi aumentada em relação ao valor exibido para a sensibilidade do detector de controle.

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira etapa do trabalho consistiu na avaliação da melhor maneira de deposição das Nps-Ag sobre a superfície do detector OSL de CaF_2 . A Figura 25 apresenta as análises e comparações da dose resposta e sensibilidade (S) dos detectores com dois métodos de deposição de Nps-Ag (borrifadas e gotas) expostos às partículas beta.

Figura 25 - Sensibilidade OSL de um detector de CaF_2 conforme deposição das Nps- Ag.

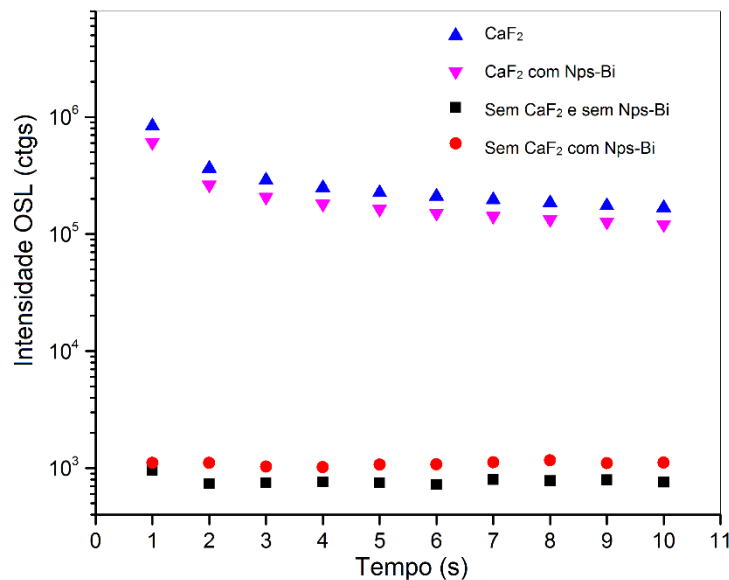


Fonte: Autoria própria.

Nesta etapa, após irradiação, leitura, análise e cálculos dos dados adquiridos, observou-se que tanto o método das borrifadas quanto o método das gotas aumentaram significativamente a sensibilidade do detector OSL de CaF_2 quando comparados aos detectores do grupo controle que não receberam Nps-Ag. No entanto, o grupo que apresentou as maiores sensibilidades OSL para a irradiação beta foram os detectores que receberam 2 gotas de Nps-Ag em suas superfícies, como mostra a Figura 25. Para 3 gotas de Nps-Ag, o detector demonstrou uma queda em sua sensibilidade, podendo indicar um possível efeito da concentração de Nps-Ag no sinal OSL.

A Figura 26 ilustra as curvas de intensidades OSL emitidas pelos detectores OSL de CaF_2 com e sem Nps-M e amostras sem CaF_2 com e sem Nps-M expostos à Raios X de 48 keV. A partir da integral de Intensidade OSL ao longo de 10 s (área abaixo da curva), as sensibilidades OSL (S_{OSL}) aos diferentes tipos e energias de radiação ionizante empregados foram avaliadas. Como será apresentado, a partir das curvas de intensidade OSL já é possível notar, no caso das Nps-Bi, diferença visual na curva de emissão devido a presença das Nps.

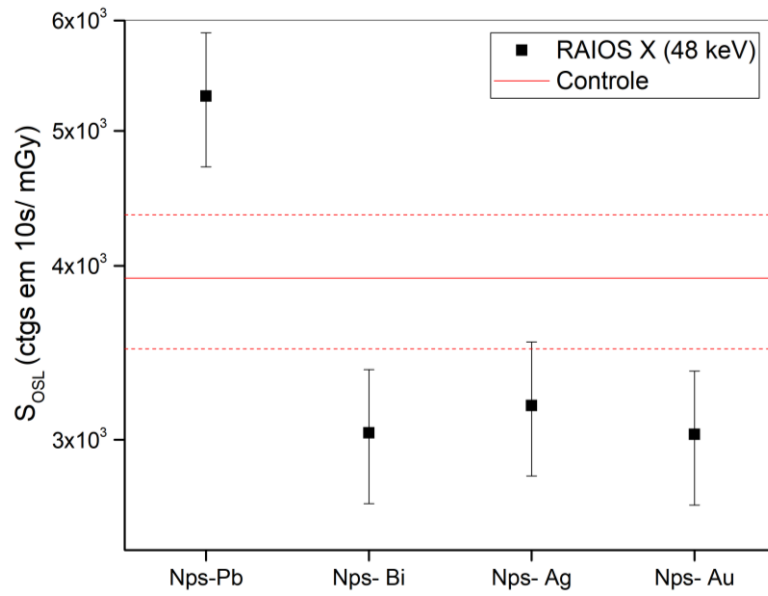
Figura 26 - Intensidade OSL ao longo do tempo para as amostras sem CaF_2 e detectores OSL de CaF_2 com e sem Nps-Bi irradiados com Raios X de 48 keV.



Fonte: Autoria própria.

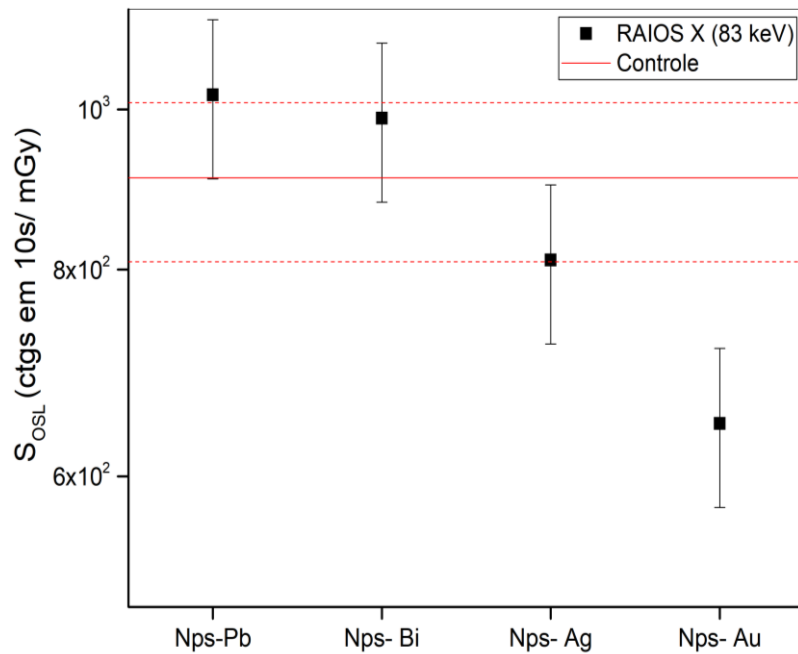
As Figuras 27 a 30 apresentam as sensibilidades OSL das amostras sem CaF_2 com Nps-M submetidas às irradiações de diferentes energias (Raios X de 48 e 83 keV, fótons de ^{137}Cs de 660 keV e partículas beta de 2,7 MeV), respectivamente. Em ambos os gráficos, a linha em vermelho representa o valor obtido para a sensibilidade da amostra controle (sem Nps-M). As linhas tracejadas compreendem o valor da sensibilidade com a incerteza para mais e para menos.

