DIEGO RENAN GIGLIOTI TUDELA

**Estudo da luminescência de cristais de quartzo naturais e artificiais crescidos
pelo método sol-gel**

São Paulo

2019

DIEGO RENAN GIGLIOTI TUDELA

**Estudo da luminescência de cristais de quartzo naturais e artificiais crescidos
pelo método sol-gel**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

São Paulo

2019

DIEGO RENAN GIGLIOTI TUDELA

**Estudo da luminescência de cristais de quartzo naturais e artificiais crescidos
pelo método sol-gel**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Elétrica.
Microeletrônica.

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Hatsue Tatumi

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Tudela, Diego Renan Giglioti

Estudo da luminescência de cristais de quartzo naturais e artificiais crescidos pelo método sol-gel / D. R. G. Tudela – versão corr. – São Paulo, 2019.

335 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Quartzos. 2. Luminescência Opticamente Estimulada. 3. Termoluminescência. 4. Dosímetros. 5. Processo Sol-Gel I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II t.

Universidade de São Paulo

Janus

ATA DE DEFESA

Aluno: 3140 - 7720416 - 1 / Página 1 de 1

Ata de defesa pública de Tese do(a) Senhor(a) Diego Renan Giglioti Tudela no Programa: Engenharia Elétrica, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 28 dias do mês de novembro de 2018, no(a) realizou-se a Defesa da Tese do(a) Senhor(a) Diego Renan Giglioti Tudela, apresentada para a obtenção do título de Doutor intitulada:

"Estudo da luminescência de cristais de quartzo naturais e artificiais crescidos pelo método sol-gel"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Sonia Hatsue Tatumi	Presidente	UNIFESP - Externo	<u>aprovado</u>
Ana Regina Blak	Titular	IF - USP	<u>aprovado</u>
Sebastião Gomes dos Santos Filho	Titular	EP - USP	<u>aprovado</u>
Casimiro Jaime Alfredo Sepúlveda Munita	Titular	IPEN - Externo	<u>aprovado</u>
Márcio Yee	Titular	UNIFESP - Externo	<u>aprovado</u>

Resultado Final: aprovado

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Elias Alves de Almeida _____, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 28 dias do mês de novembro de 2018.

Ana Regina Blak
Ana Regina Blak

Sebastião Gomes dos Santos Filho
Sebastião Gomes dos Santos Filho

Casimiro Jaime Alfredo Sepúlveda Munita
Casimiro Jaime Alfredo Sepúlveda Munita

Sonia Hatsue Tatumi
Presidente da Comissão Julgadora

Márcio Yee
Márcio Yee

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em _____ e, portanto, o(a) aluno(a) _____ jus ao título de Doutor em Ciências obtido no Programa Engenharia Elétrica - Área de concentração: Microeletrônica.

_____
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

À Maria Lúcia Giglioti, minha maior incentivadora.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho, devido em parte aos métodos analíticos empregados, não seria possível sem a importante colaboração de muitas pessoas. Fora do âmbito de trabalho houve também aqueles que de uma forma ou outra contribuíram com esta tese, através de uma simples conversa, sugestão ou por simplesmente me ouvirem. Talvez alguma injustiça ocorra na lista de agradecimentos, pois como esta é longa algum nome pode acabar sendo omitido.

Agradeço:

Em primeiro lugar à minha família, que mesmo distante, sempre me apoiou e me transmitiu segurança em todos os momentos da minha vida.

À Prof. Dra. Sonia Hatsue Tatumi, que por muitas vezes, além de vestir o papel de orientadora, foi psicóloga, conselheira, confidente, mas acima de tudo uma verdadeira amiga durante esses mais de dez anos. Sem sua ajuda não teria chegado até aqui.

Ao Prof. Dr. Casimiro S. Munita que manteve aberta as portas de seu laboratório para muitas das etapas experimentais deste projeto e por sua amizade desde que iniciei o mestrado.

À Prof. Dra. Ana Regina Blak, que tão gentilmente ofereceu o forno para as calcinações em altas temperaturas e pelas conversas alegres nos corredores do IFUSP.

À Prof. Dra. Lilia Coronato Courrol, pelas análises de fotoluminescência e pelas aulas de Óptica I durante a graduação.

Ao Prof. Dr. Juan Carlos Mittani, pela orientação, amizade e conselhos desde a minha época de iniciação científica. Agradeço também pelas caronas para Santos e, acima de tudo, pelas boas conversas.

Aos Profs. Drs. Márcio Yee, Giuliano Gozzi e ao Dr. Silvio Luiz Miranda Brito que há mais de dez anos me recepcionaram e orientaram no laboratório de datação da FATEC-SP.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe, por tudo que significa para nós que trabalhamos com luminescência!!

Aos Profs. Drs. René R. Rocca e Nilo F. Cano pela colaboração e amizade.

Ao Prof. Dr. Roberto Hazenfratz-Marks pela amizade desde 2010, pelos ensinamentos sobre AANI e como não poderia deixar de ser, pelas boas risadas nos vários rodízios de pizza.

À Elizabeth S. R. Somessari do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP por todas as irradiações durante os últimos anos e pelas conversas enquanto as amostras eram irradiadas.

A Sérgio Antonio Romero do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP pelas calcinações em atmosfera controlada.

À Priscila Vallinoto, pela amizade, companheirismo e irreverência desde o final de 2010. Sua alegria iluminou muitos momentos da minha vida, porque além do que é certo é certo, as mina pira!! Levarei sua amizade para sempre.

Aos amigos do IPEN Patrícia Carvalho, Priscila Carvalho, Kelly Praça Nunes, Dr. Paulo Oliveira, Rogério Bária Ribeiro, Daniele Seo, Thalita Pinheiro Sanches, Mychelle Rosa, Edson Moreira, Rita de Cássia Andre, Regina Beck, Tata, Edson Moreira, Paulo Sergio Cardoso da Silva, Vera Maihara, Mitiko Saiki, Aninha, Deborah Favaro e Guilherme Zahn.

Aos amigos do IFUSP Edna, Noemi, Edy, Carlos, Lucas e aos demais alunos de IC e funcionários.

Aos amigos José Francisco Sousa Bitencourt, Élcio Liberato Pires, Kátia Alessandra, Alexandre Ventieri, Shiva, Davinson, e tantos outros do laboratório de datação.

À minha namorada Marcele pela força em muitas das etapas desgastantes de escrituração da tese e por compreender as dificuldades deste trabalho.

Aos amigos distantes Rick Anderson Marques, David Allan Marques, Maycon Marques, Diego Mendes, Eli Moitinho e Robson Buono.

Ao CNPq (Processo 140891/2014-5) pelo auxílio financeiro para a condução desta pesquisa.

RESUMO

Este trabalho foi dividido em duas grandes partes principais, a primeira relacionada ao estudo da luminescência de quatro espécimes de quartzo naturais brasileiros (verde, hialino, rosa e azul) e a segunda trata da confecção e caracterização de amostras sintéticas, baseadas na estrutura do SiO_2 , obtidas pelo método de sol-gel para fins de dosimetria das radiações ionizantes ambientais. Através da Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI) e Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), foram determinadas as principais impurezas em concentrações maiores, menores e traços de forma quantitativa e qualitativa, respectivamente. Os espécimes verde e azul foram os que apresentaram as maiores quantidades de impurezas, incluindo metais e elementos terras raras, enquanto que o hialino e rosa são praticamente puros. Suas emissões de TL foram distintas, em termos de intensidade e posição dos picos. Testes de recuperação de dose por luminescência opticamente estimulada (LOE), através dos protocolos de alíquotas múltiplas (MAR) e única (SAR) com doses regenerativas, foram realizados e o espécime verde foi o único que apresentou resultados satisfatórios nesses testes, seguido do azul. Os cristais hialino e rosa apresentaram saturação e curva de crescimento fora da linearidade, onde o primeiro mostrou o efeito da fototransferência para a maioria das análises de SAR. Como os cristais verde e hialino apresentaram resultados opostos, em termos de quantidades de impurezas e emissões luminescentes, foi realizado um tratamento térmico em alta temperatura (1600 °C) para observar o efeito da mudança de fase (cristobalita) nas suas emissões luminescente. Ajustes teóricos das curvas de emissão de LOE contínua, linearmente modulada e TL mostraram que elas seguem o modelo teórico de cinéticas de ordens gerais. Na segunda parte deste trabalho, 32 amostras artificiais, do polimorfo de alta temperatura do quartzo, a cristobalita, foram sintetizadas com diferentes quantidades e tipos de dopantes, baseado nas impurezas determinadas no quartzo verde, utilizando duas rampas de aquecimento nas calcinações (3 e 15 °C/min). Essa parte do trabalho teve como finalidade o estudo do efeito do Fe na emissão luminescente das amostras sintéticas, a reprodução de uma das amostras naturais e produção e caracterização de dosímetros para radiações ionizantes ambientais. A utilização das duas rampas de aquecimento na emissão de TL, de

forma geral, não desempenhou papel determinante na intensidade dos picos de altas temperaturas. Já na LOE foi observado que as amostras calcinadas com a rampa de maior temperatura apresentaram resposta à dose mais elevadas. O Fe como dopante em maior quantidade atuou como um inibidor de luminescência tanto na TL quanto na LOE. Uma amostra com características qualitativas semelhante ao quartzo verde, na fase da cristobalita, foi obtida com relativo sucesso utilizando como dopante todas as doze principais impurezas adquiridas para realização deste projeto. Quatro amostras foram sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de dopantes para aplicação em dosimetria das radiações. Somente uma destas apresentou resposta linear às doses de radiação utilizando estimulação térmica (TL), cuja mínima dose de detecção (MDD) foi de 172 μGy . Utilizando estimulação óptica (LOE), duas amostras apresentaram comportamento linear com as doses de radiação, em que valores de MDD de $\sim 440 \mu\text{Gy}$ e $405 \mu\text{Gy}$ foram obtidos.

Palavras-chave: Quartzos. Luminescência Opticamente Estimulada. Termoluminescência. Dosímetros. Processo Sol-Gel.

ABSTRACT

This work was divided into two major parts, the first one related to the study of the luminescence of four Brazilian natural quartz specimens (green, hyaline, pink and blue) and the second one deals with the confection and characterization of synthetic samples, based on SiO_2 structure, obtained by means of sol-gel method to environmental ionizing radiation dosimetry. Through Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF), the main impurities in major, minor and trace concentrations were determined quantitative and qualitatively respectively. The green and blue specimens presented the highest amounts of impurities, including metals and rare earth elements, whereas hyaline and pink are practically pure. Their TL emissions were distinct, in terms of intensity and peak position. OSL dose recovery tests, using multiple (MAR) and single aliquots regeneration (SAR) dose protocols were performed and the green specimen was the only one which presented satisfactory results in these tests, followed by blue. The hyaline and pink crystals showed saturation and growth curve out of linearity, where the first one showed the effect of phototransference for most SAR analysis. As green and hyaline crystals presented opposite results, in terms of impurities quantities and luminescent emissions, a high temperature (1600 °C) heat treatment was performed to observe the effect of the phase change (cristobalite) on its luminescent emissions. Theoretical adjustments of the CW-OSL, LM-OSL and TL emission curves showed that they follow the theoretical model of general order kinetics. In the second part of this work, 32 artificial samples of the high temperature polymorph of the quartz, cristobalite, were synthesized with different amounts and types of dopants, based on impurities determined in green quartz, making use of two heating rates in the calcinations (3 and 15 °C/min). This part of the work had as purpose the study of the effect of Fe in the luminescent emission of the synthetic samples, the reproduction of one of the natural samples and production and characterization of dosimeters for environmental ionizing radiation. The use of the two heating rates in TL emission, in general, did not play a determining role in the intensity of the high temperature peaks. In the OSL, it was observed that samples calcined with higher heating rate temperature showed higher response to dose. The Fe as a dopant in greater quantities acted as a quencher of luminescence both in TL and OSL. A sample with

qualitative characteristics similar to the green quartz, in the cristobalite phase, was obtained with relative success using as dopants all the twelve main impurities acquired for this project. Four samples were synthesized with different types and amounts of dopants for application in ionizing radiation dosimetry. Only one of these showed a linear response to radiation doses using thermal stimulation (TL), with a minimum detectable dose (MDD) of 172 μGy . Using optical stimulation (OSL), two samples showed linear behavior with radiation doses, in which MDD values of ~ 440 μGy and 405 μGy were obtained.

Keywords: Quartz. Optically Stimulated Luminescence. Thermoluminescence. Dosimeters. Sol-Gel Process.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Unidade tetraédrica de SiO_4 –	40
Figura 2.2 – Diagrama de fase do dióxido de silício (SiO_2)	43
Figura 2.3 – Estrutura cristalina do quartzo- α com as projeções atômicas no plano perpendicular a 'c', mostrando seis dos pequenos canais no eixo 'c' ao redor do canal central.....	44
Figura 2.5 – Principais defeitos pontuais intrínsecos no quartzo	47
Figura 2.6 – Representação esquemática bidimensional de uma impureza substitucional e intersticial numa rede cristalina.....	48
Figura 2.7 – Defeitos no quartzo relacionado à impureza de Al (extrínsecos)	49
Figura 2.8 – Sequência de obtenção de gel-sílica através dos métodos 1 e 3	54
Figura 2.9 – Processo de hidrólise por mistura com água	54
Figura 2.10 – Reação de condensação	54
Figura 2.11 – Reação de policondensação	55
Figura 2.12 – Espectro eletromagnético subdividido em ionizantes e não-ionizantes.....	58
Figura 2.13 – Aspectos gerais da interação de partículas carregadas com a matéria	62
Figura 2.14 – Regiões de predominância para os três processos principais de interação de raios- γ em função do número atômico (Z) do absorvedor e da energia (hv) do fóton. As curvas designam os valores de (Z) e (hv) onde a ocorrência de dois efeitos é igual.....	65
Figura 2.15 – Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico	65
Figura 2.16 – Diagrama esquemático do Efeito Compton	66
Figura 2.17 – Relação entre quantidades físicas, operacionais e de proteção	69
Figura 2.18 – As três fontes principais de radiação espacial, denominadas raios cósmicos galácticos (RCG), eventos de partículas solares (EPS) e cinturões de radiação da Terra (CRT).....	77
Figura 2.19 – Exemplos de curvas experimentais de LOE utilizando estimulação (a) contínua (CW-LOE), (b) linearmente modulada (LM-LOE) e (c) pulsada (PLOE)	87
Figura 2.20 – Modelo simplificado para o processo de emissão luminescente	88
Figura 2.21 – (a) Modelo para uma armadilha e um Centro de Recombinação (CR), (b) modelo de armadilha de competição profunda, (c) modelo de armadilha de competição rasa e (d) modelo para CR não radiativo	91
Figura 2.22 – Curva de LOE contínua decomposta em três componentes, (1) rápida, (2) média e (3) lenta. A somatória das três componentes fornece a curva exponencial ajustada	92
Figura 2.23 – Método de dose adicional para determinação da D_E . (a) cada <i>data point</i> é a LOE média para cada grupo com dose adicional e (b) LOE para cada alíquota com dose adicional ($D_E = 8,0 \pm 0,7$ Gy)	96
Figura 2.24 – Método de dose regenerativa para determinação da D_E . (a) cada <i>data point</i> é a LOE média para cada grupo com dose regenerativa e (b) LOE para cada alíquota com dose regenerativa ($D_E = 9,7 \pm 1,3$ Gy).....	97

Figura 2.25 – D_E obtida através do método de SAAD em função da temperatura de pré-aquecimento	99
Figura 2.26 – D_E obtida através do método de SAAD em função da temperatura de pré-aquecimento sem correção da mudança de sensibilidade (quadrados) e corrigida através do pico TL de 110°C (círculos)	100
Figura 2.27 – Curva de crescimento obtida através do protocolo SAR para um quartzo sedimentar, cuja sensibilidade da LOE está corrigida pela dose teste.....	102
Figura 2.28 – Curva Resposta x Dose em que (A) apresenta crescimento linear; (B) linear-supralinear-sublinear na mesma curva de crescimento; e (C) leve resposta sublinear	111
Figura 2.29 – Relação entre coeficientes de absorção de massa-energia para materiais dosimétricos mais conhecidos quanto ao tecido em função da energia do fóton.....	112
Figura 2.30 – Badge multi-elemento e dosímetro de $Al_2O_3:C$	113
Figura 2.31 – Comparação da forma do pico de TL para cinética de primeira ordem (I) e de segunda ordem (II).....	118
Figura 2.32 – Esquema da reação de captura radioativa (n,γ).....	127
Figura 2.33 – Interação construtiva entre ondas	134
Figura 2.34 – Interação destrutiva entre ondas	134
Figura 2.35 – Difração de raios X por um cristal de acordo com a lei de Bragg.....	135
Figura 2.36 – Representação simplificada da produção de raios X característicos provenientes de seus subníveis eletrônicos correspondentes	136
Figura 2.37 – Representação simplificada do espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF)	137
Figura 2.38 – Representação esquemática do fenômeno de refração e reflexão de uma radiação monocromática em função do ângulo de incidência	139
Figura 2.39 – Esquema das características geométricas mais importantes do espectrômetro TXRF	139
Figura 3.1 – Visão geral das variedades de quartzo estudadas no projeto	141
Figura 3.2 – Etapas de confecção das amostras sintéticas	143
Figura 3.3 – Preparo da amostra sintética pura para calcinação com atmosfera controlada	143
Figura 3.4 – Processo de calcinação das amostras sintéticas	144
Figura 3.5 – Processo de pesagem, selagem, acondicionamento e irradiação das amostras	147
Figura 3.6 – Processo de análise das amostras por AANI	147
Figura 3.7 – Leitora de luminescência TL/OSL Risø DA-20, a) controlador e b) hardware	150
Figura 3.8 – Esquema da leitora TL/OSL Risø DA-20	151
Figura 3.9 – Eficiência quântica do tubo fotomultiplicador EMI 9235QB da leitora TL/OSL Risø DA-20	152
Figura 3.10 – Características de transmitância dos três filtros ópticos de detecção utilizados neste trabalho	152

Figura 3.11 – Diagrama esquemático da seção de corte do irradiador beta da leitora TL/OSL Risø DA-20.....	154
Figura 3.12 – Difratorômetro de Raios X ® Rigaku Miniflex 300 – Modelo utilizado na UNIFESP – Baixada Santista.....	155
Figura 3.13 – Etapas de preparo das amostras para medida de fluorescência de Raios X.....	156
Figura 4.1 – Difractogramas em cascata dos quatro espécimes de quartzo natural.....	158
Figura 4.2 – Padrão de difração do quartzo natural obtido da biblioteca do <i>Search-Match</i>	158
Figura 4.3 – Emissão de TL do quartzo verde no VIS a) e UV b).....	166
Figura 4.5 – Emissão de TL do quartzo rosa no VIS a) e UV b)	168
Figura 4.6 – Emissão de TL do quartzo azul no VIS a) e UV b)	168
Figura 4.7 – Deconvoluções das curvas de TL-VIS do quartzo a) verde, b) hialino, c) rosa e d) azul ..	173
Figura 4.8 – Emissão de CW-LOE dos quatro espécimes de quartzo em escala linear a) e logarítmica b) em temperatura ambiente (RT) e sem tratamento térmico.....	177
Figura 4.9 – Emissão de CW-LOE dos quatro espécimes de quartzo após tratamento térmico em 160 °C. Eixo da abscissa apresentado em escala logarítmica	178
Figura 4.10 – Emissão de CW-LOE do quartzo verde em que a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico em 200 °C	179
Figura 4.11 – Emissão de CW-LOE do quartzo hialino em que a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico em 200 °C	180
Figura 4.12 – Emissão de CW-LOE do quartzo rosa em que a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico em 200 °C	182
Figura 4.13 – Emissão de CW-LOE do quartzo azul em que a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico em 200 °C	183
Figura 4.14 – a) Emissão de LOE do quartzo verde utilizando o protocolo de múltiplas alíquotas; b) curva de calibração para o quartzo verde para recuperar uma dose de 11,9 Gy, onde obteve-se $D_E = 10,8$ Gy	184
Figura 4.15 – a) Emissão de LOE do quartzo hialino utilizando o protocolo de múltiplas alíquotas; b) gráfico intensidade x dose de radiação para o quartzo hialino	185
Figura 4.16 – a) Emissão de LOE do quartzo rosa utilizando o protocolo de múltiplas alíquotas; b) gráfico intensidade x dose de radiação para o quartzo rosa	186
Figura 4.17 – a) Emissão de LOE do quartzo azul utilizando o protocolo de múltiplas alíquotas; b) gráfico intensidade x dose de radiação para o quartzo azul.....	187
Figura 4.18 – Curva de calibração do quartzo verde utilizando o protocolo de alíquota única com TT de 200 °C a) e 250 °C b) após as doses regenerativas.....	190
Figura 4.19 – Gráfico da distribuição de D_E , <i>recycling</i> e <i>recuperation</i> de acordo com os TTs para o quartzo verde obtido através do método de SAR para dose de recuperação de 3,0 Gy (linha vermelha)	191

Figura 4.20 – Curva de calibração e D_E obtida através do método de SAR para o quartzo a) hialino com TT em 200 °C, b) rosa em 250 °C e c) azul em 240 °C.....	192
Figura 4.21 – Curva de calibração e D_E obtida através do método de SAR para o quartzo verde com TT em 210 °C	193
Figura 4.22 – Gráfico da distribuição de D_E , <i>recycling</i> e <i>recuperation</i> de acordo com os TTs para o quartzo verde obtido através do método de SAR para a dose de recuperação de 24,3 Gy (linha vermelha)	194
Figura 4.23 – Curva de crescimento obtida através do método de SAR para o quartzo hialino com TT em a) 210 °C e b) em 220 °C.....	194
Figura 4.24 – Efeito da fototransferência e emissão de LOE do quartzo hialino com doses regenerativas e de teste, previamente, aquecido em 160 °C a) e b); 220 °C c) e d); em 260 °C e) e f)	195
Figura 4.25 – Curva de calibração para o quartzo rosa com TT em a) 200 °C, b) 210 °C e c) 230 °C..	196
Figura 4.26 – a) Gráfico da distribuição de D_E (em Gy), <i>recycling</i> e <i>recuperation</i> de acordo com os TTs para o quartzo azul obtido através do método de SAR para a dose de recuperação de 24,3 Gy (linha vermelha); b) Ajuste obtido com TT em 200 °C e c) 240 °C (D_E em segundos)	197
Figura 4.27 – a) Ajuste da alíquota número 10 do quartzo verde e b) <i>Radial Plot</i> da distribuição de D_E (em segundos) para a dose de recuperação de 24,3 Gy	198
Figura 4.28 – a) Curva de calibração do SAR com dose de recuperação 36,45 Gy (450 s) para a) quartzo verde, b) hialino, c) rosa e d) azul	199
Figura 4.29 – a) Curva de calibração do SAR com dose de recuperação de 48,6 Gy (600 s) para a) quartzo verde, b) hialino, c) rosa e d) azul	200
Figura 4.30 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo verde e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico	202
Figura 4.31 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo hialino e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico	203
Figura 4.32 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo rosa e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico	204
Figura 4.33 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo azul e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico	204
Figura 4.34 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo verde. (a) em temperatura ambiente (RT) e (b) após aquecimento em 160 °C	206
Figura 4.35 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo hialino. (a) em temperatura ambiente (RT) e (b) após aquecimento em 160 °C.....	207
Figura 4.36 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo rosa. (a) em temperatura ambiente (RT) e (b) após aquecimento em 160 °C	208
Figura 4.37 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo azul. (a) em temperatura ambiente (RT) e (b) após aquecimento em 160 °C	208

Figura 4.38 – Deconvolução da LM-LOE para o quartzo verde (a), hialino (b), rosa (c) e azul (d) em temperatura ambiente (RT)	210
Figura 4.39 – Deconvolução da PLM-LOE para o quartzo verde (a), hialino (b), rosa (c) e azul (d) em temperatura ambiente (RT)	213
Figura 4.40 – DRX do quartzo verde submetido a diferentes aquecimentos. A permanência foi de uma hora em cada temperatura final	215
Figura 4.41 – a) DRX do quartzo verde e hialino aquecidos a 1600 °C por uma hora com a identificação em cristobalita (C) e quartzo (Q) dos principais picos. b) Padrão (<i>standard</i>) de DRX do quartzo e cristobalita	216
Figura 4.42 – Emissão de TL do quartzo verde com TT em 1600 °C no a) espectro VIS e c) UV. Em b) curva de crescimento da TL-VIS e d) TL-UV.....	217
Figura 4.43 – Emissão de TL do quartzo hialino com TT em 1600 °C no a) espectro VIS e c) UV. Em b) curva de crescimento da TL-VIS e d) TL-UV.....	218
Figura 4.44 – a) Emissão de LOE do quartzo verde e b) sua curva de crescimento. Em c) LOE do hialino e d) sua curva de crescimento	220
Figura 4.45 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo verde de 1600 °C e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico.....	223
Figura 4.46 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo hialino de 1600 °C e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico.....	224
Figura 4.47 – Deconvoluções das curvas de TL do quartzo verde 1600 °C no VIS a) e UV b)	226
Figura 4.48 – Deconvoluções das curvas de TL do quartzo hialino 1600 °C no VIS a) e UV b)	227
Figura 4.49 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo verde aquecido em 1600 °C (a) em RT e (b) em 160 °C. Deconvolução da CW-LOE para o quartzo hialino aquecido em 1600 °C (c) em RT e (d) em 160 °C	229
Figura 4.50 – RTL-UV para diferentes tempos de branqueamento do quartzo (a) verde e (b) hialino de 1600 °C	230
Figura 4.51 – Deconvolução da LM-LOE para o quartzo verde (a), hialino (b) em temperatura ambiente (RT).....	231
Figura 5.1 – (a) Difratomogramas da amostra pura (matriz) com diferentes temperaturas de calcinação. Em (b) difratograma da amostra calcinada em 1600 °C com taxa de 3 e 15 °C/min.....	234
Figura 5.2 – (a) e (b) Difratomogramas das amostras sintéticas calcinadas em 1600 °C com taxa de 3 e 15 °C/min	235
Figura 5.3 – Emissão de TL-VIS das amostras de SiO ₂ pura e dopada com 1,0 e 4,0 mg de Fe utilizando rampa de (a) 3 °C/min e (b) 15 °C/min.....	238
Figura 5.4 – Emissão de TL-VIS das amostras de SiO ₂ dopadas com Al e Fe (a) e com Ti (b) utilizando rampa de 3 e 15 °C/min	240
Figura 5.5 – Emissão de TL-VIS das amostras de SiO ₂ dopadas com Al, Ti e Fe com rampa de 3 e 15 °C/min	242

Figura 5.6 – Intensidade da TL-VIS do pico de maior temperatura para as amostras de SiO ₂ pura e dopadas com rampa de 3 e 15 °C/min para a dose de (a) 45,04 Gy e (b) 9,07 Gy	243
Figura 5.7 – Deconvoluções das curvas de TL-VIS da amostra (a) SiO ₂ pura (3 °C/min), (b) SiO ₂ pura (15 °C/min), (c) SiO ₂ :Fe _{1,0} (3 °C/min) e (d) SiO ₂ :Fe _{1,0} (15 °C/min)	244
Figura 5.8 – Emissão de LOE das amostras de SiO ₂ pura e dopada com 1,0 e 4,0 mg de Fe utilizando rampa de (a) 3 °C/min e (b) 15 °C/min.....	245
Figura 5.9 – Emissão de LOE das amostras de SiO ₂ dopadas com Al e Fe (a), com Ti (b) e com Al, Fe e Ti (c) utilizando rampa de 3 e 15 °C/min.....	246
Figura 5.10 – Intensidade máxima da LOE das amostras de SiO ₂ pura e dopadas com rampa de 3 e 15 °C/min	248
Figura 5.11 – Deconvoluções das curvas de CW-LOE da amostra (a) SiO ₂ pura (3 °C/min), (b) SiO ₂ pura (15 °C/min), (c) SiO ₂ :AlFe _{1,0} (3 °C/min) e (d) SiO ₂ :AlFe _{1,0} (15 °C/min).....	249
Figura 5.12 – a) Estabilidade térmica da LOE da amostra de SiO ₂ pura – 3 °C/min e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico	250
Figura 5.13 – Amostra artificial obtida através da dopagem com todas as doze impurezas utilizando 4,0 mg de Fe antes da calcinação em 1600 °C	253
Figura 5.14 – a) Emissão de TL-VIS das amostras de SiO ₂ com oito dopantes e 1,0 e 4,0 mg de Fe, b) SiO ₂ com doze dopantes e 1,0 e 4,0 mg de Fe utilizando rampa de 3 e 15 °C/min. Em c) Intensidade da TL-VIS do pico de maior temperatura para todas as oito amostras de SiO ₂ de reprodução da natural	254
Figura 5.15 – Deconvoluções das curvas de TL-VIS da amostra (a) SiO ₂ :8 Dop _{4,0} e (b) SiO ₂ :12 Dop _{4,0} calcinadas com rampa de 15 °C/min	256
Figura 5.16 – a) Emissão de TL da amostra SiO ₂ :12 Dop _{4,0} (15 °C/min) no espectro VIS e b) no UV. Em c) a curva de crescimento da TL-VIS e em d) a sobreposição da TL-VIS do verde de 1600 °C com a SiO ₂ :12 Dop _{4,0} (15 °C/min).....	257
Figura 5.17 – Emissão de LOE das amostras de SiO ₂ :8 Dop _{4,0} (a), SiO ₂ :12 Dop _{4,0} (b) e perfil de emissão de LOE utilizando rampa de 3 e 15 °C/min (c)	258
Figura 5.18 – Deconvoluções das curvas de CW-LOE da amostra (a) SiO ₂ :8 Dop _{4,0} (15 °C/min) e (b) SiO ₂ :12 Dop _{4,0} (15 °C/min).....	259
Figura 5.19 – a) Estabilidade térmica da LOE e os perfis nos principais pontos de cada temperatura de tratamento térmico para as amostras (a-b) SiO ₂ :8 Dop _{4,0} (15 °C/min) e (c-d) SiO ₂ :12 Dop _{4,0} (15 °C/min)	260
Figura 5.20 – a) Ajuste da alíquota número 3 e b) <i>Radial Plot</i> da distribuição de D _E (em segundos) para a dose de recuperação de 27 s da amostra SiO ₂ :12 Dop _{4,0} (15 °C/min).....	261
Figura 5.21 – a) Emissão de LOE, b) curva de crescimento e c) <i>fading</i> da amostra SiO ₂ :12 Dop _{4,0} (15 °C/min)	264
Figura 5.22 – Emissão de TL-VIS da amostra SiO ₂ :TR com rampa de 3 °C/min (a) e de 15 °C/min (b). Em (c) curva de crescimento para o pico de 335 °C da amostra em (a)	266
Figura 5.23 – Emissão de TL-UV da amostra SiO ₂ :TR com rampa de 3 °C/min (a) e de 15 °C/min (b)	268

Figura 5.24 – Emissão de TL-VIS da amostra SiO ₂ :Tb com rampa de 3 °C/min e sua curva de crescimento (a-b). Em (c-d) emissão de TL-VIS (BG-39) e sua curva de crescimento.....	268
Figura 5.25 – Emissão de TL-VIS da amostra SiO ₂ :Tb com rampa de 15 °C/min e sua curva de crescimento (a-b). Em (c-d) emissão de TL-VIS (BG-39) e sua curva de crescimento.....	270
Figura 5.26 – Emissão de LOE da amostra SiO ₂ :TR – 3 °C/min e sua curva de crescimento (a-b). Em (c-d) emissão de LOE da amostra SiO ₂ :TR – 15 °C/min e sua curva de crescimento	271
Figura 5.27 – Emissão de LOE da amostra SiO ₂ :Tb – 3 °C/min e sua curva de crescimento (a-b). Em (c-d) emissão de LOE da amostra SiO ₂ :Tb – 15 °C/min e sua curva de crescimento	273
Figura 5.28 – a) Espectro de excitação do SiO ₂ :Tb – 15 °C/min com banda de emissão em 544 nm, b) Espectro de emissão e c) Medidas anti-Stokes UV com excitação em 405 nm	274
Figura 5.29 – a) Espectro de emissão TL do SiO ₂ :Tb – 3 °C/min, b) Espectros de emissão TL dos picos de temperatura de 75, 135, 180 e 345 °C e c) Espectro de TL em 345 °C com curvas teóricas usando ajuste Gaussiano	275

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Centros de defeitos intrínsecos conhecidos do quartzo. Em que NBOHC é um centro de buraco de oxigênio não-ligante (<i>Non-bridging Oxygen Hole Center</i>).	46
Tabela 2.2 – Centros de defeitos relacionados às impurezas (extrínsecos) conhecidos do quartzo....	50
Tabela 2.3 – Radiações ionizantes e suas principais características.	59
Tabela 2.4 – Valores de LET (baixo e alto) para diferentes feixes de radiação.	60
Tabela 2.5 – Fatores de qualidade para vários tipos de radiação.	73
Tabela 2.6 – Fatores de peso de tecido e órgãos W_T	73
Tabela 2.8 – Níveis de dose para alguns procedimentos médicos terapêuticos e diagnósticos (HANDEE et al., 2005; XU et al., 2008; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).	76
Tabela 2.9 – Protocolo SAR generalizado conforme utilizado neste projeto.	101
Tabela 3.1 – Inventário das amostras sintéticas.	145
Tabela 4.1 – Resultados de AANI para o material de referência IAEA-Soil-7, dados em $\mu\text{g/g}$ (ppm) exceto quando indicado.	160
Tabela 4.2 – Resultados de AANI para as amostras de quartzo verde e hialino com e sem tratamento térmico, dados em $\mu\text{g/g}$ (ppm), exceto quando indicado.	162
Tabela 4.3 – Resultados de AANI para as amostras de quartzo rosa e azul com e sem tratamento térmico, dados em $\mu\text{g/g}$ (ppm), exceto quando indicado.	163
Tabela 4.4 – Resultados de AANI para as amostras de quartzo, em quadruplicata, pegas aleatoriamente, dados em $\mu\text{g/g}$ (ppm).	164
Tabela 4.5 – Resultados de TXRF para as amostras de quartzo do projeto, dados em $\mu\text{g/g}$ (ppm). ..	165
Tabela 4.6 – Processo iônico e eletrônico da TL e LOE para o quartzo.	171
Tabela 4.7 – Parâmetros de CGCD TL-VIS dos quartzos verde, hialino, rosa e azul.	174
Tabela 4.8 – Energias e fatores de frequência para os principais picos TL obtidos pelos autores citados.	176
Tabela 4.9 – Dados experimentais utilizados nos testes de recuperação de dose através do protocolo de SAR.	188
Tabela 4.10 – Valores de D_E , <i>Recycling</i> e <i>Recuperation</i> obtidos para o quartzo verde com dose de recuperação de 37 s (3,0 Gy). Como critério de aprovação os valores de <i>recycling</i> e <i>recuperation</i> devem ser inferiores a 10% e 5%, respectivamente (MURRAY e WINTLE, 2000).	189
Tabela 4.11 – Valores de D_E , <i>Recycling</i> e <i>Recuperation</i> obtidos para o quartzo verde com dose de recuperação de 300 s (24,3 Gy). Como critério de aprovação os valores de <i>recycling</i> e <i>recuperation</i> devem ser inferiores a 10% e 5%, respectivamente (MURRAY e WINTLE, 2000).	193
Tabela 4.12 – Parâmetros de deconvolução da CW-LOE em temperatura ambiente (RT) ^a e com TT em 160 °C ^b	209
Tabela 4.13 – Parâmetros de deconvolução da ^a LM-LOE em temperatura ambiente (RT) e ^b PLM-LOE em temperatura ambiente (RT).	214

Tabela 4.14 – Parâmetros de CGCD TL-VIS e UV para o quartzo verde de 1600 °C.....	226
Tabela 4.15 – Parâmetros de CGCD TL-VIS e UV para o quartzo hialino de 1600 °C.	227
Tabela 4.16 – Parâmetros de deconvolução da LM-LOE para o quartzo verde e hialino de 1600 °C.	232
Tabela 5.1 – Resultados do estudo de rendimento após calcinação em 1600 °C.....	236
Tabela 5.2 – Tamanho médio calculado das nanopartículas após calcinação em 1600 °C.	237
Tabela 5.3 – Parâmetros de CGCD TL-VIS das amostras de SiO ₂ pura e dopadas com 1,0 e 4,0 mg de Fe utilizando rampa de 3 e 15 °C/min.....	240
Tabela 5.4 – Parâmetros de CGCD TL-VIS das amostras de SiO ₂ :AlFe e SiO ₂ :Ti utilizando rampa de 3 e 15 °C/min.....	241
Tabela 5.5 – Parâmetros de CGCD TL-VIS das amostras de SiO ₂ :AlTiFe utilizando rampa de 3 e 15 °C/min.	242
Tabela 5.6 – Parâmetros de deconvolução da CW-LOE das amostras de SiO ₂ puras e dopadas utilizando rampa de 3 e 15 °C/min.....	247
Tabela 5.7 – Parâmetros de CGCD TL-VIS das amostras de SiO ₂ :8 Dop_4,0 e SiO ₂ :12 Dop_4,0 utilizando rampa de 15 °C/min.	255

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAN - Análise por Ativação com Nêutrons

AANI - Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental

Ag - Prata (elemento químico)

AMC - Analisadores Multicanais

AO - Absorção Óptica

BC - Banda de Condução

BG - *Background*

BP - Banda Proibida

BV - Banda de Valência

CAD - Conversor Analógico-Digital

CAM - *Central Age Model* (Modelo de Idade Central)

CCD - *Charge-Coupled Device* (Dispositivo de Carga Acoplada)

CGCD - *Computerized Glow Curve Deconvolution*

CR - Centro de Recombinação

CRPq - Centro do Reator de Pesquisa

CRT - Cinturões de Radiação da Terra

CW-LOE - *Continuous Wave* (LOE com estimulação contínua)

DA - Taxa de Dose anual

ddp - Diferença de Potencial

D_E - Dose equivalente

DFN - Departamento de Física Nuclear do IFUSP

DPR - Desvio Padrão Relativo

dps - Desintegração por segundo

DRS - *Dielectric Relaxation Spectroscopy* (Espectroscopia de Relaxação Dielétrica)

DRX - Difração de Raios X

DSC - *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial)

ED-XRF - *Energy Dispersion X-ray Fluorescence* (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia)

EHS - *Electromagnetic Hypersensitivity* (Hipersensibilidade Eletromagnética)

EPR - *Electron Paramagnetic Resonance* (Ressonância Paramagnética Eletrônica)

EPS - Eventos de Partículas Solares

FMM – *Finite Mixture Model* (Modelo de Idade Finita)

FOM - *Figure of Merit*

FRX - Fluorescência de Raios X

HCl - Ácido Clorídrico

HF - Ácido Fluorídrico

HpGe - Detector de Germânio hiperpuro

IAEA - *International Atomic Energy Agency* (Agência Internacional de Energia Atômica)

ICP - *Inductively Coupled Plasma* (Plasma por Acoplamento Indutivo)

ICRP - *International Commission on Radiological Protection* (Comissão Internacional de Proteção Radiológica)

ICRU - *International Commission on Radiation Units and Measurements* (Comissão Internacional de Medidas e Unidades de Radiação)

IFUSP - Instituto de Física da USP

IPD - *Image Photon Detector* (Detector de Fótons de Imagem)

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IRSL - *Infrared Stimulated Luminescence* (Luminescência Estimulada por Infravermelho)

IV - Infravermelho

LDD - Laboratório de Datação e Dosimetria da UNIFESP-Santos

LED - *Lighting Emitting Diodes* (Diodo Emissor de Luz)

LET - *Linear Energy Transfer* (Transferência de Energia Linear)

LM-LOE - LOE Linearmente Modulada

LMM - Laboratório de Materiais Magnéticos

LOE - Luminescência Opticamente Estimulada

MAM - *Minimum-Age Model* (Modelo de Idade Mínima)

MDD - Mínima Dose de Detecção

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mo - Molibdênio (elemento químico)

NBOHC - *Non-bridging Oxygen Hole Center* (centro de buraco de oxigênio não ligante)

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

OSLD - *Optically Stimulated Luminescence Dosimeter* (Dosímetro LOE)

PL - *Photoluminescence* (Fotoluminescência)

PLM-LOE - LOE Pseudo Linearmente Modulada

PLOE - LOE de Onda Pulsada

ppm - Parte por Milhão

PMT - *Photomultiplier Tube* (Tubo Fotomultiplicador)

RCG - Raios Cósmicos Galáticos

RL - Radioluminescência

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

RSE - Ressonância *Spin* Eletrônica

RT - *Room Temperature* (Temperatura Ambiente)

RTL - TL Residual

SAAD - *Single Aliquot Additional Dose* (Protocolo de Alíquota Única com Doses Adicionais)

SAR - *Single aliquot regeneration* (Protocolo de Alíquota Única com Doses Regenerativas)

SRM - *Standard Reference Material*

TA-LOE - LOE Termicamente Assistida

TEM - *Transmission Electron Scanning* (Microscopia Eletrônica de Transmissão)

TEOS - Tetraetil ortosilicato

TL - Termoluminescência

TLD - *Thermoluminescent Dosimeter* (Dosímetro TL)

TMOS - Tetrametil ortosilicato

TR - Amostras sintéticas dopadas apenas com elementos terras raras (Eu, La e Tb)

TR-OSL - *Time-Resolved* LOE

TSDC - *Thermally Stimulated Depolarization Current* (Corrente de Despolarização e Despolarização Termicamente Induzida)

TSL - *Thermally Stimulated Luminescence* (Luminescência Termicamente Estimulada)

TT - Tratamento Térmico

TT-LOE - LOE Termicamente Transferida

TXRF - *Total-Reflection X-ray Fluorescence* (Fluorescência de Raios X por Reflexão Total)

u.m.a. - Unidade Massa Atômica

UNIFESP-Santos - Universidade Federal de São Paulo – Campus Baixada Santista

UNSCEAR - *The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation* (Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação Atômica)

USP - Universidade de São Paulo

UV - Ultravioleta (UVA, UVB e UVC)

VES-OSL - *Variable Energy of Stimulation* (Estimulação de LOE com Energia Variável)

VIS - Visível

VSL - *Violet Stimulation Light* (Luz de Estimulação Violeta)

WD-XRF - *Wave-length Dispersion X-ray Fluorescence* (Fluorescência de Raios X de Dispersão por Comprimento de Onda)

XPS - *X-ray photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoelétrons de raios X)

XSAS - *X-ray Small-angle Scattering* (Espalhamento de Pequeno Ângulo)

YAG - *Yttrium Aluminum Garnet*

Z_{eff} - Número atômico efetivo

LISTA DE SÍMBOLOS

- α - Alfa (radiação)
- a - Raio atômico do absorvedor (em 'Partículas Carregadas')
- A - Massa atômica
- A - Na equação de FOM, área da curva ajustada
- Å - Angström (10^{-10} m)
- Al - Alumínio (elemento químico)
- Am - Amerício (elemento químico)
- A_m - Probabilidade de recombinação
- A_n - Probabilidade de rearmadilhamento
- A_t - Na AANI, Atividade do radioisótopo no tempo t
- β - Beta (radiação)
- β - Na Equação de Debye-Scherrer, largura a meia altura do pico de DRX
- b - Nas teorias de LOE e TL, ordem de cinética
- B - Boro (elemento químico)
- Be - Berílio (elemento químico)
- c - Velocidade da luz no vácuo
- C - Carbono (elemento químico)
- C - Na LOE, constante decorrente do produto $n_c \cdot N_2 \cdot A_2$
- Ca - Cálcio (elemento químico)
- C_D - Concentração de defeitos
- Ce - Cério (elemento químico)
- X - Chi, Símbolo de Exposição
- C_i - Na TXRF, Concentração do elemento de interesse
- Co - Cobalto (elemento químico)
- C_p - Na TXRF, Concentração do padrão
- Cr - Cromo (elemento químico)
- Cs - Césio (elemento químico)
- δ - Delta (radiação)

d - Distância interplanar

D - Na Equação de Debye-Scherrer, tamanho da partícula

D_α , D_β , D_γ e D_c - Contribuições relativas de dose da partícula alfa, beta, raios gama e raios cósmicos (em “Dosimetria Retrospectiva – Datação”)

$d\bar{E}$ - Energia média transmitida à matéria

D_E - Dose Equivalente

ΔG_D - Energia livre de Gibbs

dQ - Porção elementar de cargas

e - Carga do elétron

E - Na equação de Arrhenius, energia de ativação para liberar o elétron da armadilha

E' - Centro de defeito (associado a vacância de oxigênio)

E_b - Energia de ligação do elétron (em ‘Radiações Eletromagnéticas’)

E_e - Energia do fotoelétron (em ‘Radiações Eletromagnéticas’)

Eu - Európio (elemento químico)

eV - Eletrovolt

f - Na LOE, taxa de estimulação dos elétrons aprisionados para a BC

f_x ($x=1, 2, 3, \dots$) - Na LOE, taxas de estimulações de elétrons aprisionados para a BC em diferentes armadilhas

F - Flúor (elemento químico)

Fe - Ferro (elemento químico)

F_L - Na AANI, Elementos de L formados por unidade de tempo

γ - Gama (radiação)

Ga - Gálio - (elemento químico)

Ge - Germânio (elemento químico)

Gy - Gray, unidade do Sistema Internacional para Dose Absorvida, representada também por J/kg

h - Constante de Planck

h^+ - Buraco

H - Hidrogênio (elemento químico)

$H^*(d)$ - Dose Equivalente Ambiental

Hf - Háfio (elemento químico)

H_p - Dose Equivalente Pessoal

H_T - Doses Equivalentes Totais (de proteção)

$h\nu$ - Energia quântica

I_0 - Intensidade inicial da LOE

I_{LOE} - intensidade LOE

I_{TL} - Intensidade TL

I_{x0} ($x=1, 2, 3, \dots$) - Intensidades iniciais da LOE para diferentes componentes exponenciais

K - Potássio (elemento químico)

K - Probabilidade de ocorrência do Efeito Compton (em 'Radiações Eletromagnéticas')

k - Constante de Boltzmann

k - Na LOE, constante dada pela razão m_1/m_2 quando $A_{m1}=A_{m2}$

L - Na AANI, número de átomos ${}^{A+1}_{Z}E$ formado após captura de um nêutron

La - Lantânio (elemento químico))

Li - Lítio (elemento químico)

L_0 - LOE de Dose Zero (no SAR)

L_{T0} - LOE da Dose Teste da Alíquota com Dose Zero (no SAR)

L_i e L_x - LOE das Doses Regenerativas (no SAR)

L_n - LOE de Dose Natural (no SAR)

L_{Ti} - LOE da Dose Teste (no SAR)

Lu - Lutécio (elemento químico)

λ - Na AANI, constante de semidesintegração

λ - Comprimento de onda

M - Íon monovalente

m - Volume de concentração de lacunas

m_v - Concentração de lacunas na Banda de Valência

m_0 - Concentração de lacunas no instante $t=0$ da estimulação

m_x ($x=1, 2, 3, \dots$) - Concentração de lacunas para diferentes tipos de armadilhas

m_{x0} ($x=1, 2, 3, \dots$) - Concentração de lacunas para diferentes tipos de armadilhas no instante $t=0$ da estimulação

$m_e c^2$ - Energia de repouso do elétron (em 'Radiações Eletromagnéticas')
 Mg - Magnésio (elemento químico)
 Mn - Manganês (elemento químico)
 Mo - Molibdênio (elemento químico)
 n - Concentração de elétrons armadilhados
 n_0 - Concentração de elétrons armadilhados no instante $t=0$ da estimulação
 n_e - Na TXRF, Densidade eletrônica do material
 n_c - Volume de elétrons livres na Banda de Condução
 n_x ($x=1, 2, 3, \dots$) - Concentração de elétrons para diferentes tipos de armadilhas
 n_{x0} ($x=1, 2, 3, \dots$) - Concentração de elétrons para diferentes tipos de armadilhas no instante $t=0$ da estimulação
 N_x ($x=1, 2, 3, \dots$) - Concentração total de armadilhas de elétrons para diferentes tipos de centros
 Na - Sódio (elemento químico)
 N_A - Número de Avogadro
 ν - Frequência
 N_L - Na AANI, Número de átomos N formado por unidade de tempo
 nm - nanômetro (10^{-9} m)
 O - Oxigênio (elemento químico)
 p - Na equação de Arrhenius, probabilidade por unidade de tempo de um elétron ser liberado da armadilha
 p - Próton (radiação)
 P - Na PLM-LOE, período de tempo total da LM-LOE
 Pb - Chumbo (elemento químico)
 Φ_E - Fluência
 Pu - Plutônio (elemento químico)
 Q - Fator de qualidade do tipo de Radiação
 R^2 - Coeficiente de determinação
 R - Röntgen, antiga unidade de Exposição, equivalente a $2,58 \times 10^{-4}$ C/kg no ar
 R - Na LOE, razão A/A_m
 Ra - Rádio (elemento químico)

Rb - Rubídio (elemento químico)

σ - Probabilidade de ocorrência da Produção de Pares (em 'Radiações Eletromagnéticas')

σ - Seção de choque

σ_{mn} - Seção de choque para recombinação de cargas livres

σ_n - Seção de choque de captura para rearmadilhamento de cargas livres

ϕ - Fluxo de fótons incidentes

ϕ - Na AANI, Fluxo de nêutrons

ϕ_{crit} - Na TXRF, Ângulo crítico, onde a radiação não sofre refração ou reflexão

s - Dentro da Equação de Arrhenius, Fator de frequência

s - Na TXRF, Sensibilidade relativa elementar

S - Enxofre (elemento químico)

Si - Silício (elemento químico)

Sn - Estanho (elemento químico)

Sr - Estrôncio (elemento químico)

$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ - Fonte de radiação beta da Risø DA-20

Sv - Sievert, Unidade de Dose Equivalente

τ - Constante de decaimento

t - Tempo

$T_{1/2}$ - Meia vida

T - Temperatura absoluta do sistema

T - Probabilidade de ocorrência do Efeito Fotoelétrico (em 'Radiações Eletromagnéticas')

Ta - Tântalo (elemento químico)

Tb - Térbio (elemento químico)

T_0 - Temperatura Inicial do sistema

θ - Na AANI, Abundância isotópica

θ - Na Equação de Debye-Scherrer, ângulo de difração

$\varnothing$ - Ângulo de ejeção do elétron (em 'Radiações Eletromagnéticas')

Th - Tório (elemento químico)

Ti - Titânio (elemento químico)

U - Urânio (elemento químico)

u - Na PLM-LOE, variável independente com unidade de tempo

μm - Micrometro (10^{-6} m)

W - Na AANI, Peso do elemento na amostra irradiada

W_R - Fator de ponderação da radiação

W_T - Fator de ponderação do tecido

X - Defeito

X - Raios X (radiação)

Xe - Xenônio (elemento químico)

Yb - Itérbio (elemento químico)

Y_{Exper} - Na equação de FOM, a curva experimental

Y_{Fit} - Na equação de FOM, o ajuste da curva

z - Na AANI, Eficiência do detector

Z - Número atômico

Zn - Zinco (elemento químico)

Zr - Zircônio (elemento químico)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	34
1.1 Objetivos	38
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	40
2.1 Silicatos.....	40
2.1.1 Estrutura Cristalina do Quartzo	41
2.1.2 Defeitos Cristalinos	44
2.1.3 Defeitos Intrínsecos do Quartzo	45
2.1.4 Defeitos Extrínsecos do Quartzo.....	47
2.2 Método de Síntese Sol-Gel	50
2.2.1 Etapas do Processo Sol-Gel	52
2.3 Radiações Ionizantes	57
2.3.1 Interação da Radiação com a Matéria.....	60
2.3.1.1 Partículas Carregadas.....	61
2.3.1.2 Radiações Eletromagnéticas	63
2.4 Conceitos Básicos de Dosimetria	67
2.4.1 Dosimetria Pessoal, Unidades e Principais Definições.....	68
2.4.1.1 Dose Absorvida e Outras Quantidades Físicas	69
2.4.1.2 Quantidades de Proteção	72
2.4.1.3 Quantidades de Operação.....	73
2.4.2 Dosimetria Médica	75
2.4.3 Dosimetria Espacial	77
2.4.4 Dosimetria Retrospectiva	79
2.4.4.1 Dosimetria Retrospectiva – Datação	79
2.4.4.2 Dosimetria Retrospectiva – Acidentes Radiológicos	82
2.4.5 Dosimetria Ambiental	83
2.4.6 Detectores de Radiação – Dosímetros.....	84
2.5 Luminescência	85
2.5.1 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)	86
2.5.2 LOE Contínua (CW-LOE) - Modelo de Bandas de Energia e Cinéticas.....	90
2.5.3 Datação LOE	95
2.5.3.1 Método de Múltiplas Alíquotas - MAR.....	96
2.5.3.2 Método de Alíquota Única - SAR	98
2.5.3.3 Método de Grão Único	104
2.5.4 Dosimetria LOE e Principais Características.....	107
2.6 Termoluminescência (TL).....	114

2.6.1 Cinética de Primeira Ordem.....	116
2.6.2 Cinética de Segunda Ordem.....	117
2.6.3 Cinética de Ordem Geral	118
2.6.4 Datação TL	119
2.6.5 Dosimetria TL e Principais Características.....	121
2.7 Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)	123
2.7.1 O Nêutron	125
2.7.2 Princípio físico da AANI	126
2.7.2.1 Método Absoluto	128
2.7.2.2 Método Comparativo	130
2.8 Difração de Raios X (DRX).....	131
2.8.1 Produção dos Raios X, Interferência e Lei de Bragg	133
2.9 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)	135
3. METODOLOGIA	141
3.1 Amostras Naturais.....	141
3.2 Amostras Sintéticas.....	141
3.2.1 Síntese das Amostras Sintéticas.....	142
3.3 Métodos de Análise.....	146
3.3.1 Análise por Ativação com Nêutron Instrumental (AANI)	146
3.3.2 Luminescência Opticamente Estimulada e Termoluminescência (LOE/TL).....	149
3.3.3 Difração de Raios X (DRX)	154
3.3.4 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)	155
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES – CRISTAIS NATURAIS	157
4.1 Caracterização Morfológica – Difração de Raios-X	158
4.2 Caracterização Elementar – AANI	159
4.2.1 Resultados do Material de Referência <i>Soil-7</i>	159
4.2.2 Resultados dos Quartzos.....	161
4.3 Caracterização Elementar – TXRF	165
4.4 Caracterização Luminescente – TL	166
4.4.1 CGCD – TL	172
4.5 Caracterização Luminescente – LOE	176
4.5.1 LOE Contínua (CW-LOE).....	177
4.5.2 Protocolo de Múltiplas Alíquotas – MAR	183
4.5.3 Protocolo de Alíquota Única – SAR	187
4.5.3.1 Protocolo de Alíquota Única (SAR) – Dose Baixa (3,0 Gy)	189

4.5.3.2 Protocolo de Alíquota Única (SAR) – Doses Intermediárias (24,3 e 36,45 Gy)	192
4.5.3.3 Protocolo de Alíquota Única (SAR) – Dose Alta (48,6 Gy)	200
4.5.4 Estabilidade Térmica da CW-LOE	201
4.5.5 CGCD – LOE	205
4.5.6 LOE Linearmente Modulada – LM-LOE	209
4.5.7 LOE Pseudo Linearmente Modulada – PLM-LOE	212
4.6 Quartzo Verde e Hialino Aquecidos a 1600 °C	215
4.6.1 Caracterização Luminescente TL/LOE (Verde e Hialino 1600 °C)	216
4.6.2 Estabilidade Térmica da CW-LOE do Verde e Hialino 1600 °C	223
4.6.3 CGCD – TL/LOE (Verde e Hialino 1600 °C)	225
4.6.4 LOE Linearmente Modulada – LM-LOE (Verde e Hialino 1600 °C)	231
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES – CRISTAIS ARTIFICIAIS	233
5.1 Caracterização Morfológica (DRX)	234
5.2 Caracterização Luminescente (TL/LOE)	237
5.3 Reprodução da Amostra Natural – Caracterização Luminescente (TL/LOE)	252
5.4 Caracterização de Potenciais Dosímetros	264
5.4.1 Caracterização Luminescente - TL	265
5.4.2 Caracterização Luminescente - LOE	271
5.4.3 Fading	276
6. CONCLUSÃO	278
6.1 Cristais Naturais	278
6.2 Cristais Artificiais	280
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	282
8. BIBLIOGRAFIA	284

1. INTRODUÇÃO

O quartzo é um material de grande versatilidade de utilização devido ao seu conjunto de propriedades e abundância. O quartzo faz parte da classe mineral dos materiais silicatados que são responsáveis por cerca de 97 %, em volume, da constituição da crosta terrestre (BOCH e NIÈPCE, 2007). O Brasil, segundo LUZ e BRAZ, (2000), é detentor de 95 % das reservas mundiais de quartzo, equivalendo a 78 milhões de toneladas. No Estado do Pará estão localizadas as maiores reservas medidas do país, cerca de 64 % das jazidas, seguido por MG, SC e BA com 17, 15 e 2 %, respectivamente (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2007). Dentre as principais propriedades deste material podem ser citadas a dureza (7 na escala Mohs), e por isso são frágeis (suportam pouca deformação até o ponto de ruptura, ou seja, têm baixa ductilidade), tipicamente é isolante térmico e elétrico, além de resistente a temperaturas elevadas e ambientes agressivos (quimicamente inerte), possui diversas tonalidades de cor e elevado brilho (BARSOUM, 2003; CALLISTER, 2007). Por tais diversidades de características este material encontra aplicações nas mais variadas áreas da indústria, ciência e tecnologia, joalheria, eletrônica, em que extensos exemplos são apresentados por LUZ e BRAZ, (2000), LUZ et al., (2003) e MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, (2007); incluem-se também à estas a dosimetria retrospectiva (datação e dosimetria ambiental, como em acidentes radiológicos, por exemplo) (BØTTER-JENSEN et al., 1999; 2003; AINSBURY et al., 2011; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; FARIAS e WATANABE, 2012).

Estudos relacionados a este cristal são antigos e datam de antes de 64 A.C. sendo realizado, inicialmente, por Strabo (EVANS, 1966), ao passo que Goldschmid foi um dos primeiros a estudar o quartzo natural por meio da termoluminescência (FARIAS e WATANABE, 2012). Ao longo dos anos, com o desenvolvimento de técnicas de caracterização, como ressonância spin eletrônica (RSE), corrente de despolarização termicamente induzida (do inglês *thermally stimulated depolarization current* – TSDC), termoluminescência (TL), luminescência opticamente estimulada (LOE) e absorção óptica (AO), importantes dados a respeito de suas propriedades de estado sólido puderam ser mais bem compreendidos, como formação de centros de cor, de defeitos e de recombinação que propiciaram equacionamentos e modelamentos para explicação, por exemplo, da emissão luminescente (NELSON e

WEEKS, 1960; MARFUNIN, 1979; MCKEEVER, 1985; IKEYA, 1993; PACCHIONI e IERANÒ, 1997; AITKEN, 1998; CORTEZÃO e BLAK, 1998; GIEHL et al., 2011).

Dentre as várias propriedades, uma de destaque do quartzo é sua capacidade de “armazenar” uma quantidade de dose de radiação ionizante a qual foi exposto na forma de um sinal latente e estável, por longos períodos de tempo, no interior de sua rede cristalina. A informação da radiação armazenada é apagada por certos tipos de eventos, como aquecimento, exposição à luz ou mesmo pressão. A habilidade de registrar tal informação da radiação em conjunto com a possibilidade de aniquilamento, total ou em partes, deste sinal fazem com que o quartzo possa ser utilizado como dosímetro natural para a avaliação da radiação ionizante. Conforme breve comentário nos parágrafos anteriores esta área da dosimetria é denominada retrospectiva, da qual se distinguem dois tipos, a datação e a dosimetria ambiental, que serão apresentadas com maiores detalhes nas seções que virão (BØTTER-JENSEN et al., 2003; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Na datação a utilização, portanto, do quartzo como um relógio (dosímetro) para estimar o tempo decorrido de certos eventos arqueológicos e geológicos parecia uma possibilidade potencialmente tentadora, visto que este material está amplamente distribuído ao redor do mundo na forma de depósitos sedimentares, eólicos e em registros arqueológicos como cerâmicas. Assim, uma grande quantidade de trabalhos acerca de datações surgiu após a TL e a LOE serem atestadas como potenciais ferramentas de localização temporal em meados dos anos de 1950 e 1980, respectivamente (DANIELS et al., 1953; HUNTLEY et al., 1985; LIAN e ROBERTS, 2006; WINTLE, 2008; SHARMA et al., 2017). Com os diversos estudos da emissão luminescente do quartzo, ficou clara a complexidade do sinal de emissão de luz deste material, a qual é atribuída aos diferentes tipos de defeitos, que podem ser intrínsecos ou extrínsecos (relacionados às impurezas), e cujas concentrações dependem das condições de formação do cristal, que podem ter origem a partir de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, resultando em uma alta variabilidade de fases cristalinas e de tipos e quantidades de impurezas e, assim, em diferentes variedades de tipos de quartzo (MCKEEVER, 1985; PREUSSER et al., 2009; FARIAS e WATANABE, 2012). Dessa forma, ao se realizar a leitura da luminescência de uma pequena alíquota de quartzo sedimentar, por exemplo, para fins de datação, a emissão de luz desta alíquota será, portanto, o somatório da luz emitida de vários espécimes distintos de quartzo que estão

misturados formando tal sedimento. Empregando protocolos de determinação da dose equivalente (D_E) que utilizam alíquotas pequenas, como o SAR (do inglês *Single Aliquot Regeneration Dose* – SAR), obteve-se uma melhora estatística significativa na distribuição da D_E , entretanto, mesmo em alíquotas muito pequenas, foi observado que a maior parte da luz emitida (LOE) era proveniente apenas de uma pequena parcela dos grãos (GRÜN et al., 1989; THOMSEN et al., 2002; WINTLE, 2017). Nos métodos utilizando o *single grain* (que mede a luz emitida por grãos individuais de quartzo, onde se analisam até milhares de grãos) apesar da ampla variedade de modelos estatísticos utilizados na interpretação da D_E e, assim, das idades, resultados inconsistentes são, costumeiramente, encontrados ao se utilizar um valor de corte de incerteza mais rígido, o que acaba acarretando em um baixo rendimento, menor do que 9 % (JAIN et al., 2002; MOSKA et al., 2010; DEMURO et al., 2018).

Na dosimetria, que é o campo da física que lida com a mensuração da quantidade de dose de radiação em diversas áreas de atividade humana, em que também se incluem os impactos desta atividade ao ambiente, o quartzo é uma importante ferramenta, pois na impossibilidade de haver um dosímetro artificial em um local de acidente radiológico, por exemplo, pode-se utilizar o quartzo do solo, dos tijolos de uma construção e mesmo de utensílios domésticos para estimar a dose recebida por uma população durante um evento de exposição (BØTTER-JENSEN et al., 2003). A avaliação da quantidade de radiação natural do solo (ambiental) utilizando um material natural, como o quartzo e feldspato, também pode ser descrita como dosimetria ambiental, enquanto que o exemplo anterior pode ser dosimetria retrospectiva e ao mesmo tempo pessoal. Isso significa que a distinção entre esses grupos é, em certo sentido, arbitrária (BØTTER-JENSEN et al., 2003; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Porém uma tentativa de distinção entre os diferentes grupos de dosimetria será apresentada mais a frente, entretanto, para este trabalho, a tratativa de dose ambiental está sendo considerada como aquela de origem natural (do solo), como a taxa de dose anual (DA) necessária para determinação da idade de sedimentos e cerâmicas; aquela em regiões de acidente radiológico; e ambiente ao redor de instalações em que a monitoração não é pessoal, mas no ambiente de trabalho que envolva utilização de radiação como em salas de radioterapia, imagens por raios X e ao redor de instalações nucleares. Este apontamento é importante, pois, como será visto nos capítulos a seguir, existem

certas características para utilização de um material como dosímetro, dentre elas há o número atômico efetivo (Z_{eff}) do material detector (dosímetro) que deve ser semelhante ao Z_{eff} do material em que se deseja mensurar a dose de radiação. Para a pele humana, da qual a dosimetria pessoal, geralmente, esta incumbida, o Z_{eff} é 7,35, enquanto que para o quartzo, que envolve paredes e solo, por exemplo, este é 11,8 (BOS, 2001; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Assim, utilizar um material detector de radiação com Z_{eff} muito diferente do objeto de medição implica que o efeito da radiação em tal objeto não será o mesmo produzido no dosímetro, dessa forma, correções matemáticas e compensações se fazem necessárias, se tornando então uma análise a certo ponto indireta, o que não é uma avaliação, do ponto de vista mais rigoroso, ideal.

Reconhecendo a relevância do quartzo como um material versátil e sua importância como material dosimétrico, empregado na investigação de eventos arqueológicos e geológicos e como monitor da saúde radiológica de diversos ambientes, este trabalho foi proposto, tendo como finalidade dois grandes objetivos. O primeiro é o estudo das propriedades luminescentes e a determinação das principais impurezas presentes em quatro espécimes naturais de quartzo brasileiro provenientes do Estado da Bahia. O segundo trata da confecção e caracterização de amostras sintéticas, baseado na estrutura do SiO_2 pelo método de sol-gel, com a finalidade de propor novos materiais com características dosimétricas luminescentes (TL e LOE) adequadas para monitoração de radiação ambiental. Maiores detalhes dos objetivos deste trabalho são apresentados na seção a seguir.

Uma das dificuldades de se utilizar cristais naturais, em grande escala, como monitores de radiação reside na diversidade de impurezas em sua composição, que tende a apresentar caráter aleatório, pois a presença destas, como anteriormente citado, dependerá das condições de formação do cristal e, assim complexas emissões com diferentes propriedades físicas são observadas (PREUSSER et al., 2009). Apesar disso, muitos trabalhos existem a respeito da utilização de cristais naturais como monitores para radiação ionizante (GUZZO, et al., 2006; ZACHARIAS et al., 2007; WATANABE et al., 2015a) dos quais WATANABE et al., (2015b) e BARBOSA et al., (2014) apresentam resultados obtidos em minerais silicatados, enquanto outros tratam da utilização destes cristais como forma de calibração de fontes radioativas (GÖKSU et al., 1995; CORRECHER e DELGADO, 1998; HANSEN et al., 2015).

A forma de contornar o caráter aleatório dos tipos e quantidades de impurezas observadas nos cristais naturais é a confecção destes de forma artificial, onde as impurezas, nestas condições chamadas de dopantes, têm suas quantidades controladas. Os principais métodos para produção de cristais artificiais são o Czochralski (AKSELROD et al., 1993; AKSELROD e BRUNI, 2012; GALAZKA et al., 2014), Pechini (LIU et al., 1996; BITENCOURT, et al., 2010), hidrotermal (IWASAKI e IWASAKI, 2002; JEON e BRAUN, 2003; MARTINI et al., 2012) e sol-gel (WANG et al., 2001; CHANG et al., 2002; VENTIERI et al., 2017), muito embora haja outros (JUSTUS et al., 1999; BARVE et al., 2016). A confecção das amostras artificiais neste trabalho foi realizada via rota sol-gel, por ser um método mais simples, de fácil controle das quantidades de dopantes e de menor custo em comparação ao hidrotermal e Czochralski, por exemplo.

Alguns trabalhos estão disponíveis na literatura tratando da confecção de materiais luminescentes baseados na estrutura do SiO_2 através do método de sol-gel para dosimetria, porém, em sua grande maioria estes são obtidos na fase amorfa (PADRÓN et al., 2011; BAJPAI et al., 2013) ou quando cristalinos, dentre os que foram encontrados, estão na fase da tridimita (OHTA et al., 2000; OHTA e TAKAMI, 2002.) e/ou como sistemas binários para aplicações em células de energia, biomarcadores e etc., (ROCHA et al., 2015), cujos principais dopantes limitam-se, majoritariamente, às terras raras. Este presente trabalho é inédito ao que tange ao método de confecção empregado (sol-gel), à fase cristalina dos materiais obtidos após calcinação e, também, com relação aos tipos e quantidades de elementos utilizados como dopantes. Espera-se, futuramente, que este trabalho contribua com as pesquisas em novos materiais para dosimetria das radiações ionizantes e seja de incentivo para mais trabalhos na área da ciência e tecnologia.

1.1 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral a investigação da emissão luminescente de cristais de quartzo naturais e a produção, via rota sol-gel, de cristais sintéticos baseados na estrutura do SiO_2 para aplicação em dosimetria das radiações ionizantes ambiental através de sua emissão de LOE e TL. Este trabalho, portanto, foi dividido em duas grandes partes, a que trata do estudo dos cristais naturais, sendo estes os espécimes de quartzo verde, hialino, rosa e azul, e o referente aos cristais artificiais.

Como objetivos específicos, destacam-se:

a) Amostras Naturais:

- Investigação das impurezas presentes na rede cristalina através da Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI) e Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (do inglês *total-reflection X-ray fluorescence* TXRF);
- Caracterização da luminescência utilizando as técnicas de LOE, TL (VIS e UV) e o estudo das componentes da LOE contínua (*Continuous Wave – CW-LOE*), linearmente modulada (LM-LOE) e TL ajustadas pelos modelos teóricos de cinética;
- Determinação da melhor temperatura de tratamento térmico (TT) após as doses regenerativas para determinação da dose equivalente (D_E) aplicando o protocolo de alíquota única (*Single Aliquot Regeneration Dose – SAR*);

b) Amostras Sintéticas:

- Síntese de cristais de SiO_2 pelo processo de sol-gel;
- Dopagem dos cristais com diferentes quantidades e tipos de impurezas;
- Caracterização morfológica através da técnica de Difração de Raios X (DRX);
- Caracterização da luminescência utilizando as técnicas de LOE, TL (VIS e UV);
- Estudo do papel do Fe como dopante na emissão luminescente de algumas amostras;
- Reprodução de uma das amostras naturais;
- Aplicação do protocolo de alíquota única (SAR) na amostra de reprodução da natural para determinação de dose equivalente utilizando a melhor temperatura de tratamento térmico (TT), após as doses regenerativas, encontrada nas amostras naturais;
- Estudo das componentes da LOE contínua (*Continuous Wave – CW-LOE*), linearmente modulada (LM-LOE) e TL ajustadas pelos modelos teóricos de cinética;
- Calibração e determinação das mínimas doses de detecção (MDD) das melhores amostras produzidas para a finalidade de dosimetria;
- Estudo da depleção natural, *fading*, das melhores amostras produzidas.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Silicatos

Os silicatos compreendem uma classe mineral que engloba uma vasta gama de compostos cerâmicos que são responsáveis por, aproximadamente, 97 % da constituição, em volume, da crosta terrestre (BOCH e NIÈPCE, 2007). Dentre estes, os principais, em percentual de volume, são: feldspato (58 %), piroxênios e anfibólios (13 %), quartzo (11 %), micas, clorita, argilominerais (10 %), olivina (3 %), epídoto, cianita, andaluzita, granadas, zeólitos, etc. (2 %) (TEIXEIRA et al., 2001). A estrutura básica dos silicatos são unidades tetraédricas compostas por um íon de Si (raio iônico 0,40 Å e carga 4+) ligado a quatro átomos de oxigênio (raio iônico 0,140 Å e carga 2-) resultando no íon SiO_4^{4-} , figura 2.1 (CALLISTER, 2007).

Figura 2.1 – Unidade tetraédrica de SiO_4^{4-}

Fonte: Imagem de (CALLISTER, 2007).

Como os silicatos apresentam diversas estruturas e devido à sua importância estes são subdivididos de acordo com o grau de polimerização dos tetraedros SiO_4^{4-} e por consequência pela razão Si:O (GAINES et al., 1997; TEIXEIRA et al., 2001; KLEIN e DUTROW, 2008). As principais subdivisões dos silicatos são:

- Tetraedros isolados (nesossilicatos) – Si:O = 4 (olivina, granada, zircão, topázio);
- Duplas de tetraedros (sorossilicatos) – Si:O = 2:7 (hemimorfita, epídoto);
- Anéis de tetraedros (ciclossilicatos) – Si:O = 1:3 (berilo, turmalina);
- Cadeias de tetraedros (inossilicatos) – de cadeia simples Si:O = 1:3 (piroxênios) ou cadeia dupla Si:O = 4:11 (anfibólios);

- Folhas de tetraedros (filossilicatos) – Si:O = 2:5 (argilominerais – caulinita e esmectita, micas – muscovita e biotita);
- Estruturas tridimensionais (tectossilicatos) – Si:O = 1:2 (quartzo).

A sílica, ou dióxido de silício, (SiO_2) é o material silicatado mais simples, sendo sua estrutura caracterizada por um arranjo tridimensional gerado pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio por tetraedros adjacentes. Nestas condições o material é eletricamente neutro e todos os átomos têm estrutura eletrônica estável.

2.1.1 Estrutura Cristalina do Quartzo

Antes de se falar propriamente do quartzo e sua rede cristalina, um pequeno parêntese se faz útil para fins de definições. Um termo muito comum usado na área de engenharia de materiais é o 'cristal' que pode ser definido como o arranjo ordenado e repetitivo de átomos por médias e longas distâncias interatômicas. Em oposição aos materiais cristalinos há os amorfos, ou melhor, materiais não-cristalinos, aqueles que não possuem ordenação e repetição atômica por longas distâncias interatômicas. Todos os metais, muitos materiais cerâmicos e alguns polímeros formam estruturas cristalinas em condições normais de solidificação (CALLISTER, 2007).

Se um sólido é cristalino ocorre de grupos de átomos formarem padrões repetitivos que são utilizados para descrever a simetria da estrutura do cristal. Esses grupos de átomos são chamados de células unitárias. Assim, de acordo com ASHKROFT e MERMIN, (1976), a repetição espacial de uma célula unitária, que pode conter diferentes íons, moléculas ou átomos que contém toda a sua propriedade de simetria, fornece uma estrutura rígida, simétrica e bem definida observada nos sólidos cristalinos, ou seja, a rede cristalina. Dessa forma, pode-se assumir que a célula unitária é o bloco de construção dos materiais cristalinos (VAN VLACK, 1970; CALLISTER, 2007). Neste contexto, podemos dizer que as propriedades dos materiais dependem, portanto, da forma que os átomos estão arranjados na rede cristalina do material o que resultará na presença de fases secundárias, porosidade, tamanhos de grãos, defeitos e, assim, modificações ópticas, térmicas, elétricas, dentre outras (CARTER e NORTON, 2007).

Como citado anteriormente, a sílica (SiO_2) é a forma mais simples dos silicatos e três são os seus principais polimorfos cristalinos, a saber, o quartzo, a tridimita e a

cristobalita, onde cada um possui uma forma alfa e outra beta; enquanto que o vidro é sua fase amorfa (WYCKOFF, 1963). As características de ocorrência dos três principais polimorfos da sílica, α e β , são (BRICE, 1985; MATSUOKA, 1992; DEER et al., 2004; BOCH e NIÈPCE, 2007; FARIAS; 2008):

- Quartzo- α (romboédrico) – termodinamicamente estável à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 573 °C, mencionado neste trabalho apenas como quartzo;
- Quartzo- β (hexagonal) – estável em pressão atmosférica e temperaturas entre 573 e 870 °C;
- Tridimita- β (hexagonal) – estável em pressão atmosférica e temperaturas entre 870 e 1470 °C;
- Cristobalita- β (cúbica) – estável em pressão atmosférica e temperaturas entre 1470 até seu ponto de fusão em ~1723 °C, mencionada neste trabalho apenas como cristobalita;
- As formas α da tridimita e da cristobalita podem ocorrer metaestavelmente em temperatura ambiente e pressão atmosférica.

A figura 2.2 apresenta o diagrama de fase para o SiO_2 , em função da temperatura, pressão e profundidade, dando principal enfoque para as formas α e β do quartzo e β da tridimita e cristobalita. Também apresenta as condições de ocorrência da coesita, stishovita e sílica vítrea. As fronteiras das temperaturas de mudanças de fase podem apresentar pequenas diferenças dependendo da fonte de referência, como pode ser observado pelo gráfico na figura 2.2 para a cristobalita e através de BRICE, (1985).

O quartzo é um mineral comum em muitas rochas ígneas (plutônicas e vulcânicas), metamórficas e sedimentares, além de ser a fase predominante em veios de origem hidrotermais, metamórficos e ígneos. A presença de elementos estranhos, impurezas, e defeitos em sua rede cristalina são, na maioria das vezes, determinados pelas condições no tempo de sua formação que variam em diferentes ambientes de cristalização (PREUSER et al., 2009).

Figura 2.2 – Diagrama de fase do dióxido de silício (SiO₂)

Fonte: Imagem modificada de (www.quartzpage.de).

Uma vez que cada átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de Si (como vizinho mais próximo), a estrutura tetraédrica surge da ligação por meio dos oxigênios nos vértices do tetraedro, como citado anteriormente, a diferença de eletronegatividade entre os átomos de Si e O dá origem a uma ligação de caráter duplo, com cerca de 40 % iônica e 60 % covalente. Além disso, em um tetraedro as ligações Si-O ocorrem em pares, cujas distâncias dos O para o Si são de 1,598 Å e 1,616 Å, respectivamente. Esses fatos fazem com que a estrutura do quartzo apresente um 'canal', de raio 0,75 Å, como pode ser visto na figura 2.3 (WEIL, 1984; BRICE, 1985; IKEYA, 1993).

Nessas condições partículas neutras pequenas, com raio menor do que 0,5 Å, facilmente, podem passar ao longo desse canal; partículas cujos raios estão entre 0,5 Å e 0,8 Å têm que seguir um caminho em 'ziguezague' ao atravessar; e aquelas com raios superiores a 1,4 Å podem se acomodar sem causar distorções significativas da rede cristalina (BRICE, 1985; MATSUOKA, 1992). A cristobalita-α também apresenta a mesma estrutura de canal observada no quartzo-α (ANTHONY et al., 2003). Este canal no SiO₂ é importante pois permite que impurezas, principalmente do tipo intersticiais, se movimentem facilmente por dentro do cristal, causando modificações locais na rede cristalina dando origem a centros do tipo impureza e de vacância, por exemplo (MATSUOKA, 1992).

Figura 2.3 – Estrutura cristalina do quartzo- α com as projeções atômicas no plano perpendicular a 'c', mostrando seis dos pequenos canais no eixo 'c' ao redor do canal central

Fonte: Imagem modificada de (WEIL, 1984).

2.1.2 Defeitos Cristalinos

Um cristal idealizado é aquele que não possui defeitos em sua rede cristalina, ou seja, é um material livre de qualquer imperfeição. Cristais desse tipo não existem realmente na natureza, algum nível de desordem sempre estará presente em um material cristalino por razões termodinâmicas, como vibrações, e químicas (FURETTA, 2003).

Os defeitos e a forma como os átomos estão ligados na rede cristalina são importantes, pois atuam diretamente nas mais variadas propriedades dos materiais, tais como as ópticas, elétricas e térmicas, sucintamente, comentadas no tópico 2.1.1. Por exemplo, no caso do quartzo a natureza covalente de parte de sua ligação forma uma estrutura rígida de alta dureza (7 na escala Mohs), enquanto que o caráter duplo da ligação propicia rupturas de ligações causadas pelas radiações, originando assim defeitos na rede cristalina que, como será visto mais adiante, deles dependem a emissão luminescente quando o cristal é apropriadamente estimulado (FARIAS, 2008).

Os principais defeitos cristalinos, freqüentemente, são classificados de acordo com sua geometria ou dimensionalidade em (BARSOUM, 2003; CALLISTER, 2007):

- Pontuais – é o tipo de defeito mais conhecido na literatura e está relacionado com uma ou mais posições atômicas ocupadas por íons

diferentes daqueles da rede cristalina do material hospedeiro. Vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais são exemplos deste tipo de defeito;

- Lineares/discordâncias – também conhecido como defeitos unidimensionais, pois são capazes de causar distorções na rede cristalina devido a desalinhamento de uma linha de átomos;
- Bidimensionais/interfaciais – defeitos relacionados a separação de regiões de fronteira de um material, como por exemplo, contorno de grãos em cristais policristalinos, defeitos de macla e superfície externa;
- Volumétricos (tridimensionais) – são defeitos grandes em comparação com os anteriores e incluem poros, fendas, inclusões e presença de diferentes fases cristalinas.

Um cristal real, portanto, exibirá uma grande coleção de tipos de defeitos cristalinos cuja concentração pode ser da ordem de 10^{13} cm^{-3} (PREUSSER et al., 2009; CALLISTER, 2007). Os defeitos em um cristal real são divididos em dois tipos principais, intrínsecos e extrínsecos, que para o quartzo são apresentados a seguir.

2.1.3 Defeitos Intrínsecos do Quartzo

Os defeitos intrínsecos estão presentes em qualquer cristal real e mesmo em um cristal ideal a temperatura acima de zero Kelvin. Esses defeitos são átomos da própria rede do material que se encontram fora de suas posições originais, mas, contudo, necessários para o equilíbrio eletrônico. Tais defeitos podem ser o resultado do empacotamento imperfeito durante o processo de cristalização ou devido a vibrações térmicas, e ainda, de processos de irradiação (MCKEEVER, 1985; CALLISTER, 2007; PREUSSER et al., 2009). A concentração destes defeitos depende da energia livre de Gibbs. Se o número de defeitos for pequeno, sua concentração pode ser estimada pela equação:

$$C_D = \exp(-\Delta G_D/kT) \quad (1)$$

Em que C_D é a concentração de defeito, ΔG_D a energia livre de Gibbs na formação de defeitos, T é a temperatura absoluta, e k a constante de Boltzmann (BOHM, 1995; PREUSSER et al., 2009).

Dentre os defeitos pontuais, os defeitos de Frenkel e Schottky são, especialmente, responsáveis pelas propriedades ópticas de cristais iônicos, como por exemplo, nos halogenetos alcalinos (MCKEEVER, 1985). O defeito de Frenkel é formado pelo par cátion intersticial e lacuna de cátion, enquanto que o de Schottky

por lacuna de cátion e de ânion, como pode ser visto na figura 2,4 'a e b'. O movimento dos íons na rede cristalina para ocupar sítios intersticiais pode ser causado por aquecimento, por exemplo, (FURETTA, 2003; CALLISTER, 2007).

Figura 2.4 – (a) Defeito de Frenkel (cátion intersticial e lacuna de cátion), (b) Defeito de Schottky (lacuna catiônica)

Fonte: Imagem modificada de (MAMANI, 2007).

Outro centro fundamental e bastante estudado no quartzo é o E' (centros associados a vacâncias de oxigênio) induzido pela radiação (WEEKS, 1956). Algumas variáveis existem na família E' e são chamados de E'₁, E'₂ e E'₄ (MATSUOKA, 1992; PREUSSER, 2009). Centros de excesso de oxigênio e vacância de silício também são importantes defeitos associados ao quartzo, os quais são descritos com elevado grau de detalhe por MCKEEVER, (1985) e PREUSSER et al., (2009).

A figura 2.5 mostra os principais defeitos pontuais intrínsecos no quartzo enquanto que a tabela 2.1 os centros de defeitos intrínsecos conhecidos para este cristal (PREUSSER et al., 2009).

Tabela 2.1 – Centros de defeitos intrínsecos conhecidos do quartzo. Em que NBOHC é um centro de buraco de oxigênio não-ligante (*Non-bridging Oxygen Hole Center*).

Defeito	Temp. Annealing	Prop. Magnética	Referência
Centro-E'	400 °C	Paramagnético	FEIGL et al., (1974)
Centro-E''	60-100 °C	Paramagnético	BOSSOLI et al., (1982)
NBOHC	500 °C	Paramagnético	BOTIS et al., (2005)
[O ₃ Si:SiO ₃]	Termod. Equil.	Diamagnético	WEIL, (1984)
[O ₃ SiOOSiO ₃]	Termod. Equil.	Diamagnético	MARFUNIN, (1979)
[O ₃ SiOO ⁻]	300-350 °C	Paramagnético	MARFUNIN, (1979)

Fonte: Descritas na tabela.

Figura 2.5 – Principais defeitos pontuais intrínsecos no quartzo

Fonte: Imagem modificada de (PREUSSER et al., 2009).

2.1.4 Defeitos Extrínsecos do Quartzo

Os defeitos extrínsecos são aqueles relacionados a elementos estranhos na rede cristalina. Nos cristais naturais esses elementos estranhos são chamados de impurezas e podem estar presentes como átomos intersticiais ou substitucionais, que são incorporados aleatoriamente no cristal durante seu crescimento cujos tipos e concentrações dependerão do ambiente de sua formação (WEIL, 1984; CALLISTER, 2007). No cristal de quartzo, SiO_2 , os defeitos relacionados às impurezas, defeitos extrínsecos, são quaisquer elementos na rede cristalina além do Si e O e a grande variedade de defeitos neste cristal surge por suas características típicas, como simetria da rede cristalina, presença dos grandes canais no eixo c e por sua mistura de ligação de caráter covalente-iônico.