Figura 27 - Comparação entre as sensibilidades das pastilhas sem CaF_2 com Nps-M a partir do controle para Raios X de 48 keV de energia.



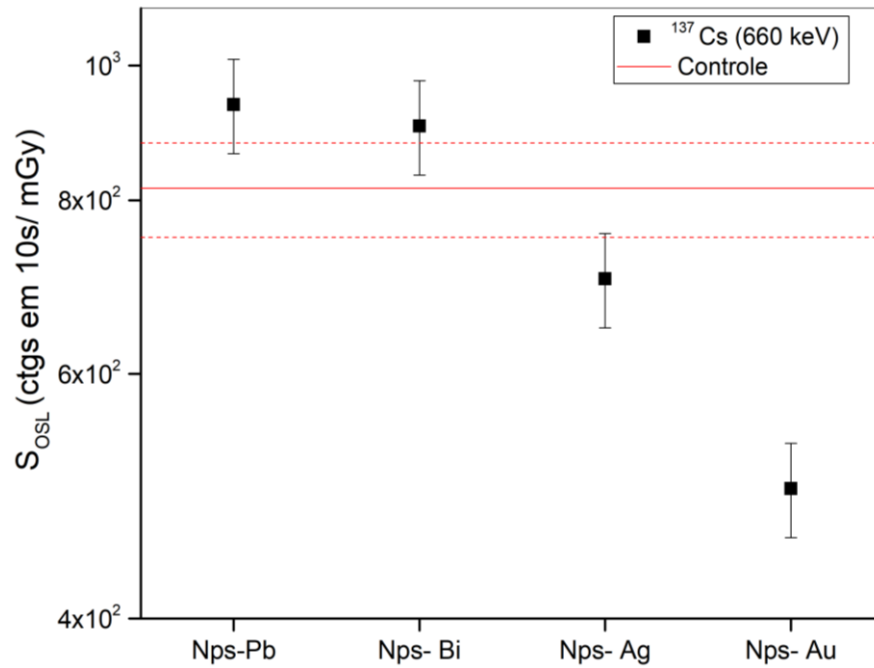
Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - Comparação entre as sensibilidades das pastilhas sem CaF_2 com Nps-M a partir do controle para Raios X de 83 keV de energia.



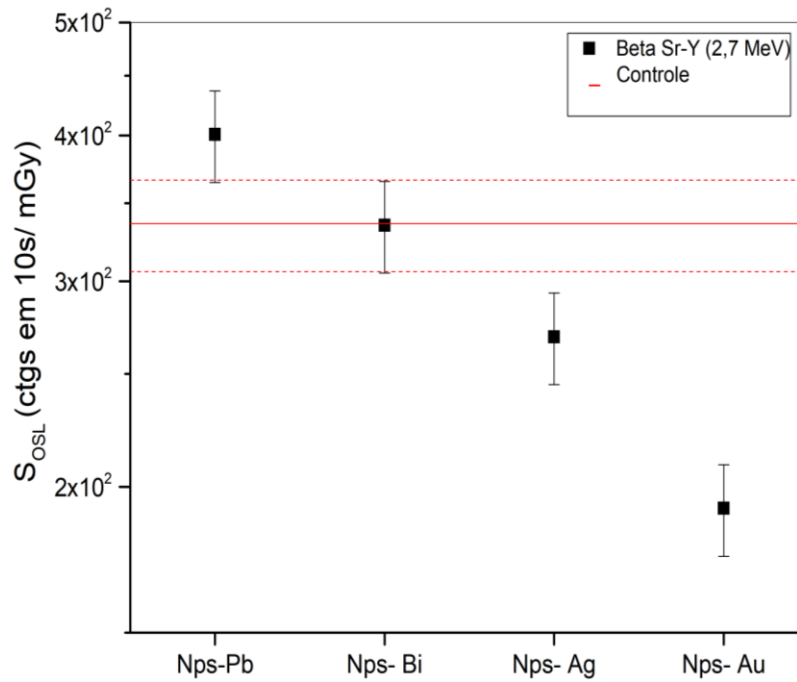
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Comparação entre as sensibilidades das pastilhas sem CaF_2 com Nps-M a partir do controle para a energia de 660 keV de fótons provenientes da fonte de ^{137}Cs .



Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Comparação entre as sensibilidades das pastilhas sem CaF_2 com Nps-M a partir do controle para a energia de 2,7 MeV provenientes da fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ responsável pela emissão de partículas beta.



Fonte: Autoria própria.

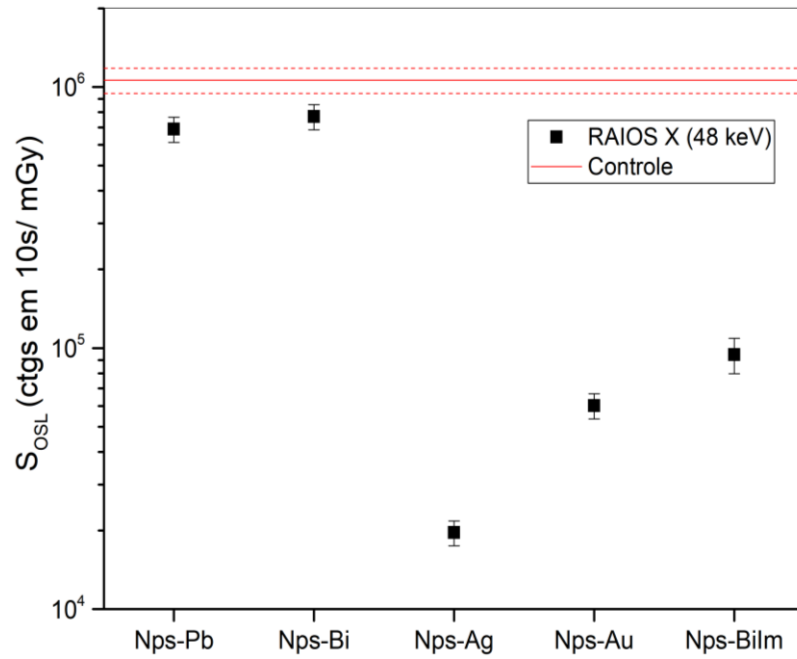
Analisando os resultados das pastilhas sem CaF_2 , foi possível notar que as amostras contendo Nps-Pb apresentaram sensibilidades maiores em relação as sensibilidades do controle para todas as energias empregadas na irradiação. As pastilhas com Nps-Bi apresentaram uma maior sensibilidade que o controle para a energia de radiação de 660 keV, enquanto para raios X de 48 keV e para partículas beta de 2,7 MeV, não exibiram diferenças significativas em relação as amostras controle. Embora seja necessária uma análise com um maior número de amostras, esses resultados preliminares indicam emissão luminescente, ainda que com baixa intensidade, devido a presença das Nps-Pb e Nps-Bi, indicando possivelmente o efeito LSPR, que como visto, possuem espectro de emissão abaixo de 350 nm.