Os elementos (Al^{3+}), (Ge^{4+}), ($\text{Ti}^{3+/4+}$) e ($\text{Fe}^{2+/3+}$) são aqueles que possuem a capacidade de substituir o átomo de (Si^{4+}) na rede cristalina do quartzo. De forma geral, quatro são as condições necessárias para que ocorra a substituição iônica: raio atômico, estrutura cristalina, eletronegatividade e valência. Assim, para que um íon substitua outro na rede cristalina, as quatro propriedades citadas acima devem ser semelhantes. Quanto ao átomo intersticial este deve ser pequeno o suficiente para poder ocupar os pequenos sítios entre os átomos do material hospedeiro (CALLISTER, 2007).

A figura 2.6 mostra a representação esquemática de um átomo estranho (impureza) substituindo um átomo da rede cristalina e uma impureza ocupando um sítio intersticial na mesma rede.

Figura 2.6 – Representação esquemática bidimensional de uma impureza substitucional e intersticial numa rede cristalina

Fonte: Imagem modificada de (CALLISTER, 2007).

No caso da impureza substitucional possuir valência diferente do Si^{4+} como os Al^{3+} , Ti^{3+} ou Fe^{3+} haverá um desequilíbrio de carga, dessa forma, para que o cristal atinja a neutralidade será necessária a presença de compensadores, que podem ser íons monovalentes (M^+) como H^+ , Li^+ e Na^+ que, por serem pequenos, são capazes de se mover através dos canais ao longo do eixo c uma vez liberados pela irradiação (JANI et al., 1983; FURETTA, 2003; PREUSSER et al., 2009).

O Ge^{4+} por ser semelhante ao Si, quanto à valência, o substitui na rede cristalina sem causar desequilíbrio de carga, entretanto, este íon tem alto potencial de ionização, tornando-se uma armadilha para elétrons liberados pela irradiação formando o centro $[\text{GeO}_4, \text{e}^-]$. Para obter a neutralidade o centro formado atrai um cátion monovalente M^+ , resultando no centro $[\text{GeO}_4, \text{e}^-/\text{M}^+]^0$ (FARIAS, 2008).

Na figura 2.7 são apresentados alguns exemplos de defeitos no quartzo relacionados aos centros de Al utilizando diferentes cátions monovalentes como compensadores de carga.

Se em um material natural cuja incorporação de elementos estranhos à rede cristalina ocorre de forma aleatória, ou seja, sem intenção e controle, tais elementos são chamados de impurezas. A adição, entretanto, de elementos diferentes à rede cristalina de forma intencional, como ocorre em processos de confecção de cristais artificiais, recebem o nome de dopantes. E como se sabe a introdução de impurezas, ou dopantes, causa modificações nas propriedades dos materiais.

Em termos de emissão luminescente de cristais iônicos três são as classificações de íons dopantes que influenciam esta propriedade. Estes íons são

conhecidos como ativadores, sensibilizadores e inibidores (*quenchers*). Os ativadores produzem emissões ao liberar a energia absorvida como fótons. Os ativadores mais comuns são íons de metais de transição como Cr^{3+} , $\text{Mn}^{2+/4+}$, Sn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} e elementos terras raras (MARFUNIN, 1979; GOTZE, 2002). Os íons sensibilizadores são elementos que trabalham em conjunto com um ativador, absorvendo a energia e, subsequente, transferindo-a para o ativador. Já os inibidores (*quenchers*) retêm parte ou toda a energia absorvida, resultando em recombinação não-radiativa. Como resultado os inibidores tendem a eliminar a emissão de luz dos cristais. A presença de elementos inibidores faz com que novos níveis de energia próximos sejam instalados, e o elétron pode, facilmente, retornar ao estado fundamental com a emissão de uma sucessão de fótons de baixa energia (infravermelha - IV, por exemplo) ou perdendo energia para a rede como calor. O Fe^{2+} é um íon inibidor de luminescência em cristais bem conhecido (MARFUNIN, 1979; MARSHALL e MARIANO, 1988; GOTZE, 2002; MACRAE e WILSON, 2009). Um grande volume de trabalhos sobre esta questão estão disponíveis, sendo alguns condensados por BØTTER-JENSEN et al., (2003), PREUSSER et al., (2009) e YUKIHARA e MCKEEVER, (2011).

Figura 2.7 – Defeitos no quartzo relacionado à impureza de Al (extrínsecos)

Fonte: Imagem modificada de (PREUSSER et al., 2009).

Na tabela 2.2 são apresentados alguns tipos de centros de defeitos, relacionados às impurezas, conhecidos para o cristal de quartzo (PREUSSER et al., 2009).

Tabela 2.2 – Centros de defeitos relacionados às impurezas (extrínsecos) conhecidos do quartzo.

Defeito	Temp. Annealing	Prop. Magnética	Referência
$[H_4O_4]^0$	Estável	Diamagnético	YANG e MCKEEVER, (1990)
$[AlO_4]M^{+0}$	Estável	Diamagnético	MARFUNIN, (1979)
$[AlO_4]^0$	260 °C	Paramagnético	MARFUNIN (1979), YANG e MCKEEVER, (1990)
$[FeO_4]H^{+0}$	300-450 °C	Paramagnético	SCHMETZER, (1989)
$[FeO_4]M^{+0}$	300-450 °C	Paramagnético	SCHMETZER, (1989)
$[TiO_4]^0$	Estável	Diamagnético	MARFUNIN, (1979)
$[TiO_4]H^{+0}$	200-300 °C	Paramagnético	WEIL, (1984)
$[GeO_4]Li^{+0}$	300 °C	Paramagnético	MCKEEVER et al., (1985)
$[GeO_4]Na^{+0}$	< 20 °C	Paramagnético	MCKEEVER et al., (1985)
$[GeO_4]^-$	20 °C	Paramagnético	WEIL, (1984)
$[SiO_4]M^{+0}$	-93 °C	Paramagnético	WILSON et al., (1986)
$[SiO_4]Li^{+0}$	< -83 °C	Paramagnético	JANI et al., (1986)
$[O_3POAlO_3]^+$	200 °C	Paramagnético	MASCHMEYER e LEHMANN, (1983).

Fonte: Descritas na tabela.

2.2 Método de Síntese Sol-Gel

O interesse no método de sol-gel para obter cerâmicas e materiais vítreos começou em meados de 1800 com os estudos de EBELMAN, (1846) e GRAHAM, (1864) sobre sílica gel. Eles observaram que a hidrólise do tetraetil ortosilicato (TEOS) sob condições ácidas produzia SiO_2 na forma “vítrea”. Fibras, lentes e materiais compósitos podiam ser produzidos a partir do gel viscoso. Contudo, era necessário um tempo de secagem muito longo, de um ano ou mais, para que a sílica gel não quebrasse tornando-se um pó fino (HENCH e WEST, 1990).

No final dos anos de 1800 até 1920 o gel foi estudado pelos químicos por apresentar o fenômeno da formação de anéis de Liesegang. Grandes pesquisadores como OSTWALD, (1897) e RAYLEIGH, (1919), investigaram o problema da precipitação periódica dos anéis de Liesegang e o crescimento de cristais a partir de géis. ROY e ROY, (1954) e ROY, (1956; 1969) reconheceram o potencial do método em obter géis coloidais com altos níveis de homogeneidade química, e durante os anos de 1950 e 1960 produziram um grande número de óxidos cerâmicos com Al, Si, Ti, Zr, etc., que não podiam ser produzidos por métodos tradicionais.

Neste mesmo período ILLER, (1955) realizou um trabalho pioneiro sobre a química da sílica que culminou no desenvolvimento de pó de sílica coloidal comercial. STÖBER et al., (1968) mostraram que usando amônia como catalisador na reação de hidrólise do TEOS seria possível controlar a morfologia e o tamanho final do pó de sílica, cuja dimensão final é função da concentração inicial de água e amônia, do tipo de alcóxido de silício (metil, etil, pentil, etc.) e do álcool utilizado na

mistura, e da temperatura de reação (STÖBER et al., 1968; TAN et al., 1987). OVERBEEK, (1982) e SUGIMOTO, (1987) mostraram que a nucleação de partículas, em um tempo muito curto, seguido de crescimento sem supersaturação, produziria partículas de óxido coloidal monodispersas. A hidrólise controlada de alcóxidos também foi usada na produção de SiO_2 em tamanhos menores que micrometros (HENCH e WEST, 1990).

O processo sol-gel tem sido usado na produção de pó de esferas de YAG (*Yttrium Aluminum Garnet*), e em elementos físséis como UO_2 , PuO_2 (MACKENZIE e ULRICH, 1988). Atualmente, vários tipos de amostras podem ser produzidas como filmes, revestimento, fibras de cerâmicas policristalinas, estruturas compostas e fibras para guias de ondas de SiO_2 com alta pureza (KLEIN et al., 2016).

A motivação para o processamento de sol-gel é principalmente a pureza e homogeneidade potencialmente mais elevada e temperaturas de processamento mais baixas, se comparada com a fusão do vidro tradicional ou aos métodos de crescimento de cristais em pó.

O objetivo do processo sol-gel, em geral, é controlar as superfícies e interfaces dos materiais durante seus primeiros estágios de produção, pois a confiabilidade, em longo prazo, de um material é, geralmente, limitada por variações localizadas na química-física da superfície e interfaces dentro do material. A ênfase no processo está na limitação e controle da variabilidade físico-química das estruturas homogêneas ou produção de fases secundárias extremamente finas (10-100 nm). O conceito de manipulação molecular do processamento de cerâmica, vidros e compósitos requer aplicação de princípios químicos aplicados à ciência dos materiais sem precedentes na história da cerâmica. Outro fator essencial para o aumento da compreensão do processo sol-gel é a disponibilidade de novas técnicas analíticas e de cálculos capazes de investigar em escala nanométrica o produto químico, processo de hidrólise, policondensação, sinérese, desidratação e densificação dos materiais. Muitos conceitos de controle molecular dos processos sol-gel são resultados do uso de técnicas como, ressonância magnética nuclear (RMN), espalhamento de pequeno ângulo de raios X (do inglês *X-ray small-angle scattering* – XSAS), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons de raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS), calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry* – DSC), espectroscopia de relaxação dielétrica (*dielectric relaxation spectroscopy* – DRS), microscopia eletrônica de varredura –

MEV, microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy* – TEM), etc., que foram desenvolvidos durante as últimas décadas (HENCH e WEST, 1990).

Atualmente, amostras de sílica monolítica podem ser produzidas secando-as durante alguns dias (horas) e não anos, o problema principal superado foi a quebra que ocorria durante a secagem, devido ao encolhimento quando líquidos porosos eram removidos dos géis. Para secções transversais pequenas, como pós, revestimentos ou fibras, as tensões da secagem são pequenas e podem ser acomodadas pelo material. Contudo, para amostras maiores, com mais de 1 cm de diâmetro, as tensões podem ser catastróficas, nesses casos é essencial um rigoroso controle das reações químicas durante o processo (HENCH e WEST, 1990).

2.2.1 Etapas do Processo Sol-Gel

Existem três metodologias para produção de SiO_2 por sol-gel:

- Método 1 – gelificação de uma solução de pó coloidal;
- Método 2 – hidrólise e policondensação de alcóxido ou precursores de nitratos seguidos de secagem de géis;
- Método 3 – hidrólise e policondensação de precursores de alcóxido seguido de envelhecimento e secagem sob atmosfera ambiente.

Os Sols são dispersões de partículas coloidais em um líquido. Os colóides são partículas sólidas com diâmetros de 1-100 nm. Um gel é uma rede rígida interconectada com poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas cujo comprimento médio é maior que um micrômetro. O termo "gel" abrange uma diversidade de combinações de substâncias que podem ser classificadas em quatro categorias (FLORY, 1953):

- Estrutura lamelar bem ordenada;
- Redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas;
- Redes poliméricas formadas através de agregação física, predominantemente, desordenada;
- Estruturas desordenadas particulares.

Um gel de sílica pode ser formado pelo crescimento da rede a partir de uma matriz de partículas coloidais discretas (Método 1) ou formação de uma rede 3-D interconectada pela hidrólise simultânea e policondensação de um precursor

organometálico (Métodos 2 e 3). Quando o líquido poroso é removido como uma fase gasosa da rede de gel sólido, sob condições de secagem (Método 2), a rede não colapsa e um aerogel de baixa densidade é produzido.

Quando o líquido poroso é removido por evaporação à pressão ambiente o encolhimento ocorre e é chamado de xerogel. Se o líquido poroso for a base de álcool, o material é chamado de alcogel. O termo genérico gel usualmente é aplicado em ambos xerogel e alcogel. O termo gel é definido como seco quando a água é completamente retirada, isto ocorre em temperaturas de 100-180 °C. A área de superfície dos géis secos feita pelo (Método 3) é muito grande ($> 400 \text{ m}^2/\text{g}$), e o raio médio dos poros é muito pequeno ($< 10 \text{ nm}$). Raios de poros maiores podem ser produzidos através de tratamento térmico, por lavagem química ou adicionando-se HF (HENCH e VASCONCELOS, 1990).

Um gel seco ainda contém uma concentração muito grande de hidroxilas quimissorvidas na superfície dos poros. O tratamento térmico na faixa de 500 a 800 °C adsorve as hidroxilas e, assim, diminui o ângulo de contato e a sensibilidade do gel às tensões de reidratação, resultando num gel estabilizado.

Tratamento térmico de um gel em temperaturas elevadas reduz, substancialmente, o número de poros e sua conectividade devido à sinterização da fase viscosa. Isto é denominada densificação. A densidade da amostra aumenta e a fração volumétrica de porosidade diminui durante a sinterização. O gel poroso é transformado em vidro denso quando todos os poros são eliminados. O adensamento estará completo em 1250-1500 °C para géis feitos pelo método 1 e abaixo de 1000 °C para géis feitos pelo método 3. A figura 2.8 mostra a sequência de obtenção de Gel-sílica vítrea utilizando os métodos 1 e 3 (HENCH e ULRICH, 1984).

- Estágio 1 – Mistura

A suspensão do pó coloidal, ou sol, é formado por agitação mecânica das partículas coloidais em água, com pH que previne a precipitação. Nos métodos 2 e 3 um líquido alcóxido precursor, como $\text{Si}(\text{OR})_4$, em que R é CH_3 , C_2H_5 , ou C_3H_7 , é hidrolisado e misturado com água, figura 2.9 (ILLER, 1979).

Figura 2.8 – Sequência de obtenção de gel-sílica através dos métodos 1 e 3

Fonte: Imagem modificada de (HENCH e VASCONCELOS, 1990).

Figura 2.9 – Processo de hidrólise por mistura com água

Fonte: Imagem modificada de (HENCH e WEST, 1990).

O tetraedro de sílica hidratada interage com a reação de condensação, figura 2.10, formando as ligações $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$.

Figura 2.10 – Reação de condensação

Fonte: Imagem modificada de (HENCH e VASCONCELOS, 1990).

A ligação de tetraedros adicionais $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ocorre como uma reação de policondensação, figura 2.11, e, eventualmente, resulta em uma rede SiO_2 . A H_2O e o álcool expelidos da reação permanecem nos poros da rede.

Figura 2.11 – Reação de policondensação

Fonte: Imagem modificada de (HENCH e VASCONCELOS, 1990).

As reações de hidrólise e policondensação iniciam-se em numerosos locais dentro da solução TMOS (tetrametil ortosilicato, $\text{Si}(\text{OR})_4$) + H_2O quando ocorre a mistura. Quando ligações suficientes de Si – O – Si interconectadas são formadas numa região, elas respondem cooperativamente como partículas coloidais ou um sol. O tamanho das partículas do sol e da reticulação dentro das partículas (isto é, densidade) dependem do pH e da razão R ($R=[\text{H},\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR}),]$) dentre outras variáveis discutidas a seguir.

- Estágio 2 – Fusão

Como o sol é um líquido de baixa viscosidade, ele pode ser conformado com um molde, que deve ser selecionado para evitar adesão do gel.

- Estágio 3 – Gelificação

Com o tempo, as partículas coloidais e as espécies de sílica condensada se unem formando uma rede tridimensional. As características físicas da rede de gel dependem muito do tamanho das partículas e da extensão da reticulação antes da formação do gel (gelificação). Na gelificação, a viscosidade aumenta, acentuadamente, e um objeto sólido, no formato do molde, se este for utilizado, é obtido. Com o controle adequado da variação da viscosidade dependente do tempo de sol, as fibras podem ser puxadas ou giradas à medida que a gelificação ocorre.

- Estágio 4 – Maturação

Maturação de um gel, também chamado sinérese, envolve a manutenção da amostra fundida por um período de tempo, horas a dias, completamente imerso em líquido. Durante o envelhecimento, a policondensação continua juntamente com a solução localizada e a reprecipitação da rede de gel, o que aumenta a espessura

das junções das interpartículas e diminui a porosidade. A força do gel aumenta com o envelhecimento. Um gel envelhecido deve desenvolver força suficiente para resistir à quebra durante a secagem.

- Estágio 5 – Secagem

Durante a secagem, o líquido é removido da rede de poros interconectados. As tensões capilares grandes podem se desenvolver durante a secagem quando os poros são pequenos (< 20 nm). Essas tensões causarão a quebra catastrófica dos géis, a menos que o processo de secagem seja controlado pela diminuição da energia da superfície líquida pela adição de surfactantes ou eliminação de poros muito pequenos (método 1), por evaporação hipercrítica, que evita a interface sólido-líquido (método 2), ou pela obtenção de tamanhos de poros monodispersos controlando as taxas de hidrólise e condensação (método 3). Após a secagem hipercrítica (método 1), o aerogel tem uma densidade muito baixa e é um bom isolante térmico quando “ensanduichado” entre placas de vidro e evacuado (YOLDAS, 1975).

- Estágio 6 – Desidratação ou Estabilização Química

A remoção de ligações de silanol de superfície ($\text{Si} - \text{OH}$) da rede de poros resulta num sólido poroso quimicamente estável. A sílica gel porosa produzida desta maneira pelo método 3 é opticamente transparente com porosidade interconectada e tem força suficiente para ser usada como componentes ópticos únicos (HENCH et al., 1989).

- Estágio 7 – Densificação

O aquecimento do gel poroso a altas temperaturas faz com que a densificação ocorra. Os poros são eliminados e a densidade torna-se equivalente a quartzo fundido ou sílica fundida. A temperatura de densificação depende, consideravelmente, das dimensões da rede de poros, da conectividade dos poros e da área de superfície, como ilustrado na figura 2.8. Os géis de alcóxido (método 3) foram densificados com aquecimento a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por Klein e Garvey (HENCH e ULRICH, 1984), géis feitos pelo processo coloidal comercial desenvolvido por Shoup requerem temperaturas bem superiores em $1500\text{-}1720\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MACKENZIE e ULRICH, 1988). A pureza e homogeneidade de gel-sílica densa feita pelo método 3 são superiores a outros métodos de processamento de vidro de sílica (HENCH e WEST, 1990).

2.3 Radiações Ionizantes

Ao se falar sobre radiação ionizante, essencialmente estamos falando de radiação, a qual é definida por SAKHUJA, (2016) como um termo geral que pode ser usado para descrever a transferência de energia através do espaço originando-se de uma fonte. De forma similar, porém menos genérica, o ICRP, (1992) apresenta a radiação na forma de um termo geral para energia irradiada de uma fonte, que pode ser particulada ou parte do espectro eletromagnético, sendo mais útil especificá-la em função de sua qualidade, por exemplo, ionizante ou não ionizante. Essa é a mesma definição que traz a IAEA, (2007) em seu glossário de terminologia. Portanto, a radiação é uma energia em processo de transmissão, a qual será considerada ionizante ou não dependendo do efeito que ela produzirá ao interagir com a matéria/absorvedor. Se a radiação, ao interagir com a matéria, tiver energia suficiente para liberar elétrons de um átomo ou molécula (ionizando-o) esta será uma radiação ionizante. Como a radiação pode ter a forma de partículas ou ondas eletromagnéticas, elas podem ser categorizadas em quatro tipos gerais de acordo com KNOLL, (2010) em partículas carregadas (elétrons rápidos e partículas carregadas pesadas) e radiação sem carga (radiação eletromagnética e nêutrons).

Os elétrons rápidos incluem partícula β emitida por decaimentos radioativos, bem como outros elétrons energéticos produzidos por qualquer outro processo. As partículas carregadas pesadas denotam uma categoria que engloba todos os íons energéticos com massa de 1 u.m.a. (unidade de massa atômica) ou superior, como partícula α (núcleo de Hélio), prótons, produtos de fissão e/ou produtos de outras reações nucleares (KNOLL, 2010). As radiações eletromagnéticas são um caso particular, pois o espectro eletromagnético (figura 2.12) pode ser dividido em duas partes, uma ionizante e outra não-ionizante. Essas radiações são caracterizadas por sua frequência (ν), comprimento de onda (λ) e velocidade de propagação em um meio, características essas mencionadas mais à frente. Com uma análise superficial do espectro eletromagnético, podemos observar que conforme a frequência da radiação aumenta, conseqüentemente a sua energia aumenta e observa-se que o comprimento de onda diminui. Assim, pode-se dizer que a fronteira entre as radiações não ionizantes e ionizantes ocorre na região do ultravioleta e raios-X (SOWA et al., 2012). Quanto menores se tornam os comprimentos de onda das radiações eletromagnéticas, como ocorre com os raios-X e raios- γ , altamente

ionizantes, é comum referir-se a tais ondas em função de sua unidade de energia, elétron-volt (eV), que representa a quantidade de energia cinética de um elétron ao atravessar uma diferença de potencial (ddp) de 1 volt. Por fim, temos o último tipo de radiação que compõem as radiações sem carga, o nêutron. Os nêutrons são divididos em três principais categorias, de acordo com sua energia cinética, entre térmicos ($\sim 0,3$ eV), epitérmicos (0,5 eV – 100 keV) e rápidos (100 keV – 20 MeV) e são produzidos por processos nucleares (GREENBERG et al., 2011).

Figura 2.12 – Espectro eletromagnético subdividido em ionizantes e não-ionizantes

Fonte: Modificado de (DANCE et al., 2014).

As radiações ionizantes podem causar a ionização da matéria de duas maneiras, direta ou indiretamente. A ionização direta é a forma principal de a radiação transferir sua energia para a matéria. As partículas carregadas rápidas (elétrons, prótons, partícula- α , íons pesados) transferem sua energia diretamente através de pequenas interações Coulombianas (eletrostática) aos elétrons orbitais ao longo do percurso da radiação na matéria. Na ionização indireta as ondas eletromagnéticas energéticas (raios-X, raios- γ , raios cósmicos) e os nêutrons, por não possuírem cargas, não podem ionizar a matéria diretamente. Estas depositam sua energia através de duas etapas. Na primeira, partículas carregadas serão liberadas no absorvedor após interações com as radiações neutras ao longo de seu caminho percorrido na matéria (fótons podem liberar elétrons ou pares elétrons/pósitrons e nêutrons podem liberar prótons ou íons pesados, por exemplo) e, na segunda etapa, as partículas carregadas liberadas depositam energia no absorvedor através de interações coulombianas diretas com os elétrons orbitais dos átomos que compõem a matéria (DANCE et al., 2014; PODGORSK, 2016). Devido

ao fato dessas radiações não serem afetadas pelas interações Coulombianas dos átomos e interagirem diretamente com o núcleo atômico, importantes técnicas analíticas, como a AANI, foram desenvolvidas. As características principais das radiações ionizantes são apresentadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Radiações ionizantes e suas principais características.

Radiação	Características	Blindagem
Partícula α	Núcleo de He Partícula carregada (2^+) Ionização direta Emitida por núcleos instáveis	Camada de 1 a 2 cm de ar Pele humana ou folha de papel
Partícula β	Partícula carregada (1^+ ou 1^-) Ionização Direta Emitida por núcleos instáveis Menor que partícula α	Pele humana Plástico
Raios-X	Fótons altamente energéticos Obtidos pela rápida desaceleração de elétrons Ionização direta	Chumbo
Raios- γ	Fótons altamente energéticos Emitidos por núcleos instáveis Altamente penetrantes Ionização indireta	Parede de concreto
Nêutrons (n)	Partículas neutras Emitidos por núcleos instáveis durante a fissão nuclear Altamente penetrantes Ionização indireta	Água pesada Parafina borada
Radiação cósmica	Proveniente do espaço profundo Mistura dos mais diversos tipos de radiação, incluindo as citadas anteriormente	Campo eletromagnético do Planeta Terra
Ultravioleta (UV)	Origem natural: Sol Ionizante na região UV do vácuo	Campo eletromagnético do Planeta Terra

Fonte: Modificado de (IAEA, 2004; PODGORSK, 2005).

A ação da radiação na matéria pode ser expressa em termos de energia depositada por unidade de comprimento, ou seja, a quantidade média de energia que uma dada radiação ionizante transmite ao meio absorvente (matéria como tecido) por comprimento de caminho. Esse termo é chamado de LET (*Linear Energy Transfer*) e a densidade de ionização produzida pela radiação ionizante depende do LET do feixe da radiação ionizante, o qual é utilizado em radiobiologia e proteção radiológica para especificar a qualidade de um feixe de radiação. Dependendo da densidade de ionização produzida no absorvedor divide-se o LET em duas categorias, baixo LET e alto LET. A unidade de medida do LET é keV/ μ m, sendo que 10 keV/ μ m é a fronteira de separação entre as radiações de baixo e alto LET. A

tabela 2.4 abaixo lista vários valores de LET para diferentes feixes de radiação ionizante.

Tabela 2.4 – Valores de LET (baixo e alto) para diferentes feixes de radiação.

Baixo LET	LET (keV/μm)	Alto LET	LET (keV/μm)
Raios-X: 3,0 MeV	0,3	Elétrons: 1,0 keV	12,3
Raios-γ: ⁶⁰ Co	0,3	Nêutrons: 14,0 MeV	12,0
Elétrons: 10,0 keV	2,3	Prótons: 2,0 MeV	17,0
Elétrons: 1,0 MeV	0,25	Íons pesados	100-2000

Fonte: Modificado de (PODGORSAK, 2016).

2.3.1 Interação da Radiação com a Matéria

Como vimos anteriormente, as radiações podem ser divididas entre as que têm capacidade, ou seja, energia, para ionização da matéria e as que não são ionizantes. Devido aos efeitos nocivos, biológicos e reações adversas, que as radiações ionizantes podem causar no corpo humano, muitos estudos foram feitos sobre a forma de interação desse tipo de radiação com a matéria ao passo que pouca atenção foi dada aos efeitos das radiações não ionizantes. No entanto, nas últimas décadas esse cenário vem mudando devido, principalmente, ao aumento da utilização de aparelhos eletrônicos que emitem e recebem as mais diversas radiofrequências, dos quais muitos são portados como objetos pessoais. Após a expansão na utilização de aparelhos eletrônicos, relatos vêm surgindo de sintomas clínicos sofridos por pessoas que ficam expostas, mesmo, por poucos períodos de tempo a essas radiações (eletromagnéticas) não ionizantes. Esse fenômeno foi batizado por especialistas de hipersensibilidade eletromagnética (EHS) (BAMIOU et al., 2008; RUBIN et al., 2010; HEUSER e HEUSER, 2017; BAHAR et al., 2018).

Apesar das radiações eletromagnéticas de baixa energia não causarem ionização da matéria, essas ainda podem ser prejudiciais ao ser humano, pois podem causar a excitação da matéria, principalmente se tratando das radiações UV (UVA, UVB e UVC) que possuem elevada energia. Efeitos adversos causados por curtos períodos de exposição a essa radiação não foram reportados, entretanto, exposição excessiva, como em uma praia sem uso de protetor solar, pode causar efeitos adversos como queimaduras e possíveis carcinogênese (GALLAGHER e LEE, 2006; TORRES, 2018).

Em contrapartida às radiações não ionizantes, maior atenção será dada para as radiações ionizantes, a qual é de interesse para este trabalho. As radiações

ionizantes, com capacidade de ionização direta e indireta, são divididas em dois grandes grupos, partículas carregadas (partículas pesadas e elétrons rápidos) e radiações sem cargas/neutras (ondas eletromagnéticas como raios-X, raios- γ e os nêutrons) conforme apontado anteriormente (KNOLL, 2010).

2.3.1.1 Partículas Carregadas

As radiações compostas por partículas carregadas interagem com a matéria, primariamente, através de forças coulombianas com os elétrons orbitais dos átomos do absorvedor. Entretanto, interações com o núcleo atômico, embora raros, também são possíveis (KNOLL, 1999). Considerando (b) o parâmetro de impacto da trajetória da partícula carregada e (a) o raio atômico do absorvedor, pode-se dividir a interação Coulombiana das partículas carregadas com o campo nuclear externo do átomo em três categorias:

1^a) $b \ll a$ – Quando o parâmetro de impacto (b) de uma partícula carregada é muito menor do que o raio atômico (a) do absorvedor, a partícula interage, principalmente, com o núcleo de maneira elástica ou inelástica, onde uma mudança de direção pode ocorrer. A maioria dessas interações é elástica, de modo que a partícula é desviada pelo núcleo perdendo apenas uma pequena parte de sua energia cinética satisfazendo a conservação de momento. No entanto, pode ocorrer de uma pequena parcela da interação ser do tipo inelástica o que acarretaria em uma perda significativa de energia ocasionando a emissão de fótons de raios-X devido a desaceleração da partícula carregada (raios-X de freamento ou *bremsstrahlung* no caso da partícula ser uma radiação β). Esse tipo de interação é chamado de colisão de radiação.

2^a) $b \approx a$ – A partícula carregada pode ter uma interação coulombiana direta com um único elétron orbital e transferir para ele uma quantidade significativa de sua energia cinética (~50%). Neste caso a interação é chamada de *hard collision*. O elétron orbital ao receber energia por essa forma de colisão deixa o átomo como um raio- δ , o qual possui energia suficiente para sofrer suas próprias interações coulombianas com átomos absorventes. A teoria a esse respeito depende fortemente das características da partícula carregada e, geralmente, assume que o elétron orbital liberado (raio- δ) está livre antes e depois da interação, já que a energia cinética transferida para ele, da partícula carregada, é muito maior do que a energia de ligação com o átomo.

3ª) $b \gg a$ – A partícula carregada interage com o átomo como um todo e, assim, com todo o complemento atômico de elétrons ligados. Essa interação é chamada de *soft collision*. A transferência de energia para um determinado elétron ligado é muito pequena, entretanto, o número dessas interações é grande, de modo que, aproximadamente, 50% da energia perdida por uma partícula carregada ocorrem através dessas pequenas interações que pode causar polarização atômica, excitação ou mesmo ionização por remoção de um elétron de valência (KNOLL, 2010; PODGORSK, 2016).

Os aspectos gerais dos três tipos de transferência de energia entre partículas carregadas e a matéria são mostrados na figura 2.13.

Figura 2.13 – Aspectos gerais da interação de partículas carregadas com a matéria

Fonte: Modificado de (PODGORSK, 2016).

A perda gradual de energia das partículas pesadas ao interagir (penetrar) na matéria é definida em termos de poder de freamento, e duas classes desse poder de freamento são conhecidas. A primeira é o freamento por colisões que resulta da interação de partículas carregadas com os elétrons orbitais do absorvedor. A segunda é o freamento de radiação, que é o resultado da interação de partículas carregadas com o núcleo do absorvedor. O poder de freamento desempenha um papel importante na dosimetria das radiações, pois, massa, carga, velocidade e energia da partícula carregada, bem como as propriedades do absorvedor, tal qual, densidade e número atômico, são propriedades importantes no campo da dosimetria. Um tratamento com maior profundidade a respeito do poder de freamento é apresentado por KNOLL, (2010) e PODGORSK, (2016). As características do absorvedor, quanto às radiações, será apresentado mais adiante.

2.3.1.2 Radiações Eletromagnéticas

As radiações neutras são formadas pelas ondas eletromagnéticas e, também, pelos nêutrons. Entretanto, nessa parte do trabalho, que trata da interação das radiações sem carga com a matéria, serão apresentadas apenas as interações das radiações eletromagnéticas excluindo-se os nêutrons, uma vez, que um tratado mais completo e direcionado aos nêutrons é apresentado, mais a frente, ao se falar sobre o método de análise por ativação com nêutrons instrumental.

Os fótons de radiação ionizante, de acordo com PODGORSK, (2005), dependendo de sua origem, podem ser classificados em quatro categorias:

- *Bremsstrahlung* (raios-X contínuos), emitidos através de interações elétrons-núcleo;
- Raios-X característicos, emitidos em transições de elétrons orbitais de uma órbita permitida para uma vacância em outra órbita permitida;
- Raios- γ , emitidos através de transições nucleares;
- Radiação de aniquilação (tipicamente 0,511 MeV), emitida pela aniquilação de pósitron-elétron.

Nos processos de interação que envolve radiação eletromagnética, a transferência de energia dos fótons para o elétron é total ou parcial, ocasionando o desaparecimento do fóton ou seu espalhamento em ângulos significativos em contraste às partículas carregadas que perdem sua energia através de interações contínuas e simultâneas. Dentre os processos de interação de fótons com a matéria, no que diz respeito à física médica e dosimetria das radiações, PODGORSK, (2016) agrupa os mecanismos de interação em quatro grandes grupos em ordem de importância, sendo estes:

- 1) Interação de maior importância – Efeito Fotoelétrico, Efeito Compton (espalhamento incoerente) e Produção de Pares;
- 2) Interações de importância intermediária – Espalhamento coerente (Rayleigh);
- 3) Interações de menor importância – Reações fotonucleares (efeito fotonuclear) e Espalhamento Thompson por elétron livre;
- 4) Interações Insignificantes – Espalhamento Thompson pelo núcleo, Espalhamento Compton pelo núcleo, Produção de méson e Espalhamento Delbrück.

Apesar das diversas interações apresentadas acima, a literatura aponta, de maneira clara, o efeito fotoelétrico (T), efeito Compton (K), produção de pares (σ), espalhamento coerente (Rayleigh) e interações fotonucleares como as cinco principais interações com a matéria. Sendo as três primeiras os maiores destaques e, geralmente, as únicas interações consideradas para diversos materiais e fótons (KNOLL, 1999, DANCE et al., 2014).

O espalhamento coerente (Rayleigh) é uma interação do tipo elástica que ocorre entre o fóton e todos os elétrons do átomo do absorvedor. Esse processo é negligenciável uma vez que nenhuma excitação ou ionização é causada no átomo, pois o fóton não perde (transfere) sua energia, sofre apenas um pequeno desvio em sua trajetória. Este efeito ocorre, principalmente, com fótons de baixa energia e para absorvedores de alto número atômico.

Reações fotonucleares ocorrem através da interação direta entre fótons de alta energia e o núcleo do átomo causando desintegração nuclear. O núcleo ao absorver o fóton de alta energia pode emitir partículas como nêutrons (γ, n), prótons (γ, p), alfa (γ, α), ondas eletromagnéticas (γ, γ) e produtos de fissão, embora com menor probabilidade. As reações fotonucleares são endotérmicas, assim, para que a reação ocorra o fóton incidente deve possuir uma energia mínima ou limiar. A energia de limiar representa a energia de separação dos nucleons e, para a maioria destes, a energia de limiar é de, cerca de, 8,5 MeV. Essa reação desempenha um papel importante em estudos de atenuação de fótons e cálculos de blindagens, onde uma ampla gama de trabalhos a cerca dessa reação pode ser encontrada (HAYWARD, 1970; IAEA, 2000a; ENOTO, et al., 2017).

As duas formas de interação de fótons com a matéria apresentadas acima, geralmente, são negligenciadas quanto às medições da radiação, sendo consideradas apenas as três principais citadas anteriormente. A importância relativa do efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares, estão ilustrados na figura 2.14, onde a probabilidade do átomo interagir com o absorvedor, em qualquer um dos processos, dependerá da energia ($h\nu$) do fóton e do número atômico do material (EVANS, 1955).

O efeito fotoelétrico ocorre quando um fóton transfere toda sua energia para um elétron da camada mais interna do átomo. Como consequência o fóton desaparece e um elétron é ejetado do átomo com energia E_e , sendo chamado de fotoelétron. Essa interação cria um íon com uma vacância a qual é rapidamente preenchida por

um elétron livre ou de outra camada do átomo, ocasionando a emissão de um ou mais raios-X característicos, os quais, em alguns casos, podem ser reabsorvidos próximo ao sítio onde foi gerado por absorção fotoelétrica. O efeito fotoelétrico ocorre, predominantemente, para fótons de baixa energia e a probabilidade aumenta conforme o número atômico do material é maior (KNOLL, 1999).

Figura 2.14 – Regiões de predominância para os três processos principais de interação de raios-γ em função do número atômico (Z) do absorvedor e da energia (hv) do fóton. As curvas designam os valores de (Z) e (hv) onde a ocorrência de dois efeitos é igual

Fonte: Modificado de (EVANS, 1955; KNOLL, 2010, PODGORSK, 2005).

O efeito fotoelétrico é apresentado esquematicamente na figura 2.15. E a energia do fotoelétron é dada pela equação (2).

$$E_e = hv - E_b \quad (2)$$

Onde E_b é a energia de ligação do elétron em sua respectiva camada.

Figura 2.15 – Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico

Fonte: Modificado de (PODGORSK, 2016).

O processo de interação do efeito Compton, ou espalhamento Compton, se dá quando um fóton incidente de energia (hv) interage com um elétron orbital do átomo do absorvedor transferindo parte de sua energia. Como resultado, o elétron é

ejetado (*recoil electron*) do átomo em um ângulo (ϕ) e o fóton, agora com energia ($h\nu'$), é desviado de sua trajetória original em um ângulo (θ). O esquema do espalhamento Compton é mostrado na figura 2.16. A expressão que relaciona a transferência de energia e o ângulo de espalhamento, através da conservação de energia e momento, é dada por:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (3)$$

onde $m_e c^2$ é a energia de repouso do elétron (0,511 MeV).

A probabilidade do espalhamento Compton por átomo do absorvedor depende do número de elétrons disponíveis como alvos de dispersão e, portanto, aumenta linearmente com Z, conforme figura 2.14. A distribuição angular dos fótons espalhamento segue a equação de Klein-Nishima, discutida com mais detalhes por PODGORSK, (2016).

Figura 2.16 – Diagrama esquemático do Efeito Compton

Fonte: Modificado de (KNOLL, 2010).

A produção de pares está relacionada a altas energias, no entanto, a partir de 1,022 MeV, que é duas vezes o valor da energia de repouso do elétron ($h\nu = 2m_e c^2$), o processo já é energeticamente possível. Nesta interação, que deve ocorrer no campo coulombiano do núcleo (para conservar momento, energia e carga), o fóton é absorvido por completo dando lugar ao par elétron-pósitron. Dois fótons serão liberados com energia de 0,511 MeV cada, que poderão ionizar o meio, após o processo cessar, o que ocorrerá após duas aniquilações (KNOLL, 2010; PODGORSK, 2016).

2.4 Conceitos Básicos de Dosimetria

Com o que foi apresentado, sucintamente, nas seções anteriores sobre a física radiológica, somos agora capazes de reconhecer a real capacidade que as radiações ionizantes têm de causar modificações e, conseqüentemente, danos ao interagir com os átomos de um absorvedor que compõem a mais variada forma de matéria. Por isso, meios adequados de monitoração e quantificação da energia depositada pelos diversos tipos de radiação na matéria se fazem necessários, uma vez que a radiação ionizante não é visível e não possui odor, não temos como detectá-la diretamente através de nossos sentidos, no entanto, estas podem ser “observadas” e medidas por outros meios, tais como filmes fotográficos, tubos *geiger-müller*, cintiladores e técnicas que utilizam materiais luminescentes (IAEA, 2004). Podemos então dizer que, enquanto a física radiológica trata da ciência das radiações ionizantes e suas interações com a matéria, dando especial atenção às energias depositadas no absorvedor, a dosimetria das radiações lida com a determinação quantitativa destas energias e estabelece limites seguros para evitar os seus efeitos deletérios nos mais variados tipos de atividades que envolvam radiação, seja em diagnósticos, militares, ambientais, energéticas, acidentes, etc. (HINE e BROWNELL, 1956; WEBSTER e ERIN, 2014).

O reconhecimento da necessidade de uma forma quantitativa de mensuração da radiação ocorreu no alvorecer da radioatividade, nos últimos anos do século XIX, com a descoberta dos raios-X por Röntgen (1895), da radioatividade natural por Becquerel (1896) e dos elementos radioativos Rádio e Polônio pelo casal Curie (1898). Durante esse período diversas formas de mensuração da radiação emitida pelos tubos de raios-X foram testados, incluindo métodos fluorescentes, para determinar a intensidade dos raios-X, e químicos, onde medidas da quantidade de calor produzido pela absorção completa de um feixe de raios-X em um metal foram feitas, mas nenhuma forma concreta de medição foi obtida. Somente três décadas após, em 1928, um método internacionalmente aceito de definição e mensuração da dose de raios-X foi alcançado, o Röntgen (ATTIX, 1986; HINE e BROWNELL, 1956).

A mensuração da quantidade de radiação a qual um material é exposto, ramo da física conhecido como dosimetria, apesar de seu início modesto, é uma área de extrema importância para segurança e proteção de indivíduos envolvidos em diferentes atividades, como mencionado anteriormente, e uma das formas mais

utilizadas de monitoração da quantidade de radiação nesses meios diversos é feita através de dosímetros luminescentes, os quais são parte do tema deste trabalho e serão abordados nas próximas páginas. Um fato de fácil observação é que com o decorrer de poucos anos da descoberta da radiação, a utilização desta cresceu e se difundiu globalmente, bem como a necessidade de meios precisos de monitoração, quantificação e normas de proteção, questões essas que não receberam a devida atenção dos pioneiros da física das radiações e muitos deles sofreram conseqüências severas dos efeitos da radiação devido, em grande parte, a falta de conhecimento (PODGORSAK, 2016). Atualmente a utilização das radiações ionizantes é estritamente controlada, monitorada e regulamentada por órgãos internacionais como o ICRU (*International Commission on Radiation Units and Measurements*) fundado em 1925, o ICRP (*International Commission on Radiological Protection*) fundado em 1928 e a IAEA (*International Atomic Energy Agency*) criada em 1957 como uma resposta aos anseios gerados pelas novas descobertas e usos da tecnologia nuclear desenvolvidos durante a II Guerra Mundial e o pós-guerra. Também podemos incluir a UNSCEAR (*The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*) sendo que 27 países foram designados pela assembléia geral das Nações Unidas como membros do comitê científico, do qual o Brasil faz parte desde sua fundação em 1955.

A dosimetria, no entanto, é mais complexa do que fora no passado e nos dias atuais esta é dividida em diversas áreas, das quais as principais podem ser agrupadas em: dosimetria pessoal, médica, ambiental, retrospectiva (datação e acidentes) e espacial conforme atestam BØTTER-JENSEN et al., (2003) e YUKIHARA e MCKEEVER, (2011).

2.4.1 Dosimetria Pessoal, Unidades e Principais Definições

Sistemas de proteção radiológica estão constantemente evoluindo desde o surgimento dos órgãos internacionais ICRU, ICRP, IAEA, dentre outros. Estes órgãos servem como base para legislações e implementações de programas de proteção radiológica, recomendações quanto às quantidades e unidades de radiação e procedimentos adequados para mensurações e aplicações dessas quantidades em radiologia clínica e radiobiologia.

As quantidades físicas da proteção radiológica, de acordo com ICRP, (1996), podem ser divididas em dois conjuntos, quantidades de proteção e quantidades

operacionais, como mostradas na figura 2.17, a seguir. As quantidades de proteção têm como propósito especificar limites de exposição de dose, o que de acordo com o ICRP, (2007), visa assegurar que a ocorrência de efeitos estocásticos na saúde permaneça abaixo dos níveis considerados inaceitáveis e que as reações nos tecidos sejam evitadas. As quantidades (grandezas) operacionais foram definidas para medições práticas, tanto para monitoramento de área quanto individual, objetivando demonstrar a conformidade com esses limites de doses (ICRU, 1993).

Figura 2.17 – Relação entre quantidades físicas, operacionais e de proteção

Fonte: Modificado de (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

2.4.1.1 Dose Absorvida e Outras Quantidades Físicas

A dose absorvida é uma quantidade dosimétrica fundamental e é utilizada para correlacionar a deposição de energia e efeitos da radiação ionizante. Esta é definida pelo ICRP, (2007) como:

- Mensurável;
- Bem definida em qualquer ponto da matéria;
- Utilizada para todos os tipos de radiação e qualquer geometria de radiação;
- Existem padrões primários para permitir sua determinação por medição.

A dose absorvida, equação 4, serve, portanto, para quantificar a deposição de energia na matéria e é definida como:

$$D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm} \left[\frac{J}{kg} = Gy \right] \quad (4)$$

Sendo sua unidade dada em Gray (Gy), onde $d\bar{\epsilon}$ é a energia média transmitida à matéria de massa dm , em que $d\bar{\epsilon}$ leva em consideração não apenas a interação do campo da radiação com dm mas também a interação de partículas carregadas secundárias. A energia transmitida ϵ é definida como $\epsilon = R_{in} - R_{out} + \sum Q$, onde R_{in} é

a energia de todas as partículas ionizantes carregadas e sem cargas (excluindo-se a energia de repouso) que entram no volume; R_{out} é a energia das partículas carregadas e sem cargas (excluindo a energia de repouso) que deixam o volume; e $\sum Q$ são todas as mudanças na massa de repouso em qualquer interação ocorrendo dentro do volume (ICRU, 1993; 1998; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Esta dose é uma quantidade não estocástica definida em um ponto como a média sobre uma quantidade de massa de um material específico (ar, água, tecido, etc.).

A dose absorvida ponderada pelo fator de qualidade Q (que leva em consideração o efeito biológico dos diferentes tipos de radiação) é a base para definição da dose equivalente pessoal (H_p) e ambiental H^* . A dose absorvida média sobre uma massa e ponderada pelos fatores de ponderação da radiação W_R e de tecido W_T é a base para definição da dose equivalente de proteção H_T e dose efetiva E , abordados mais a frente (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Outra quantidade de interesse é a exposição, X , a qual foi um dos primeiros termos utilizados para designar uma quantidade radiológica. A exposição é dada como o quociente de dQ por dm , onde dQ é o valor absoluto da carga total média dos íons de um sinal produzido quando todos os elétrons e pósitrons liberados ou criados por fótons incidentes em uma massa, dm , de ar seco são completamente parados em ar seco (ICRU, 2011).

$$X = \frac{dQ}{dm} \left[\frac{C}{kg} \right] \quad (5)$$

A exposição pode ser expressa em termos de distribuição de fluência, Φ_E , de fótons de energia (E) através do cálculo do coeficiente de absorção de massa-energia de um material (μ_{en}/ρ) para energia E de partícula correspondente (ATTIX, 2004).

$$X = \Phi E \left(\frac{\mu_{en}}{\rho} \right)_{E,ar} \left(\frac{e}{W} \right)_{ar} = (K_c)_{ar} \left(\frac{e}{W} \right)_{ar} \quad (6)$$

Onde e é a carga do elétron e W é a energia média necessária para produzir um par de íons no ar. A dimensão de exposição, além de sua unidade no SI dada por C/kg, era tradicionalmente expressa em Röntgen, R ($1R = 2,580 \times 10^{-4} \text{ C kg}^{-1} \text{ ar}$) (KNOLL, 2010).

Outra quantidade física, normalmente, usada é o Kerma. O Kerma quantifica a conversão de energia de partículas sem carga (ionização indireta) em energia cinética de partículas carregadas e é definido como:

$$K = \frac{dE_{tr}}{dm} \left[\frac{J}{kg} = Gy \right] \quad (7)$$

onde dE_{tr} é a soma média das energias cinéticas iniciais de todas as partículas carregadas liberadas em uma massa dm de um material pelas partículas não carregadas que incidem em dm (ICRU, 1998; 2011). Como o Kerma quantifica a conversão de energia, seu valor inclui toda a energia dos elétrons secundários criados em dm , mas que deixarão o volume e depositarão energia em outro lugar (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). O Kerma pode ser separado em duas componentes, dependendo de como a energia transferida é gasta no meio ($K = K_c + K_r$). Onde K_c é o Kerma de colisão e refere-se a energia transferida para partículas carregadas que são “gastas” em ionizações e excitações; já o Kerma radioativo, K_r , refere-se a energia que é gasta em processos radiativos, ou seja, transportada por fótons (ATTIX, 2004; PODGORSK, 2016).

Para uma fluência monoenergética, $\Phi(E)$, de partículas não carregadas de energia E , o Kerma em um material específico é dado por:

$$K = \Phi(E)E \left(\frac{\mu_{tr}}{\rho} \right)_E \quad (8)$$

onde μ_{tr}/ρ é o coeficiente de transferência de massa-energia do material para tais partículas (ATTIX, 2004; ICRU, 2011).

O Kerma de colisão pode ser calculado por:

$$K_c = \Phi(E)E \left(\frac{\mu_{en}}{\rho} \right)_E \quad (9)$$

sendo μ_{en}/ρ é o coeficiente de absorção de massa-energia do material para partículas específicas não carregadas de energia E (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; ICRU, 2011; PODGORSK, 2016).

Uma quantidade física que é importante para descrever a interação de partículas carregadas com a matéria é o LET, o qual foi apresentado anteriormente. Dando seqüência a respeito da transferência de energia linear, esta, na dosimetria é uma quantidade usada para descrever a qualidade (Q) da radiação em termos de distribuição espacial de eventos de ionização (densidade de ionização) criados pela radiação em determinado material. Esta distribuição espacial é importante, pois afeta na resposta do material biológico (tecido, órgãos) e do detector de radiação (por exemplo, dosímetros luminescentes) (MCKEEVER, 1985; YUKIHARA e MCKEEVER 2011).

O LET para uma partícula carregada em um material específico é definido por:

$$LET = \frac{dE}{dl} \quad (10)$$

sendo que dE é a energia perdida pela partícula devido a colisões eletrônicas ao atravessar uma distância dl do material alvo.

2.4.1.2 Quantidades de Proteção

Em se tratando de limitação da exposição às radiações ionizantes, calcula-se a média da dose absorvida em órgãos e tecidos específicos, ponderados pelo efeito biológico de diferentes tipos de radiações, para obter a dose equivalente a um determinado órgão ou tecido. Este cálculo leva, por tanto, em consideração a radiosensibilidade de diferentes órgãos e tecidos.

A dose absorvida média no tecido ou órgão pode ser definida como:

$$\bar{D}_T = \frac{\int D(x, y, z) \rho(x, y, z) dV}{\int \rho(x, y, z) dV} \quad (11)$$

sendo que $D(x, y, z)$ e $\rho(x, y, z)$ são respectivamente, a dose absorvida e a densidade em um ponto no órgão ou tecido T sobre o qual a integração é realizada. De acordo com o ICRP, (2007), esta definição pressupõe, que para baixas doses, o valor médio da dose absorvida num órgão ou tecido específico pode ser correlacionado com o detrimento da radiação de efeitos estocásticos em todas as partes desse órgão ou tecido com precisão suficiente para efeitos de proteção radiológica.

A dose equivalente para um órgão ou tecido, H_T , é definida como:

$$H_T = \sum_R W_R D_{T,R} \left[\frac{J}{kg} = Sv \right] \quad (12)$$

e sua unidade é o Sievert (Sv), onde W_R é o fator de ponderação (qualidade) da radiação e $D_{T,R}$ é a dose absorvida para o tecido ou órgão para um dado tipo de radiação R .

A tabela 2.5, traz alguns valores para fatores de ponderação da radiação W_R (ICRP, 2007).

Tabela 2.5 – Fatores de qualidade para vários tipos de radiação.

Tipo de Radiação	Fator de Qualidade (W_R)
Fótons, elétron e múons, de todas as energias	1
Prótons exceto de recuo (> 2 MeV), $N > 20$ MeV, $N < 10$ KeV	5
N, 10 KeV a 100 KeV e $N > 2$ MeV a 20 MeV	10
Partícula α , partículas pesadas, fragmentos de fissão e $N > 100$ KeV a 2 MeV	20

Fonte: Modificado de (ICRP, 2007).

A dose efetiva E pode então ser definida como a soma de H_T sobre todos os tecidos, assim:

$$E = \sum_T W_T H_T \quad (13)$$

sendo W_T os fatores de ponderação de tecidos, como os apresentados na tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Fatores de peso de tecido e órgãos W_T .

Tecido ou Órgão	IAEA, (2004) W_T	ICRP, (2007) W_T	ICRP, (2012) W_T
Gônadas	0,2	0,08	0,2
Medula óssea	0,12	0,12	0,12
Cólon	0,12	0,12	0,12
Pulmão	0,12	0,12	0,12
Estômago	0,12	0,12	0,12
Bexiga	0,05	0,04	0,05
Mama	0,05	0,12	0,05
Fígado	0,05	0,04	0,05
Esôfago	0,05	0,04	0,05
Tireóide	0,05	0,04	0,05
Restante	0,05	0,12	0,05
Pele	0,01	0,01	0,01
Superfície óssea	0,01	0,01	0,01
Cérebro	---	0,01	---
Glândulas salivares	---	0,01	---
Total $\sum W_T$	1,0	1,0	1,0

Fonte: Descritas na tabela.

2.4.1.3 Quantidades de Operação

Como as quantidades de proteção, na prática, não são mensuráveis, as quantidades de operação foram definidas para medições práticas no monitoramento individual e de área (ICRU, 1993). As quantidades de operação visam fornecer uma estimativa, conservadora, para os limites das quantidades de proteção relacionados a uma exposição, ou potencial exposição, de pessoas sob as mais variadas

condições de irradiação (ICRP, 2007). Essas quantidades são calculadas através do prévio conhecimento da fluência da radiação no ponto de interesse, permitindo que os monitores de radiação (dosímetros) sejam calibrados em termos dessas quantidades, sendo estas, normalmente, utilizadas para fins de regulamentações (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Para o monitoramento individual a quantidade recomendada é a dose equivalente pessoal $H_p(d)$, enquanto que para o monitoramento de área é a dose equivalente ambiental $H^*(d)$, e ambas são baseadas na noção de dose equivalente H , a qual é definida, num ponto, como o produto da dose absorvida, D , e o fator de qualidade Q , assim:

$$H = QD \quad (14)$$

O fator de Qualidade, Q , é designado pelo ICRP para levar em consideração a diferença na efetividade de diferentes tipos de radiação na eventual produção de efeitos biológicos e é especificado como função da transferência de energia linear irrestrita de partículas carregadas na água. Na tabela 2.6, anterior, são apresentados alguns valores de Q para os principais tipos de radiação ionizante e na tabela 2.7, os limites de exposição recomendados para o público e trabalhadores que lidam com radiação (ocupacional) (ICRP, 2007; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Tabela 2.7 – Limites de dose recomendados em “situações de exposição planejadas”.

Tipo de Limite	Ocupacional	Público
Dose efetiva	20 mSv/ano em média por períodos definidos de 5 anos (não excedendo 50 mSv em um único ano)	1 mSv/ano
Dose equivalente anual em:		
Lente dos olhos	150 mSv	15 mSv
Pele	500 mSv	50 mSv
Extremidades (mãos e pés)	500 mSv	---

Fonte: Modificado de (ICRP, 2007; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

De acordo com o ICRU (1993) a dose equivalente pessoal $H_p(d)$ é definida para monitoramento individual como a dose equivalente em tecido mole a uma profundidade apropriada, d , abaixo de um ponto específico no corpo. O valor de d é dado em milímetro e dependerá se a força de penetração da radiação é forte ou fraca. Se fortemente penetrante, $d = 10$ mm e a quantidade usada é a $H_p(10)$. Se fracamente penetrante, $d = 0,07$ mm para pele e $d = 3$ mm para a lente dos olhos.

A dose equivalente ambiental $H^*(d)$, de acordo com a ICRU, (1993) é definida em um ponto no campo da radiação como “a dose equivalente que seria produzida

pelo campo alinhado e expandido correspondente na esfera ICRU a uma profundidade d , no raio oposto à direção do campo alinhado”. A esfera ICRU é uma esfera de 30 cm de diâmetro de tecido equivalente destinada a se assemelhar ao corpo humano. Para radiações de baixa penetração a quantidade operacional de dose equivalente direcional $H'(d,\Omega)$ é definida como “a dose equivalente que seria produzida pelo campo expandido correspondente na esfera ICRU a uma profundidade d em um raio e numa direção específica, Ω ” (ICRU, 1993; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

2.4.2 Dosimetria Médica

Outro ramo da dosimetria é a dosimetria médica e trata do uso da radiação para fins de diagnósticos ou terapias, as quais, atualmente, atingiram um elevado nível de sofisticação com o desenvolvimento de novas tecnologias. Essas novas tecnologias levaram ao surgimento de técnicas em radiologia diagnósticas como a tomografia computadorizada de raios-X (Raio-X CT), que permite gerar a imagem interna do corpo através de feixes de raios-X colimados que giram em torno do paciente. Em se tratando de radioterapias, rotineiramente, os pacientes são submetidos a tratamentos que envolvem feixes de raios-X e de elétrons da ordem mega Volts, e feixes terapêuticos de prótons e de carbono com energias de 250 MeV/u (alcance 37,5 cm na água) e 430 MeV/u (alcance 31,3 cm na água) são comuns em muitos centros de tratamento ao redor do mundo (KITAGAWA et al., 2010). No entanto, através da integração dos avanços obtidos em imagens pela radiologia diagnóstica com a radioterapia, tornou possível estabelecer planos de tratamentos otimizados com melhores cálculos e escalonamento de distribuição de doses capazes de atingir o alvo (células cancerígenas) e poupar tecidos e órgãos saudáveis (FLYNN et al., 2007; 2008; STEWART et al., 2015).

Os campos de utilização da radiação na dosimetria médica são divididos, de forma sucinta, em radiologia diagnóstica, radiocirurgia, radioterapia, terapia com prótons e íons pesados. Os tipos de radiações, níveis de doses encontradas, requisitos em termos de precisão e acurácia e as quantidades de interesse variam consideravelmente em toda a gama de procedimentos e modalidades que compõem a radiologia diagnóstica e radioterapia.

A tabela 2.8 apresenta, resumidamente, os aspectos acima citados dos procedimentos em radiologia diagnóstica e radioterapia. Assim, a dosimetria médica

tem várias características especiais não encontradas na dosimetria pessoal convencional como necessidade de dosímetros pequenos capazes de serem usados *in vivo* durante os procedimentos de radioterapia, incluindo tratamento com radiação externa (teleterapia), braquiterapia interna e uso de radiofármacos (BØTTER-JENSEN et al., 2003; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; DEBOEK et al., 2014). As características da dosimetria médica são apresentadas com muitos detalhes por PODGORSK, (2005) e por DANCE et al., (2014).

Tabela 2.8 – Níveis de dose para alguns procedimentos médicos terapêuticos e diagnósticos (HANDEE et al., 2005; XU et al., 2008; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Modalidade	Tipo de radiação ($T_{1/2}$)	Energia	Doses Típicas
Feixe externo (radioterapia)	^{60}Co (5,26 a) Raios-X Elétrons Prótons Íons de C	1,32 e 1,17 MeV (γ) 4-20 MV 6-23 MeV Até ~250 MeV Até ~450 MeV	~60 Gy no alvo primário
Braquiterapia	^{192}Ir (74,2 d) ^{125}Ir (59,6 d) ^{103}Pd (17 d) ^{198}Au (2,7 d)	0,24-0,67 MeV (β) 0,136-1,062 MeV (γ) 27,4 keV, 31,4 keV e 35,5 keV (γ) 20,1 e 23,0 keV (γ) 0,96 MeV (β) 0,4-1,1 MeV (γ)	~60 Gy no alvo primário
Radioimunoterapia	^{131}I (8,06 d) ^{32}P (14,3 d)	0,25-0,61 MeV (β) 80-637 keV (γ) 1,71 MeV (β)	Prescrição tipicamente especificada na atividade
Radiografia (tórax/abdome)	Raios-X	< 150 keV	0,14-2,8 kerma no ar 0,02-0,6 mSv dose Efetiva
Raios-X CT	Raios-X	< 140 keV	30-60 mGy ~1-15 mSv dose Efetiva/Scan
Fluoroscopia	Raios-X	< 140 keV	0,2 Sv dose Efetiva/Scan
Mamografia	Raios-X	< 30 keV	0,3-0,6 mSv dose Efetiva/mamograma
Mamografia	Raios-X	< 30 keV	0,3-0,6 mSv dose Efetiva/mamograma

Fonte: Descritas na tabela.

2.4.3 Dosimetria Espacial

A dosimetria espacial, como sugere o próprio nome, lida com os tipos de radiações ionizantes as quais os astronautas estão expostos e com as estimativas dos riscos à saúde associadas a essa exposição. A monitoração da radiação espacial é, no entanto, mais complexa e desafiadora do que aquelas discutidas no subcapítulo de dosimetria pessoal e representa um dos maiores desafios em dosimetria e proteção radiológica (BENTON e BENTON, 2001; MCKEEVER, 2002) devido à composição complexa do ambiente de radiação espacial, cujas faixas de energias podem ser, facilmente, superiores a 100 MeV (AVASTHI et al., 2010; SOM et al., 2014).

O ambiente de radiação espacial é composto por duas principais fontes, as primárias e secundárias. As principais fontes de radiação primárias são os raios cósmicos galáticos (RCG), eventos de partículas solares (EPS) e cinturões de radiação da Terra (CRT) ou cinturão de Van Allen. As fontes secundárias são aquelas originadas devido às interações das fontes primárias com as paredes da espaçonave, equipamentos, os próprios astronautas e superfícies planetárias. Na figura 2.18 são apresentados os três tipos de radiações primárias de interesse da dosimetria espacial.

Figura 2.18 – As três fontes principais de radiação espacial, denominadas raios cósmicos galáticos (RCG), eventos de partículas solares (EPS) e cinturões de radiação da Terra (CRT)

Fonte: Modificado de (BENTON e BENTON, 2001; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Os RCG são uma fonte isotrópica de partículas energéticas carregadas (totalmente ionizadas) de origem externa ao sistema solar. Sua composição é 98% bárions (dos quais 87% são prótons, ~12% íons de He e 1% composto de partículas

carregadas mais pesadas) e 2% léptons (elétrons e pósitrons) (SIMPSON, 1983) e suas energias variam de décimos de MeV/u até 10 GeV/u. O fluxo dos RCG na superfície do planeta é reduzido pela modulação da magnetosfera da Terra, sendo sua incidência baixa na região do equador e alta nos pólos devido à curvatura no campo magnético, assim em baixa órbita terrestre apenas uma fração das partículas de RCG atingirão a espaçonave e a dose de radiação em seu interior dependerá de sua inclinação orbital (REITZ, 2006).

Os CRTs são regiões ao redor do planeta Terra que consistem de elétrons e prótons aprisionados pelo campo magnético da Terra. Essas cargas espiralam em torno das linhas do campo magnético em movimento de ciclone convergindo para os pólos magnéticos. Os elétrons ocorrem no cinturão interno e externo com energias de até 5 MeV, no interno, e até 7 MeV no externo, ao passo que os prótons ocorrem primariamente no cinturão externo com energias de poucos MeVs até centenas de MeVs (BENTON e BENTON, 2001).

Como os níveis de atividade solar variam em ciclos de alguns anos, as EPS são caracterizadas por períodos de alta intensidade, em contrapartida à exposição crônica baixa à moderada dos RCG, ocasionando exposições de curta duração, podendo ocasionar graves problemas à saúde incluindo fatores prodrômicos debilitantes, como síndrome do sistema nervoso central, dentre outros, até a morte. Assim, as principais preocupações de saúde com relação aos EPS são a indução dos efeitos determinísticos, em vez, dos processos estocásticos (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Os EPSs mais perigosos são aqueles em que partículas energéticas são aceleradas a altas velocidades pela ejeção de massa coronal (prótons de energia superiores a 10 MeV).

Como mencionado anteriormente a radiação secundária surge das interações nucleares das partículas primárias de altas energias com o material que constitui a espaçonave, o corpo dos astronautas e mesmo superfícies planetárias. As partículas secundárias mais energéticas são o resultado da fragmentação de partículas primárias pesadas e a dose de interesse (nos órgãos internos) é o resultado da irradiação causada pelas partículas primárias e secundárias que variam, substancialmente, dependendo da localização do astronauta dentro ou fora da espaçonave e da localização do órgão crítico dentro do corpo (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

O fato é que as explorações espaciais tendem a continuar aumentando e o *design* de veículos espaciais construídos para proteger a tripulação das radiações ionizantes é um dos fatores básicos essenciais para o desenvolvimento destas explorações (BADAVI et al., 2005).

O quadro principal das quantidades de interesse na dosimetria espacial é idêntico ao apresentado na dosimetria pessoal diferindo quanto à questão da complexidade das radiações espaciais. Apresentar essas quantidades, no entanto esta fora do escopo desse presente projeto, porém estas são mostradas, com grande riqueza de detalhes, por SANDHAUS e EVANS, (1969) e por YUKIHARA e MCKEEVER, (2011).

2.4.4 Dosimetria Retrospectiva

A dosimetria retrospectiva é o termo utilizado para determinar a quantidade de dose absorvida em materiais naturais disponíveis localmente (ambiente) em situações nas quais dosímetros sintéticos não estavam disponíveis no momento da exposição à radiação. Nesse sentido, a dosimetria retrospectiva inclui a avaliação da exposição à radiação de materiais para fins de datação, mas também pode ser descrita como exemplo de dosimetria ambiental, onde os dosímetros utilizados são materiais naturais (quartzo e feldspato, por exemplo) disponíveis no ambiente onde a radiação é aquela proveniente de radionuclídeos de ocorrência natural ou proveniente de acidentes radiológicos. Dessa forma, duas grandes categorias são, claramente, diferenciadas na dosimetria retrospectiva, aquela utilizada para fins de datação (geológica e/ou arqueológica) e para avaliação de acidente radiológico (BØTTER-JENSEN et al., 2003).

2.4.4.1 Dosimetria Retrospectiva – Datação

Ao que se refere à datação luminescente de materiais sedimentares não queimados e às cerâmicas arqueológicas submetidas a aquecimento, este tema será abordado com mais profundidade nos subcapítulos posteriores, onde apenas uma breve descrição geral será apresentada nesta atual seção.

A datação luminescente lida, basicamente, com a quantidade de dose absorvida por minerais naturais (quartzo e/ou feldspato) que foi recebida da radiação natural do solo. Essa radiação natural é composta por partículas alfa, beta, raios- γ e radiação cósmica. Com exceção da radiação cósmica, as demais radiações são

fornecidas por radionuclídeos de ocorrência natural no solo, sendo estes o ^{40}K , os nuclídeos radioativos das séries do U e Th e do Rb em menor quantidade. A idade será então proporcional ao período de exposição a essa radiação de *background*, que acumulada ao longo do tempo fornecerá a dose absorvida natural (AITKEN, 1985; 1998).

Para que um material seja datado é necessário que tal objeto tenha uma “idade zero”, ou seja, a partir de qual momento se dará o início da contagem do tempo. Para o caso de sedimentos, composto por cristais/grãos de quartzo de diferentes tipos, datados por LOE o tempo começa a contar a partir da última exposição dos cristais à luz branca solar. Essa exposição pode ocorrer quando os cristais são transportados pelo vento ou água, ficando expostos à luz por alguns segundos até serem depositados e soterrados por mais grãos. Esses tipos de transporte são conhecidos como deposição eólica e fluvial respectivamente, onde o primeiro é o mecanismo de formação e movimentação de dunas de areia. No caso das cerâmicas a idade zero é atingida quando o artesão aquece a peça em temperaturas suficientemente elevadas para que essa adquira resistência mecânica. Por tanto, a última iluminação, no caso da LOE, e o último aquecimento no caso da TL, e também da LOE, apagam o registro da quantidade de radiação que ficou armazenada nos cristais.

Quando os cristais são soterrados estes voltam a ficar expostos ao fluxo de radiação ionizante natural e por estarem protegidos da luz do sol e do calor, em circunstâncias normais, a dose absorvida natural volta a crescer. O mesmo ocorre para os quartzos presentes nas cerâmicas arqueológicas, cujo fluxo de radiação natural é proveniente do solo ao redor da peça, mas também dos radionuclídeos que, eventualmente, estão incorporados na argila (que grosso modo é solo) utilizada para confeccionar a cerâmica.

A informação que será “convertida” em idade fica armazenada na estrutura cristalina do quartzo e feldspato como cargas aprisionadas em centros metaestáveis e são mensuradas como intensidade de luz em função do tempo de iluminação e taxa de aquecimento, na LOE e TL, respectivamente. Quanto mais tempo os cristais permanecerem expostos à radiação ionizante mais cargas serão aprisionadas, mais luz ela irá emitir e assim, mais antiga será a amostra, uma vez que o fluxo de radiação natural pode ser considerado constante, pois as meias vidas dos radionuclídeos responsáveis pela radiação natural são muito superiores ao *span* de

idades obtidas pelas técnicas de datação luminescente, que giram em torno de um milhão de anos para TL, com a LOE tendo potencial para datar sedimentos de mil a 250-300 mil anos (REES-JONES e TITE, 1997; AITKEN, 1998; BØTTER-JENSEN et al., 2003; WINTLE, 2008).

A quantidade de dose de radiação natural absorvida pelos cristais, durante o período em que ficaram soterrados, usualmente era denominada de Paleodose, atualmente, o termo Dose Equivalente (D_E), dado em Gy, vem sendo adotado em muitos trabalhos da literatura especializada (WINTLE 2008; GALBRAITH e ROBERTS, 2012; ZHAO et al., 2017). Por essa razão, o termo Dose Equivalente será o utilizado neste trabalho ao se tratar da quantidade de dose natural e simulação da dose natural de radiação. Embora o termo D_E seja utilizado com mais frequência, ainda é comum o uso de Paleodose (AITKEN, 1998; TATUMI, et al., 2003; BAILIFF, 2006; FUCHS, et al., 2014).

A idade da amostra é calculada através da equação 15, generalizada:

$$I = \frac{D_E}{D_\alpha + D_\beta + D_\gamma + D_c} \quad (15)$$

onde D_α , D_β , D_γ e D_c são, respectivamente, as contribuições relativas de dose da partícula alfa, beta, raios- γ e raios cósmicos (AITKEN, 1998). O valor de D_E é determinado por LOE e TL através de diversos protocolos de datação, mas basicamente, utiliza-se uma curva de crescimento ajustada onde, no eixo das abscissas estão as doses de laboratório (em Gy) e nas ordenadas as intensidades de emissão luminescente ou área sob a curva de tais doses de laboratório. Plotando-se a intensidade, ou área, da amostra com dose natural no gráfico de Dose *versus* intensidade/área, a D_E será o valor que cortar o eixo da curva de crescimento.

O valor da dose de radiação fornecida pelos radionuclídeos naturais recebe o nome de taxa de dose anual (D_A), expressa em mGy/ano, e é determinada ao se quantificar a quantidade dos radionuclídeos naturais, citados anteriormente, na amostra e no solo ao redor dos cristais analisados. A determinação de tais radionuclídeos é feita através de espectroscopia gama, utilizando cintiladores como NaI(Tl), Ge hiperpuro e AANI, e mesmo por ICP, onde as contribuições relativas de D_α , D_β , D_γ e D_c são calculadas através de tabela de conversão de concentração em dose de radiação apresentada em AITKEN, (1998).

Através dos diversos protocolos de datação atualmente disponíveis, a determinação de D_E se tornou, relativamente, robusta, pois esses protocolos permitem a obtenção e interpretação estatística de uma grande quantidade de valores de D_E para uma mesma amostra, utilizando pequenas quantidades de material. Ao passo que a determinação, com maior acurácia, da dose anual, ainda é uma questão de recorrente preocupação, pois sua determinação, por vezes, ainda é feita de forma indireta.

2.4.4.2 Dosimetria Retrospectiva – Acidentes Radiológicos

Esta categoria de dosimetria está interessada na determinação da dose absorvida decorrente da radiação accidental ou eventos que envolvam doses de radiação além da de *background* natural. Exemplos dessas outras fontes de radiação são explosões de dispositivos nucleares, acidentes envolvendo reatores nucleares e qualquer outro que envolva liberação de radiação não intencional. A possibilidade de que haja dosímetros sintéticos espalhados por toda a área de contaminação radiológica no momento do acidente é baixa, para não dizer completamente ausente. Dessa forma outros meios devem ser encontrados para determinar, quantitativamente, a dose de radiação a qual a população local possa estar sendo submetida. A dose de interesse, que é a D_E , é determinada através dos materiais disponíveis localmente como tijolos (ou mais precisamente grãos de quartzo dentro dos tijolos), porcelanas (luminárias e acessórios do banheiro) e etc. A LOE e TL vem se mostrando uma ferramenta útil para esse fim, já que a maioria desses objetos, abundantemente disponíveis ao redor do mundo, apresenta altas intensidades de luminescência óptica e térmica (BØTTER-JENSEN et al., 2003). Para fins práticos a dosimetria retrospectiva é dividida em duas etapas em função do tempo decorrido da exposição à radiação ionizante. A que trata dos efeitos pouco tempo após a exposição é função da dosimetria de acidente, enquanto que os efeitos decorrentes da exposição após um longo período é função da dosimetria de reconstrução de dose. Essas duas formas de abordar a dosimetria retrospectiva são tratadas com maior profundidade por YUKIHARA e MCKEEVER, (2011).

Na dosimetria de acidentes radiológicos a avaliação da dose é feita rapidamente, pouco tempo decorrido após o acidente, objetivando ajudar na triagem da população exposta, gestão de recursos médicos e das vítimas e aconselhamento ou reafirmação de indivíduos que não necessitam de atenção médica imediata.

Nesse campo podemos incluir falta de manejo de rejeito nuclear, liberação de material radioativo no ambiente devido à violação de fontes seladas e potenciais ataques terroristas com “bombas sujas” (ROBERTS, 1987; ICRP, 2006; AINSBURY et al., 2011).

Já a dosimetria de reconstrução de dose é, em amplo sentido, definida como a avaliação da exposição passada à radiação ionizante. Se pensarmos em todas as fases de uma situação de exposição, teremos, primeiramente, nas fases iniciais o risco de doses agudas com a possível ocorrência de efeitos determinísticos como a maior preocupação e os dados dosimétricos podem auxiliar na gestão dos recursos médicos, como mostrado anteriormente na dosimetria de acidentes. Nas fases intermediárias e finais da exposição, em que os efeitos estocásticos são os mais preocupantes, os dados quantitativos de dose podem ajudar no processo de aconselhamento da população quanto aos possíveis efeitos da radiação em longo prazo e fornecer informações aos indivíduos que não estavam significativamente expostos (CHUMAK et al., 1998; BØTTER-JENSEN et al., 2003; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Além disso, de acordo com SIMON et al., (2006) como são raras as exposições de grandes populações de indivíduos, a reconstrução de doses individuais em evento de casualidade de massa será essencial para estudos epidemiológicos dos efeitos a longo prazo da exposição à radiação.

Diferentes metodologias e materiais empregados na avaliação de doses através da dosimetria retrospectiva são apresentados por BAILIFF e STEPANENKO, (1996), BØTTER-JENSEN et al., (1999; 2003; 2010) e YUKIHARA e MCKEEVER, (2011).

2.4.5 Dosimetria Ambiental

O interesse primário desse campo da dosimetria é o impacto da radiação causada pelo homem no público geral e demonstrar que o impacto causado está em conformidade com os regulamentos sobre limites de dose. Dentre as fontes de radiação geradas pelo homem incluem-se resíduos nucleares, emissões de usinas nucleares e de reprocessamento, indústria bélica nuclear, dentre outros. A partir da expansão da indústria nuclear ocorrido nos anos de 1970, pressões políticas, de vigilância ambiental e de saúde levaram à criação de uma política de monitoração constante da radiação nas proximidades de instalações nucleares e radiológicas, além da monitoração dos métodos de remediações quando estas instalações são

descomissionadas, através de dosímetros de estado sólido (KLEMIC et al., 1999; BØTTER-JENSEN et al., 2003; DUCH et al., 2017; STARK, et al., 2017).

A quantidade de radiação natural, principalmente, da radiação- γ pode ser avaliada *in situ* através de dosímetros luminescentes. A avaliação da radiação ambiental natural é um dos parâmetros mais importantes para a datação de registros geológicos e arqueológicos, uma vez que a mensuração direta da radiação pode então ser convertida em taxa de dose para determinar o valor da dose anual a qual os grãos foram submetidos. Os requisitos principais de dosímetros para essas aplicações incluem alta sensibilidade para monitoramento de curto prazo, principalmente devido ao fato das taxas de dose natural serem de alguns mGy/ano, e estabilidade em relação a condições climáticas adversas e mudanças nos níveis de luz e temperaturas (AITKEN, 1985; 1998; VERGARA, 1999; BØTTER-JENSEN et al., 2003; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; KIM, et al., 2013).

Diversos métodos e aplicações de materiais luminescentes nos mais variados campos de utilização da dosimetria ambiental são mostrados por PLANQUEE e GESELL, (1986), BØTTER-JENSEN et al., (2003), MCKEEVER et al., (2004), MAGNE et al., (2008), GASPARIAN et al., (2010), YUKIHARA e MCKEEVER, (2011) e SHOLOM e MCKEEVER, (2017).

2.4.6 Detectores de Radiação – Dosímetros

Através do que foi apresentado nos tópicos e subtópicos de 2.3 e 2.4, a respeito dos tipos/interações das radiações ionizantes e áreas da dosimetria, pode-se concluir que os monitores de radiação são de fundamental importância para o controle e utilização segura de tais radiações. Um dosímetro de radiação pode ser definido como um dispositivo, instrumento ou mesmo um sistema que mede direta ou indiretamente as quantidades de interesse da dosimetria (kerma, dose absorvida, dose equivalente ou seus derivados temporais, como taxas, etc.) ao responder a certa característica física da radiação sob investigação produzindo um sinal físico ou químico que será medido pelo leitor (PODGORSAK, 2005; DANCE et al., 2014). Dessa forma, podemos dizer que o monitor de radiação é composto por um meio, o qual pode ser líquido, sólido ou gasoso, pelo qual a radiação irá passar e ser detectada. Cabe salientar, para fins de definição, que um sistema de dosimetria consiste da combinação de um dosímetro de radiação (detector) e eletrônica associada (leitor) (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; PODGORSAK, 2016).

A utilização de dosímetros, por sua vez, necessita do conhecimento prévio e preciso de sua aplicação particular (uso) devido à ampla diversidade das formas de radiação disponível e sua finalidade nas áreas de dosimetria, uma vez que características específicas são requeridas para cada aplicação, como detecção individual ou de área, detecção em tempo real e *in vivo*, dentre outras (MCKEEVER, 1985; KNOLL, 2010; PODGORSK, 2016). Sabendo disso, o mercado de dosímetros supre essa necessidade através de uma infinidade de detectores os quais são apresentados por KNOLL, (2010), YUKIHARA e MCKEEVER, (2011) e por PODGORSK, (2016), sendo que os mais conhecidos são: contadores proporcionais, câmeras de ionização, cintiladores, detectores de Ge, filmes dosimétricos, dosímetros termoluminescentes (TLDs) e luminescentes opticamente estimulados (OSLDs). Este trabalho, ao que tange o material sintético, abordará dosímetros LOE e TL e sua possível aplicação na dosimetria ambiental.

2.5 Luminescência

Antes de tratar da Luminescência Opticamente Estimulada (LOE), propriamente dita, e, posteriormente, da Termoluminescência (TL), um pequeno parêntese se faz necessário para, em primeiro lugar, comentar os fenômenos de emissão de luz de forma geral. O termo moderno de luminescência (*luminescenz*) foi usado pela primeira vez em 1888 pelo físico e historiador alemão Eilhardt Wiedemann para todos os fenômenos de luz que não são apenas condicionados pelo aumento de temperatura (HARVEY, 1957). Nas palavras do próprio WIEDEMANN, (1889) sobre seu estudo da variedade do fenômeno de luminescência “Eu me aventurei a empregar o termo luminescência para todos aqueles fenômenos de luz que são mais intensos do que correspondem à temperatura real”, ou seja, a luminescência nesta observação é utilizada como antítese à incandescência. Reconhecendo a distinção entre as luminescências, Wiedemann classificou as diversas formas de emissão de luz (luminescência) em seis tipos, as quais são designadas de acordo com o tipo da radiação usada para excitar a emissão, sendo elas: Fotoluminescência (excitação óptica, luz), Termoluminescência (excitação térmica, aquecimento), Eletroluminescência (campo elétrico), Cristalluminescência (luz emitida quando soluções cristalizam), Triboluminescência (fricção) e Quimioluminescência (reações químicas) (HARVEY, 1957). Podemos acrescentar também: Radioluminescência (radiação ionizante), bioluminescência (reações biológicas, embora seja um tipo de

quimioluminescência) e Sonoluminescência (som) (MCKEEVER, 1985; VALEUR, 2001).

Embora o termo moderno de luminescência tenha sido introduzido no século XIX a observação da emissão de luz por diferentes meios é reportada na literatura/poesia chinesa (com referência à bioluminescência de vaga-lumes) desde há três milênios atrás (AITKEN, 1998; HARVEY, 1957). Passando pela Grécia antiga há relatos de mais de dois mil anos referindo-se à luminescência de rubis em textos de Plínio e Aristóteles, e de uma “luz fria” emitida por gemas e pedras, sendo que o termo frio pode ser referente à ocorrência de emissão em temperatura inferior à necessária para o brilho incandescente. Já no início do século XVI há uma estória a respeito de Catarina de Aragão, rainha da Inglaterra, que usava um anel com uma pedra que era luminescente à noite, possivelmente um diamante. No entanto, a primeira observação científica de luminescência foi feita apenas em meados do século XVII por Robert Boyle que notou uma luz cintilante emitida por um diamante ao “levá-lo para cama e mantê-lo em contato com as partes quentes de seu corpo” (MCKEEVER, 1985). Embora um indício mais antigo deste tipo de emissão seja reportado pelo alquimista amador de Bologna, Vincenzo Cascariolo, em 1603 (HARVEY, 1957).

Desta etapa em diante trataremos da LOE (excitação óptica) e TL (excitação térmica), separadamente, onde, a seguir, são apresentados os princípios básicos de suas emissões luminescentes, bem como o processo de desenvolvimento de ambas as técnicas.

2.5.1 Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

De modo simplificado a LOE pode ser descrita como a luz emitida por um semicondutor ou isolante que tenha sido previamente exposto a uma fonte de radiação ionizante e, em seguida, submetido aos processos de estimulação/detecção óptica (BØTTER-JENSEN et al., 2003). Dependendo de como a estimulação óptica é feita, diferentes curvas de LOE serão obtidas. Para o caso em que a intensidade da luz de estimulação é mantida constante no decorrer da análise experimental, a LOE terá o aspecto de uma função exponencial do tipo decrescente. Quando a intensidade da luz de estimulação for aumentada, de forma linear, da potência mínima à máxima, em função do tempo de leitura, teremos a LOE linearmente modulada (LM-LOE). Já a LOE de onda pulsada (PLOE), é obtida

quando a luz de estimulação irá pulsar, em determinada frequência, e a LOE será detectada somente entre os pulsos de estimulação. A figura 2.19 traz os tipos de curvas de LOE para cada um dos três diferentes tipos de estimulação. A CW-LOE é, no entanto, a forma de estímulo mais utilizada dentre os três anteriores nos estudos de luminescência de cristais iônicos e será o método utilizado neste trabalho recebendo maior atenção. Maiores informações a respeito da LM-LOE e PLOE podem ser encontradas na literatura, dentre as quais BØTTER-JENSEN et al., (2003; 2010) e YUKIHARA e MCKEEVER, (2011) apresentam ampla visão dos métodos.

Figura 2.19 – Exemplos de curvas experimentais de LOE utilizando estimulação (a) contínua (CW-LOE), (b) linearmente modulada (LM-LOE) e (c) pulsada (PLOE)

Fonte: modificado de (BØTTER-JENSEN et al, 2003).

A figura 2.20, a seguir, ilustra o processo de emissão de LOE utilizando o modelo teórico de bandas de energia, ou níveis de energia, para elétrons em um cristal. Os níveis eletrônicos de energia podem ser calculados, em princípio, resolvendo a equação de Schrödinger que, para um potencial periódico, dá origem a bandas de energias permitidas separadas por bandas de energias proibidas (*Gap* de energia) (KITTEL, 1996; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Neste modelo existem três “camadas” ou bandas; banda de valência (BV), banda proibida (BP) ou *Gap* de

energia e banda de condução (BC). Quando o número de elétrons é suficiente para preencher, completamente, todas as faixas de energia abaixo de um determinado nível energético, de modo que tais faixas energéticas sejam completamente preenchidas ou completamente vazias, a aplicação de um campo elétrico não pode alterar o momento total dos elétrons para gerar uma corrente elétrica. Como resultado, o material se comporta como um isolante (MCKEEVER, 1985; KITTEL, 1996).

A faixa de energia cheia mais alta é chamada de banda de valência (BV), e a primeira banda vazia acima disso é chamada de banda de condução (BC). Em um isolante, o *Gap* de energia (BP), entre BV e BC, é maior que, aproximadamente, 2,5 eV e é, portanto, muito maior do que a energia térmica disponível à temperatura ambiente ($E_g \gg kT \approx 0,025$ eV, onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta). Isso explica a baixa condutividade elétrica de um isolante. No entanto, quando os elétrons são excitados para a banda de condução com energia maior que E_g , a condutividade é observada devido a elétrons se movendo na BC e buracos (lacunas) se movendo na BV. Uma vez que a fonte de excitação é removida, elétrons e buracos se recombinam e o cristal retorna ao seu estado inicial (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Figura 2.20 – Modelo simplificado para o processo de emissão luminescente

Fonte: Imagem modificada de (MCKEEVER, 1985; Rocca, 2012).