As sensibilidades das amostras com a adição de Nps-Au e Nps-Ag estão abaixo do controle para todas as energias estudadas, evidenciando que não há resposta de sinal OSL para estes materiais sem a presença dos cristais detectores de CaF_2 .

As Figuras 31 a 34 mostram os resultados obtidos para as sensibilidades OSL dos detectores com CaF_2 e com Nps-M submetidas às irradiações de diferentes energias. Os gráficos também mostram as sensibilidades dos detectores que foram imersos em suas respectivas soluções de Nps, para avaliar a resposta luminescente do detector de CaF_2 em relação a saturação de Nps-M. Esses detectores são referidos como Nps-MIm.

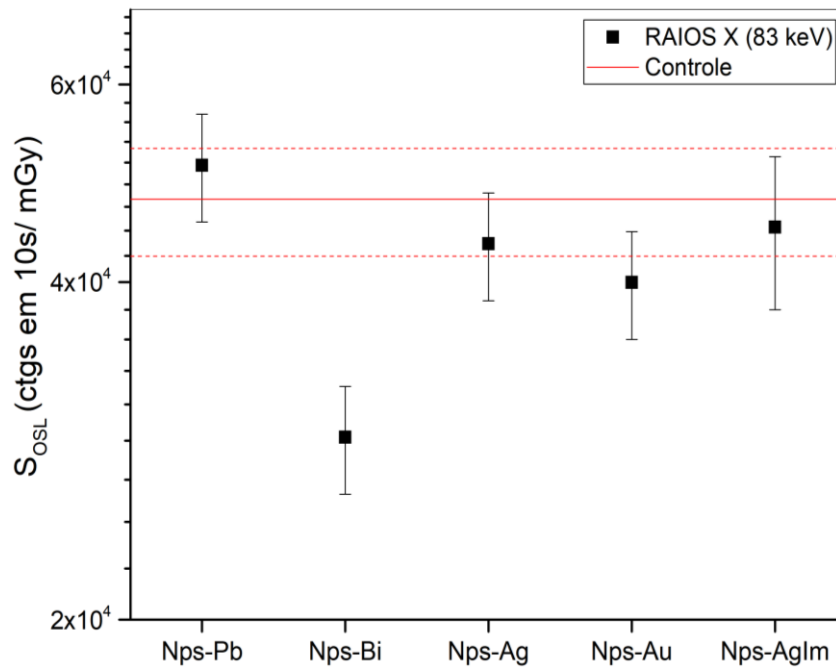
É possível observar que para a energia de 48 keV proveniente do tubo de raios X industrial (Figura 31), todos os detectores apresentam sensibilidades abaixo da sensibilidade do controle. Ao aumentar a energia para 83 keV, proveniente da mesma fonte de radiação (Figura 32), nota-se que as sensibilidades são menores ou na mesma faixa da sensibilidade apresentada pelo controle. Neste caso, pode-se observar que os detectores de Nps-Bi apresentam resposta luminescente menor do que as amostras controle.

Figura 31 - Comparação entre as sensibilidades dos detectores de CaF_2 com Nps-M a partir do controle para Raios X de 48 keV de energia.



Fonte: Autoria própria.

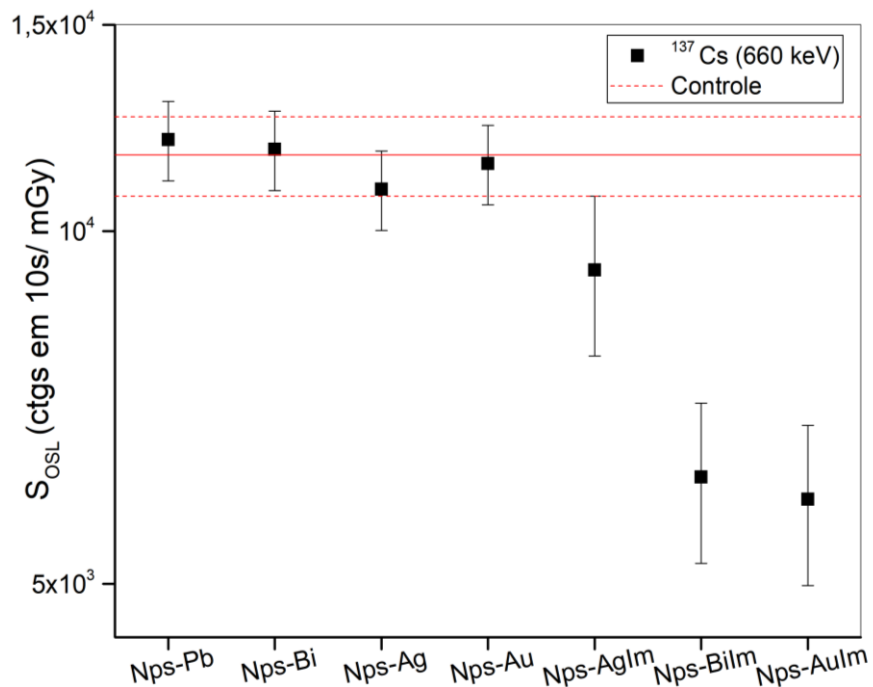
Figura 32 - Comparação entre as sensibilidades dos detectores de CaF_2 com Nps-M a partir do controle para Raios X de 83 keV de energia.



Fonte: Autoria própria.