Em um cristal perfeito, livre de defeitos, pares de elétrons-buracos podem ser criados pela exposição do cristal à radiação ionizante. No entanto, este sistema ideal

não seria capaz de fornecer um mecanismo de armazenamento de energia na forma de elétrons e buracos, que poderiam ser, posteriormente, liberados para produzir a LOE. O processo de emissão da LOE existe, por tanto, devido aos níveis de energia introduzidos na banda de *Gap* (BP) por defeitos presentes no cristal. Assim, defeitos introduzem um campo elétrico local que pode capturar um elétron livre da BC. Exemplos de tais campos incluem aquele em volta de um íon positivo intersticial, um íon negativo ausente ou um buraco (MOTT e GURNEY, 1940). Portanto, esses defeitos introduzem uma série de estados ligados à carga ao redor do defeito, que podem ser representados como níveis de energia localizados na parte superior da banda de *Gap* (BP) e logo abaixo da BC. Esta reflexão é análoga para os buracos, exceto pelo fato de que as armadilhas aparecem na parte inferior da BP, acima da BV. Estes níveis de energia localizados, introduzidos por defeitos, podem aprisionar elétrons e buracos que, de outra forma, seriam recombinados. Na ausência de estímulo óptico, ou térmico, a concentração de elétrons e buracos armadilhados, dependendo da profundidade da armadilha, ou seja, da sua energia de ativação, pode permanecer estável por longos períodos de tempo, mesmo em escala geológica, representando um estado metaestável do cristal (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Com base no apresentado acima, podemos entender o processo de emissão da LOE em um cristal, representado na Figura 2.20, da seguinte forma:

- i) Ionização causada pela absorção de um fóton de energia $h\nu_a$ e dissociação elétron-buraco;
- ii) e vi) aprisionamento de elétron e buraco (lacuna), respectivamente, em níveis metaestáveis na BP;
- iii) e vii) liberação de elétron e buraco, respectivamente, após excitação;
- iv) e v) recombinação indireta e subsequente emissão de fóton com energia $h\nu_{ei}$;
- viii) recombinação direta e emissão de fóton com energia $h\nu_{ed}$.

A transição (i) corresponde ao processo de ionização do elétron como resultado da absorção de energia, por exemplo, de um fóton incidente com $h\nu$ maior que a energia de *Gap* dando origem a um par elétron-buraco, os quais passam a se difundir na BC e BV, respectivamente, até serem aprisionados em defeitos na BV, transição (ii) e (vi). Os elétrons e buracos localizados podem ser liberados de suas respectivas armadilhas por excitação óptica ou térmica, transição (iii) e (vii) onde passam a estar, novamente, livres para se mover através do cristal. Os elétrons e

buracos livres podem se recombinar, direta (viii) ou indiretamente (iv) e (v), com uma carga oposta ainda aprisionada e, após se recombinarem, emitir luz ao atingir o estado fundamental. A luz emitida pelo cristal será proporcional a quantidade de elétrons aprisionados e, por tanto, dependente da quantidade de energia que foi acumulada da radiação ionizante (MCKEEVER, 1985; AITKEN, 1998; YUKIHARA E MCKEEVER, 2011).

As transições (iv), (v) e (viii) recebem o nome de fotoluminescência, pois a excitação que deu origem a emissão desta luminescência foi feita através de fótons de luz. Quando a recombinação é direta, como na transição (viii), ela recebe o nome de fluorescência a qual descreve a emissão de luminescência pronta, emitida durante a absorção da luz de estimulação e nenhuma absorção prévia de energia de fonte ionizante externa é necessária. Outra propriedade desta emissão é que a luz emitida tem comprimento de onda maior do que a luz de estimulação, fato hoje conhecido como Lei de Stokes (VALEUR, 2001) e, além disso, a sua emissão acaba, imediatamente, quando cessa a estimulação. No caso de recombinação indireta, que envolve níveis de energia localizados, transições (iv) e (v), a emissão de luz é chamada de fosforescência. O comprimento de onda de emissão neste tipo de luminescência, para a LOE do quartzo, é maior do que o comprimento de onda de estimulação (efeito anti-Stokes), e a emissão persiste por certo tempo após o término do período de estimulação.

Podemos, então, dizer que a emissão de luz ocorre em um tempo característico (t_c) após a absorção da energia de estimulação. Este fato nos permite distinguir o processo de luminescência como sendo fluorescência para $t_c < 10^{-8}$ s e como fosforescência para $t_c > 10^{-8}$ s (GARLICK, 1949; CURIE, 1960; MCKEEVER, 1985; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

2.5.2 LOE Contínua (CW-LOE) - Modelo de Bandas de Energia e Cinéticas

Considerando o modelo de bandas mostrado na figura 2.21, a hipótese mais básica da emissão da intensidade, I_{LOE} , ocorre no exemplo (a), onde temos uma armadilha de elétron e um centro de recombinação (CR) com uma vacância. A irradiação promove a saída de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e depois os elétrons podem ser atraídos para uma armadilha localizada na banda proibida (BP), o mesmo ocorre com as vacâncias. Após a estimulação óptica, que ocorre na medida da LOE, os elétrons armadilhados (n) na

BP irão para a BC, a uma taxa (f) e se recombinam com as lacunas (m) que ocupam os centros de recombinação na BP (MCKEEVER & CHEN, 1997).

Considerando a condição de neutralidade no cristal isolante, tem-se que:

$$n_c + n = m_v + m \quad (16)$$

onde, n_c é a concentração de elétrons na BC e m_v a concentração de lacunas na banda de valência.

Figura 2.21 – (a) Modelo para uma armadilha e um Centro de Recombinação (CR), (b) modelo de armadilha de competição profunda, (c) modelo de armadilha de competição rasa e (d) modelo para CR não radiativo

Fonte: Imagem modificada de (BØTTER-JENSEN et al., 2003).

Contudo, cessada a irradiação supõe-se que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, de modo que $n_c = m_v = 0$, ou seja, $n_0 = m_0$ para o instante $t = 0$ de estimulação óptica (BØTTER-JENSEN et al., 2003), e considerando que durante a estimulação óptica dos elétrons não ocorrerá transições na BV, a condição de neutralidade resume-se a:

$$n_c + n = m \quad (17)$$

Por tanto, a variação da taxa no fluxo de cargas pode ser descrita como:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (18)$$

Como a hipótese de reaprisionamento é nula neste caso, a solução para a equação (18) será:

$$I_{LOE} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf \quad (19)$$

$$I_{LOE} = n_0 \cdot f \cdot e^{-tf} = I_o e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (20)$$

onde, I_0 é a intensidade da LOE inicial e $\tau = \frac{1}{f}$ representa a constante de decaimento (MCKEEVER & CHEN, 1997). A taxa de estimulação dos elétrons aprisionados nas armadilhas para BC é dada pelo produto da seção de choque de fotoionização (σ) e o fluxo de fótons incidentes (ϕ), logo $f = \sigma \cdot \phi$.

Supondo que há duas armadilhas opticamente ativas (n_1 e n_2), sendo f_1 e f_2 as respectivas taxas de recombinação, pode-se escrever:

$$I_{LOE} = \frac{d_m}{dt} = -\frac{d_{n1}}{dt} - \frac{d_{n2}}{dt} \quad (21)$$

Da condição de neutralidade de cargas, $n_1 + n_2 = m$, tem-se as equações (22) e (23), na qual n_{10} e n_{20} representam as concentrações iniciais de elétrons armadilhados.

$$n_1 = n_{10} e^{-tf_1} \quad (22)$$

$$n_2 = n_{20} e^{-tf_2} \quad (23)$$

Desta forma a I_{LOE} será a soma de duas exponenciais:

$$I_{LOE} = n_{10} \cdot f_1 \cdot e^{-tf_1} + n_{20} \cdot f_2 \cdot e^{-tf_2} = I_{10} e^{\frac{-t}{\tau_1}} + I_{20} e^{\frac{-t}{\tau_2}} \quad (24)$$

De forma similar para $i = 1, 2, 3, \dots, j$ armadilhas ativas (MCKEEVER, 2001), teremos:

$$I_{LOE} = \sum_{i=1}^j I_{i0} e^{\frac{-t}{\tau_i}} \quad (25)$$

A figura 2.22 é um exemplo da curva de LOE contínua decomposta em três componentes, rápida, média e lenta, para o cristal de quartzo.

Figura 2.22 – Curva de LOE contínua decomposta em três componentes, (1) rápida, (2) média e (3) lenta. A somatória das três componentes fornece a curva exponencial ajustada

Fonte: Imagem modificada de (MCKEEVER, 2001).

Para o caso de existir uma “segunda” armadilha opticamente/termicamente inativa (figura 2.21 b), ou seja, atuar simplesmente como uma armadilha competidora profunda haverá um parâmetro adicional n_2 que será a concentração de elétrons na armadilha de competição. Similarmente, a intensidade será dada por:

$$I_{LOE} = n_o \cdot f \cdot e^{-tf} - \frac{dn_2}{dt} \quad (26)$$

onde, $\frac{dn_2}{dt} = n_c(N_2 - n_2)A_2 = \text{cte}$. Sendo que A_2 é a probabilidade de recombinação deste centro. Assumindo que $N_2 \gg n_2$, ou seja, a armadilha competidora está longe da saturação, tem-se a constante C . Portanto, teremos:

$$I_{LOE} = n_{1o} \cdot f \cdot e^{-tf} - C \quad (27)$$

Pode-se notar, claramente, que a I_{LOE} diminui devido à presença da armadilha competidora, extrapolando $t \rightarrow \infty$, $n_c \rightarrow 0$ e $C \rightarrow 0$ percebe-se que C é uma variável lenta no tempo que dá origem a uma “cauda” alongada no sinal de LOE que é fracamente dependente da temperatura (MCKEEVER, 2001).

Contraopondo-se à consideração de armadilha profunda, considera-se uma armadilha rasa em competição (figura 2.21 c), ou seja, instável termicamente à temperatura de leitura da LOE. Assim, teremos:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c(N_2 - n_2)A_2 - n_2 \cdot p \quad (28)$$

onde p é a probabilidade do elétron sair da armadilha, dada pela equação de Arrhenius. Desta forma a I_{LOE} fica:

$$I_{LOE} = n_{1o} \cdot f \cdot e^{-tf} - n_c(N_2 - n_2)A_2 - n_2 \cdot p \quad (29)$$

Os últimos dois termos da equação (29) acima dão origem a uma cauda longa no sinal de LOE, os quais são fortemente dependentes da temperatura (MCKEEVER, 2001).

Quando existem dois centros de recombinação, sendo que um deles (m_1) é radiativo (emite LOE) e o outro não (m_2) (figura 2.21 d).

Conseqüentemente:

$$n = m_1 + m_2 \quad (30)$$

$$n = n_o \exp(-tf) \quad (31)$$

A I_{LOE} será dada por:

$$I_{LOE} = n_o \cdot f \cdot e^{-tf} - \frac{dm_2}{dt} \quad (32)$$

Sendo que:

$$\frac{dm_1}{dt} = -n_c m_1 A_{m1} \quad (33)$$

e

$$\frac{dm_2}{dt} = -n_c m_2 A_{m2} \quad (34)$$

em que

$$m_1 \approx m_{10} e^{-t.n_c A_{m1}} \quad (35)$$

e

$$m_2 \approx m_{20} e^{-t.n_c A_{m2}} \quad (36)$$

Das condições de Quase-Equilíbrio assumidas nas equações (33,34 e 35,36) e reescrevendo-as na equação (37), tem-se:

$$\frac{m_1}{m_2} \approx \frac{m_{10}}{m_{20}} e^{-t.n_c.(A_{m1}-A_{m2})} \quad (37)$$

A razão m_1/m_2 é uma função dependente do tempo. Contudo se $A_{m1} = A_{m2}$, a razão torna-se uma constante “k”, e de acordo com as condições de neutralidade de carga, tem-se:

$$m_1 = \frac{n}{1 + 1/k} = \frac{n}{K} \quad (38)$$

Ao se fazer $K = 1 + 1/k$, derivando a equação (38) e levando em conta a equação (31), vem que:

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{1}{K} \frac{dn}{dt} = -\frac{nf}{K} \quad (39)$$

Reescrevendo I_{LOE} , observa-se que a intensidade é reduzida pelo fator $1/K$. Esta aproximação só foi possível, pois foram consideradas seções de choque de recombinações iguais.

$$I_{LOE} = \frac{1}{K} n_o \cdot f \cdot e^{-tf} \quad (40)$$

Entretanto, considerando o rearmadilhamento nas armadilhas opticamente ativas (modelo de um centro e uma armadilha) o decaimento deixa de ser exponencial:

$$I_{LOE} = \frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf - n_c(N - n)A \quad (41)$$

sendo $N \gg n$, $A/A_m = R$ e $R \gg n/N-n$; teremos uma função de segunda ordem:

$$I_{LOE} = \frac{n^2 \cdot f}{NR} = \frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} \quad (42)$$

Fazendo $\frac{dn}{n^2} = -\frac{f}{NR} dt$ e integrando, teremos:

$$I_{LOE} = I_o \left(1 - \frac{n_o \cdot f \cdot t}{NR} \right)^{-2} \quad (43)$$

Onde $I_o = \frac{n_o^2 f}{NR}$

Generalizando para a cinética de ordem geral, temos como resultado:

$$I_{LOE} = I_o \left(1 - \frac{n_o \cdot f \cdot t}{NR} \right)^{-\frac{b}{1-b}} \quad (44)$$

Sendo que $I = \frac{n^b f}{NR}$

2.5.3 Datação LOE

Uma das maiores aplicações da dosimetria retrospectiva, comentado anteriormente, é a datação de material sedimentar não queimado e de cerâmicas arqueológicas que foram aquecidas, sendo a idade determinada através da divisão da dose equivalente (D_E) pela taxa de dose ambiental anual (D_A) (ROBERTS, 1997; BØTTER-JENSEN et al., 2003). A utilização da LOE como uma ferramenta de datação surgiu com a constatação de HUNTLEY, (1985) de que o sinal mais apropriado para datar sedimentos deveria ser aquele em que o procedimento de estimulação para liberação de elétrons fosse o mesmo que ocorre na natureza, ou seja, pela luz. Isto levou ao desenvolvimento do método de datação através da luminescência opticamente estimulada proposta por HUNTLEY et al., (1985), e se tornou uma alternativa a pouca eficiência da TL em datar quartzos não queimados. Nesse trabalho pioneiro, cristais de quartzo, foram datados com sucesso utilizando como estímulo a luz verde emitida por um laser de argônio. Algum tempo após, foi proposto a utilização da luz azul-verde filtrada de lâmpadas halógenas como uma alternativa mais barata para produzir LOE (BØTTER-JENSEN e DULLER, 1992), sendo que, atualmente, utiliza-se LEDs que emitem luz no comprimento de onda do azul.

Para se determinar a idade de eventos geológicos e arqueológicos duas variáveis devem ser determinadas, a D_E e D_A . A D_A pode ser obtida através da conversão da quantidade de radionuclídeos (^{40}K , séries do U e Th) presentes no solo em taxas de dose (D_A), os quais podem ser determinados por AANI, detectores de NaI(Tl) e HpGe e ICP; ou medindo-se diretamente a radiação ambiental com dosímetros TL ou LOE (AITKEN, 1998). A obtenção da D_A , no entanto, é uma questão que ainda envolve muita discussão devido ao fato de que sua determinação

depende de muitos fatores difíceis de contornar, como *fallout*, fuga do Radônio, dentre outros. Dessa forma muitos trabalhos continuam a apresentar as dificuldades em relação a D_A e propor novos fatores de conversão para sua determinação (NAMBI e AITKEN, 1986; OLLEY et al., 1996; ADAMIEC e AITKEN, 1998; PREUSSER e KASPER, 2001; GUÉRIN et al., 2011; DURCAN et al., 2015; CRESSWELL et al., 2018). Já para o caso da D_E diversos procedimentos foram desenvolvidos para sua determinação conforme o método de datação por LOE se solidificava como uma nova área de pesquisa e novas tecnologias em instrumentação surgiam. As principais formas para determinação da D_E são os protocolos de alíquotas múltiplas, alíquota única e grão único, apresentados, resumidamente, a seguir.

2.5.3.1 Método de Múltiplas Alíquotas - MAR

O método de alíquotas múltiplas empregado na LOE foi herdado do processo de datação por TL e consiste em usar diversas alíquotas nominalmente idênticas onde a dose natural (que precisa ser determinada) é medida, enquanto outras receberam doses de laboratório conhecidas. Deste método duas abordagens foram derivadas, o método de dose adicional e de dose regenerativa (BØTTER-JENSEN et al., 2003).

Figura 2.23 – Método de dose adicional para determinação da D_E . (a) cada *data point* é a LOE média para cada grupo com dose adicional e (b) LOE para cada alíquota com dose adicional ($D_E = 8,0 \pm 0,7$ Gy)

Fonte: Imagem modificada de (AITKEN, 1998; BØTTER-JENSEN et al., 2003).

O método aditivo ou de extrapolação está ilustrado na figura 2.23. Porções iguais de amostras (alíquotas) são preparadas e divididas em grupos com cerca de cinco ou mais alíquotas em cada grupo. Um grupo é reservado para medida da LOE

natural e nos outros grupos são aplicadas várias doses de radiação de laboratório conhecidas (mesma dose para cada membro do grupo) antes das análises. Antes de se fazer as medidas de LOE todas as amostras são submetidas a um tratamento térmico para remover armadilhas rasas. A D_E será obtida pela extrapolação da curva de crescimento obtida (AITKEN, 1998; BØTTER-JENSEN et al., 2003; FARIAS et al., 2009a). O grupo que terá a LOE natural medida não recebe a dose adicional.

No método de doses regenerativas a luminescência de todas as alíquotas, exceto o grupo com dose natural, é zerada e recebe doses de laboratório conhecidas. A D_E é obtida por comparação direta da LOE natural com os resultados da LOE com doses de laboratório de regeneração conhecidas, como ilustrado na figura 2.24.

Figura 2.24 – Método de dose regenerativa para determinação da D_E . (a) cada *data point* é a LOE média para cada grupo com dose regenerativa e (b) LOE para cada alíquota com dose regenerativa ($D_E = 9,7 \pm 1,3$ Gy)

Fonte: Imagem modificada de (AITKEN, 1998; BØTTER-JENSEN et al., 2003).

O método regenerativo tem a vantagem de não envolver nenhum tipo de extrapolação, apenas interpolação, assim incertezas devido a não linearidade são reduzidas. Porém ambas as abordagens possuem limitações que podem ser enumeradas quando utilizadas em suas formas simplificadas, como a que foi apresentada. Primeiramente, neste método, deve-se garantir que todas as alíquotas sejam idênticas, isso significa que processos demorados de pesagem se fazem necessários, o que poderia ser inapropriado, pois se sabe que apenas uma pequena percentagem dos grãos fornecem sinal de LOE, como atestado por DULLER et al., (2000), YOSHIDA et al., (2000) e JACOBS et al., (2003). Segundo, assume-se que a resposta luminescente da alíquota irradiada com dose de laboratório é idêntica à resposta da alíquota irradiada naturalmente, porém muitas razões existem de que

este não é o caso. Por exemplo, as taxas de dose de laboratório para irradiação artificial são muitas ordens de magnitude superior do que as naturais, o que pode ocasionar o preenchimento de armadilhas termicamente instáveis diferindo das condições de aprisionamento que ocorrem naturalmente (BAILEY, 2001). Terceiro, o método necessita de uma grande quantidade de alíquotas, e por tanto de amostra, para obter um único valor médio de D_E . Observa-se também, uma alta dispersão dos dados no processo de múltiplas alíquotas, a qual pode ser devida a presença de diferentes níveis de sensibilização natural (BØTTER-JENSEN et al., 2003). Este tipo de espalhamento também pode ser encontrado na datação de cristais que sofreram deposição fluvial, onde os grãos ao serem transportados podem ficar abrigados da luz e não ter sua LOE totalmente zerada ao passo que outros podem ter a LOE totalmente apagada (MURRAY et al., 1995; OLLEY et al., 1998).

2.5.3.2 Método de Alíquota Única - SAR

No método de determinação da D_E utilizando a alíquota única a necessidade de normalização (controle de massa), como no protocolo de alíquotas múltiplas, é evitado por as medidas principais serem feitas na mesma alíquota (AITKEN, 1998). A possibilidade de que a D_E do feldspato poderia ser determinada em uma única alíquota foi, primeiramente, mencionada por HUNTLEY et al., (1985), mas foi DULLER, (1991; 1994; 1995) quem explorou esse procedimento para datação através da luminescência estimulada por infravermelho (IRSL). Duas abordagens foram testadas, uma baseada no método de dose adicional e a outra no regenerativo para levantar a curva de crescimento LOE x Dose. Em ambas as abordagens a aplicação de um tratamento térmico se fazia necessário para remover qualquer sinal termicamente instável, porém os ciclos repetidos de aquecimento/iluminação (IRSL) no método adicional resultaram na queda, inicial de 20%, da resposta luminescente sendo necessário aplicar correções para cada perda que ocorrera em cada medida usada na construção da curva de crescimento. Na prática, duas sub-amostras eram necessárias nesse método devido às correções. Uma aproximação empírica foi proposta por GALLOWAY, (1996) e ZHANG, (2001) que usava apenas uma única alíquota e baseava-se na perda de sinal fixada em função de cada ciclo de medição. Já o método regenerativo não necessitava de correções para a perda de sinal e a curva de crescimento era obtida da mesma forma que no método de múltiplas alíquotas, contudo as medidas eram feitas consecutivamente. No entanto, para

determinar o correto valor de D_E nenhuma alteração de sensibilidade deveria ocorrer como resultado dos ciclos de medições. Como não foi esse o caso, pois a sensibilidade aumentava com os ciclos, esse procedimento foi abandonado (BØTTER-JENSEN et al., 2003).

Para o caso do quartzo a aplicação do método de alíquota única para construir a curva de crescimento de dose adicional, usando curtos períodos de estimulação, foi proposto por SMITH et al., (1986). Trabalhos explorando a aplicação do método de alíquota única para o quartzo de cerâmicas foram desenvolvidos e forneceram resultados que corroboravam com evidências arqueológicas e idades de radiocarbono (LIRITZIS, et al., 1997; 2001; HONG, et al., 2000). MURRAY e ROBERTS, (1997) propuseram o método de alíquota única de dose adicional (SAAD) para sedimentos, ao aplicá-lo com sucesso em quartzos sedimentares australianos mostrando que o valor de D_E era independente da temperatura de estimulação utilizada (figura 2.25 'a e b'), embora diferentes valores de D_E foram obtidos quando diferentes condições de tratamento térmico foram empregados, principalmente, para amostras muito jovens (figura 2.25 c) e para amostras mais antigas, onde a D_E foi superestimada para baixas temperaturas de pré-aquecimento (figura 2.25 d). Apesar do aparente sucesso do método de SAAD, problemas foram reportados por STOKES et al., (2000), em especial para o quartzo de origem fluvial, e demonstrou, através de medidas do pico TL de 110°C, gerado por pequenas doses testes, que a sensibilidade não permanecia constante durante os ciclos de medição.

Figura 2.25 – D_E obtida através do método de SAAD em função da temperatura de pré-aquecimento

Fonte: Imagem modificada de (MURRAY e ROBERTS, 1997).

Tendo descoberto as mudanças na sensibilidade por pré-aquecimentos, e as magnitudes de tais mudanças para alíquotas irradiadas naturalmente e em laboratório para quartzos australianos, WINTLE e MURRAY, (1999) tentaram corrigir essas mudanças de sensibilidade através da resposta TL do pico de 110°C para uma pequena dose teste aplicada no final de cada medida de LOE na seqüência de análise do método de dose aditiva. Os dados de LOE foram corrigidos dividindo-os pela resposta TL subsequente, e a curva de crescimento de dose aditiva foi então construída como antes. Pode ser visto, pela figura 2.26, que D_E é, agora, independente da temperatura de pré-aquecimento, mesmo para doses mais elevadas.

Figura 2.26 – D_E obtida através do método de SAAD em função da temperatura de pré-aquecimento sem correção da mudança de sensibilidade (quadrados) e corrigida através do pico TL de 110°C (círculos)

Fonte: Imagem modificada de (WINTLE e MURRAY, 1999).

No protocolo de alíquota única utilizando doses regenerativas (SAR) a mesma amostra (alíquota) será submetida a diversos aquecimentos, para remover as armadilhas termicamente instáveis, após as diferentes doses de laboratório, e a iluminações na leitura da LOE. Os consecutivos aquecimentos, irradiações e iluminações causarão danos aos cristais modificando sua sensibilidade, que é uma mudança na eficiência da luminescência e uma melhor estimativa do valor de D_E será obtida apenas quando as sensibilidades forem equalizadas (WINTLE e MURRAY, 1999). Baseando-se nisso o primeiro protocolo de SAR, desenvolvido por MURRAY e ROBERTS, (1998), fundamentado no método de doses adicionais, utiliza o pico TL de 110°C como forma de monitorar a mudança de sensibilidade do quartzo aplicando uma pequena dose teste após cada medida de LOE, pois

defendiam que a emissão TL usava os mesmos centros luminescentes que a LOE e mudanças na eficiência desses centros afetariam as sensibilidades da TL e LOE semelhantemente (AITKEN, 1998; MURRAY e ROBERTS, 1998). MURRAY e MEJDAHL, (1999) exploraram a datação de quartzos aquecidos provenientes de sítios arqueológicos utilizando a resposta da TL e da LOE a uma dose teste após a medida de LOE natural e as respostas após uma única dose regenerativa, obtendo um valor de D_E em concordância com os obtidos por múltiplas alíquotas. Já STRICKERTSSON e MURRAY, (1999) utilizaram um procedimento em que apenas o sinal da dose teste da LOE foi usado para datar quartzo de origem sedimentar. No trabalho de MURRAY e WINTLE, (2000) a construção da curva de crescimento, utilizando vários pontos de dose, foi testada com a mudança de sensibilidade sendo corrigida pela resposta LOE a uma dose teste ao invés do pico de 110°C e pela repetição da mensuração de uma dose zero no final da seqüência de medida (*recuperation*). O efeito da mudança de dimensão da dose teste, temperatura de pré-aquecimento e de estimulação também foram investigados. Nesse trabalho, MURRAY e WINTLE, (2000), foi proposto o protocolo SAR mais citado na literatura, o qual é apresentado em sua forma generalizada na tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Protocolo SAR generalizado conforme utilizado neste projeto.

Passo	Tratamento	Observado
1	LOE Natural	L_n
2	Dose teste (~10% de L_n)	
3	TT (160-300°C por 10s)	
4	LOE dose teste (40s - 120°C)	L_{Ti}
5	1ª Regenerativa	
6	TT (160-300°C por 10s)	
7	LOE 1ª Regenerativa (40s - 120°C)	L_i
8	Voltar ao passo 2	
9	Irradiar 0 Gy	Recuperation
10	TT (160-300°C por 10s)	
11	LOE dose 0 Gy (40s - 120°C)	L_0
12	Dose teste (~10% de L_n)	
13	TT (160-300°C por 10s)	
14	LOE dose teste (40s - 120°C)	L_{T0}
15	Irradiar com 1ª Regenerativa	Recycling
16	TT (160-300°C por 10s)	
17	LOE 1ª Regenerativa (40s - 120°C)	L_{i1}
18	Dose teste (~10% de L_n)	
19	TT (160-300°C por 10s)	
20	LOE dose teste (40s - 120°C)	L_{T1}

Fonte: Modificado de (MURRAY e WINTLE, 2000; 2003; WINTLE e MURRAY, 2006).

A curva de crescimento no método de alíquota única com doses regenerativas será construída através da razão da LOE de doses regenerativas pela LOE de suas doses testes (L_i/L_{Ti}). O valor de D_E será obtido pela interpolação da LOE natural dividida pela sua dose teste (L_n/L_{Ti}) na curva de crescimento. A figura 2.27 mostra o valor de D_E obtido através do método de SAR para um quartzo de origem sedimentar.

Figura 2.27 – Curva de crescimento obtida através do protocolo SAR para um quartzo sedimentar, cuja sensibilidade da LOE está corrigida pela dose teste

Fonte: Imagem modificada de (MURRAY e WINTLE, 2000).

Com o passar do tempo melhorias no protocolo SAR foram sugeridas para avaliar se uma rotina em particular é adequada para determinar um valor apropriado de D_E . Dentre estes, três são os mais empregados: teste de *recycling*, *recuperation* e recuperação de dose (MURRAY e WINTLE, 2000; 2003; WINTLE e MURRAY, 2006). O teste de *recycling* consiste em reaplicar, no final do ciclo de SAR, a primeira dose regenerativa e medir sua LOE bem como sua dose teste. A razão da primeira dose regenerativa reaplicada por sua dose teste é então dividida pela razão da primeira dose regenerativa por sua dose teste ($L_{i1}/L_{T1})/(L_i/L_{Ti})$. O teste de *recuperation* é obtido pela razão da LOE irradiada com dose 0 Gy calibrada por sua dose teste dividida pela razão da LOE natural calibrada por sua dose teste ($L_0/L_{T0})/(L_n/L_{Ti})$. Para que a alíquota seja aprovada nestes dois testes, o valor do *recycling* e *recuperation* não deve ser superior a 10% e 5% respectivamente. Já o teste de recuperação de dose consiste em zerar opticamente a LOE de uma amostra com dose natural, aplicar uma dose de laboratório conhecida e determinar esta dose artificial através do protocolo SAR. O valor obtido deve ser igual, se não muito próximo, ao aplicado artificialmente (AITKEN e SMITH, 1988; MURRAY e WINTLE, 2000; WINTLE e MURRAY, 2006).

O método de SAR se tornou uma das formas mais utilizadas para determinar a idade de quartzo sedimentar do Quaternário (DULLER, 2004; LIAN e ROBERTS, 2006; WINTLE 2008b; FIORE, et al., 2014; ROSSETTI, et al., 2015; GONG et al, 2017). Essas datações são usadas para a construção da cronologia de eventos geológicos antigos, como dinâmica fluvial através da datação de terraços fluviais; evolução da mudança de paisagem datando sedimentos coluviais e eólicos; e evolução das glaciações através das idades de sedimentos glaco-fluviais (OWEN et al., 2006; RITTENOUR et al., 2007; FUCHS et al., 2010; LAUER et al, 2010; ADAMSON et al., 2016). A principal vantagem deste método é a possibilidade de se determinar a idade em uma única alíquota o que permite obter uma distribuição de idades para uma mesma amostra. Essa característica permitiu o uso de métodos estatísticos para interpretar os valores de D_E , como os propostos por GALBRAITH et al, (1999) e GALBRAITH e ROBERTS, (2012) através dos modelos de idade central (CAM), idade mínima (MAM) e mistura infinita (FMM).

O método de datação por LOE, incluindo-se os protocolos apresentados, baseia-se no sinal da componente rápida do quartzo que decai rapidamente quando exposta a luz mesmo que por curto período de tempo. Medidas de profundidade de armadilha e fator de frequência para o comportamento da cinética de primeira ordem da componente rápida da LOE permitiu o cálculo de sua estabilidade térmica, que seria de 300 milhões de anos (300 Ma) a 20°C (JAIN et al., 2003; SINGARAYER e BAILEY, 2003). Entretanto, surgiram evidências consideráveis de seções sedimentares que remontam a pelo menos cerca de 130 ka que, apesar de idades de ~50 ka estarem de acordo com evidências independentes, subestimação de idade pode ocorrer para amostras acima de cerca de 70 ka (WATANUKI et al., 2003; BUYLAERT et al., 2007; LOWICK et al, 2010; DULLER e WINTLE, 2012) principalmente para grãos mais grossos (TIMAR-GABOR et al., 2011). Tem-se visto trabalhos concordando que a saturação do sinal da componente rápida da LOE ocorre para idades de cerca de 100 ka (DULLER e WINTLE, 2012). Essas observações de resultados de saturação das curvas de resposta à dose no protocolo SAR e problemas de subestimação de idades estão levando a busca de outros sinais de luminescência do quartzo além da componente rápida, e novas formas de estimulação, com o objetivo de estender o período de tempo em que a datação luminescente pode ser usada. Dentre esses, tem-se a Radioluminescência (RL) que foi, recentemente, revisada por SCHIMIDT et al., (2015) onde resultados mostrando

a complexidade da emissão de LOE foram obtidos por MARTINI et al., (2012) e por PAGONIS et al., (2014); há também a *time-Resolved* (TR-OSL) revista por CHITHAMBO et al., (2016) que fornece informações sobre o tempo de vida dos processos que controlam a produção da LOE e VES-OSL (do inglês *Variable Energy of Stimulation Optically Stimulated Luminescence*) (CHRUŚCIŃSKA, 2014; 2015) como uma outra ferramenta para investigar a estrutura das armadilhas no quartzo e outros fósforos. DULLER e WINTLE, (2012) apresentaram um *review* a respeito do sinal de LOE termicamente transferida (TT-LOE) que satura com doses de radiação muito superior do que a componente rápida, entretanto resultados conflitantes com amostras de idades conhecidas (PICKERING et al., 2013) e altas subestimações de idade (CHAPOT et al., 2016) tem sido obtidas. Outro sinal que tem sido explorado é a luminescência estimulada com luz violeta (VSL), porém um protocolo de SAR não pôde ser desenvolvido, apenas um de múltiplas alíquotas o que permitiu obter uma idade de cerca de 600 ka (JAIN, 2009; ANKJÆRGAARD et al., 2013; 2015; 2016). Mais recentemente foi sugerida por POLYMERIS, (2016) uma técnica de medição que usa armadilhas profundas através da combinação de estimulação óptica e térmica em temperaturas até 500°C, a LOE termicamente assistida, (TA-LOE), no entanto, sua aplicação para datação ainda não foi testada (POLYMERIS et al., 2015; POLYMERIS, 2016). Os últimos avanços obtidos na datação luminescente quanto às novas formas de sinais, compreensão dos processos de produção da luminescência do quartzo e perspectivas futuras da técnica de LOE são apresentados por WINTLE e ADAMIEC, (2017).

2.5.3.3 Método de Grão Único

O método do grão único (*single grain*), diferentemente dos métodos de múltiplas alíquotas e alíquota única com doses regenerativas, não foi utilizado no desenvolvimento desse projeto devido aos problemas na determinação da D_E apresentados a seguir. Como o próprio nome sugere a luminescência detectada no método de grão único é a proveniente de grãos individuais, ou seja, de um único grão por vez ao invés de uma massa (alíquota).

Como a luminescência é utilizada em muitas aplicações onde se deseja determinar a dose de radiação a qual uma amostra foi exposta, destacam-se a reconstrução de dose em acidentes radioativos e datações arqueológicas e geológicas (dosimetria ambiental e retrospectiva). Para essas aplicações são

utilizados grãos de quartzo ou feldspato cujos tamanhos são selecionados entre 90 a 300 μm e, tipicamente, as medidas de LOE são, convencionalmente, realizadas em alíquotas sendo que cada alíquota pode conter de centenas a milhares de grãos. No entanto, sabe-se, conforme GRÜN et al., (1989) mostraram que diferentes grãos podem ter propriedades luminescentes muito diferentes. Esta constatação também foi mostrada por THOMSEN et al., (2002) que observaram que 80% da LOE natural de uma pequena alíquota (~65 grãos) provém de apenas 2% dos grãos de tal alíquota e que somente 2,5% desses grãos forneceram incerteza estatística, na resposta a dose teste natural, menor que 30%.

Tendo tais observações em mente a possibilidade de se fazer a medida da emissão de LOE em grãos individuais de quartzo e feldspato parecia potencialmente vantajosa uma vez que a idade poderia ser determinada com boa acurácia e precisão, pois grãos contaminantes poderiam ser identificados e descartados (JACOBS et al., 2008a; 2008b; FEATHERS et al., 2006; 2010), bem como grãos com características físicas aberrantes inadequadas para a datação (YOSHIDA et al., 2000; JACOBS et al., 2006a; 2006b). Até cerca de duas décadas atrás apenas dois métodos permitiam essa abordagem. O primeiro consistia em separar, manualmente, grãos individuais e colocá-los individualmente nos discos porta amostras e fazer a análise com iluminação convencional no equipamento (LAMOTHE et al., 1994; MURRAY e ROBERTS, 1997; ROBERTS et al., 1997). A segunda abordagem era a utilização de um sistema de imagem ultra-sensível, como um detector de fótons de imagem (IPD) (SMITH et al., 1991; MCFEE e TITE, 1998) ou através de um CCD (DULLER et al., 1997). Ambos os métodos, em todo caso, possuíam desvantagens, alto consumo de tempo no preparo das amostras e tempo de uso do equipamento são alguns deles (DULLER et al., 1999a). Mas pode-se também apontar a inferior sensibilidade do CCD em relação a um tubo fotomultiplicador para detecção da luz emitida pelo grão, o elevado custo dos IPDs e problemas de reposicionamento das amostras em suas exatas posições (DULLER et al., 1999b). Essas desvantagens tiveram como resultado o pouco avanço dessa área de pesquisa.

Os problemas de instrumentação foram solucionados com o desenvolvimento de um equipamento de análise automatizado que utiliza um tubo fotomultiplicador para detectar a luz emitida pelos grãos únicos quando estimulados com laser verde de 532 nm. Detalhes das características e de construção deste equipamento são

apresentados por DULLER et al., (1999a; 1999b). Novas tecnologias de instrumentação proporcionaram a análise da luminescência de milhares de grãos individuais e a aplicação do protocolo de SAR nestas análises. Como uma grande quantidade de dados de milhares de grãos é obtida por este método, uma ampla variedade de modelos estatísticos para interpretar os valores de D_E e determinar uma idade confiável foram desenvolvidos (JACOBS et al., 2000; ROBERTS et al., 2000; OLLEY et al., 2006; DAVID et al., 2007; JACOBS et al., 2008a; 2008b; JACOBS e ROBERTS, 2017). Os resultados obtidos, no entanto, se mostraram pouco consistentes e com uma grande variabilidade de distribuição no valor de D_E e portanto, na idade (BØTTER-JENSEN e MURRAY, 2002). Neste contexto JAIN et al., (2002) obtiveram resultados de D_E com incerteza inferior a 15% apenas para 137 grãos dos 11000 analisados, ou seja, apenas 1,2%. Esses baixos valores de rendimento para um adequado valor de D_E , após aplicar critérios de aceitação, são recorrentes e reportados com muita frequência em torno 3% até 9% (MOSKA et al., 2010; DEMURO et al., 2018). ADAMIEC, (2000) aponta possíveis fontes de espalhamento nas medidas de luminescência classificando-as em dois grupos, dependente da amostra e independente da amostra. Os fatores do primeiro grupo são, basicamente, diferenças entre os grãos e podem ser do tipo:

- Externo, devido à falta de homogeneidade do fluxo de radiação e apagamento (branqueamento) parcial do sinal de luminescência pela exposição à luz;
- Interno, devido às diferenças nas propriedades individuais dos grãos.

O segundo grupo compreende:

- Variação da taxa de aquecimento e/ou potência da luz de estimulação;
- Variações na sensibilidade do tubo fotomultiplicador;
- Gradiente de temperatura entre a placa de aquecimento, disco porta amostras e amostra;
- Diferenças de reflectância dos discos que condicionam as amostras.

Observações similares são apresentadas por THOMSEN et al., (2005) que apontam como quatro os principais fatores para dispersão de dose, flutuações no número de fótons contados; apagamento (branqueamento) incompleto de cargas (incluindo sinais provenientes de transferência térmica); heterogeneidade da dose de radiação e reprodutibilidade do equipamento. Já JACOBS et al., (2011) fazem um

apanhado das possíveis causas de *overdispersion* no valor de D_E para sedimentos de origem arqueológica e cita que estas podem ser reflexo de intrusões pós-deposicionais de grãos mais jovens ou mais antigos por processos naturais ou antropogênicos (BATEMAN et al., 2003; 2007; FEATHERS et al., 2010; LOMBARD et al., 2010; TRIBOLO et al., 2010; JACOBS et al., 2016), decomposição *in situ* do telhado do abrigo não branqueado que contaminam sedimentos branqueados no chão (ROBERTS et al., 1999), apagamento heterogêneo ou parcial da LOE antes do soterramento (DULLER e MURRAY, 2000; OLLEY et al., 2006; DULLER, 2008; OU et al., 2015; LONG et al., 2018) e/ou efeitos das variações na dose beta recebida pelos grãos (JACOBS et al., 2008a; 2008b; HASLAM et al., 2011; AUTZEN et al., 2017).

As informações apresentadas acima são uma pequena parte da vasta literatura a respeito da datação por LOE e de seus protocolos. O conteúdo deste tópico serve para guiar o leitor e dar uma ideia geral do desenvolvimento, melhorias na metodologia e atual estado da técnica. Informações mais profundas podem ser encontradas nas diversas revistas dedicadas à luminescência e datação utilizadas nas referências bibliográficas.

2.5.4 Dosimetria LOE e Principais Características

Os dosímetros LOE, rotineiramente chamados de OSLDs, são, tipicamente, cristais iônicos semicondutores ou amorfos cuja resposta às radiações ionizantes se dá de acordo com a teoria de luminescência dos cristais apresentada no tópico 2.5.1. Atualmente, os dosímetros LOE podem ser produzidos nas mais diversas formas, tal como pó, fita, pastilha, monocristal, etc.