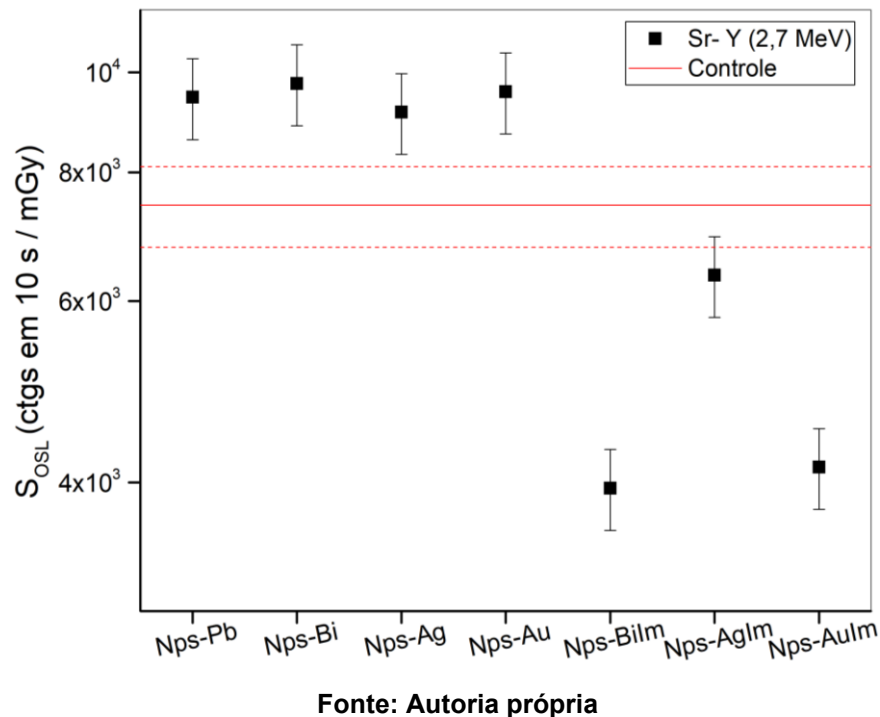
Para energias maiores, provenientes dos fótons de ^{137}Cs , todos os detectores contendo Nps-M (Nps-Pb, Nps-Bi, Nps-Ag e Nps-Au) se encontram dentro da margem de sensibilidade exposta pelo detector controle, no entanto, os detectores contendo Nps-Im apresentaram resposta consideravelmente menor, especialmente os detectores de Nps-Bilm e Nps-Aulm. Por meio destes resultados, pode-se discutir o efeito da concentração de Nps-M sobre a eficiência luminescente do detector de CaF_2 . Indicando uma concentração ótima de Nps-M para levar ao aumento da eficiência de emissão luminescente OSL.

Figura 33 - Comparação entre as sensibilidades dos detectores de CaF_2 com Nps-M a partir do controle para a energia de 660 keV de fótons provenientes da fonte de ^{137}Cs .



Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Comparação entre as sensibilidades dos detectores de CaF_2 com Nps-M a partir do controle para a energia de 2,7 MeV provenientes da fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ responsável pela emissão de partículas beta.



Para energia na faixa de MeV proveniente da fonte $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ emissora de partículas beta, a adição das Nps-Pb, Nps-Bi, Nps-Ag e Nps-Au sob a forma de duas gotas na superfície dos detectores OSL de CaF_2 ocasionou um aumento de eficiência luminescente, aumentando as sensibilidades dos detectores em relação a amostra controle (sem Nps-M). Para irradiação com este tipo de radiação, também nota-se o possível efeito da concentração de Nps-M, uma vez que os resultados das sensibilidades dos detectores de Nps-MIm estão abaixo da sensibilidade do grupo controle. Dessa forma, constatou-se que há possivelmente uma concentração ideal de Nps-M sobre a superfície do detector para que sua resposta luminescente seja amplificada devido ao efeito LSPR.

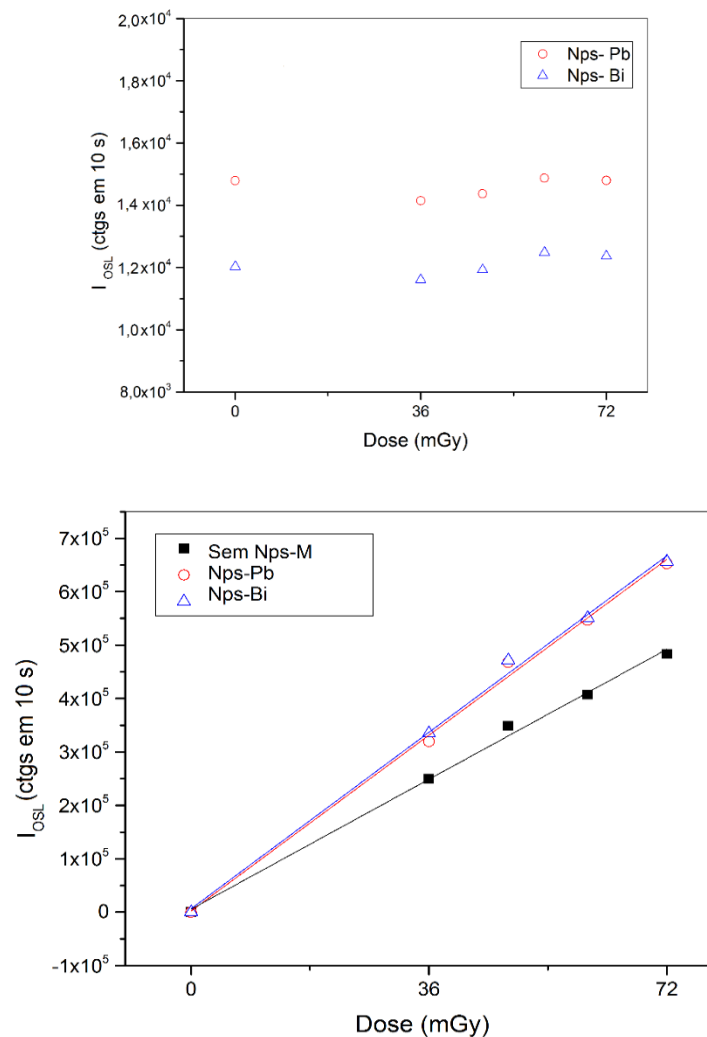
As amostras e detectores que apresentaram resposta menor que o grupo controle pode demonstrar um indicativo de que houve atenuação da luz de saída ou do sinal OSL emitido pelo detector ou efeito LSPR fora da janela de detecção do leitor. Nesse caso, pode ser testada a estimulação em outras faixas de comprimentos de onda para que se possa coincidir com o pico LSPR das Nps-M.

Com relação a análise da influência do número atômico, por meio dos resultados expostos no gráfico da Figura 34, não é observada nenhuma relação entre

o valor de Z e o aumento da eficiência dos detectores quando expostos a partículas beta. Por exemplo, tanto os detectores com Nps-Ag ($Z = 47$) quanto com Nps-Pb ($Z = 82$) apresentaram um aumento na sensibilidade da mesma ordem de grandeza.