Embora os fenômenos de emissão de luminescência tenham sido observados ao longo da história, como anteriormente comentado, a TL e LOE só ficaram conhecidas logo após a descoberta da radiação ionizante durante a década de 1890. No caso de estudos da LOE, entretanto, é difícil identificar quando estes tenham sido primeiramente descritos, porém considera-se que o termo LOE fora, inicialmente, apresentado por FOWLER, (1963) e sabe-se que, juntamente com a TL, ambos os fenômenos ficaram restritos apenas ao interesse acadêmico até cerca de 1950 quando o potencial prático destes métodos luminescentes, em dosimetria das radiações para determinar a dose absorvida e em datações, foi estabelecido (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; PODGORSACK, 2016). Um dos primeiros

trabalhos de dosimetria utilizando a LOE foi apresentado por ANTONOV-ROMANOVSKY et al., (1955) em que fizeram o monitoramento da intensidade da luminescência estimulada por infravermelho de diferentes sulfetos, após a irradiação, e a intensidade da luz emitida foi usada como monitor da dose inicial de radiação. Este famoso artigo, no entanto, refere-se ao trabalho dos mesmos autores de alguns anos antes, 1949-1951, publicado em russo. Após isso, seguiu-se um hiato de mais de dez anos até que novos trabalhos, embora escassos, fossem novamente apresentados (BRÄUNLICH et al., 1967; SANBORN e BEARD, 1967), mesmo assim, um estado de suspensão foi atingido devido, principalmente, a falta de um bom material luminescente (MCKEEVER, 2001). Materiais sulfeto (MgS, CaS, SrS dopados com terras raras), utilizados pelos primeiros pioneiros da técnica, estimulados com luz infravermelha apontavam para o fato de que as cargas aprisionadas estavam localizadas em níveis de energia relativamente rasos, necessitando de pequena energia de ativação para desarmadilhá-las. Isso, por sua vez, significava que os elétrons armadilhados eram instáveis mesmo à temperatura ambiente. Assim, verificou-se que a luminescência estimulada por infravermelho decaía, com o tempo, entre a absorção inicial de radiação e a leitura da LOE – processo esse conhecido hoje como depleção natural (*fading*) (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Lentamente alguns estudos do efeito da LOE em uma variedade de outros tipos de materiais surgiram. A maioria dos estudos nesse período (décadas de 1970, 1980 e 1990) reverteu ao uso da fotofosforescência, com os praticantes experimentando a transferência de elétrons estimulada por luz, de armadilhas estáveis e profundas para armadilhas superficiais e instáveis. O objetivo era monitorar a fosforescência subsequente à medida que a carga saía das armadilhas superficiais antes de se recombinar e usá-la como uma medida da dose absorvida (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Os materiais empregados nesse período foram o BeO, CaFe₂, CaSO₄ e Al₂O₃ (RHYNER e MILLER, 1970; PRADHAN e BHATT, 1981; YODER e SLASKY, 1997).

O grande avanço na dosimetria LOE, no entanto, foi propiciado por uma área da ciência, fundamentalmente, semelhante, mas, intrinsecamente, diferente e surgiu com o trabalho de HUNTLEY et al., (1985) a respeito do uso da LOE como ferramenta para datação de materiais geológicos e arqueológicos. A importância desse trabalho na dosimetria foi a demonstração de que a LOE poderia ser usada

para determinar doses de radiação acumuladas por milênios (BØTTER-JENSEN, et al., 2003; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). O segundo grande desenvolvimento para estabelecer a LOE como ferramenta dosimétrica foi o avanço na tecnologia de materiais, em especial a produção de monocristais de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (AKSELROD et al., 1990; 1993) altamente sensível ao estímulo óptico.

A alumina foi estudada com propósitos termoluminescentes desde meados dos anos 1950 (RIEK e DANIELS, 1956), no entanto, apenas quando monocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ de alta sensibilidade foram desenvolvidos, no Instituto Politécnico dos Urais na Rússia, este material despertou interesse científico. O cristal de alumina é crescido através do método *Czochralski*, que necessita de altas temperaturas ($>2050^\circ\text{C}$) e de um sistema de controle delicado e caro (BØTTER-JENSEN et al., 2003). Seu pico TL principal está localizado em $\sim 190^\circ\text{C}$ e sua sensibilidade considerada de 40-60 vezes superior a do LiF (TLD-100) tornando-o um excelente candidato para aplicações em que baixas doses e curta exposição à radiação são necessárias (MCKEEVER et al., 1995). Entretanto, o processo “*thermal quenching*” presente no material faz com que a sensibilidade TL dependa fortemente da taxa de aquecimento, limitando sua utilização como TLD (KITIS et al., 1994; KORTOV et al., 1994). Além disso, outras duas limitações ligadas à sua sensibilidade a luz foram relatadas, a indução de *fading* (MOSCOVITCH et al., 1993; WALKER et al., 1996) e fototransferência de cargas profundas para níveis mais rasos (COLYOTT et al., 1996). Em contra partida, os fatores limitantes para sua utilização como TLD se tornaram sua maior qualidade quando a estimulação é feita através de luz ao invés de temperatura. Dessa forma ao se fazer estimulação óptica em temperatura ambiente o *thermal quenching* pode ser completamente evitado ao passo que uma maior sensibilidade foi obtida (BØTTER-JENSEN et al., 2003). Atualmente o dosímetro LOE de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ é empregado nas mais variadas áreas da dosimetria, principalmente, quando empregado em conjunto com equipamentos portáteis e utilizando a LOE pulsada (MARKEY et al., 1995; AKSELROD e MCKEEVER, 1999). As aplicações deste OSLD são apresentadas com riqueza de detalhes por (BØTTER-JENSEN et al., 2003) e por (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Além da alumina, outros dosímetros comerciais tiveram suas propriedades luminescentes revisitadas em termos de LOE. Um desses foi o óxido de berílio (BeO) como uma alternativa a Al_2O_3 , particularmente, para aplicações em dosimetria pessoal e médica (SOMMER e HENNIGER, 2006; SOMMER et al., 2008; JAHN et

al., 2014; YUKIHARA, 2016). Dentre as principais características do BeO inclui-se alta sensibilidade à radiação ionizante com doses lineares de $\sim 5 \mu\text{Gy}$ a $\sim 5 \text{ Gy}$, quando utilizado com um sistema de leitura invertido; baixo número atômico efetivo ($Z_{\text{eff}} = 7,2$) similar ao tecido e água ($Z_{\text{eff}} = 7,5$); e relativo baixo custo (BOS, 2001; SOMMER et al., 2007; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Pode-se acrescentar também nesta categoria o borato de lítio (usualmente denominados dosímetros LBO) com diferentes dopagens, como cobre e prata (RAWAT, et al., 2012; PATRA, et al., 2016).

Os dosímetros comerciais, tanto OSLDs quanto TLDs, devem ser cuidadosamente calibrados através de protocolos para determinar as características e requisitos de desempenho antes de direcioná-los à aplicação final e ao mercado (ISO 1757, 1996; ISO 12794, 2000; IEC 62387-1, 2007, IEC 62387, 2012; OLKO, 2010). Embora cada dosímetro seja confeccionado para uma utilização específica, alguns parâmetros devem ser observados para que tal dosímetro tenha um bom desempenho em sua finalidade. Geralmente os parâmetros levados em consideração, de acordo com MCKEEVER, (1985), BOS, (2001), BØTTER-JENSEN et al., (2003), e YUKIHARA e MCKEEVER, (2011) são:

- Limite de Detecção – trata-se da mínima e máxima dose que o dosímetro pode detectar. Este parâmetro depende, intrinsecamente, do sistema de detecção (dosímetro e equipamento leitor de luminescência) e do tratamento estatístico utilizado na interpretação dos dados, principalmente, ao que se refere à mínima dose de detecção (MDD). Neste projeto a MDD foi adotada como correspondendo a três vezes o desvio padrão do *background* ($3\sigma_{\text{BG}}$), onde σ_{BG} é o desvio padrão experimental do BG, quando o dosímetro não é irradiado. Em termos de definição, no entanto, o limite de detecção dependerá do objetivo pretendido, o qual pode ser uma análise qualitativa, onde se necessita apenas saber se um sinal real (dose) foi detectado, ou quantitativo, se uma estimativa satisfatória do valor esperado pode ser obtida (CURRIE, 1968);
- Resposta à Dose – a partir da qual é possível ajustar uma curva de calibração Intensidade x Dose. O comportamento ideal e desejável para um dosímetro é que este exiba uma relação de linearidade entre intensidade e dose de radiação absorvida. Entretanto, na prática, a

grande maioria dos dosímetros apresenta uma relação de não-linearidade para certas faixas de doses. Os desvios da linearidade são previstos como resultados da dinâmica do processo de captura de carga entre diferentes defeitos no material. Embora os detalhes desse processo exijam compreensão do mecanismo predominante em um detector, o comportamento geral da maioria dos TLDs e OSLDs é mostrar uma relação linear para baixas doses e saturação para doses mais altas (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). A figura 2.28 apresenta os tipos de respostas para dose de radiação;

Figura 2.28 – Curva Resposta x Dose em que (A) apresenta crescimento linear; (B) linear-supralinear-sublinear na mesma curva de crescimento; e (C) leve resposta sublinear

Fonte: Imagem modificada de (MCKEEVER et al., 1995).

- Resposta à Energia (dependência energética e Z_{eff}) – como o objetivo da dosimetria é usar um detector para estimar a dose absorvida, que seria produzida em um ponto específico, num meio material de interesse, o material do detector deveria ser idealmente, feito do mesmo material do meio em que se deseja mensurar a radiação, pois somente assim a radiação iria interagir com a matéria da mesma maneira e nenhuma perturbação do campo da radiação seria gerada. Para dosímetros utilizados na determinação da dose absorvida em tecido humano (radioterapia, diagnóstico, etc.) ou ambiental, os TLDs e OSLDs, geralmente, não têm a mesma composição química do tecido, água ou sedimento (dosímetro natural – quartzo, por exemplo), assim sendo, sua resposta dependerá da energia do fóton da radiação e a dependência energética pode ser atribuída à dependência do coeficiente de absorção

de massa-energia com o número atômico (Z) do material, conforme a aproximação obtida pela equação (45).

$$\frac{D_{LOE}}{D_m} = \frac{(\mu_{en}/\rho)_{LOE}}{(\mu_{en}/\rho)_m} \quad (45)$$

Sendo D_{LOE} e D_m as doses no detector LOE e no meio material (tecido, quartzo, etc.) respectivamente, e μ_{en}/ρ é o coeficiente de absorção de massa-energia para o detector e material. Dosímetros no qual a razão $(\mu_{en}/\rho)_{LOE}/(\mu_{en}/\rho)_m$ é similar a unidade são chamados de detectores equivalente a tecido, no caso do material de interesse ser tecido, conforme demonstrado na figura 2.29. Assim, a energia depositada no dosímetro deve ser idêntica à depositada no material quando expostos a mesma fluência (Φ) do fóton. O termo número atômico efetivo ou Z efetivo (Z_{eff}) foi então desenvolvido para descrever quanto um material detector se aproxima ou desvia do meio material de interesse quando interage com a radiação ionizante. A relação entre número atômico e energia da radiação está ilustrada no tópico 2.3.1 e na figura 2.14;

Figura 2.29 – Relação entre coeficientes de absorção de massa-energia para materiais dosimétricos mais conhecidos quanto ao tecido em função da energia do fóton

Fonte: Imagem modificada de (BOS, 2001).

- **Sensibilidade do Dosímetro** – este aspecto do dosímetro pode ser entendido como sua resposta LOE por unidade de dose absorvida e de sua quantidade (massa); ou mais precisamente por área exposta à estimulação e irradiação. Na prática, significa que quanto maior for a sensibilidade do OSLD maior será sua intensidade luminescente, para baixas doses de radiação, e menor quantidade de material será utilizado.

Diversos parâmetros são capazes de alterar a luminescência e sensibilidade dos OSLDs, dentre estes a maioria está relacionada à síntese do material, forma física, estrutura cristalina, energias e tipos de radiação, além do equipamento de detecção;

- Depleção Natural (*Fading*) – O *fading* é o desvanecimento natural do sinal de luminescência, em temperatura ambiente, que ocorre entre o período de irradiação e de estimulação. Este aspecto pode ser um importante inviabilizador da utilização de um material como OSLD e fortes variações são observadas em diferentes matrizes (DOUGUCHI et al., 1999; HUNTLEY e LAMOTHE, 2001; INRIG et al., 2010). Fatores como exposição à luz, temperatura de armazenamento e, algumas vezes, tunelamento quântico podem estar associados à presença do *fading*.

Quando prontos para comercialização os OSLDs são armazenados em *badges*, para abrigá-los das condições ambientais do meio ao qual será submetido e, principalmente, da luz, por certo tempo determinado até ser feita sua leitura LOE. *Badges* com filtros multi-elementos são projetados para atuar em conjunto com os dosímetros. Estes filtros são utilizados para determinar a energia média de fótons e a contribuição de outras diferentes formas de radiação como beta e raios-X. A leitura da luminescência do dosímetro localizado atrás dos filtros produzirá diferentes sinais de LOE que podem ser usados, em conjunto com algoritmos, para discriminar diferentes energias e suas doses (WEBSTER, 1999; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). A figura 2.30 é a combinação de diferentes filtros usados no dosímetro *Luxel+* em conjunto com uma fita contendo uma camada de pó de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$.

Figura 2.30 – Badge multi-elemento e dosímetro de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

Fonte: Imagem modificada de (YHUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Apesar dos dosímetros LOE e TL terem suas características e propriedades particulares, os OSLDs apresentam algumas vantagens sobre os TLDs, dentre as

principais, apresentadas por MCKEEVER e MOSCOVITCH, (2003), OLKO, (2010) e por PODGORSK, (2016), tem-se:

- A leitura da LOE é mais simples e significativamente mais rápida, necessitando apenas de iluminação com LEDs ou laser em vez de aquecimento a altas temperaturas;
- Eliminação de longos protocolos de pré-aquecimentos necessários na TL;
- Alta eficiência luminescente;
- Possibilidade de múltiplas reanálises se utilizado o adequado modo de estimulação;
- Baixo consumo de energia possibilitando a implementação de equipamentos portáteis, principalmente na dosimetria pessoal e ambiental.

Embora os dosímetros LOE apresentem muitas vantagens, estes são relativamente novos comparados com os TLDs e necessitam de maior desenvolvimento comercial bem como uma maior variedade de materiais adequados para dosimetria. Na busca desses novos materiais vêm se destacando pesquisas envolvendo matrizes de silicatos (MITTANI et al., 2008; PATIL et al., 2014; CAPOEN et al., 2016; RAHMAN et al., 2017), aluminatos (TATUMI et al., 2012; VENTIERI et al., 2017; KULIG et al., 2017) e óxidos (MALTHERZ et al., 2016; SOARES et al., 2017).

2.6 Termoluminescência (TL)

A termoluminescência ocorre de forma semelhante à LOE, e foi descrita por DANIELS et al., (1953) como a emissão de luz produzida pelo aquecimento de um sólido a uma temperatura abaixo da de incandescência. Esta descrição “genérica” é semelhante à apresentada por HARVEY, (1957), que define este fenômeno como a luminescência apresentada por um material, após prévia absorção de um tipo de energia, mediante estímulo térmico. Os tipos de luminescência e a distinção entre estas foram apresentados, anteriormente, no tópico 2.5.

De forma resumida, a origem do sinal de TL é devido aos mesmos processos de recombinações de cargas na BP que foram apresentados no subcapítulo referente à LOE. A distinção entre estas duas formas de luminescência reside no tipo de estimulação, que na LOE é óptica e na TL é térmica. Assim, ao submeter um

material cristalino, previamente, exposto a uma fonte de radiação ionizante, a aquecimento controlado a sua resposta luminescente se dará na forma de picos em determinadas temperaturas ao invés de uma curva do tipo exponencial decrescente como ocorre na LOE. Os picos de TL surgem quando a energia fornecida ao cristal, na forma de calor, se aproxima da energia de ativação das cargas armadilhadas que, por fim, se recombinam e emitem TL em temperaturas específicas, as quais apresentam distinções para diferentes tipos de cristais (matrizes e dopantes) (MCKEEVER, 1985).

O panorama histórico da termoluminescência remonta ao período dos alquimistas, onde as primeiras, possíveis, observações científicas da TL foram realizadas por Robert Boyle em 1663 e por Johann S. Elsholtz em 1676 (MCKEEVER, 1985). Ao longo das décadas e séculos os estudos a respeito da luminescência continuaram e, embora, seja difícil apontar exatamente quando a palavra termoluminescência tenha sido primeiramente usada na literatura, Wiedemann e Schmidt a utilizaram em 1895 em seus estudos experimentais da irradiação induzindo a TL (BECKER, 1974; MCKEEVER, 1985).

A partir das observações iniciais sobre a TL, definições mais refinadas, como a diferenciação de termoluminescência, termoestimulação, fluorescência e fosforescência, e modelamentos para explicar este fenômeno se fizeram necessárias conforme os estudos progrediam. No contexto de definição entre TL e luminescência termicamente estimulada (TSL) MCKEEVER e CHEN, (1997) apontam que esta última é muito generalizada e que o termo TL deve ser utilizado ao se falar do fenômeno que trata do monitoramento da emissão de luminescência de um sistema que ao atingir um estado metaestável após a absorção de energia das radiações ionizantes volta ao estado fundamental quando submetido a aquecimento.

Quanto à fluorescência e fosforescência estas foram introduzidas no tópico 2.5.1., em que MCKEEVER, (1985) faz uma clara distinção para a TL como um fenômeno fosforescente de longa duração ($T_c > 10^{-4}$ s) após análises argumentativas de diversos modelos luminescentes, os quais são apresentados nas seções a seguir.

2.6.1 Cinética de Primeira Ordem

Um dos primeiros autores, segundo CHEN e KIRSH, (1981), a descrever o processo de emissão fosforescente apontando este fenômeno como dependente da temperatura foi JABLONSKI, (1935), ao passo que o modelo teórico de bandas de energia para sólidos foi utilizado com sucesso na explicação do processo de emissão luminescente de diversos materiais fosforescentes, ou fósforos (JHONSON, 1939; MCKEEVER, 1985). No entanto, a formulação matemática minuciosa da emissão de TL foi apresentada por RANDALL e WILKINS, (1945a, 1945b) alguns anos depois. Neste modelo consideraram nula a probabilidade de reaprisionamento do elétron no período de excitação térmica. Assim, para este caso, as armadilhas seriam monoenergéticas e a intensidade (I) da TL seria proporcional à variação da concentração de elétrons aprisionados (n) no tempo (t), ou seja:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} \quad (46)$$

Para uma taxa de aquecimento β e sendo T_0 a temperatura inicial do sistema, temos:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (47)$$

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (48)$$

Levando em consideração a distribuição de Maxwell de energias, a probabilidade (p) no tempo para a excitação térmica de uma armadilha é dependente, exponencialmente, da temperatura, assim podemos dizer que o tempo médio gasto na armadilha, na temperatura T , é dado por:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (49)$$

onde s é o fator de frequência, k a constante de Boltzman e E a energia de ativação. A equação (49) é a equação de Arrhenius (FURETTA, 2003) que descreve a probabilidade de um elétron ser liberado.

A variação da concentração de elétrons armadilhados (n) no tempo (t) é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (50)$$

Substituindo a equação (49) na equação (50) e fazendo a integral, obteremos:

$$n(t) = n_0 \exp\left(-s \int e^{-E/kT} dt\right) \quad (51)$$

sendo que n_0 é a concentração inicial de elétrons aprisionados.

Para a intensidade da TL, levando em consideração um aquecimento linear dado pela equação (47), teremos que:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int e^{-E/kT} dT\right) \quad (52)$$

ou

$$I(t) = n_0 s e^{-E/kT} \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT\right) \quad (53)$$

A equação (53) define o processo de emissão de TL como sendo de cinética de primeira ordem, e a forma da curva do pico de TL para este caso adquire uma forma assimétrica, mais larga em baixa temperatura e estreita na alta, como apresentado na figura 2.31 (I), a seguir.

2.6.2 Cinética de Segunda Ordem

Diferentemente do modelo de cinética de primeira ordem, que trata como nula a probabilidade dos elétrons serem rearmadilhados, a cinética de segunda ordem, proposta por GARLICK e GIBSON, (1948), pressupõem que o elétron liberado para BC tem grande probabilidade de ser rearmadilhado (CHEN e MCKEEVER, 1997). Assim, o elétron teria dois caminhos prováveis que poderia seguir, a recombinação ou rearmadilhamento. Dessa forma a equação (50) muda para:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 p \quad (54)$$

Mantendo a taxa de aquecimento β constante, para (n) obteremos a seguinte relação:

$$n(T) = n_0 \left(1 + n_0 s \int e^{-E/kT} dT\right)^{-1} \quad (55)$$

e para a intensidade (I) da TL:

$$I(T) = n_0^2 s' e^{-E/kT} \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT\right]^{-2} \quad (56)$$

sendo $s' = s/N$ (ou $s' = s\sigma_n/N\sigma_{mn}$ se $\sigma_n \neq \sigma_{mn}$), a equação (56) descreve a simetria do pico TL na figura 2.31 (II), e é conhecida como modelo de GARLICK e GIBSON, (1948). A forma simétrica obtida por esse modelo de cinética é devido a um atraso na luminescência e subsequente espalhamento da TL que ocorre com o

aumento de elétrons sendo rearmadilhados antes de se recombinarem no CR (BOS, 2006).

Figura 2.31 – Comparação da forma do pico de TL para cinética de primeira ordem (I) e de segunda ordem (II)

Fonte: Modificada de (MCKEEVER e CHEN, 1997).

2.6.3 Cinética de Ordem Geral

Aplicando as equações de RANDALL e WILKINS, (1945a, 1945b) e GARLICK e GIBSON, (1948) em uma curva experimental de TL de uma amostra permite investigar se tal material obedece à teoria de cinética de primeira ou de segunda ordem. No entanto, caso nenhuma das equações de cinética reproduzam a forma da curva de TL experimental, o que, ocasionalmente, ocorre, é possível utilizar outra equação para descrever a curva de TL, através da cinética de ordem geral proposta por MAY e PARTRIDGE, (1964). Neste modelo a Intensidade (I) da TL é descrita como:

$$I(t) = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (57)$$

Sendo que (b) é parâmetro de ordem geral e não necessariamente assume valores de 1 ou 2 e $s'' = s' n_0^{(b-1)}$, de onde é desenvolvida a equação (58) (BOS, 2006).

$$I(t) = n_0 s'' e^{-E/kT} \left\{ 1 + \left[(b+1) \frac{s''}{\beta} \right] \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right\}^{-\frac{b}{b-1}} \quad (58)$$

Em resumo, esta equação é utilizada para aqueles casos em que a combinação dos parâmetros das cinéticas de primeira e segunda ordem não viabiliza a descrição de uma curva TL experimental.

2.6.4 Datação TL

O método de datação através da termoluminescência é uma das principais técnicas para determinação da idade de registros arqueológicos queimados e faz parte, em conjunto com demais métodos de análise, da arqueometria. Como anteriormente exposto, a emissão de TL tem origem nos mesmos mecanismos de emissão de LOE e a idade obtida por esta última refere-se ao tempo decorrido da última exposição à luz, que pode ter sido durante o soterramento da amostra, por exemplo. Na TL a idade refere-se ao tempo decorrido desde o último aquecimento da amostra em temperaturas elevadas ~450/500 °C, que no caso de cerâmicas arqueológicas pode significar o tempo que passou após o “cozimento” da peça ocorrido depois de sua confecção para adquirir resistência mecânica (AITKEN, 1985).

O aquecimento em temperaturas elevadas esvazia as cargas armadilhadas no cristal, fazendo com que a “memória” deste seja resetada. Como há materiais radioativos de ocorrência natural (séries do U, Th, Rb e ^{40}K) na argila utilizada para confeccionar a cerâmica estes irradiam os cristais presentes na peça que voltam a acumular cargas armadilhadas nos defeitos cristalinos. Ao se aquecer esses cristais, após certo tempo decorrido de sua última queima, com taxa controlada e detectar a luz (TL) que ele emite, a intensidade observada será proporcional à quantidade de dose de radiação absorvida até o momento da leitura de sua TL. Sabendo o valor da dose que os cristais receberam por ano (dose anual – DA) é possível determinar a idade do material cerâmico, da mesma forma que foi apresentado no subcapítulo 2.4.4.1., que trata da dosimetria retrospectiva (TATUMI et al., 1989).

Apesar de muitos sólidos dielétricos, compostos orgânicos, como polímeros, vidros, dentre outros apresentarem propriedades termoluminescentes, o principal interesse e maiores objetos de estudo da datação por TL estão concentrados naqueles materiais que fornecem informações arqueo-geocronológica, como quartzos, feldspatos, calcários, calcitas, etc., e em cristais com finalidade dosimétricas, como apresentado a seguir (AITKEN, 1985; TATUMI, et al., 1989; BITENCOURT et al., 2006).

Embora alguns autores divirjam quanto a quem é atribuído o início da utilização da TL como forma de datar objetos cerâmicos queimados (MARTINI e SIBILIA, 2001; WINTLE, 2008a) a percepção de que esta poderia ser empregada como meio

de determinar a idade de espécimes geológicos e arqueológicos foi apresentada por DANIELS et al., (1953) em seu trabalho sobre a TL como uma ferramenta de pesquisa em diversas áreas (MCKEEVER, 1985). No alvorecer da possibilidade de datação de objetos cerâmicos, usando suas propriedades termoluminescentes, os trabalhos iniciais de GROGLER et al., (1960), KENNEDY e KNOPFF, (1960) e os estudos extensivos na Universidade de Oxford realizados por AITKEN et al., (1964; 1968) merecem destaque como pioneiros (AITKEN, 1990).

O início da datação por TL no Brasil ocorreu no início dos anos de 1970 e foi introduzida por SZMUK e WATANABE, (1971) que determinaram idades de urnas funerárias indígenas encontradas no Estado de São Paulo. Nos anos de 1980 teve início a aplicação da TL na determinação de idade de depósitos sedimentares e eólicos (WINTLE e HUNTLEY, 1980; SINGHVI et al., 1982; SINGHVI e MEJDAHL, 1985; READHEAD, 1988; WINTLE, 1993).

Posteriormente a estes trabalhos, novos estudos foram realizados utilizando a TL no Brasil, dentre os quais podem ser citados POUPEU et al., (1984) e WATANABE e PRETTI, (1984) que dataram depósitos eólicos de praias e calcita da formação Adamantina do Grupo Bauru, respectivamente, bem como IKEYA et al., (1993) e TATUMI et al., (1989) cujos trabalhos focaram no estabelecimento de idades de espeleotemas de cavernas do Vale do Ribeira, SP, como indica YEE et al., (2003) além de apresentar outros significativos trabalhos para o amadurecimento da datação por TL no Brasil.

O uso da TL ainda permanece como uma das melhores técnicas na determinação de idades de materiais, principalmente arqueológicos, que sofreram queima. A forma de determinar a idade para esses materiais faz uso, basicamente, do método de múltiplas alíquotas com doses adicionais ou regenerativas (MAR), como apresentado, anteriormente, no subcapítulo 2.5.3, utilizando, na grande maioria das vezes, o pico de maior temperatura, assim, o mais estável por longos períodos de tempo do material que está sendo datado. Para o quartzo, esse pico corresponde ao de 375 °C (AITKEN, 1985).

Uma tentativa de aplicar uma variação do método de alíquota única (SAR) (MURRAY e WINTLE, 2000; 2003) foi idealizado por FATTAHI e STOKES, (2000; 2005), entretanto, o método apresentou problemas de superestimação de dose em quartzo fino como descreve LAI et al., (2006), ao passo que GANZAWA e IKE,

(2011) reportam idades contundentes em quartzo vulcânico com o tempo decorrido da erupção de vulcão no Japão baseado em evidências geológicas.

Uma extensa revisão dos métodos de datação luminescente, incluindo a TL, é apresentada por WINTLE, (2008a) em uma edição especial da revista *Archaeometry* em comemoração aos seus cinquenta anos. Em TUDELA et al., (2018) são mostradas importantes datações realizadas em diversos sítios arqueológicos brasileiros e sul americanos, incluindo em cavernas com pinturas rupestres, onde se destaca a importância da preservação e estudos destes sítios que apresentam grande potencial de manejo turístico e valiosas informações a respeito da dinâmica de ocupação do continente americano.

2.6.5 Dosimetria TL e Principais Características

As características básicas e princípios necessários para o desenvolvimento de um adequado material dosimétrico termoluminescente, chamados de TLDs, não destoam, significativamente, daqueles requeridos para os OSLDs, que foram expostos anteriormente. Essas características referem-se a: resposta à dose, resposta/dependência energética, limites de detecção e depleção natural (*fading*).

A história da dosimetria termoluminescente inicia-se, como aponta KRON, (1999), exatamente no mesmo ano da descoberta dos raios-X por Röntgen, em 1895. Neste mesmo ano, Wiedemann e Schmidt descreveram o uso da TL para detecção dos “raios catódicos”. Entretanto, o desenvolvimento que forma a base do uso atual da TL na dosimetria médica surgiu justamente como a sua sugestão de ferramenta para datação, ou seja, centrado ao redor do trabalho de DANIELS et al., (1953) na Universidade de Wisconsin (MCKEEVER, 1985; KRON, 1999). A observação de que muitos materiais exibiam intensidades termoluminescentes de forma proporcional, ou pelo menos próxima, à quantidade de radiação absorvida, levou DANIELS et al., (1953) a propor a TL como forma de determinação da dose de radiação, ou seja, como ferramenta para dosimetria das radiações. Este trabalho, ao que parece, foi a primeira aplicação clínica de um material dosimétrico, o LiF, ao ser utilizado para medição da intensidade da radiação interna em pacientes com câncer (MCKEEVER, 1985; KRON, 1999). Entretanto, como citado em CAMERON et al., (1968), um dos mais importantes trabalhos sobre dosimetria termoluminescente, a primeira aplicação da TL à dosimetria ocorreu, também, em 1953, quando o LiF foi empregado para medir a radiação após um teste nuclear.

Após estes primeiros trabalhos pioneiros na área da dosimetria termoluminescente, a quantidade de pesquisas voltadas para esta área cresceu, enormemente, ao longo dos anos. Com mais estudos, principalmente, em engenharia de materiais, foi observado que a adição de impurezas em pequenas quantidades (ppm) eram capazes de alterar a resposta de TL dos dosímetros, assim novos materiais adequados à dosimetria termoluminescente foram desenvolvidos. Em paralelo aos novos dosímetros, avanços significativos foram obtidos em termos de instrumentação, em que equipamentos com vários níveis de sofisticação e, relativo, baixo custo se tornaram disponíveis para trabalhos de rotina laboratorial, bem como a aceitação da TL nos campos de proteção radiológica e monitoramento de radiação ambiental (HOROWITZ, 1981).

Os principais materiais desenvolvidos para dosimetria TL e comercialmente utilizados até os dias atuais são: LiF em suas mais diversas dopagens patenteado pela *Harshaw Chemical Company* em 1967 (HOROWITZ, 1981; MCKEEVER, 1985); borato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (SCHULMAN et al., 1967; PROKIC, 2001; FURETTA et al., 2001); óxido de berílio (BeO) (TOCHILIN et al., 1969; CRASE e GAMMAGE, 1975); fluoreto de cálcio (CaF_2) (BINDER e CAMERON, 1969; SUNTA, 1984); sulfato de cálcio (CaSO_4) (YAMASHITA et al., 1971; 1985); óxido de alumínio (Al_2O_3) (RIEKE e DANIELS, 1957; MCDUGALL e RUDIN, 1970; MCKEEVER et al., 1999); ortossilicato de magnésio ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Tb}$) (HASHIZUME et al., 1970); e tetraborato de magnésio ($\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy/Tm}$) (PROKIC, 1980; KAWASHIMA et al., 2014).

Além das aplicações em dosimetria pessoal alguns desses materiais foram utilizados para avaliação da radiação ambiental em sítios arqueológicos e, subsequente, determinação da taxa de dose anual para cálculo da idade de registros arqueológicos. Dentre estes trabalhos podemos citar MEJDAHL, (1970) que enterrou $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ por um mês, simulando fragmentos cerâmicos, para determinar a radiação ambiental em sítio de escavação arqueológica. Estudos semelhantes foram realizados por AITKEN, (1969) utilizando CaF e por ABDEL-WAHAB et al., (1996) que determinaram a taxa de dose da radiação- γ externa de um sítio arqueológico localizado na região de Gizé, Egito, através da emissão de TL de pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$. No Brasil o TLD-100 (LiF:Mg,Ti) foi utilizado por SZMUK e WATANABE, (1971) para determinar a taxa de dose anual no solo de urnas funerárias encontradas no Estado de São Paulo.

As principais características de alguns dosímetros termoluminescentes (TLDs), tal como intervalo de dose, dopantes e *fading* são apresentados por KORTOV, (2007) enquanto que OLKO, (2010) cita as seguintes vantagens de dosímetros TL:

- Alta sensibilidade de novos materiais como LiF:Mg, Cu, P;
- Fácil manuseio (sem sensibilidade à luz);
- Leitura do TLD simples;
- Dosimetria de nêutrons possível com Li-6 e Li-7;
- Curva TL usada como controle de qualidade;
- Calibração individual dos dosímetros possíveis;
- Re-estimativa de dose possível (mas não utilizada).

Apesar de a dosimetria LOE estar se tornando amplamente utilizada e ganhando espaço nas áreas da dosimetria, os TLDs ainda são responsáveis por grande parte do monitoramento de radiação empregada nas mais diversas áreas, em parte devido aos anos de vantagem em relação à LOE e pelo papel que desempenhou caminhando ao lado do desenvolvimento das técnicas nucleares e radiológicas (TATUMI et al., 2012).

2.7 Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)

A análise por ativação com nêutrons, de acordo com o boletim IAEA, (1998), é um método analítico de determinação, qualitativa e quantitativa, de elementos químicos que se baseia na medida da radiação emitida por radionuclídeos formados através da captura de nêutrons. Esses radionuclídeos, por sua vez, são caracterizados por suas propriedades nucleares, tais como constante de decaimento, pelo tipo e energia da radiação que emitem.

A história do surgimento da AAN se confunde com o próprio surgimento da área nuclear. Como esta técnica depende da radiação induzida em elementos estáveis, é necessário o agente que transformará tais elementos em radioisótopos, ou seja, os nêutrons. No entanto, antes de tratar com mais detalhe a questão dos nêutrons, alguns apontamentos sobre a AAN se fazem necessários.

Importantes expoentes da ciência, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento da análise por ativação com nêutrons através de seus trabalhos. Dentre esses podemos citar o casal Curie que descobriram a radioatividade artificial em 1934 (CURIE e JOLIOT, 1934) e Enrico Fermi que foi um dos pioneiros na

produção de radioisótopos artificiais ao bombardear diversos elementos com nêutrons (FERMI et al., 1934). Poucos anos após as descobertas de Fermi, George C. de Hevesy e sua aluna Hilde Levi irradiaram sais de elementos terras raras, com fonte de Ra(Be), e observaram que estes se tornavam altamente radioativos e que a radiação emitida diminuía com constantes de tempo diferentes para cada elemento (HEVESY e LEVI, 1936). Esse efeito de diminuição da radiação de acordo com o tempo recebeu o nome de meia vida do radionuclídeo ($T_{1/2}$). Com este trabalho percebeu-se o potencial que a medição das diferentes radiações e meias vidas tinha para a identificação qualitativa e quantitativa de elementos em vários tipos de amostras. Este evento marca, oficialmente, o surgimento da AAN (MUNITA, 2005).

Como nessa época, década de 1930, as fontes de nêutrons disponíveis eram de baixa intensidade, basicamente fontes isotópicas (TRAVESI, 1975), a AAN passou a se difundir, em diversos laboratórios, apenas na década de 1940, principalmente nos Estados Unidos impulsionada pelo pós-guerra e pelo advento dos primeiros reatores nucleares capazes de fornecer um fluxo de nêutrons da ordem de $10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (BROWN e GOLDBERG, 1949). Com o avanço na produção de nêutrons e novos trabalhos reportando determinações elementares sendo produzidos, BOYD, (1949) sugere o termo análise por radioativação para o procedimento de determinação de pequenas quantidades de elementos através da detecção de sua radioatividade induzida. A partir desse momento a técnica passou a receber o nome de análise por ativação com nêutrons.

Nas décadas seguintes a AAN ganhou mais impulso com o surgimento dos novos espectrômetros de cintilação de NaI(Tl) dotados de analisadores multicanais (MORRISON e COSGROVE, 1955) e dos detectores de alta resolução de Ge(Li) com ampla gama de canais capazes de analisar e identificar, através de medida direta, diversos radioisótopos em amostras de baixas concentrações (PRUSSIN et al., 1965). Ao se fazer uso desses novos equipamentos que melhoraram a detecção das energias emitidas pelas amostras ativadas, a técnica passou a receber o nome de análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) (CHAUVIN e LÉVÊQUE, 1956).

Com o decorrer do tempo novas melhorias foram feitas na técnica de AANI, como a utilização de padrões internos (LELIAERT et al., 1958) e trabalhos focando mais na teoria, matemática e estatística envolvidas na técnica (BOWDEN e GIBBONS, 1963; DE SOETE, 1972).

Pelo histórico de sucesso e melhorias no método a análise por ativação com nêutrons instrumental vem sendo utilizada nas mais diversas áreas do conhecimento, sendo uma importante fonte de informação multidisciplinar e interdisciplinar. A técnica encontra vasta aplicação nas áreas de alimentos (CHATT et al., 1988; PARENGAN et al., 2010; MOON et al., 2016), biomonitoramento (MARKERT, 2001; SEO et al., 2012; CANHA, 2014), forense (SEDDA e ROSSI, 2011) e incluindo geológica e arqueológica (SHIRAI et al., 2015; HAZENFRATZ-MARKS et al., 2016). Esta última aplicação foi, primeiramente, percebida por J.R. Oppenheimer, diretor do projeto Manhattan, que sugeriu, em 1954, a Ed Sayre e R.W. Dodson o emprego da AANI como ferramenta para distinguir a proveniência de cerâmicas arqueológicas (SAYRE et al., 1957).

2.7.1 O Nêutron

Como, brevemente, comentado nas linhas anteriores, os nêutrons desempenham o papel de primordial importância na análise por ativação com nêutrons, pois sem estes não haveria a ativação propriamente dita. O nêutron foi descoberto há menos de um século atrás por James Chadwick, em 1932. O trabalho de Chadwick sobre essa nova forma de radiação teve início por volta de 1930 quando BOTHE e BECKER, (1930) publicaram suas observações sobre o estranho tipo de radiação penetrante que o berílio emitia após ser bombardeado com partículas α do Polônio. Após algumas experiências examinando as propriedades dessa radiação, Chadwick chegou à hipótese de que esta só poderia ser explicada, do ponto de vista físico, se essa radiação fosse tratada como uma partícula de massa 1 e carga 0, um nêutron. Essas observações foram publicadas em um pequeno artigo de meia página, marcando o início da física nuclear moderna (CHADWICK, 1934).

Como o nêutron não possui carga elétrica, diferentemente, do próton e da partícula α , não sofreria repulsão ao se aproximar do núcleo de um átomo. Essa importante característica transformou o nêutron numa ferramenta de grande utilidade para se investigar reações nucleares.

Inicialmente os nêutrons estavam disponíveis apenas em fontes isotópicas como $^{226}\text{Ra}(\text{Be})$ e $^{241}\text{Am}(\text{Be})$ que produziam baixos fluxos, da ordem de $10^8 \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (TRAVESI, 1975). Atualmente, fluxos de nêutrons da ordem de 10^{15} a $10^{20} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ são obtidos com relativa facilidade em reatores nucleares a partir da fissão do urânio

(BATES et al., 1974; ZONTAR et al., 1999). A equação geral, a seguir, mostra o evento típico da fissão do ^{235}U . Nesse evento um núcleo de ^{235}U absorve um nêutron termalizado, resultando em um núcleo composto, ^{236}U , altamente excitado que sofre uma “quebra”, ou fissão, dividindo-se em dois fragmentos e emitindo cerca de dois nêutrons. Esses fragmentos recebem o nome de produtos de fissão ou fragmentos de fissão e, geralmente, são o ^{140}Xe e o ^{94}Sr (WALKER et al., 2009).

De modo geral são três os tipos de nêutrons produzidos em reatores nucleares, os quais são diferenciados por suas energias cinéticas. O primeiro deles são os nêutrons rápidos, cuja energia cinética varia de 100 keV a 20 MeV. Os nêutrons epitérmicos, o segundo tipo de nêutron, possuem energias entre 0,5 eV e 100 keV e estão em processo de desaceleração. Por fim, temos os nêutrons térmicos, que estão em equilíbrio térmico com o meio que os rodeiam, e se movem mais lentamente. Sua energia cinética é da ordem de 0,3 eV (GREENBERG et al., 2011) e são os nêutrons de interesse na AANI.

2.7.2 Princípio físico da AANI

A ativação de um elemento ocorre pela interação de um átomo estável com partículas, e radiação eletromagnética, oriundas do núcleo dos átomos. Se um nêutron, por exemplo, for capturado por um núcleo estável haverá a formação de um núcleo composto excitado, da mesma forma que é apresentado pela equação (59). Este núcleo composto é instável e irá se decompor através da emissão de seu excesso de energia. A forma mais simples do núcleo composto atingir a sua configuração energética estável inicial é emitindo a mesma partícula que absorveu, ou seja, o nêutron. Essa reação será representada por (n, n) e ocorrerá se for mantido o princípio de conservação de energia cinética. Esse processo recebe o nome de reação elástica, na qual o núcleo resultante é o mesmo núcleo estável original. No entanto, pode ocorrer de as energias cinéticas do nêutron e do núcleo alvo não se conservarem após a reação de captura. Quando ocorre essa troca de energia entre nêutron e núcleo o processo recebe o nome de reação inelástica e o núcleo resultante pode ser radioativo ao permanecer no estado excitado.

Das diversas maneiras que o núcleo composto, formado pela reação inelástica, pode decair para um estado energético mais baixo, a de maior interesse para AANI é o caso onde ele emite raio gama, produzindo a reação de captura radioativa (n, γ),

ou nêutron-gama, e essa reação tem maior probabilidade de ocorrer para nêutrons termalizados.

A reação n-γ irá ocorrer quando um nêutron térmico for capturado, pelas forças nucleares, do núcleo alvo e, imediatamente, após a captura emitir raios-γ prontos. Logo após a emissão do raio-γ pronto é formado o núcleo resultante, que é um núcleo radioativo do elemento que absorveu o nêutron. Esse núcleo radioativo irá se decompor por emissão de raios-γ, de acordo com sua meia vida, até se tornar um núcleo estável. A reação que ocorre com o sódio, mostrado abaixo, é um exemplo típico da captura radioativa (n, γ).

A Figura 2.32, a seguir, é um esquema representativo, para um único núcleo, do processo de reação (n, γ) do momento em que o nêutron é capturado até o momento em que o radionuclídeo decai para a sua configuração energética estável.

Como a meia vida e a energia dos raios-γ de decaimento dos radionuclídeos formados são características de cada elemento, é possível quantificar a quantidade de tais elementos em uma massa de amostra heterogênea através de espectroscopia gama (GLASCOCK, 1992). Essa determinação elemental pode ser feita de duas formas principais, pelo método absoluto e pelo comparativo.

Figura 2.32 – Esquema da reação de captura radioativa (n,γ)

Fonte: Imagem modificada de (KIM et al., 2013).

2.7.2.1 Método Absoluto

A ativação de um elemento E qualquer, de número atômico Z, e massa atômica A na reação do tipo (n, γ) é escrita como:

onde o resultado da reação é um radionuclídeo do elemento E, com mesmo número atômico, mas de massa atômica A+1. Essa equação pode ser reescrita da seguinte forma:

sendo K o número de átomos de ${}^A_ZE$ que se transformam em ${}^{A+1}_ZE$ capturando um nêutron térmico (n). L é o número de átomos ${}^{A+1}_ZE$ formado.