Com a finalidade de verificar se a emissão luminosa é amplificada proporcionalmente com a dose ou se somente é observado um aumento na intensidade OSL devido à estimulação com LED azul respectivo ao efeito LSPR, as amostras sem CaF_2 e os detectores OSL de CaF_2 com adição de Nps-Pb e Nps-Bi foram expostos a diferentes doses de radiação. A Figura 35 apresenta a intensidade luminosa emitida pelas amostras sem CaF_2 e com Nps-Pb e Nps-Bi e a dose resposta dos detectores de CaF_2 sem e com Nps-Bi e Nps-Pb irradiados com partículas beta.

Figura 35 - Intensidades luminosas em função da dose emitidas pelas amostras sem CaF_2 com Nps-Pb e Nps-Bi (acima) e dose resposta dos detectores de CaF_2 sem e com Nps-Pb e Nps-Bi (abaixo).



Fonte: Autoria própria.

As amostras sem CaF_2 e com Nps-Pb e Nps-Bi não apresentaram variações significativas na emissão luminosa com a variação da dose. Os detectores sem e com Nps-Pb e Nps-Bi apresentaram uma dose resposta linear na ordem de mGy para energia das partículas beta, conforme mostra o ajuste linear da Figura 35 (linhas vazadas e cheia) com um coeficiente de determinação maior que 0,997 para todos os ajustes. Também foi possível observar um aumento de 34% e 26% nos valores de intensidade OSL dos detectores com Nps-Pb e Nps-Bi, respectivamente, para todas as doses empregadas quando comparados aos detectores sem Nps-M. Indicando que detectores de CaF_2 com Nps-Bi e Pb poderiam ser detectores utilizados para detecção de doses mais baixas, visto que a presença de Nps-Bi aumenta a eficiência de detecção.

Como o aumento na intensidade OSL dos detectores com Nps-Pb e Nps-Bi é proporcional ao aumento da dose a qual foram expostos e as amostras sem CaF_2 não apresentaram variação na resposta com a dose, é possível afirmar que a presença das Nps-M amplifica a emissão de saída do detector. Nossa hipótese é que o efeito LSPR aconteceu devido à estimulação luminosa na faixa do azul, uma vez que seus picos são fortemente influenciados pela estimulação, e a emissão luminosa do material sensível (CaF_2) presente no detector.

9 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudado o aumento na eficiência luminescente dos detectores OSL de CaF_2 com a adição de Nps-M e quais fatores influenciam o sinal OSL detectado (concentração, número atômico efetivo das Nps-M, dose e energia de radiação).

Todos os detectores OSL de CaF_2 decorados com Nps-M apresentaram aumento na eficiência luminosa para exposição com partículas beta. Para este resultado levanta-se as seguintes hipóteses: a energia relativamente alta na faixa da megavoltagem, interação por partículas ser diferente da interação por fótons, irradiação seguida por leitura imediata com ambas realizadas no sistema automatizado Risø TL/ OSL (influência baixa do *fading*).

As amostras sem CaF_2 com Nps-Pb apresentam maior sensibilidade em relação às demais amostras para todas as energias, sendo um indicativo do efeito LSPR.

Há indícios de que a concentração de Nps-M possui um papel fundamental na eficiência do detector e quanto ao Z, possivelmente não há influência no aumento da eficiência luminosa de detectores irradiados com partículas beta.

As Nps-Au apresentam resposta luminescente menor que o controle, exceto para detectores expostos às partículas beta, o que pode indicar que houve um aumento do caminho óptico na superfície do detector OSL de CaF_2 , levando a um maior espalhamento luminoso quando há interação por partículas carregadas. A menor eficiência para as demais energias pode estar relacionada ao fato de que o ouro é um bom absorvedor de radiação eletromagnética, principalmente na faixa do UV. Outro fator relevante é que o pico de plasmon do ouro está próximo de 519 nm, não coincidindo com a estimulação por LED azul. Para as Nps-Au seria interessante testar a estimulação óptica com LED verde, por exemplo.

As Nps-Bi e Nps-Pb possuem LSPR na faixa dos 300 nm colaborando para o aumento da intensidade OSL. Ambas espalham mais a luz azul, ressoando com o comprimento de onda de estimulação na faixa do azul. No caso dessas duas Nps-M a emissão luminescente dos cristais de CaF_2 também podem levar a um aumento na ressonância da Nps-M, uma vez que funcionam como um acoplamento e podem elevar a intensidade luminosa local.

Como aplicação e contribuição do trabalho, tem-se que os detectores de CaF_2 com adição de Nps-M demonstram potencial por serem mais eficientes do que detectores sem Nps-M, especialmente para exposição às partículas beta. Dessa forma, destaca-se o potencial de detecção de baixas doses e a diminuição da CaF_2 em pó para se obter a eficiência desejada, levando a otimização na economia.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros e prosseguimentos do estudo da influência das Nps-M em detectores OSL de CaF_2 ficam como sugestões:

- i) melhorar ou variar a técnica de deposição das Nps-M para avaliar a sua influência na eficiência OSL dos detectores de CaF_2 ;
- ii) usar a técnica de LASiS assistida por UV para controle do tamanho e banda de emissão de LSPR;
- iii) aplicar estimulação com outros comprimentos de onda para verificar a influência da LSPR na eficiência OSL e
- iv) avaliar a resposta em energia e dependência angular com diferentes qualidades e feixes de radiação ionizante.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, A. M., Ali, A. M., & AL-Jarallah, M. Characterization and radiation detection application of ZnS(Ag) nanoparticles. **Physica B: Condensed Matter**, 550, p. 235–243. 2018.
doi:10.1016/j.physb.2018.09.024

AKSELROD, M. S.; Kurtov, V. S. Thermoluminescent and Exoemission Properties of New High - Sensitivity TLD a-Al₂O₃:C Crystal detectors. **Radiation Protection Dosimetry**, 33, p. 123-126, 1990.

ALMEIDA, S. B., Villani, D., Sakuraba, R. K., Rezende, A. C. P., & Campos, L. L. TL and OSL dosimetric characterization of different luminescent materials for clinical electron beams application in TSEB treatments. **Journal of Luminescence**, 198, 497–501. 2018.
doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.065

ALMEIDA, S. B., Villani, D., Sakuraba, R. K., Rezende, A. C. P., & Campos, L. L. Comparison between Al₂O₃:C pellets and DIODEs for TSEB in vivo dosimetry using an anthropomorphic phantom. **Radiation Physics and Chemistry**. 2019.
doi:10.1016/j.radphyschem.2019.02.030

AMENDOLA, V.; Pilot, R.; Frasconi, M.; Maragò, O. M., & Iati, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 29(20), 203002. 2017.
doi:10.1088/1361-648x/aa60f3

AMENDOLA, Vincenzo; Meneghetti, Moreno. Síntese de ablação a laser em solução e manipulação de tamanho de nanopartículas de metais nobres. **Phys. Chem.** v.11, p. 3805-3821. 2009.

ASFORA *et al.*. TL and OSL response of CaF₂: Tm for elétron beam radiation processing. **International symposium on radiation physics**, IPEN. 2019.
<<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/29751>> Acesso em 24 out. 2021, 14:00.

ATTIX, Frank H. **Introdução à Física Radiológica e Dosimetria de Radiação**. John Wiley & Sons, 1986.

BAKSHI, A. K.; *et al.*. Study on TL and OSL characteristics of indigenously developed CaF₂:Mn phosphor. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 267(3), p. 548–553. 2009.
doi:10.1016/j.nimb.2008.12.007

BALLOTTIN, Daniela P. M. **Caraterização de nanopartículas de prata e sua aplicação na produção de tecidos antimicrobianos**. 2014. 235 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas, 2014.
<http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/248431/1/Ballottin_DanielaPottMarinho_D.pdf> Acesso em 02 jul. 2021, 23:00.

BESSA, 2018. **Pet Química**. Disponível em:
<<http://www.petquimica.ufc.br/nanotecnologia-no-passado-nanopartículas-de-ouro-em-vidro/>> Acesso em 01 de jul. 2021, 21:40.

BEZERRA, A. G., Machado, T. N., Woiski, T. D., Turchetti, D. A., Lenz, J. A., Akcelrud, L., & Schreiner, W. H. Plasmonics and SERS activity of post-transition metal nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v.20(5), p.1-13, 2018.

BIBIANO, Juliana. A. **Estudo das propriedades luminescentes da fluorita natural brasileira**. 2015. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

BULUR E.; Göksoy H. Y. OSL from BeO ceramics: new observations from an old material. **Radiation Measurements**. v.29, p. 639–50. 1998.

BUSHBERG, J. T.; SEIBERT, J. A.; LEIDHOLFT JUNIOR, E. M.; BOONE, J. M. **The essential physics of medical imaging**. 2. ed. Philadelphia, PA: Lippincott Williams & Wilkins, 2002.

BØTTER-JENSEN L.; Luminescence techniques: instrumentation and methods. **Radiation Measurements**, v.17, p.749-768, 1997.

CAMARGO, L., *et al.* OSL properties of $\text{KMgF}_3:\text{Tm}^{3+}$ for dosimetric applications as OSL dosimeter. **Applied Radiation and Isotopes**. 2018. doi:10.1016/j.apradiso.2018.04.017

CASANOVA, Monise C. R. **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade das nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto de química de São Carlos - USP, São Carlos, 2010.

CHOUGAONKAR, M. P.; BHATT, B. C. Blue light stimulated luminescence in calcium fluoride, its characteristics and implications in radiation dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 112(2), p. 311–321. 2004. doi:10.1093/rpd/nch398

CNEN. **Norma CNEN NN 3.01 - Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica**. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 2014.

CRUZ, M. T. **Propriedades termoluminescentes da fluorita natural brasileira de coloração violeta**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972.

DENG, J. *et al.* Tumor targeted, stealthy and degradable bismuth nanoparticles for enhanced X-ray radiation therapy of breast cancer. **Biomaterials**, v.154, p.24–33. 2018. doi:10.1016/j.biomaterials.2017.10.048

DIAS, Hercules Bezerra. **Propriedades antibacterianas, físicas e mecânicas de uma resina composta modificada com nanopartículas de ZnO e TiO₂, puras e decoradas com prata, obtidas por diferentes sínteses**. 2017. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências Odontológicas) Programa de Pós-graduação em Ciências Odontológicas - UNESP - Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2017.

DOMINGUES, R. P. *et al.* Thin films composed of Au nanoparticles embedded in AlN: Influence of metal concentration and thermal annealing on the LSPR band. **Vacuum**, v. 157, p. 414-421. 2018.

IAEA, 2021

(Disponível em: < https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/073/45073470.pdf >:
Acesso em: 17/09/21

ISSN 0042-207X. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.09.013>.

DOSIMETRICS. DOSIMETRICS GmbH, 2020. Disponível em: <<http://www.dosimetrics.de/>>. Acesso em: 08 set. 2020 15:30.

DOSIMETRICS, 2020 (Disponível em: <<http://www.dosimetrics.de/beosl-ezclip/>>) Acesso em: 08 set. 2020 15:30.

ELAHI, N.; KAMALI, M; BAGHERSAD, M. H. Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review. **Talanta**, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.088>

ELBOSSATY, W. F. Toxicology, Biological Activity, Synthesis, and Anti-Microbial Effects of Lead Nanoparticles. **Insights Med Phys**. v. 2, No. 2: 4. 2017.

GIORGETTI, E. *et al.*. Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths. **Journal Nanoparticles Research**. v. 14, 648. 2012.
DOI 10.1007/s11051-011-0648-9

GUIDELLI, EJ *et al.*. Emissão UV aprimorada a partir de nanopartículas de núcleo / casca de prata / ZnO e ouro / ZnO: fotoluminescência, radioluminescência e luminescência estimulada opticamente. **Scientific Reports**. v. 5, 14004. 2015.
doi: 10.1038 / srep14004

GUIDELLI, E.J., Ramos, A.P. & Baffa, O. Optically Stimulated Luminescence Under Plasmon Resonance Conditions Enhances X-Ray Detection. **Plasmonics**. v. 9, p. 1049–1056. 2014.
doi.org/10.1007/s11468-014-9713-4

GUIDELLI, E. J., Ramos, A. P., & Baffa, O. Silver nanoparticle films for metal enhanced luminescence: Toward development of plasmonic radiation detectors for medical applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 224, p. 248–255. 2016.
doi:10.1016/j.snb.2015.10.024

GUIDELLI, E. J.; BAFFA, O; CLARKE, D.R. Enhanced UV Emission From Silver/ZnO And Gold/ZnO Core-Shell Nanoparticles: Photoluminescence, Radioluminescence, And Optically Stimulated Luminescence. **Scientific Reports. Nature**, 2015.
DOI: 10.1038/srep14004

GUIMARÃES, C. C. **Implementação de Grandezas Operacionais na Monitoração Individual e de Área**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2000. Dissertação de Mestrado.