A formação de elementos L por unidade de tempo, F_L , será proporcional ao fluxo de nêutrons (ϕ) e, também, ao número de átomos do elemento K. Chamando K de N e sendo a seção de choque (σ) a constante de proporcionalidade, temos:

$$F_L = \sigma \phi N \quad (63)$$

O radionuclídeo formado, L, se desintegra proporcionalmente ao número de átomos (N) da amostra multiplicado por sua constante de semidesintegração (λ). Dessa forma, temos que a velocidade de formação por unidade de tempo dos átomos de L (N_L) é dada pela velocidade de formação menos a de desintegração, assim:

$$\frac{dN_L}{dt} = F_L - \lambda N \quad (64)$$

Substituindo F_L por seu valor da equação (63), temos:

$$\frac{dN_L}{dt} = \phi \sigma N - \lambda N_L \quad (65)$$

O número de átomos radioativos existentes no tempo t, a partir da irradiação, será conhecido resolvendo a equação diferencial e fazendo a integração entre os limites $t = 0$ e $t = t$. A constante de integração, C, é calculada substituindo-a na integral pelas condições iniciais de que no início da irradiação não existiam átomos radioativos, ou seja, $t = 0$ e $N_1 = 0$. Assim, temos que:

$$N_L = \frac{\phi \sigma N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (66)$$

Considerando que $N_L \lambda$ é a atividade (A_t) do radioisótopo em t, podemos passar λ para o primeiro termo, assim:

$$A_t = N\phi\sigma (1 - e^{-\lambda t}) \quad (67)$$

ou, semelhantemente

$$A_t = N\phi\sigma[1 - \exp(-\lambda t)] \quad (68)$$

onde A_t é a atividade do radioisótopo L dada em desintegração por segundo (dps) no tempo t de irradiação.

A equação (68), anterior, nos fornece a atividade do radionuclídeo produzido na irradiação, e o número de átomos N do elemento estável na amostra irradiada é dado por:

$$N = \frac{N_A W \theta}{A} \quad (69)$$

sendo que N_A é o número de Avogadro; W o peso do elemento existente na amostra irradiada; θ a abundância isotópica e; A a massa atômica do elemento.

Substituindo N da equação (69), na equação (68), e colocando os valores de λ em função da meia vida ($T_{1/2}$), temos que:

$$A_t = \frac{N_A W \theta \phi \sigma \left[1 - \exp\left(-t \ln 2 / T_{1/2}\right)\right]}{A} \quad (70)$$

A equação (70) é conhecida como equação geral da ativação e expressa a atividade absoluta produzida durante a irradiação do elemento em função dos valores no segundo membro da equação (TRAVESI, 1975).

Porém, se um dado tempo, t_1 , decorre entre o fim da irradiação e o momento da medida, é necessário que se faça uma correção, a qual é feita através da desintegração radioativa, que é:

$$\exp\left(-t_1 \ln 2 / T_{1/2}\right) \quad (71)$$

a qual introduzida na equação (70), nos fornece a equação geral de ativação corrigida.

$$A_t = \frac{N_A W \theta \phi \sigma \left[1 - \exp\left(-t \ln 2 / T_{1/2}\right)\right] \exp\left(-t_1 \ln 2 / T_{1/2}\right)}{A} \quad (72)$$

Reordenando a equação (72), podemos calcular a massa do elemento (W) existente na amostra irradiada, através da medida de sua atividade A_t .

$$W = \frac{A_t A}{N_A \theta \phi \sigma \left[1 - \exp\left(-t \ln 2 / T_{1/2}\right)\right] \exp\left(-t_1 \ln 2 / T_{1/2}\right)} \quad (73)$$

Há, no entanto, outro parâmetro muito importante que, freqüentemente, é levado em consideração ao se determinar a atividade de um radioisótopo, a eficiência (z) do

detector. Assim, a equação para determinação da atividade seria (DE SOETE et al., 1972):

$$A_t = \frac{N_A W \theta \phi \sigma z}{A} \left(1 - e^{-\frac{\ln 2 t_1}{T_{1/2}}} \right) \quad (74)$$

O método absoluto possui muitas desvantagens para sua aplicação, pois é necessário conhecer com grande exatidão os valores do segundo membro da equação (73). Esses dados nucleares, no entanto, são difíceis de conhecer visto que podem variar, já que o fluxo de nêutrons, por exemplo, pode sofrer alterações no reator, enquanto que outros como (σ) ocasionalmente são incertos (DE CORTE e SIMONITS, 2003). Devido a esses problemas difíceis de controlar faz com que o método comparativo seja utilizado, preferencialmente, na determinação de concentrações elementares.

2.7.2.2 Método Comparativo

Neste método uma amostra padrão, com concentração elementar conhecida, é irradiada junto com a amostra de concentração desconhecida. A atividade relativa de ambas é medida no mesmo detector com os mesmos parâmetros experimentais, tanto de irradiação quanto de medição. Mantendo-se os mesmos parâmetros para ambas as amostras é possível evitar as complicações do método absoluto, como heterogeneidade do fluxo de nêutrons, seção de choque e eficiência do detector, pois todos os parâmetros nucleares e de irradiação da equação (74) se tornam análogos para a amostra e para o padrão, independente de seus valores absolutos (GREENBERG et al., 2011).

Ao se aplicar a equação (74) para a amostra e para o padrão, teremos:

$$A_{ta} = \frac{N_A W_a \theta \phi \sigma z}{A} \left(1 - e^{-\frac{\ln 2 t_1}{T_{1/2}}} \right) \quad (75)$$

$$A_{tp} = \frac{N_A W_p \theta \phi \sigma z}{A} \left(1 - e^{-\frac{\ln 2 t_1}{T_{1/2}}} \right) \quad (76)$$

Dividindo a equação (75) pela (76) e para o tempo de decaimento $t = 0$, teremos que as constantes do segundo termo se cancelam, nos fornecendo a equação (77), a seguir, que é a relação de BOYD, (1949).

$$\frac{A_{ta}}{A_{tp}} = \frac{W_a}{W_p} \rightarrow W_a = \frac{A_{ta} W_p}{A_{tp}} \quad (77)$$

Mas como o padrão e as amostras são medidas em tempos diferentes de decaimentos, temos, de acordo, com a lei de decaimento radioativo que:

$$W_a = \frac{A_{ta} W_p}{A_{tp}} \left(e^{\frac{\ln 2(t_a - t_p)}{T_{1/2}}} \right) \quad (78)$$

Assim, quando a radiação emitida pelas amostras interage com o cristal do detector, geralmente de germânio hiperpuro (HPGe) ou Ge(Li), isso gera pulsos, devido à ionização do cristal, que são amplificados e armazenados nos analisadores multicanais (AMC) na forma de espectros de energia. Esses espectros são interpretados por softwares que localizam os picos, determinam suas energias e calculam suas áreas, que é proporcional à atividade.

2.8 Difração de Raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão W.C. Röntgen em 1895 e recebeu esse nome devido à sua natureza ser desconhecida naquele tempo. Ao contrário da luz comum, visível, esses raios não podiam ser vistos, mas viajavam em linhas retas e tinha a capacidade de afetar filmes fotográficos da mesma forma que a luz visível. Por outro lado eles eram muito mais penetrantes e podiam facilmente atravessar a matéria (corpo humano, madeira, metais e outros objetos “opacos”). Mesmo sem entender exatamente o que era os raios X, estes foram amplamente utilizados por físicos e, posteriormente, por engenheiros que se interessavam em estudar a estrutura interna de objetos opacos. A partir deste ponto teve início o que hoje é conhecido como radiografia.

Análises radiográficas foram iniciadas nos mais diversos materiais, incluindo o corpo humano, sem qualquer compreensão precisa da radiação que era usada, pois somente em 1912 foi estabelecida a exata natureza dos raios X. Neste mesmo ano Max Von Laue descobriu a difração de raios X por cristais, simultaneamente provando a natureza de onda dos raios X e fornecendo um novo método para investigar a estrutura da matéria (CULLITY, 1956; CULLITY e STOCK, 1978). Hoje sabemos que os raios X são ondas eletromagnéticas, exatamente de mesma natureza que a luz, porém de comprimento de onda inferior ao ultravioleta e superior aos raios gamas.

Toda radiação eletromagnética é caracterizada por seu comprimento de onda (λ) ou por sua frequência (ν) ou pela energia de seu fóton (E). As equações a seguir representam a relação entre essas quantidades:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (79)$$

$$E = h\nu \quad (80)$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo e h a constante de Planck.

No espectro eletromagnético os raios X estão situados entre 0,1 e 100 Å (1 Å = 10^{-10} m). Em termos de energia, os raios X cobrem um intervalo de, aproximadamente, 0,1 a 100 keV. A energia equivalente de um fóton é determinada através da combinação das equações anteriores, onde:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (81)$$

Inserindo os valores das constantes na equação acima, obtém-se:

$$E = \frac{12,398}{\lambda} \quad (82)$$

Onde, E está em keV e λ em Å (KITTEL, 2005). Utilizando a energia da banda do CuK α , com valor em torno de 8,046 keV, obtém-se um comprimento de onda (λ) que corresponde a 1,541 Å (JENKINS e SNYDER, 1996). Este comprimento de onda (1,541 Å) é o utilizado por difratômetros comerciais, cujos comprimentos de onda estão situados entre 0,5 – 2,5 Å (CULLITY, 1956; HOOLER et al., 2009).

Sendo uma radiação eletromagnética, os raios X estão sujeitos aos mesmos efeitos que as demais radiações do espectro eletromagnético, tal qual, por exemplo, a luz visível. Ambas viajam em linha reta, não são desviadas por campos elétricos ou magnéticos, mas podem sofrer interferências, serem refletidas, difratadas, refratadas e absorvidas (POLLARD et al., 2007). Dentre todos esses efeitos a difração é uma das mais importantes, pois através desta pode-se compreender aspectos internos da estrutura de materiais, como arranjo dos átomos nos compostos sólidos (ATKINS e JONES, 2001), fases cristalinas em uma variedade de amostras (MUNAYCO e SCORZELLI, 2012), além de características de grãos, stress residual e etc.

Embora os raios X sejam utilizados mais amplamente em análises de metais e cerâmicas, a técnica também foi de fundamental importância para a biologia, visto que grande parte do conhecimento sobre as estruturas de moléculas, como as

proteínas, é devido ao emprego de análises utilizando raios X (DEISENHOFER et al., 1984; ENGH e HUBER, 1991; KATONA et al., 2003).

2.8.1 Produção dos Raios X, Interferência e Lei de Bragg

Diferente dos raios γ e algumas partículas como a α (núcleo de He) e os nêutrons que têm origem no núcleo dos átomos, os raios X são gerados nas transições eletrônicas que ocorrem na eletrosfera dos átomos. A produção da radiação X ocorre de duas formas principais. A primeira se dá quando um elemento é bombardeado com um feixe de elétrons de alta energia, estes são desacelerados pelos elétrons atômicos do elemento alvo, onde é obtido um espectro de radiação contínua, também chamados de raios X de freamento ou de *Bremsstrahlung*. A segunda ocorre quando uma partícula ou um fóton atinge o elétron da camada de valência do átomo, com energia cinética superior à energia de ligação do elétron atômico, podendo ocorrer a ejeção desse elétron de sua posição, deixando uma vacância e promovendo o átomo a um estado energético excitado. Uma forma de o átomo excitado atingir a estabilidade energética é pela transição eletrônica, onde um elétron dos orbitais mais externos preenche a vacância previamente gerada. A diferença de energia do estado final e inicial do elétron transferido pode ser emitida na forma de um fóton de raios X. Estes tipos de raios X são chamados de raios X característicos (JENKINS e SNYDER, 1996).

Os raios X ao atingirem um material podem ser difratados, mas para que a difração ocorra a onda eletromagnética incidente deve ser da ordem de grandeza das distâncias interatômicas e ser espalhada pela matéria, de forma coerente, ou seja, sem que haja perda de energia no processo de colisão, sendo consequência das interações de interferência entre duas ou mais ondas.

Os tipos de interferências que podem ocorrer entre ondas são as ditas construtivas e destrutivas e a forma da onda resultante depende da fase relativa das duas ondas. A figura 2.33 é uma representação esquemática para a interação do tipo construtiva. Assim, considerando duas ondas, 1 e 2, com o mesmo comprimento de onda e que se encontram em fase na origem O e O', após o espalhamento passam a percorrer trajetórias diferentes. Se após o espalhamento as ondas ainda permanecerem em fase, o que dependerá da diferença entre os comprimentos das trajetórias das ondas espalhadas, como indicado pelas ondas 1' e 2', diz-se que elas se reforçam ou que interferem, uma na outra, de maneira construtiva. Isso ocorre

porque a diferença no comprimento das trajetórias corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda. Como resultado, quando se somam as amplitudes, tem-se uma onda como a mostrada no lado direito da figura 2.33.

Figura 2.33 – Interação construtiva entre ondas

Fonte: Imagem modificada de (CALLISTER, 2007).

A interferência destrutiva é aquela na qual a diferença entre os comprimentos das trajetórias, após o espalhamento, é um número inteiro de meios comprimentos de onda, ou seja, as ondas que sofreram espalhamento estão fora de fase. Assim, as amplitudes se cancelam mutuamente, interferindo de forma destrutiva, figura 2.34.

Figura 2.34 – Interação destrutiva entre ondas

Fonte: Imagem modificada de (CALLISTER, 2007).

Assim, para que ocorra a difração é necessário que as ondas, após o espalhamento, estejam em fase e as condições geométricas para que isso ocorra está demonstrado na figura 2.35. Onde três ondas paralelas abc , $a'b'c'$ e $a''b''c''$ atingem um conjunto de planos cristalinos no ângulo θ e são espalhadas. A interferência construtiva ocorrerá quando a diferença nos comprimentos das

trajetórias for igual a um número inteiro de comprimentos de onda. A diferença no comprimento das trajetórias da onda $a'b'c'$ é igual à $d'b' + b'e'$, e para a onda $a''b''c''$ é $db'' + b''e$. Estas distâncias são iguais a $2d\sin\theta$ respectivamente, assim a regra para a interação construtiva é dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (83)$$

Onde, n é um inteiro, d é a distância interplanar e dependente dos índices de Miller (hkl) e λ o comprimento de onda. Esta equação foi formulada por W.H. e W.L. Bragg e por isso a expressão (83) é chamada de lei de Bragg (JENKINS, 1974; MARFUNIN, 1979).

Figura 2.35 – Difração de raios X por um cristal de acordo com a lei de Bragg

Fonte: (JENKINS, 1974).

De fato, a propriedade que origina a interferência de raios X coerentemente espalhados e o padrão de difração é a ordem, ou periodicidade, no arranjo atômico que constituem as substâncias. O padrão de raios X é característico do material do qual o feixe foi derivado, devido ao fato de que cada composto é formado por uma combinação única de arranjo de átomos. Assim, os padrões de raios X podem ser usados para caracterizar materiais e esta é a base do método da difratometria de raios X do pó, o qual foi utilizado neste projeto.

2.9 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica analítica, bem estabelecida, que possibilita a determinação de quantidades multielementares qualitativa (GARCÍA-HERAS et al., 1997; PADILLA et al., 2006). Tal análise baseia-se na medição das intensidades dos raios X emitidos pelos átomos quando estimulados, chamados de raios X secundários ou característicos. A excitação da

amostra é feita utilizando raios X, conhecidos como primários, cujas fontes de geração podem ser isótopos radioativos, síncrotrons ou tubos de raios X (MALAINEY, 2011). Dessa forma, ao se excitar um elemento numa amostra isso acarretará na emissão de elétrons dos níveis mais internos do átomo e, conseqüentemente, elétrons mais afastadas preencherão a lacuna deixada através de saltos quânticos. As transições eletrônicas representam perdas de energia para o elétron, a qual é emitida sob a forma de raio X, cuja energia é característica para cada elemento e sua intensidade está relacionada com a quantidade de tal elemento presente na amostra. A figura 2.36 é a representação esquemática da produção dos raios X característicos oriundos dos subníveis eletrônicos. Assim, de forma geral, podemos dizer que a análise por FRX é dividida em três partes: excitação dos elementos constituintes da amostra, dispersão dos raios X característicos e, por fim, detecção desses raios X (JENKINS et al., 1995; NASCIMENTO FILHO, 1999; MALAINEY, 2011).

Na figura 2.36 a radiação $K\alpha$ é produzida pela transferência do elétron da camada L para a camada K; $K\beta$ pela transferência da camada M para a L; e $L\alpha$ da camada M para a L.

Figura 2.36 – Representação simplificada da produção de raios X característicos provenientes de seus subníveis eletrônicos correspondentes

Fonte: Imagem do manual do equipamento (PICOFOX S2, 2011).

Conforme apresentado no subcapítulo 2.8 anterior os raios X são ondas eletromagnéticas de ampla gama energética que podem penetrar o átomo e interagir com elétrons nas camadas mais próximas ao núcleo. Geralmente, os raios X utilizados para excitação das amostras em difratores e espectrômetros comerciais são providos por tubos de raios X. Nesses tubos, elétrons são emitidos por um

cátodo, normalmente, filamento de tungstênio aquecido, acelerados utilizando altas tensões que ao atingirem um metal alvo, ânodo (Mo, Cu, etc.), são desacelerados e produzem os raios X primários (PICOFOX S2, 2011).

Os métodos de detecção dos raios X característicos dispersos, emitidos após a ocupação de lacunas deixadas por elétrons mais internos do átomo ao serem excitados, podem ser divididos em duas categorias usadas na maioria dos espectrômetros comerciais: a fluorescência de raios X de dispersão por comprimento de onda (do inglês *Wave-length Dispersion X-ray Fluorescence* WD-XRF) e por dispersão de energia (*Energy Dispersion X-ray Fluorescence* ED-XRF).

Até meados dos anos de 1960 as análises de FRX eram feitas, unicamente, através da WD-XRF, os quais necessitam de movimento sincronizado entre o cristal difrator e o detector. Neste método os raios X característicos são selecionados pelo cristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda, que podem ser calculados de acordo com a lei de Bragg, equação (83). Assim, por exemplo, para selecionar o raio X emitido pelo Fe (6,4 keV ou 0,194 nm), utilizando um cristal espectrométrico, normalmente, neste caso, um cristal plano de LiF, com distância interplanar (d) de 0,201 nm, o ângulo (θ) entre os raios X incidentes e a superfície do cristal deve ser $28^\circ 50'$, de acordo com a lei de Bragg. Podemos ver, a partir desse exemplo, que para selecionar outros comprimentos de onda, e portanto outros elementos, deve-se alterar o ângulo (θ) de incidência, o que implica que para detectá-los há a necessidade de colocar o detector na direção do feixe difratado, havendo assim a necessidade de um equipamento com partes móveis.

Figura 2.37 – Representação simplificada do espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF)

Fonte: Imagem modificada de (MALAINEY, 2011).

A figura 2.37 é a representação do funcionamento de um espectrômetro do tipo WD-XRF. Através dessa figura podemos notar que, da mesma forma que na DRX, o feixe difratado forma um ângulo de 2θ em relação à direção do feixe incidente no cristal, por tanto, deve haver uma rotação sincronizada do cristal com o detector de raios X (JENKINS et al, 1995; NASCIMENTO FILHO, 1999).

O método de análise por ED-XRF surgiu com o desenvolvimento de detectores semicondutores de alta resolução como Si(Li), NaI(Tl), Ge(Li) e Ge hiperpuro que são capazes de identificar radiações eletromagnéticas de energias próximas, o que ocasionou o desenvolvimento de equipamentos mais práticos e baratos (BERTIN, 1975; HAARICH et al., 1993). Neste método os raios X são selecionados por pulsos eletrônicos que um detector apropriado produz, sendo tais pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X. Em espectrômetros deste tipo não há necessidade de movimento sincronizado entre detector e cristal de difração, assim, não há partes móveis.

A fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) é uma variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e foi a utilizada neste trabalho para a determinação dos elementos traços nos cristais de quartzo naturais.

Da óptica geométrica é sabido que uma radiação monoenergética ao atingir uma superfície plana, atravessando um meio, pode ser refratada (atravessando o material) ou refletida, num ângulo de emergência igual ao de incidência. Para que um ou outro fenômeno ocorra deve-se levar em consideração a energia da radiação, a densidade eletrônica do material e o ângulo de incidência (NASCIMENTO FILHO, 1999). Assim, existe um ângulo, dado pela lei de Snell, onde a radiação não sofre refração ou reflexão. Esse ângulo é denominado ângulo crítico ($\phi_{\text{crít}}$) (AISINGER e WOBRAUSCHEK, 1974; AISINGER, 1991) que é dado por:

$$\phi_{\text{crít}} = \frac{eh}{E} \sqrt{\frac{n_e}{2\pi m}} \quad (84)$$

onde, (e) é a carga do elétron, (h) a constante de Planck, (E) energia da radiação, (n_e) a densidade eletrônica do material e (m) a massa do elétron (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O ângulo crítico para o raio X da banda $K\alpha$ do Cu de 8,04 keV incidindo sobre o quartzo será $0,23^\circ$ ($13,8'$). Para o raio X $K\alpha$ do Mo de 17,44 keV incidindo no mesmo material este ângulo será de $0,1^\circ$ ($6,4'$). Ou seja, se uma onda eletromagnética monocromática atingir uma superfície com ângulo maior que o ângulo crítico, esta

poderá ser refratada; se a incidência for menor que o ângulo crítico a radiação poderá ser refletida. A figura 2.38 demonstra a relação apresentada acima.

Figura 2.38 – Representação esquemática do fenômeno de refração e reflexão de uma radiação monocromática em função do ângulo de incidência

Fonte: Imagem modificada de (AIGINGER, 1991).

Os feixes de raios X com incidência rasante não interagem com o suporte devido ao baixo ângulo, fazendo com que estes atravessem todo o filme fino formado pela amostra pipetada, tanto na incidência quanto na emergência, aumentando assim a probabilidade de excitação dos átomos. Essa geometria do espectrômetro, também, possibilita que o detector seja colocado o mais próximo possível da amostra (cerca de 5 mm) além de evitar o espalhamento Rayleigh e Compton enquanto o ângulo limite não for ultrapassado (AIGINGER, 1991; JENKINS et al., 1995; NASCIMENTO FILHO, 1999; CARIATI et al., 2003; DALIPI et al., 2017). A figura 2.39 mostra, esquematicamente, as condições geométricas de funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF).

Figura 2.39 – Esquema das características geométricas mais importantes do espectrômetro TXRF

Fonte: Imagem modificada do manual do equipamento (PICOFOX S2, 2011).

As correções para o efeito matriz, como absorção e reforço dos raios X característicos, que devem ser realizadas nos ED e WD-XRF não são necessárias na TXRF, devido a pequena quantidade de amostra utilizada nas análises (TERTIAN e CLAISSE, 1982; ZUCCHI et al., 1995). A determinação dos elementos presentes numa amostra heterogênea é realizada através de padrão interno em baixas concentrações, geralmente, Ga ou Ge utilizando a equação:

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} S_i C_p \quad (85)$$

onde, (i) representa o elemento de interesse, (p) o elemento utilizado como padrão interno, C a concentração (em ppm), (S) a sensibilidade relativa elementar (relacionada ao elemento do padrão interno) e (I) é a intensidade dos raios X característicos. Devido a alta correlação matemática entre a sensibilidade elementar do padrão interno e o Z dos elementos é possível estimar a sensibilidade para um elemento detectado na amostra não presente no padrão e mesmo assim ponderar a sua concentração (NASCIMENTO FILHO, 1999).

3. METODOLOGIA

3.1 Amostras Naturais

Neste projeto foram analisados quatro diferentes tipos de quartzos naturais provenientes da Bahia adquiridos comercialmente. Os espécimes foram o verde, hialino (transparente), rosa e azul (figura 3.1).

Figura 3.1 – Visão geral das variedades de quartzo estudadas no projeto

Fonte: Imagem de próprio autor.

Para os diversos métodos de análise, AANI, TXRF, DRX e luminescência com estímulo óptico (LOE) e térmico (TL), aos quais as amostras foram submetidas, foi necessário transformá-las em pó.

Fragmentos menores dos quartzos foram obtidos quebrando-os com um martelo; posteriormente os fragmentos de cada espécime foram lavados com detergente e água destilada com auxílio de uma escova e, após enxágüe, imersos, individualmente, em solução ácida a uma razão de 1:5 de HNO_3 destilado e água *Milli Q* por 48 horas. Após decorrer o tempo de permanência na solução ácida os fragmentos de quartzo foram lavados, novamente, com água *Milli Q* e armazenados em dessecador a temperatura ambiente e preparados para as respectivas técnicas de análise (TUDELA, 2013).

3.2 Amostras Sintéticas

Ao todo 32 amostras sintéticas foram produzidas com diferentes tipos e quantidades de dopantes através do método de sol-gel, sendo que a calcinação foi realizada em alta temperatura, após testes em temperaturas mais baixas. Após a confecção as amostras sintéticas foram caracterizadas por DRX, LOE e TL. O

tamanho das partículas dos cristais produzidos foi calculado através da equação de Debye-Scherrer a partir dos difratogramas de Raios X.

3.2.1 Síntese das Amostras Sintéticas

Para produzir a amostra sintética pura foi utilizado o tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor, água destilada como solvente e hidróxido de amônia (NH_4OH) para catalisar a reação (GONÇALVES, 2014). A quantidade dos reagentes para produzir a amostra pura são:

- 30 ml H_2O destilada;
- 12,5 g de TEOS;
- 0,6 ml de NH_4OH .

Esse procedimento experimental fornece uma quantidade de massa de amostra seca de, aproximadamente, 1,81 g, a qual foi utilizada como uma das referências para a quantidade de dopantes que foram acrescentados.

A confecção das amostras sintéticas dopadas foi feita utilizando como base a “receita” para produzir a amostra pura, matriz, e simplesmente adicionando-se os tipos de dopantes desejados à solução. As quantidades de dopantes utilizados foram os valores aproximados dos obtidos por AANI e FRX para a amostra de quartzo verde natural. Em alguns casos essas quantidades foram modificadas para potencializar a emissão luminescente a fim de produzir um material que pudesse ser utilizado como dosímetro de radiação ionizante ambiental.

Como dopantes foram utilizados CMnO_3 (99,9 %), AlN_3O_9 (98 %), $\text{Cl}_3\text{Fe}.6\text{H}_2\text{O}$ (97 %), $\text{EuN}_3\text{O}_9.5\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %), $\text{N}_3\text{O}_9\text{Tb}.5\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %), $\text{ClMg}.6\text{H}_2\text{O}$ (99 %), $\text{Cl}_3\text{La}.7\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %), $\text{Cl}_3\text{Cr}.6\text{H}_2\text{O}$ (98 %), $\text{Cl}_2\text{Co}.6\text{H}_2\text{O}$ (98 %), ClCu (99 %), Cl_4Hf (98 %) e $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ (97 %). Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Os materiais utilizados para produzir a matriz foram postos num béquer de vidro e submetidos à agitação com aquecimento. Após a temperatura da solução se estabilizar em 60 °C os elementos dopantes foram acrescentados. A amostra ficou sob agitação por um período aproximado de 4 h até a solução formar o *puff*, o qual posteriormente foi depositado em placa de Petri e seca em mufla a 90 °C. Quando as amostras terminaram de secar estas foram maceradas em almofariz de ágata transformando o material, aglutinado do processo, em pó com forma mais homogênea.

Figura 3.2 – Etapas de confecção das amostras sintéticas

Fonte: Imagem de próprio autor.

Diferentes temperaturas de calcinação foram utilizadas na amostra pura (550, 700, 1000, 1200 e 1600 °C) para investigar a formação e/ou mudança de fase cristalina.

As calcinações das amostras em 550 e 1000 °C foram realizadas com rampa de aquecimento de 2 °C/min e patamar de duas horas em mufla no Centro do Reator de Pesquisa (CRPq) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP). As calcinações em 700 e 1200 °C foram feitas no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física da USP (IFUSP) com atmosfera controlada utilizando taxa de 2 e 3 °C/min, respectivamente, com patamar de duas horas. Para a calcinação com atmosfera controlada foi feito um vácuo no tubo de quartzo onde as amostras foram alocadas, o qual, em seguida, foi preenchido com Argônio ultra puro (99,9999 %). A amostra nesse experimento, no entanto, teve que ser conformada como pastilha, utilizando um pastilhador mecânico, pois o pó muito leve era sugado para a tubulação da bomba de vácuo.

Figura 3.3 – Preparo da amostra sintética pura para calcinação com atmosfera controlada

Fonte: Imagem de próprio autor.

A última temperatura de calcinação foi feita no forno JUNG modelo 916, no departamento de física nuclear (DFN) do IFUSP, utilizando duas rampas de aquecimento para cada amostra confeccionada, 3 °C/min e 15 °C/min, com patamar de uma hora na temperatura final de 1600 °C. A calcinação das demais amostras foi feita nesta última condição, salvo aquelas que foram confeccionadas com finalidade para dosimetria, utilizando cadinhos de alumina para alta temperatura sempre com outro cadinho agindo como tampa para não contaminar as amostras com vestígios remanescentes de outros materiais tratados no forno. A taxa de resfriamento para todos os procedimentos de calcinação, na mufla, com atmosfera controlada e no forno JUNG, não foi controlada, ou seja, o resfriamento dentro do forno ocorreu de forma natural da temperatura de patamar até a temperatura ambiente. Após as calcinações as amostras se aglutinaram e foi necessário macerá-las novamente em almofariz de ágata para obter um material fino e homogêneo necessário para os métodos de análise.

Figura 3.4 – Processo de calcinação das amostras sintéticas

Fonte: Imagem de próprio autor.

Na tabela 3.1 são apresentas as amostras sintéticas confeccionadas neste trabalho através do método de sol-gel, bem como os dopantes utilizados e as respectivas taxas de aquecimento.

Tabela 3.1 – Inventário das amostras sintéticas.

Amostra	Dopante	Temperatura de Calcinação
Pura	---	550 °C (2 °C/min)
Pura	---	700 °C (3 °C/min)*
Pura	---	1000 °C (2 °C/min)
Pura	---	1200 °C (3 °C/min)*
Pura	---	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :Fe_1,0	Fe	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :Fe_4,0	Fe	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :Ti	Ti	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :AlFe_1,0	Al, Fe	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :AlFe_4,0	Al, Fe	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :AlTiFe_1,0	Al, Ti, Fe	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :AlTiFe_4,0	Al, Ti, Fe	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :8Dop_1,0	Fe, Cr, Ti, La, Co, Mn, Eu, Al	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :8Dop_4,0	Fe, Cr, Ti, La, Co, Mn, Eu, Al	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :12Dop_1,0	Fe, Cr, Ti, La, Co, Mn, Eu, Al, Tb, Mg, Hf, Cu	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :12Dop_4,0	Fe, Cr, Ti, La, Co, Mn, Eu, Al, Tb, Mg, Hf, Cu	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :TR	Eu, La, Tb	1600 °C (3 e 15 °C/min)
SiO ₂ :Tb	Tb	1600 °C (3 e 15 °C/min)

Fonte: Próprio autor.

* - Calcinação feita em atmosfera controlada

Os índices _1,0 e _4,0 significam a quantidade em mg do Cl₃Fe.6H₂O (97 %) presente nas amostras dopadas. A massa dos demais co-dopantes permaneceu fixa, ou seja, apenas a massa do Fe foi modificada. Já os índices 8 Dop e 12 Dop significa a quantidade de elementos que foram utilizados para dopar a amostra, 8 dopantes e 12 dopantes, respectivamente.

As etapas químicas de confecção do sol-gel foram feitas no laboratório de datação e dosimetria (LDD) da Universidade Federal de São Paulo – Campus da Baixada Santista (UNIFESP – Santos).

3.3 Métodos de Análise

3.3.1 Análise por Ativação com Nêutron Instrumental (AANI)

Após o pré-preparo das amostras naturais, anteriormente comentado, partes das amostras foram fracionadas para os diferentes métodos de análise. Uma parte, separada para AANI, foi macerada com almofariz e pistilo de ágata e, posteriormente, selecionado em peneiras de polietileno de 100 *mesh*. Por fim o material peneirado foi levado à estufa a temperatura de 105 °C por 24 horas e armazenados em dessecador (SANTOS et al., 2011, BARIA, et al., 2015; HAZENFRATZ-MARKS, 2016).

Aproximadamente 120 mg de cada espécime de quartzo macerado foi cuidadosamente pesado e selado em invólucros de polietileno evitando qualquer contato com as mãos e outros materiais contaminantes e envoltos em papel alumínio. Uma série com os quatro espécimes de quartzo, juntamente com, aproximadamente, 120 mg dos materiais de referência *Constituent Elements in Coal Fly Ash – Standard Reference Material* (NIST – SRM 1633b) utilizado como padrão e o *Trace Elements in Soil* (IAEA – Soil – 7) tratado como amostra, durante o processo analítico para controle de qualidade do método, foram acondicionados em um cilindro de alumínio e irradiados por um ciclo de funcionamento do Reator IEA – R1 do IPEN – CNEN/SP (5 a 6 horas aproximadamente cada ciclo), sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Decorridos 4 dias da irradiação, as amostras ativadas foram retiradas do papel alumínio e acondicionadas em cápsulas de polímero e armazenadas em blindagem de chumbo até que fossem realizadas as medidas dos gamas de decaimento.

As medidas dos fótons gamas de decaimento foram realizadas utilizando um trocador automático de amostras instalado em um detector de Ge hiperpuro da Canberra (Figura 3.6). Este detector tem eficiência relativa de 25 %, resolução de 1,92 keV no pico 1332 keV do ^{60}Co , um analisador multicanal S – 100 com 8192 canais e eletrônica associada. Os espectros da radiação- γ foram obtidos e analisados pelo programa *Genie – 2000 NAA Processing Procedure*, desenvolvido pela Canberra.

Figura 3.5 – Processo de pesagem, selagem, acondicionamento e irradiação das amostras

Fonte: Imagem de próprio autor.

Duas séries de medições foram feitas, determinando, após 5 – 6 dias de decaimento, os elementos com meia vida ($T_{1/2}$) intermediária (Na, K, Lu, U, Yb e La), e após 25 – 30 dias de decaimento, os elementos de meia vida mais longa (Th, Cr, Cs, Sc, Rb, Fe, Zn, Eu, Ce, Hf, Tb, Ta e Co). O tempo de contagem de cada uma das amostras da primeira série de medidas foi de 2 horas e de 3 horas para a segunda.

Figura 3.6 – Processo de análise das amostras por AANI

Fonte: Imagem de próprio autor.

O estudo da precisão do método de análise foi realizado nos elementos certificados da IAEA – *Soil* – 7 e em amostras réplicas dos próprios quartzos (HAZENFRATZ-MARKS, 2014).

Devido à técnica de AANI possuir grande sensibilidade e capacidade de detectar elementos em nível de traço e ultra-traço o máximo cuidado para evitar

contaminação deve ser tomado durante todo o processo de maceração, secagem, pesagem e acondicionamento das amostras. Assim, antes de dar início à maceração e pesagem das amostras todos os utensílios utilizados nestas etapas foram submetidos a cuidadosos procedimentos de limpeza. Os pistilos e almofarizes de ágata foram lavados com detergente e bucha, enxaguados com água *Milli Q* e levados ao limpador ultrassônico contendo água *Milli Q* por duas horas a temperatura de 40°C. Em seguida, a concavidade dos almofarizes, com os pistilos dentro, foi preenchida com solução de água *Milli Q* e, aproximadamente, 6,0 ml de HNO₃ destilado. A solução permaneceu nos almofarizes por um período de 24 horas para que qualquer vestígio de material contaminante fosse removido. Por fim, almofarizes e pistilos foram lavados novamente com água *Milli Q*, cobertos com folha de papel sulfite e deixados para secar.

Para as peneiras com trama de polímero a limpeza foi feita lavando-as de três a quatro vezes com escova de cerdas macias, detergente neutro e enxágüe com água *Milli Q*. Após esta etapa as peneiras foram levadas ao limpador ultrassônico por duas horas e temperatura de 40 °C e novamente enxaguadas com água *Milli Q*. Ao final do enxágüe as peneiras foram cobertas com folhas de papel sulfite e deixadas para secar em temperatura ambiente.

Já durante a confecção dos invólucros de polietileno cuidados adicionais também foram tomados. Estes invólucros foram confeccionados com folhas de polietileno e papel celofane transparentes. Ambas as folhas foram mantidas submersas em solução de água *Milli Q* e 10 % de detergente neutro por 24 horas. Depois de decorrido esse tempo no detergente as folhas foram colocados em outra solução com HNO₃ destilado a 10 % por 24 horas e, ao fim, enxaguadas com água *Milli Q*. A secagem das folhas se deu em temperatura ambiente, onde estas foram acondicionadas entre folhas de papel sulfite.

Após secagem teve início a confecção dos invólucros, onde as folhas de polietileno e celofane foram dobradas ao meio, com a de polietileno dentro da dobradura de celofane. As folhas foram soldadas com um selador manual (*SelaPack*). Porém, para que os invólucros tivessem tamanhos semelhantes e espaço suficiente para depositar as amostras em seu interior, foi esboçada no celofane uma trama de pequenos retângulos de 15 x 20 mm que foi cortado individualmente depois da soldagem. Após o manuseio durante o processo de pesagem as folhas de celofane são removidas e a amostra selada dentro do

“saquinho” de polietileno é envolta em papel alumínio e encaminhada para irradiação.

3.3.2 Luminescência Opticamente Estimulada e Termoluminescência (LOE/TL)

Outra parte das amostras naturais que haviam sido lavadas com HNO_3 destilado e água *Milli Q* numa proporção de 1:5 e, subseqüentemente, armazenadas em dessecador, foram maceradas com almofariz e pistilo de ágata cuidadosamente limpos, conforme procedimento descrito acima. Após a obtenção de um material mais fino, grãos das amostras foram selecionados com peneira de bronze no intervalo de 0,150 mm e 0,125 mm.

O material que permaneceu entre as duas peneiras, com abertura de malha de $0,150 \text{ mm} > X > 0,125 \text{ mm}$, foi o utilizado no estudo da luminescência opticamente estimulada (LOE) e termoluminescência (TL) após uma limpeza química. O material que passou por ambas as peneiras, aqui referido como “talco”, foi quarteado para análise de DRX e TXRF, os quais não foram submetidos a nenhum outro tipo de processo de limpeza ou purificação.

Os grãos com granulometria utilizados nas análises de luminescência ($0,150 \text{ mm} > X > 0,125 \text{ mm}$) foram “limpos”, primeiramente, com solução ácida de HF a 24 % por um período de 15 minutos para dar forma arredondada aos cristais macerados e remover sujeira superficial. Após remover os cristais da solução com HF, estes foram lavados com água destilada de 4 a 5 vezes, e, em seguida, imersos em solução de HCl a 10 % de concentração por cerca de 30 minutos, e, posteriormente, enxaguados com água destilada também de 4 a 5 vezes e deixados secar em estufa a 110°C . Depois de secos, foi utilizado um ímã para remover qualquer material de caráter magnético que porventura poderiam estar presentes nas amostras (TUDELA et al., 2012).

Antes das medidas de luminescência os quatro espécimes de cristais naturais foram submetidos a um tratamento térmico em 500°C por 10 minutos (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) para remover (zerar) qualquer sinal de luminescência presente nos cristais seja de origem natural ou devido ao processo de maceração (triboluminescência).

Uma pequena parte do quartzo verde e hialino foi submetida a outro tratamento térmico, mas em alta temperatura, 1600°C ($15^\circ\text{C}/\text{min}$) com patamar de uma hora e

resfriamento natural na câmara do forno JUNG. Este material foi então analisado por DRX, LOE e TL.

As curvas de luminescência tanto de LOE quanto de TL das amostras naturais e sintéticas foram realizadas na leitora automática Risø TL/OSL, modelo DA-20, figura 3.7. Sendo que todas as curvas de emissão de LOE e TL mostradas nos resultados foram obtidas utilizando alíquotas de massa uniformizada. O controle da massa de cada alíquota foi feito utilizando um dosador, constituído de um cilindro de acrílico com uma pequena concavidade em seu centro, que forneceu um valor médio de massa para as amostras, em pó, de quartzo natural e sintético de $4,1 \pm 0,1$ mg. As amostras “pesadas” foram uniformemente distribuídas ao longo da área dos disquinhos, porta amostra, da leitora de TL/LOE. Os resultados de intensidade das curvas de LOE e TL apresentados constam como unidade contagem/canal e contagem/5°C respectivamente. As mesmas condições experimentais e equipamento foram utilizadas para ambas as análises, variando-se apenas a dose de radiação aplicada.

Figura 3.7 – Leitora de luminescência TL/OSL Risø DA-20, a) controlador e b) hardware

Fonte: Imagem modificada do manual do equipamento (RISØ DA-20, 2017).

A leitora TL/OSL Risø DA-20 é constituída de duas unidades separadas que trabalham em conjunto; o controlador, responsável pelo controle eletrônico e etapas de execução dos programas de medidas; e a parte mecânica automatizada para irradiação, estimulação e detecção. O equipamento comporta até 48 amostras em seu carrossel que podem ser individualmente irradiadas, aquecidas e estimuladas

com diferentes fontes de iluminação, contínua (CW-LOE), linearmente modulada (LM-LOE) e pulsada (PLOE). O diagrama esquemático de funcionamento do equipamento e seus principais componentes são mostrados na figura 3.8 a seguir. Os componentes essenciais dessa leitora de TL/LOE são o sistema de detecção, o sistema de estimulação (óptica e térmica) e a fonte de irradiação.

Figura 3.8 – Esquema da leitora TL/OSL Risø DA-20

Fonte: Imagem modificada do manual do equipamento (RISØ DA-20, 2017).

O sistema de detecção é composto basicamente pelo tubo fotomultiplicador (PMT) e pelos filtros ópticos de detecção. O tubo fotomultiplicador é do tipo bialcalino EMI 9235QB de eficiência máxima de detecção entre 200 e 400 nm, e sua eficiência quântica em função do comprimento de onda incidente está representada na figura 3.9. Tipicamente fotomultiplicadoras aceleram elétrons, através de uma série de dínodos mantidos com tensão positiva em relação ao fotocátodo (elemento que converte fótons em elétrons). Os elétrons ao serem acelerados em direção ao próximo dínodo ejetam elétrons secundários da superfície e esse processo se repete, consecutivamente, chegando em forma de corrente de trabalho até o ânodo detector. A tensão do tubo fotomultiplicador é modificada através do controlador figura 3.7 'a' e pode ser utilizada entre 500 e 1500 V.