GUIMARÃES, C. C. **Monitoração individual externa: experimentos e simulações com o método de Monte Carlo**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005. Tese de Doutorado.

GUIMARÃES, C. C.; OKUNO, E. Monitoração individual externa: experimentos e simulações com o método de Monte Carlo. **Radiation Measurements**, 37, 2003. 127-132.

HASHIM, S. *et al.*. Optically stimulated $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ luminescence dosimeters for teletherapy: Hp (10) performance evaluation. **Applied Radiation and Isotopes**, v.135, p. 7–11. 2018.
doi:10.1016/j.apradiso.2018.01.010

Hirata, Y. *et al.*. Correction of quenching effect of a small size OSL dosimeter using Eu:Ba FBr and Ce:CaF₂. **Radiation Measurements**, v.106, p. 246–251. 2017.
doi:10.1016/j.radmeas.2017.03.043

ICRU. **ICRU Report No. 85 - Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation (Revised)**. International Commission on Radiation Units and Measurements. Journal of the ICRU, 2011.

ISIKAWA M.M., A.C.A. Assunção, O. Baffa, E.J. Guidelli. Enhanced optical cross-section of radiation induced defect centers under plasmon resonance conditions: Shifting stimulation wavelength of optically stimulated luminescence dosimeters. **Journal of Luminescence**, v. 231,117841, 2021. ISSN 0022-2313,
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117841>

KHAN, F.; Gibbons, J. **The Physics of Radiation Therapy**. 5ª ed. Lippincott Williams e Wilkins, 2014.

KOSLOWSKI, Luciano A. D. *et al.*. Uso de nanopartículas de prata impregnadas em poliamida-66 para desinfecção de água para consumo. **Rev. Ambient. Água** [online]. v.13, n.6, Nov 23, 2018. ISSN 1980-993X.
<https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1947>.

LACERDA, C. D. Produção de nanopartículas de quitosana reticulada com tripolifosfato para aplicação biotecnológica. Anais: **18ª Semana de Pesquisa da Universidade Tiradentes. “A prática interdisciplinar alimentado a Ciência”**. 24 a 28 de outubro de 2016. ISSN: 1807-2518

LANDAUER ® < <https://www.landauer.com/> > Acessado em: 28 dez. 2020, 11:20.

LOPES, C. C., *et al.*. Optically stimulated luminescence of $\text{CaF}_2:\text{Ce}$. **Journal of Luminescence**, v.199, p. 266–270. 2018.
doi:10.1016/j.jlumin.2018.03.059

MA, Xiangchao. *et al.*. Electronic and optical properties of strained noble metals: Implications for applications based on LSPR, **Nano Energy**, v. 53. 2018. ISSN 2211-2855.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.042>.

MALGORZATA, N. K.; OLKO, P.; OBRYK, B. Luminescence dosimetry: Review of methods, detectors and their applications. **Nonlinear Optics and Quantum Optics**, v. 48, p. 133–146. 2017.

MALTHEZ, Anna. Luiza. M. C. **Desenvolvimento e caracterização de dosímetros para monitoração individual de trabalhadores ocupacionalmente expostos à radiação combinando as técnicas de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL)**. 2015.

221 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Campinas, 2015.

MALTHEZ, A. L. M. C. *et al.*. OSL dosimetric properties and efficiency of Brazilian natural calcium fluoride pellets. *Applied Radiation and Isotopes*, v.135, p.166–170. 2018.
doi:10.1016/j.apradiso.2018.01.041

MARRONE, M. J., & Attix, F. H. Damage Effects in CaF₂:Mn and LiF Thermoluminescent Dosimeters. *Health Physics*, v.10(6), p.431–436. 1964.
doi:10.1097/00004032-196406000-00007

MATERION CO - A Global Leader in Advanced Materials.
Acesso em: <<https://materion.com/>> Acessado em: 28 dez. 2020, 11:20.

MAXIMINO Fabio Lombardi. **Caracterização de Plasmons de Superfície em filmes de metais nobres através de tunelamento ótico**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MCKEEVER S. W. S; Moscovitch M. and Townsend P. D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. **Ashford: Nuclear Technology Publishing**. 1995.

MCKEEVER S. W.; Moscovitch M. On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v.104(3), p. 263-270. 2003.
DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a006191.

MEDEIROS, B. M.; Vallim A. M. Estudo da Aplicação da Dosimetria OSL em Altas Doses Utilizando os Dosímetros CaF₂:Dy e CaF₂:Mn. **IRPA**, 2013.

MIRANDA, Renata R. Toxicological interactions of silver nanoparticles and non-essential metals in human hepatocarcinoma cell line. **Toxicology in Vitro**, v.40, p.134–143. 2017.

MORRIS S. *et al.*. The Results of Low-Dose Total Skin Electron Beam Radiation Therapy (TSEB) in Patients With Mycosis Fungoides From the UK Cutaneous Lymphoma Group. **Int J Radiat Oncol Biol Phys**, v. 99(3), p. 627-633. 2017
doi: 10.1016/j.ijrobp.2017.05.052.

MUSA, Y. *et al.*. Effectiveness of Al₂O₃:C OSL dosimeter towards entrance surface dose measurement in common X-ray diagnostics. **Radiation Physics and Chemistry**, 108418. 2019.
doi:10.1016/j.radphyschem.2019.108418

NADAS, Rafael B. **Produção e caracterização de nanopartículas de Terfenol-D**. 2019. 68 f. Dissertação (Mestrado em Física e Astronomia) Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia - UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, Curitiba. 2019.

NANTO *et al.*. Optically Stimulated Luminescence in Tm-Doped. Calcium Fluoride Phosphor Crystal for Application to a Novel Passive Type Dosimeter. **Sensors and Materials**, v. 27, n. 3, p. 277–282. MY, Tokyo. 2019.

OKUNO, E. **Propriedades Termoluminescentes do Fluoreto de Cálcio Natural**, 1971. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1971.

OKUNO, E.; *et al.* Polycrystalline Dosimetric Discs Of Natural CaF₂. **Fifth Intern.Conference On Luminescence Dosimetry**, p. 189-196, Alemanha, 1977.

OKUNO, Emico. **Efeitos biológicos das radiações ionizantes: acidente radiológico de Goiânia**. Estudos Avançados (USP. Impresso), v. 27, p. 185-200, 2013.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. **Física das Radiações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

OLKO, P. Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry. **Radiat. Meas**, v. 45 (3–6), p.506–511. 2010.

OLIVEIRA, V.S; *et al.* **Produção de nanopartículas metálicas por ablação a laser**. Available in: <https://fotonanobio.ct.utfpr.edu.br/wp-content/uploads/Artigo_Joinvile-2009_Final.pdf> access in 6/17/2021

ONG C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536–551. 2018.
doi:10.1016/j.rser.2017.08.020

PINO, E.S; GIOVEDI,C. Radiação ionizante e suas aplicações na indústria. **Revista UNILUS Ensino e Pesquisa**, v.2, n.2. jan/jun, 2005.

POLYMERIS, G. S., Kitis, G., & Tsirliganis, N. C. Correlation between TL and OSL properties of CaF₂:N. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 251(1), p. 133–142. 2006.
doi:10.1016/j.nimb.2006.05.023

REWAY, A., *et al.* Silver nanoparticles application for enhancement of efficiency in OSL detectors based on Brazilian natural calcium fluoride. **19 Th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD)**, Hiroshima, Japan, 2019.

RISØ DTU. Guide to "The Risø TL/OSL Reader". [S.l.]: [s.n.], 2010. Manual do Equipamento

RODRIGUES, Gabriel. Letice Dalla Lana. Paulo Emilio Botura Ferreira. Efeito do uso de nanopartículas sobre o sistema reprodutor de ratas: uma revisão integrativa. **Anais do 11º Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão da UNIPAMPA :Salão de Pesquisa**, v. 11 n. 2. 2019.

ROSA, Ramon G. T. Structural, morphological and optical properties of Bi NPs obtained by laser ablation and their selective detection of L-cysteine. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.457, p.368–373. 2014.

ROSENWALD, J.C. **Handbook of Radiotherapy Physics: Theory and Practice**. Estados Unidos: Taylor & Francis, 2007.

SABINO, T.; *et al.*. Caracterização dosimétrica de feixes de fótons com detector de diamante* **Radiol Bras**, v.45(1), p. 35–38. 2012.

SANTOS, J.F.L. *et al.*. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, v. 39 (9), p. 1098-1111. 2016.

SCAFF, Luiz A. M. **FISICA NA RADIOTERAPIA - A BASE ANALOGICA DE UMA: ERA DIGITAL**, 2 VOLUMES. Publisher, PROJETO SABER, 2010.

SILVA, Regina J. G. G. **Caracterização do CaF₂:Tm para dosimetria por luminescência opticamente estimulada**. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares - UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, Recife. 2017

SILVA, Anderson, M. B. *et al.*, Caracterização do CaSO₄:Tb,Ag para dosimetria OSL. **XXIV Congresso Brasileiro de Física Médica**, Agosto, 2019.

Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/51/041/51041878.pdf?r=1>
Acesso em 02 jul. 2021, 14:20.

SOUZA, T. R.; *et al.*. QM. Síntese, caracterização e aplicação eletroanalítica de nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de prata. **Revista Ciências Farmacêuticas Básica Aplicadas**, v. 38, Supl. 1, Araraquara. Agosto, 2017.

SOUZA, Susana O.; Divanízia N. Souza; Oswaldo Baffa, Francesco d'Errico^{3,4}. Novos materiais dosimétricos para aplicações em física médica. **Revista Brasileira de Física Médica**, v.13(1), p. 24-33. 2019

SUI, M., Kunwar, S., Pandey, P. *et al.*. Bandas de ressonância de plasmão de superfície localizada fortemente confinadas (LSPR) de nanopartículas de Pt, AgPt, AgAuPt. **Sci Rep**, v. 9. 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53292-1>

TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; PRINZIO, R. DI; PRINZIO, M. A. R. R. DI. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. 5^a. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2003. Instituto de Radioproteção e Dosimetria. Comissão Nacional de Energia Nuclear.

TAUHATA, L., Salati, I. P. A., Di Prinzio, R., Di Prinzio, M. A. R. R.. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos** - 10^a revisão abril/2014 - Rio de Janeiro - IRD/CNEN

TOPAKSU, M., Correcher, V., & Garcia-Guinea, J. (2016). Luminescence emission of natural fluorite and synthetic CaF₂:Mn (TLD-400). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 119, p. 151–156. 2015. doi:10.1016/j.radphyschem.2015.10.002

TORQUATO, Michele. **Validação de folhas detectoras OSL de CaF₂ para aplicações em radiocirurgia**. 2019. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica). Programa de pós Graduação em Engenharia Biomédica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

TRZESNIAK, P., Yoshimura, E. M., Cruz, M. T., & Okuno, E. Brazilian Fluorite-Based Dosimetric Pellets: History and Post-Use Review. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 34(1-4), p. 167–170. 1990. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a080874

TURNER E. J. Interaction of ionizing radiation with matter: a Review Article. **Health Phys**, v. 88(6), p. 520 –544. 2005.

VEEN R. E.; Kal H. B. Postoperative high-dose-rate brachytherapy in the prevention of keloids. **Int J Radiat Oncol Biol Phys**, v. 69(4), p.1205-8. Nov, 2007.

VILLANI, D; Almeida S. B; Campos L. L. Caracterização de dosímetros de Al₂O₃:C para dosimetria de fótons utilizando a técnica OSL. **Brazilian Journal Of Radiation Sciences**, 05-03-A, p.01-13. 2017

YANAGIDA, T. *et al.*. Scintillation and optical stimulated luminescence of Ce-doped CaF₂. **Radiation Measurements**, v. 71, p.162–165. 2014. doi:10.1016/j.radmeas.2014.03.020

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

YOSHIMURA, E. M., & YukiHara, E. G. Optically stimulated luminescence: Searching for new dosimetric materials. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 250(1-2), p. 337–341. 2006. doi:10.1016/j.nimb.2006.04.134

YUKIHARA, E. G.; McKeever, S. W. S. Ionization density dependence of the optically and thermally stimulated luminescence from Al₂O₃:C. **Radiat. Prot. Dosim**, v.119, p. 206–17. 2006.

YUKIHARA, E.; MCKEEVER, S. W. S. Optically Stimulated Luminescence (OSL) Dosimetry in Medicine. **Physics in Medicine and Biology**, v.53, p.351–R379. 2008.

YUKIHARA, E.; MCKEEVER, S. **Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications**. 1^a. ed. John Wiley & Sons Ltd, 2011.

YUKIHARA, E. G. Observation of strong thermally transferred optically stimulated luminescence (TT-OSL) in BeO. **Radiation Measurements**. 2018. doi:10.1016/j.radmeas.2018.12.014

WEISSMAN, D. D., Longhurst, G. E., & Cheng, S. C. CaF₂: Dy Dosimetry of 80 kVp X-rays. **Health Physics**, v. 22(5), p. 487–490. 1972. doi:10.1097/00004032-197205000-00008