Figura 3.9 – Eficiência quântica do tubo fotomultiplicador EMI 9235QB da leitora TL/OSL Risø DA-20

Fonte: Imagem modificada do manual do equipamento (RISØ DA-20, 2010).

Filtros ópticos são utilizados entre o tubo fotomultiplicador e o sistema de estimulação para separar a luz emitida pelas amostras nos comprimentos de onda desejados e para evitar, no caso da LOE, que a alta potência da luz utilizada na estimulação não danifique o PMT ao atingi-lo. As curvas de emissão termoluminescente no espectro visível (TL-VIS) foram obtidas utilizando os filtros Schott BG 39 (330 – 700 nm, pico em ~514 nm) de 2 mm de espessura juntamente com o Corning 7-59 (320 – 470 nm, pico ~390nm e 700 – > 1000 nm) de 4 mm de espessura. Com a sobreposição desses dois filtros ópticos o comprimento de onda que, essencialmente, chega ao PMT tem pico em torno de ~400 nm e banda entre 320 e 490 nm. Para LOE, com estímulo contínuo e linearmente modulado, e TL no ultravioleta (TL-UV) foi utilizado apenas o filtro Hoya U-340 (250 – 390 nm, pico em ~340 nm) com 7.5 mm de espessura (RISØ DA-20, 2010).

Figura 3.10 – Características de transmitância dos três filtros ópticos de detecção utilizados neste trabalho

Fonte: Imagem modificada do manual do equipamento (RISØ DA-20, 2010).

O sistema de estimulação é composto pelo sistema de aquecimento, utilizado para TL e LOE em temperatura elevada, e pelo sistema de estimulação óptico para LOE contínua, linearmente modulada e pulsada. O sistema de aquecimento trabalha em conjunto com o mecanismo de elevação, que eleva a amostra até a posição de medida, localizados diretamente abaixo do PMT. O aquecimento é feito através de uma tira de kanthal de baixa massa com um termopar de cromel-alumel fixado embaixo da tira de aquecimento para monitorar e controlar a rampa de aquecimento. O sistema é capaz de aquecer amostras até 700 °C com rampas constantes de 1 °C/s até 10 °C/s.

Já a estimulação óptica é feita através de dois conjuntos de LEDs separados que emitem no infravermelho e no azul. A estimulação no infravermelho é feita utilizando três conjuntos de 7 LEDs (21 no total) com pico em 870 nm, fornecendo uma potência máxima de 145 mW/cm² (RISØ DA-20, 2010). A estimulação com azul é feita através de quatro conjuntos de 7 LEDs (28 no total) com pico de emissão centrado em 470 nm que fornecem 80 mW/cm² de potência. Em frente aos LEDs azuis há um filtro óptico de emissão, (GG-420), que é utilizado, efetivamente, para atenuar cerca de 5% do pico de 470 nm minimizando a incidência dos fótons de luz azul de alta energia que atinge o sistema de detecção causando um aumento no decaimento final da curva de LOE.

A leitora TL/OSL Risø DA-20 da UNIFESP – Santos conta também com um acessório para análises de *single grain*, utilizando um laser de emissão verde, para estimular grãos de quartzo de 100 µm de diâmetro individualmente. Esse acessório não foi utilizado neste trabalho.

As amostras podem ser irradiadas *in situ* na leitora TL/OSL Risø através do sistema de irradiação que é composto por uma fonte beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y que emite cerca de 0,081 Gy/s. Essa fonte possui meia vida de 30 anos e está localizada dentro do irradiador, cuja carcaça é feita de latão de 10 cm de diâmetro externo e blindado por 20 mm de chumbo nas laterais e 40 mm no topo. A fonte beta fica presa em uma roda rotativa de aço inoxidável pneumáticamente ativada, que fica na posição ligada quando irradiando e a 7 mm de distância da amostra. Quando a fonte está desligada, posição padrão, a roda de aço inoxidável gira 180° e a fonte vai para cima do irradiador apontando diretamente para um absorvedor de carbono de 10 mm. Há também uma janela de berílio de 0,125 mm entre o irradiador e a câmara de irradiação, posição imediatamente abaixo da fonte beta, que age como uma

interface de vácuo para a câmara de irradiação. O diagrama esquemático do sistema de irradiação beta é mostrado na figura 3.11.

Figura 3.11 – Diagrama esquemático da seção de corte do irradiador beta da leitora TL/OSL Risø DA-20

Fonte: Imagem modificada do manual do equipamento (RISØ DA-20, 2010).

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Uma massa de aproximadamente 100 mg do “talco”, pó mais fino, de cada quartzo foi separado para análise de difração de Raios X. Os grãos com diâmetro inferior a 0,125 mm foram acondicionados no centro do porta amostra de vidro do difratômetro, de dimensões 20x20x0,5 mm, feito um esfregaço para que o excesso de material fosse removido e o restante adequadamente assentado obtendo-se uma distribuição de grãos de superfície lisa, e por fim o porta amostra foi acoplado no goniômetro do equipamento.

As análises de difração de Raios X foram feitas no difratômetro modelo *Miniflex* 300 da ®RIGAKU da Universidade Federal de São Paulo – Baixada Santista (UNIFESP – Baixada Santista). O equipamento possui 300 watts de potência do tubo de Raios X, tensão e corrente de operação de 30 kV e 10 mA respectivamente e 0,005° (2θ) de espessura mínima de passo. Os Raios X utilizados nas análises foram aqueles provenientes da banda Kα do cobre, de comprimento de onda (λ) de 1,5418 Å. Foram adotadas as seguintes condições experimentais para os espécimes de quartzo naturais: início da medida em 10,0°; término em 90,0°; passo de 0,02° e; 5,0 segundos de leitura por passo. As fases obtidas foram analisadas através do programa *Crystallographica Search-Match*, versão 1.11.

Figura 3.12 – Difratorômetro de Raios X ®Rigaku Miniflex 300 – Modelo utilizado na UNIFESP – Baixada Santista

Fonte: Catálogo do fabricante.

3.3.4 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

Uma parte do “talco” das quatro amostras de quartzo foi intensamente macerada com pistilo e almofariz de ágata de modo a obter um pó de granulometria mais fina possível, inferior a 70,0 μm , para as análises de fluorescência de Raios X.

Aproximadamente 30 mg de cada amostra de quartzo com granulometria inferior a 70,0 μm foram pesados e imersos em solução contendo 1,5 ml de água *Milli Q* e 1,0 %, em volume, de detergente *Triton* juntamente com 5,0 μl de padrão interno de Gálio. A solução acima foi depositada em um *ependorf* e homogeneizada em um agitador elétrico por cerca de trinta segundos. Logo após homogeneizar foram coletados, com um micropipetador, 5,0 μl da solução que, subseqüentemente, foi pipetada em porta amostra de acrílico e armazenada em estufa a 60 °C para secar. Após a secagem, as amostras já fixas nos porta amostras de acrílico foram acondicionadas no porta amostra, denominado “carro”, do espectrômetro de fluorescência de Raios X. As etapas de preparo das amostras para TXRF são apresentadas na Figura 3.13 abaixo.

O espectrômetro de fluorescência de Raios X utilizado para as análises qualitativas (semi-quantitativa) dos quartzos naturais, foi o PICOFOX S2 da Bruker baseado na fluorescência de Raios X por reflexão total (TXRF). Este equipamento possui conversor analógico-digital (CAD) de 4096 canais cujo detector é de silício com 10 mm² de área e taxa de contagem acima de 100 kpcs. A fonte de Raios X é do tipo metal-cerâmica, refrigerada a ar utilizando como alvos Mo (17,5 keV), W (33,0 keV) e Ag (24,9 keV) com valores máximos de tensão e corrente de operação de 50 kV e 1000 μA respectivamente (PICOFOX S2, 2011).

Figura 3.13 – Etapas de preparo das amostras para medida de fluorescência de Raios X

Fonte: Imagem de próprio autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES – CRISTAIS NATURAIS

Para melhor compreensão, a estrutura de resultados e discussões da tese foi dividida em duas partes, a primeira tratando dos dados obtidos nos cristais de quartzo naturais e a segunda dedicada aos cristais artificiais. Espera-se que essa escolha seja de auxílio ao leitor em ter uma melhor visualização dos resultados encontrados no decorrer deste trabalho. Neste capítulo também são apresentados os estudos de tratamentos térmicos em alta temperatura (1600 °C) na estrutura cristalina e na resposta luminescente, através de medidas de DRX, TL e LOE, nos espécimes de quartzo verde e hialino.

O estudo da luminescência de diferentes espécimes de cristais de quartzo natural é importante, pois pode ser uma ferramenta de auxílio na compreensão dos problemas de flutuação de dose, freqüentemente, observados em algumas amostras de sedimento, quando submetidos à análise luminescente na dosimetria retrospectiva (datação/acidente radiológico). Em contrapartida, estes dados foram utilizados como guia para confecção das amostras sintéticas, principalmente, ao que tange aos tipos e concentrações de impurezas presentes em suas composições; com esses dados determinados, algumas amostras artificiais foram confeccionadas, com as características elementares aproximadas dos espécimes naturais.

Desta forma, o papel de cada impureza poderá ser verificado experimentalmente. Além disso, foi aplicada a engenharia de materiais para obtenção de novos materiais, com características luminescentes adequadas para serem utilizados na dosimetria ambiental e retrospectiva.

Como foi confeccionada uma grande quantidade de amostras neste trabalho, devido à quase infinita possibilidade de combinações de tipos e quantidades de impurezas, buscou-se direcionar o trabalho para aquelas amostras que apresentaram maior potencial para aplicação na dosimetria, apresentadas no capítulo 5, e melhor relação custo-benefício com real possibilidade de desenvolver um novo material para o mercado. O cunho científico deste projeto, no entanto, não foi abandonado pela possibilidade de comercialização de um novo material, mas espera-se que seja, em essência, uma forma de contribuir no direcionamento de futuros trabalhos que venham a ser desenvolvidos das possibilidades que esta tese, eventualmente, deixa em aberto.

4.1 Caracterização Morfológica – Difração de Raios-X

A utilização da difração de raios-X nos cristais naturais visou confirmar se a fase cristalina é a do quartzo ou se havia alguma outra fase presente. A figura 4.1 mostra os difratogramas para os quatro espécimes de quartzo estudados, enquanto que a figura 4.2 é o padrão de difração deste material obtido da biblioteca do programa *Search-Match*. A análise dos difratogramas confirma que apenas a fase do quartzo está presente (HAZEN, et al., 1989).

Figura 4.1 – Difratogramas em cascata dos quatro espécimes de quartzo natural

Fonte: Imagem de próprio autor.

Uma alta cristalinidade é observada para os quatro espécimes, comprovado pela boa resolução dos picos ao redor de 68° os quais são desenvolvidos apenas para quartzos bem cristalizados (MURATA e NORMAN, 1976). As posições dos principais picos de difração e suas relações de intensidades são as mesmas, a maior diferença entre eles é a alta intensidade observada no quartzo rosa em relação aos demais.

Figura 4.2 – Padrão de difração do quartzo natural obtido da biblioteca do *Search-Match*

Fonte: Imagem de próprio autor.

4.2 Caracterização Elementar – AANI

A técnica de AANI é extensamente empregada em estudos composicionais de materiais arqueológicos, geológicos e em diversas outras aplicações. As principais vantagens deste método residem no fato de ser uma técnica robusta, cuja capacidade multielementar, acurácia e alta sensibilidade permitem a determinação de quantidades elementares em níveis de traços e ultra-traços (BORCHARDT et al., 1972; DIAS e PRUDÊNCIO, 2007; TITE, 2008; BOULANGER et al., 2015; BURGER et al., 2017). Devido às características e ampla gama de utilização que o método permite, associado ao longo histórico de sucesso, a AANI foi utilizada como ferramenta primária na investigação quantitativa das impurezas presentes nos quartzos naturais.

4.2.1 Resultados do Material de Referência *Soil-7*

Apesar do método de AANI ser bem estabelecido e já se conhecer suas possíveis fontes de inconsistência, como *outliers*, um controle de qualidade, através de material internacionalmente reconhecido e certificado, pode ser empregado de modo a dar mais confiabilidade aos resultados experimentais. Por esse motivo, durante as análises elementares, o material de referência IAEA-*Soil-7* foi analisado e tratado como amostra durante todo o processo analítico para validação da metodologia empregada. Os dados encontrados foram então comparados com outros trabalhos (SANTOS et al., 2009; MACDONALD et al., 2011) e com seus valores certificados (PSZONICK et al., 1984; IAEA, 2000b).

A tabela 4.1 mostra a concentração média, o desvio padrão e o erro relativo dos elementos analisados no *Soil-7*. Os valores para a grande maioria dos elementos no material de referência IAEA-*Soil-7* apresentaram bons resultados de obtenção, como pode ser observado comparando-se as colunas de “valor encontrado” e a de “valor certificado”. De modo geral, em estudos arqueométricos, que envolvem AANI, os elementos selecionados para análise são aqueles que apresentam boa reprodutibilidade, ou seja, precisão $\leq 10\%$, o restante não é incorporado na base dados, pois sua inclusão pode prejudicar a interpretação global dos resultados (BISHOP et al., 1990; MUNITA et al., 2000; HAZENFRATZ-MARKS et al., 2016).

Tabela 4.1 – Resultados de AANI para o material de referência IAEA-Soil-7, dados em µg/g (ppm) exceto quando indicado.

Elemento	V _{encontrado}	V _{certificado}	DPR (%)	Err. Rel. (%)
Ce	60,4±3,4	61,0±7,0	5,7	1,0
Co	9,0±0,5	8,9±0,9	5,5	1,1
Cr	71,6±2,6	60,0±12,6	3,6	19,2
Cs	5,8±0,8	5,4±0,6	13,9	7,6
Eu	0,9±0,2	1,0±0,2	17,6	9,0
Fe(%)	2,6±0,1	(2,57)	4,2	0,8
Hf	5,0±0,4	5,1±0,4	7,7	1,2
K(%)	1,3±0,02**	(1,21)	1,6	3,3
La	31,3±0,7	28,0±0,2	2,2	11,6
Lu	0,4±0,01	(0,3)	2,8	20,0
Na(%)	0,24±0,01	(0,24)	2,5	2,1
Rb	48,1±8,1***	51,0±4,5	16,7	5,7
Sc	8,7±0,3	8,3	3,0	4,3
Ta	0,7±0,04**	0,8±0,2	5,6	10,0
Tb	0,6±0,1**	0,6±0,2	16,7	0,3
Th	8,2±0,4	8,2±1,1	4,3	0,4
U	2,3±0,4**	2,6±0,5	16,4	11,1
Yb	2,3±0,2	2,4±0,4	9,0	2,9
Zn	178,4±152,9***	104,0±6,0	85,7	71,5

Fonte: Próprio autor.

Obs1. Média e desvio padrão para *n=4; **n=3; ***n=2.

Obs2. V_{encontrado} foi arredondado; DPR (%) e Err. Rel. (%) referem-se aos dados sem arredondamentos.

Os elementos que apresentaram precisão superior a 10% foram o Cs (13,9%), Eu (17,6%), Rb (16,7%), Tb (16,7%), U (16,4%) e Zn (85,7%) como pode ser observado pelos valores na coluna do DPR (%), onde o Rb e o Zn foram determinados em apenas duas das quatro medidas réplicas. O Zn, que possui energia gama no pico de 1115,55 keV, é susceptível à interferência do pico do ⁴⁶Sc (1120,3 keV) e do ¹⁸²Ta (1121,41 keV), enquanto que o Rb não é um elemento confiável de se determinar pois este apresenta elevada dispersão nas concentrações, não sendo recomendável sua utilização (PERLMAN e ASARO, 1969; MUNITA et al., 2004).

Além do Rb e Zn, o Cs e U não são elementos significativos para os objetivos do projeto. No entanto, o Tb e Eu, apesar de apresentarem DPR (%) superior a 10%, seus valores estão dentro do desvio do valor certificado e como são elementos significativos no escopo do trabalho serão considerados para análise.

Embora muitos elementos possam ser determinados por AANI, praticamente todos os inorgânicos, neste trabalho os elementos de maior interesse são aqueles, reconhecidamente, capazes de causar modificações nas características de luminescência dos materiais cristalinos, sendo, predominantemente, os metais e as terras raras. Os íons capazes de causar tais modificações são conhecidos como ativadores, sensibilizadores e inibidores (*quenchers*) (MARFUNIN 1979; GÖTZE 2002; MACRAE e WILSON, 2008). Dentre estes, pode-se citar, o Al, Ce, Cr, Co, Cu, Eu, Fe, La, Lu, Mg, Mn, Tb, Ti e Yb. Os elementos Al, Cu, Mg, Mn e Ti por possuírem meias vidas muito curtas, da ordem de segundos a poucas horas, e/ou apresentarem interferência com picos de energia de outros elementos não foi possível determiná-los pelo método, descrito anteriormente no subcapítulo 3.3.1, utilizado para os demais elementos de meias vidas longas (ADAMS e DAMS, 1968). A determinação, qualitativa, do Cu, Mn e Ti foi feita através da TXRF. A presença do pico do Al (1778,9 keV – $T_{1/2}$ 2,3 minutos) na AANI foi confirmada através de uma análise preliminar utilizando radiação curta no quartzo verde, no entanto seu valor não foi quantificado.

4.2.2 Resultados dos Quartzos

Medidas das quantidades de impurezas foram realizadas nos quartzos naturais sem tratamento térmico e após aquecimento em 500 °C por 10 min, pois essa foi a temperatura de TT utilizada para apagar o sinal de luminescência na fração dos quartzos utilizados para as análises de TL e LOE. Na tabela 4.2 estão os resultados das quantidades de impurezas para o quartzo verde e hialino, sem e com TT, enquanto que na tabela 4.3 para o rosa e azul.

Pode-se observar que o espécime verde e azul foram os que apresentaram maior quantidade de impurezas, incluindo metais e terras raras, enquanto que o hialino (apenas Na) e o rosa (Na e Cr) são, praticamente, puros. Não há distinção significativa nas concentrações de impurezas do quartzo verde, exceto pelo Ta, que foi detectado, em baixa concentração, apenas na amostra aquecida até 500 °C. Os elementos Tb e Zn não apresentaram quantidades suficientes para serem detectados. Para o quartzo azul, no entanto uma pequena, mas presente, distinção de uma ordem de magnitude é observada para o K, Lu e Na.

Tabela 4.2 – Resultados de AANI para as amostras de quartzo verde e hialino com e sem tratamento térmico, dados em µg/g (ppm), exceto quando indicado.

Elemento	Verde		Hialino	
	Sem TT	TT em 500°C	Sem TT	TT em 500°C
Ce	36,5±0,8	36,3±0,9	---	---
Co	5,1±0,2	5,2±0,2	---	---
Cr	1092,0±37,0	1156,0±39,0	---	---
Cs	2,8±0,3	3,4±0,3	---	---
Eu	0,40±0,04	0,35±0,05	---	---
Fe	2140,0±110,0	2150,0±120,0	---	---
Hf	4,1±0,2	4,9±0,2	---	---
K(%)	2,3±0,1	2,3±0,1	---	---
La	85,1±0,9	85,5±1,0	---	---
Lu	0,52±0,2	0,74±0,2	---	---
Na	540,0±13,0	560,0±10,0	20,0±1,0	1,6±1,0
Rb	71,5±5,1	76,6±5,5	---	---
Sc	1,4±0,02	1,51±0,02	---	---
Ta	---	1,07±0,24	---	---
Tb	---	---	---	---
Th	4,8±0,3	4,5±0,3	---	---
U	10,4±2,7	14,8±3,6	---	---
Yb	1,8±0,4	2,9±0,5	---	---
Zn	---	---	---	---

Fonte: Próprio autor.

De forma semelhante ao Ta, no espécime verde, o Cs foi determinado em apenas uma das análises, porém naquela sem tratamento térmico, enquanto que Co, U e Zn não estão presentes. Alguns podem ser os fatores responsáveis pela distinção observada na análise do quartzo azul para certas impurezas, como a pouca massa de amostra que é utilizada no método de AANI, ~100-120 mg, associada à homogeneização realizada manualmente que podem não refletir na representatividade global de impurezas na amostra (IAEA, 2003; KROPF et al., 2017), uma vez que a temperatura parece não causar qualquer efeito sobre os dados de concentração como observado através do quartzo verde que não apresentou modificações significativas. Outra possibilidade para a distinção pode ser atribuída às regiões pontuais de maior ou menor concentração de impureza dentro da pedra do quartzo. Para tentar esclarecer essas possíveis causas, medidas em quadruplicata foram realizadas nos quatro espécimes de quartzo, porém no pó de pedras diferentes daquelas primeiramente utilizadas. Essas amostras receberam o nome de “quartzos pegos aleatoriamente” e foram utilizadas apenas nessa análise.

Tabela 4.3 – Resultados de AANI para as amostras de quartzo rosa e azul com e sem tratamento térmico, dados em µg/g (ppm), exceto quando indicado.

Elemento	Rosa		Azul	
	Sem TT	TT em 500°C	Sem TT	TT em 500°C
Ce	---	---	36,3±0,7	39,2±0,7
Co	---	---	---	---
Cr	---	4,1±0,9	5,9±1,0	7,4±1,2
Cs	---	---	0,50±0,16	---
Eu	---	---	0,90±0,06	0,80±0,06
Fe	---	---	6680,0±240,0	7150,0±250,0
Hf	---	---	9,3±0,3	9,2±0,3
K(%)	---	---	0,84±0,05	3,8±0,2
La	---	---	21,5±0,4	96,2±1,0
Lu	---	---	0,35±0,1	1,8±0,4
Na	650,0±10,0	160,0±5,0	90,0±4,0	370,0±10,0
Rb	---	---	17,8±2,3	18,1±2,2
Sc	---	---	0,96±0,02	1,0±0,02
Ta	---	---	0,6±0,1	0,5±0,1
Tb	---	---	0,5±0,1	0,6±0,1
Th	---	---	11,8±0,6	13,0±0,7
U	---	---	---	---
Yb	---	---	1,9±0,3	9,0±0,9
Zn	---	---	---	---

Fonte: Próprio autor.

Na tabela 4.4 são mostrados os resultados de AANI em quadruplicata para os quartzos “pegos aleatoriamente” (pó obtido de outras pedras dos quartzos verde, hialino, rosa e azul). Comparando a tabela 4.4 com as tabelas 4.2 e 4.3, vemos que o quartzo verde apresentou maior diferença de concentração para os elementos Fe, K, Na, Ta (que foi detectado em apenas uma das quatro análises) e U, porém apenas o K teve uma modificação expressiva em sua quantidade, os demais elementos, especialmente, as terras raras permanecem em relativa concordância. Os quartzos hialino e rosa tiveram o mesmo resultado anterior continuando, praticamente, puros com apenas o Na observado no rosa em todas as 4 análises, enquanto que no hialino, apesar de mais elementos terem sido determinados, estes o foram em apenas duas ou uma das quatro análises totais. Já para o azul menos elementos foram determinados (Cr, Rb e Ta), totalizando treze (tabela 4.4) contra os dezesseis na tabela 4.3 (coluna sem TT). A maior distinção observada ocorreu para o Fe que diminuiu cerca de cinco vezes.

Tabela 4.4 – Resultados de AANI para as amostras de quartzo, em quadruplicata, pegas aleatoriamente, dados em µg/g (ppm).

Elemento	Verde*	Hialino*	Rosa*	Azul*
Ce	34,9±3,2	---	---	18,8±2,5
Co	10,5±0,6	0,4±0,3***	---	---
Cr	886,3±57,5	---	---	---
Cs	2,7±0,3	---	---	0,5±0,2
Eu	0,39±0,03	---	---	0,35±0,06
Fe	4180,0±170,0	---	---	1250,0±60,0
Hf	5,3±0,1	---	---	2,5±0,02
K	3830,0±440,0**	---	---	5380,0±170,0***
La	17,6±0,5	---	---	10,4±0,5**
Lu	0,11±0,02	---	---	0,13±0,05
Na	100,0±7,0	5,0±0,5**	101,0±6,0	60,0±7,0**
Rb	70,1±12,7	---	---	---
Sc	1,2±0,02	0,02±0,01***	---	0,4±0,04
Ta	0,4±0,03***	---	---	---
Tb	---	---	---	0,23±0,07
Th	3,9±0,4	---	---	4,4±0,4
U	1,4±0,4	---	---	---
Yb	0,6±0,1	---	---	1,0±0,1***
Zn	---	---	---	---

Fonte: Próprio autor.

Obs1. Média e desvio padrão para *n=4; **n=3; ***n=2.

Embora os quartzos verde e azul (tabelas 4.2 e 4.3) tenham apresentado diferenças, relativamente, pronunciadas quanto aos elementos metálicos, em destaque o Cr, Fe, K e Na, observando a coluna “sem TT” de ambos os espécimes, os elementos terras raras se mostraram semelhantes, com pouca variabilidade entre si, excluindo-se o Tb não presente no verde. Essa mesma constatação é observada para as terras raras do quartzo verde e azul da tabela 4.4, os quais permaneceram em concordância com os dados da tabela 4.2 e 4.3, onde apenas o La e o Lu apresentaram pequena diferença. Não obstante, os dados obtidos por essas análises estão de acordo com a literatura (MONECKE et al., 2002; FLEM et al., 2002; ACKERSON et al., 2015), onde os elementos maiores, presentes em “grande” quantidade na crosta terrestre, podem apresentar maiores variações, enquanto que os elementos menores, ou ultra-traços, são as principais fontes de informações em estudos de proveniência (DENNEN, 1967; HAZENFRATZ-MARKS et al., 2016; BASU et al., 2016; GRIZELJ et al., 2017), uma vez que a presença de impurezas e defeitos cristalinos presentes no cristal são decorrentes dos processos e dinâmicas de formação de tal cristal a partir de sua rocha matriz (BREITER, et al., 2013). Esses

cristais então serão representativos da assinatura química de onde se originaram e como consequência dos diferentes tipos e quantidades de impurezas e defeitos, diferentes propriedades serão apresentadas por esses cristais (PREUSSER, et al., 2009; ACKERSON, et al., 2015).

4.3 Caracterização Elementar – TXRF

A tabela 4.5 abaixo mostra os resultados da análise qualitativa da concentração de impurezas do quartzo verde, hialino, rosa e azul obtidos por TXRF. Esses dados elementares não são considerados como quantitativos, pois não foi, até o momento das análises, estabelecida uma metodologia rigorosa e certificada através da análise de material de referência para assegurar a completa confiabilidade dos resultados obtidos (HAZENFRATZ-MARKS, 2014). Atualmente, uma metodologia adequada para controle de qualidade está em fase de estudo e deve ser implantada futuramente. Apesar disso, as impurezas encontradas por essa técnica forneceram resultados, grosso modo, parecidos com os de AANI. O quartzo verde e o azul continuam sendo os que apresentaram maior quantidade de elementos em sua composição, enquanto que o hialino e o rosa as menores.

Tabela 4.5 – Resultados de TXRF para as amostras de quartzo do projeto, dados em µg/g (ppm).

Elemento	Verde*	Hialino*	Rosa*	Azul*
Cr	534,0	5,0	---	---
Cu	---	---	---	5,0
Fe	816,0	43,0	40,0	1921,0
Hf	4,0	---	---	---
K	2309,0	46,0	47,0	4871
Mn	23,0	---	---	---
Rb	40,0	---	---	10,0
Ti	330,0	3,0	10,0	323,0

Fonte: Próprio autor.

Comparando os dados da tabela 4.5 com os das tabelas 4.2 e 4.3, podemos notar uma grande semelhança no comportamento das concentrações de alguns elementos no quartzo verde e azul. Na tabela 4.2, o verde apresentou como maiores constituintes o K, Fe e Cr, sendo exatamente estas três as maiores impurezas obtidas por TXRF. Esse mesmo comportamento também foi observado para o quartzo azul que apresentou como maiores constituintes, por AANI, o K, seguido do Fe, os mesmos obtidos por TXRF. Quanto ao hialino e rosa, apesar de mais elementos terem sido observados pela análise de fluorescência de raios-X, estes

ainda apresentaram a menor quantidade de impurezas, com baixas concentrações, em comparação com o verde e azul.

4.4 Caracterização Luminescente – TL

Nesta seção são apresentados os resultados das emissões termoluminescentes dos cristais naturais após prévio aquecimento em 500 °C por 10 min e com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram inseridas legendas internas em cada gráfico de modo a facilitar a interpretação da análise em andamento. As emissões de TL das amostras foram detectadas no visível (VIS), através da sobreposição dos filtros Schott BG-39 e Corning 7-59, e no UV, com o filtro Hoya U-340.

Para as análises no espectro VIS foram utilizadas doses de 0,81, 1,78, 4,54, 9,07, 22,68 e 45,04 Gy de radiação beta para os espécimes verde e azul. Para o hialino e rosa no VIS as doses foram de 0,81 a 9,07 Gy. As análises no UV foram feitas com apenas uma dose de radiação beta para todos os espécimes naturais, de 16,2 Gy. As curvas apresentadas são a média de três alíquotas de massa 4,1 mg uniformemente distribuídas pela área dos discos porta amostras. A tensão no tubo fotomultiplicador foi mantida constante em 950 V para todas as leituras de emissões TL e LOE. A leitura da TL, no VIS e UV, foi feita até a temperatura máxima de 450 °C e a taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/s. A unidade da intensidade no eixo das ordenadas para as análises de TL são apresentadas como 'contagem/5 °C' pois a aquisição da TL emitida pelas amostras foi feita a cada 5 °C.

As figuras 4.3 'a e b' apresentam os resultados obtidos da TL-VIS e TL-UV para o quartzo verde.

Figura 4.3 – Emissão de TL do quartzo verde no VIS a) e UV b)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Como observado pela figura 4.3 'a' a TL-VIS do quartzo verde apresentou cinco picos principais distintos, em cerca de 100, 136, 200, 265 e ~ 325 °C e os picos mais intensos (com maiores doses de radiação) sofrem um deslocamento para a esquerda em direção as temperaturas mais baixas. Na TL com detecção no UV, figura 4.3 'b', a intensidade termoluminescente foi muito inferior à visível e nenhum pico distinto é observado, mas sim uma banda que se inicia em ~ 150 °C e termina em torno de ~ 400 °C. Os picos TL mais comumente observados em sedimentos ocorrem em cerca de 110, 230, 270, 325 e 375 °C para uma taxa de aquecimento de 20 °C/s (AITKEN, 1985). No entanto, picos TL de quartzos naturais em temperaturas de 185, 245, 280 e 340 °C foram reportados por ICHIKAWA, (1968), enquanto que DAVID et al., (1978) obtiveram picos TL em diversas amostras de sedimentos indianos e em cerâmicas em 250, 310 e 350 °C. Apesar dos picos TL encontrados no quartzo verde não corresponderem exatamente aos descritos na literatura, cabe salientar que estes apresentaram semelhança para a maioria dos picos, incluindo os característicos em ~ 110 e 325 °C (AITKEN, 1985; MCKEEVER, 1985). Além disso, é sabido que as curvas TL apresentam uma grande variedade de forma e ampla gama de distribuição de picos, em especial quanto aos diferentes tipos de quartzos naturais (DAVID et al., 1977; MCKEEVER, 1985). Pode-se também atribuir a diferença na exata posição dos picos TL às condições experimentais de análise, como por exemplo, taxa de aquecimento, pré-aquecimento, filtro óptico utilizado na detecção, fotomultiplicadora, etc., (MCKEEVER, 1984).

Figura 4.4 – Emissão de TL do quartzo hialino no VIS a) e UV b)

Fonte: Imagem de próprio autor.

As figuras 4.4 'a e b' são as emissões de TL-VIS e UV, respectivamente, do quartzo hialino. Diferentemente do quartzo verde, que apresentou maior quantidade

de picos na TL-VIS, no hialino apenas três foram identificados (100, ~155 e ~375 °C). Na detecção da TL-UV, apesar da baixa intensidade em comparação com a TL-VIS, três picos também são observados, em ~150, ~270 e um pequeno em ~375 °C.

O quartzo rosa, figuras 4.5 'a e b', exibiu TL semelhante a do quartzo hialino, onde também três picos foram identificados na detecção visível (100, ~150 e ~335 °C) com os dois últimos de intensidade muito inferior ao primeiro pico. Dois picos, em ~170 e 350 °C, foram identificados com baixa intensidade na TL-UV.

Figura 4.5 – Emissão de TL do quartzo rosa no VIS a) e UV b)

Fonte: Imagem de próprio autor.

As TLs-VIS e UV do espécime azul são mostradas nas figuras 4.6 'a e b', respectivamente, que de forma semelhante ao quartzo verde também apresentou cinco picos principais no espectro visível (~100 °C, um pequeno ombro em ~150 °C e em ~200 °C, 270 °C e 390 °C). Na TL-UV não se distingue sinal do BG até cerca 350 °C, onde aparece uma banda desta temperatura até cerca de 450 °C.

Figura 4.6 – Emissão de TL do quartzo azul no VIS a) e UV b)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Cabe ressaltar que, pelos resultados de TL dos quatro espécimes de quartzo, se observa uma maior semelhança entre o verde e o azul e entre o hialino e o rosa. Não obstante, as maiores quantidades de impurezas foram encontradas para os dois primeiros (verde e azul) enquanto que os dois últimos (hialino e rosa) são praticamente puros.

O pico TL de ~ 100 °C, instável a temperatura ambiente, foi o único presente nos quatro quartzos e é recorrente em demais espécimes (MCKEEVER, 1985; FARIAS e WATANABE, 2012). A alta intensidade deste pico, principalmente no rosa e hialino, pode ter sido favorecida pelo tratamento térmico em 500 °C maximizando a sua sensibilidade (ICHIKAWA, 1968; SANKARAN et al., 1983).

Pode-se dizer que duas são as principais propriedades que permitem distinguir as diferentes componentes dos sinais de TL. A primeira é a profundidade das armadilhas, que está relacionada com a energia necessária para promover os elétrons à BC, e que, portanto, darão origem aos picos TL. A segunda é a energia do fóton liberado durante o processo de recombinação, ou seja, o comprimento de onda da emissão TL (PREUSSER et al., 2009). Os picos TL do quartzo mais significativos na dosimetria retrospectiva, tanto na datação quanto na reconstrução de doses envolvendo acidentes radiológicos, são os de 110, 325 e 375 °C. O pico de 110 °C foi extensivamente estudado, particularmente, no que diz respeito ao efeito pré-dose, que é o grande aumento da intensidade do pico como consequência da irradiação em temperatura ambiente seguida por aquecimento em temperaturas entre 350-450 °C (FLEMING e THOMPSON, 1970; BAILIFF, 1994; ADAMIEC et al., 2006; GALLI et al., 2006; ONIYA, 2015). O modelo para explicar esse fenômeno foi proposto por ZIMMERMAN, (1971). Alguns trabalhos mostram que a parte inicial da LOE contínua se relaciona bem com o pico TL de 110 °C, pois ambos os sinais derivam do mesmo centro de recombinação (AITKEN e SMITH, 1988; MURRAY e ROBERTS, 1998; MARTINI et al., 2009). Quanto ao pico de 325 °C foi mostrado por SPOONER, (1994) que o sinal de datação óptico está diretamente relacionado às armadilhas de elétrons responsáveis por este pico. Ainda a respeito destas questões KITIS et al., (2010), analisando TL e LOE-LM de amostras sedimentares, mostrou que a componente rápida da LOE poderia estar relacionada com as armadilhas de elétrons responsáveis pelos picos TL entre 150 e 400°C (SOUZA, et al., 2014). Já o pico de 375 °C é conhecido como o pico dosimétrico principal por permanecer estável por longos períodos de tempo ($\sim 1 \times 10^6$ anos) e apresentar resposta linear

para altas doses de radiação, sendo referido algumas vezes como pico de branqueamento lento (GODFREY-SMITH et al., 1988).

O quartzo possui três picos de emissão TL conhecidos, o primeiro na região do vermelho, em cerca de 600-650 nm, no azul, 460-500 nm e no UV, 340-440 nm (KRBETSCHEK et al, 1997; KUHN et al., 2000). A emissão no UV está relacionada com o pico de 110 °C, a emissão centrada em 420 nm, medida em quartzo sedimentar australiano, é atribuída ao pico de 325 °C e o de 375 °C possui emissões na região do azul e do vermelho (ITOH, 2001; 2002; FRANKLIN et al., 1997; PREUSSER et al., 2009). Diversos trabalhos existem a respeito do centro de defeito responsável pela produção do pico TL de 110 °C. Dentre os principais há o de MCKEEVER et al., (1985) e YANG e MCKEEVER, (1990) onde propuseram que a armadilha de elétrons associada ao pico de 110 °C é devida ao Ge que substitui o Si no tetraedro de SiO_4 . Em contra partida FARIAS et al., (2009b), analisando quartzos naturais, alegam que o pico de 110 °C não tem correlação com o Ge e sugerem, baseando-se em dados de EPR, que a fonte de elétrons que dá origem ao pico de 110 °C é um centro de O^- resultante de um oxigênio neutro intersticial dentro do canal do quartzo. Dados experimentais obtidos por HALPERIN e SUCOV, (1993) e MARTINI et al., (1995) sugerem que a emissão do pico de 110 °C em 380 nm é o resultado da recombinação em centros de $[\text{AlO}_4]^0$. ITOH et al., (2001; 2002) apresentou seu “modelo de defeito de par” para explicar a produção dos picos TL de 110 °C e 325 °C bem como o sinal de LOE no quartzo como resultado da irradiação e aquecimento aplicados a pares de defeitos relacionados com centros substitucionais $[\text{AlO}_4]^-$ e centros de íons intersticiais $[\text{X/M}^+]^+$. Neste modelo, resumido na tabela 4.6, há três processos diferentes que resultam em emissões de pico em 365 nm para LOE, 380 nm para o pico TL de 110 °C e 420 nm para o pico de 325 °C.

Mais recentemente novos trabalhos surgiram e foi observado que a emissão UV do pico TL de 110 °C possui uma natureza composta (MARTINI et al., 2014; FASOLI e MARTINI, 2016) e pouco tempo depois VACCARO et al., (2017) realizaram um extenso estudo de EPR e TL, novamente, a respeito do papel dos centros de germânio $[\text{GeO}_4]^-$ na produção do pico de 110 °C do quartzo. Com os resultados obtidos concluíram que “inequivocamente a fonte de elétrons que origina o pico TL de 110 °C pode ser identificado como o centro $[\text{GeO}_4]^-$ ”.

Tabela 4.6 – Processo iônico e eletrônico da TL e LOE para o quartzo.

Processo	Mecanismo
Irradiação	$[AlO_4/M^{+}]^0 \rightarrow [AlO_4]^{-} + M^{+}$ $M^{+} + D_i \rightarrow [D_i/M^{+}]^{+}$ $M^{+} + X \rightarrow [X/M^{+}]^{+}$
110 °C TL	$[X/M^{+}]^0 \rightarrow [X/M^{+}]^{+} + e^{-}$ $[AlO_4/h^{+}]^0 + e^{-} \rightarrow [AlO_4]^{-} + \text{fóton (380 nm)}$
325 °C TL	$[X/M^{+}]^{+} \rightarrow M^{+} + X$ $[AlO_4]^{-} + M^{+} \rightarrow [AlO_4/M^{+}]^0 + \text{fóton (420 nm)}$
OSL	$[X/M^{+}]^{+} \rightarrow [X/M^{+}]^0 + h^{+}$ $[AlO_4]^{-} + h^{+} \rightarrow [AlO_4/h^{+}]^0 + \text{fóton (365 nm)}$

Fonte: Modificado de ITOH et al., (2002).

Onde M^{+} é um íon alcalino, h^{+} buraco, X defeito e D_i número de defeitos além de X.

O pico TL de 375 °C apresenta grande complexidade conforme atestado por HORNYAK et al., (1992) e FRANKLIN et al., (2000) que interpretaram tal pico como resultante do esvaziamento térmico de uma distribuição de armadilhas e de origem diferente dos processos apresentados por ITOH et al., (2001; 2002). Como anteriormente comentado a emissão do pico de 375 °C ocorre no azul e vermelho, e a intensidade relativa de tais componentes de emissão são variáveis dependendo do tipo de quartzo e de seu histórico geológico. Alguns autores associam a TL vermelha com amostras que sofreram aquecimento (*annealing*) prolongado em alta temperatura seguido de rápido resfriamento, como em fontes vulcânicas, e a TL azul com rochas hidrotermais e plutônicas que atingiram a temperatura de equilíbrio mais lentamente (HASHIMOTO et al, 1986; SCHOLEFIELD e PRESCOTT, 1999; WESTAWAY, 2009). A emissão no azul, ~475 nm, foi reportada por SCHOLEFIELD e PRESCOTT, (1999) como “onipresente”, uma vez que esta emissão foi encontrada em regiões de comprimento de onda comumente usada para detectar a TL, em contraste com a emissão vermelha, ~650 nm, que domina o pico TL de 375 °C de quartzos naturais. Com seus estudos sobre a ampla variação de intensidades da TL vermelha em relação à azul sugeriram que estas emissões poderiam envolver um conjunto comum de armadilhas eletrônicas alimentando centros de luminescência separados.

A TL vermelha tem sido atribuída a defeitos envolvendo íons Al e H (PREUSSER et al., 2009) e tema de estudo de EPR de centros de Ti (FUJITA e HASHIMOTO, 2007), enquanto que a intensidade da TL azul, em quartzos

hidrotermais, foi observada como sendo inversamente proporcional a concentração de Al (HASHIMOTO et al., 1996). Entretanto, HASHIMOTO et al., (2007) encontraram evidências de uma correlação negativa entre a TL azul e impurezas de OH relacionadas ao Al e concluíram que recombinações de íons H^+ em centros de Al deveriam originar a emissão em 420 nm. Apesar do $[AlO_4]^0$ ser proposto por outros autores como o defeito responsável pela emissão azul (YANG e MCKEEVER, 1990; WODA et al., 2002) este foi detectado em maior comprimento de onda (475 nm), dessa forma o tipo exato de recombinação ainda está para ser entendido (PREUSSER et al., 2009).

4.4.1 CGCD – TL

O método de análise de CGCD (*Computerized Glow Curve Deconvolution*) é uma ferramenta de suporte que permite resolver curvas de TL experimentais complexas em componentes ou picos individuais determinando importantes parâmetros da curva como ordem de cinética (b), energia de ativação E (eV) e, por conseguinte, o fator de frequência s (s^{-1}). Os parâmetros de ajuste, no entanto, devem descrever exatamente, ou o mais próximo a isso, a medida experimental utilizando o menor número de picos e a forma de testar a qualidade do ajuste é determinada através do FOM (*Figure of Merit*) de BALIAN e EDDY, (1977) dado pela equação 86. Em princípio quanto menor o valor do FOM, melhor é o ajuste.

$$FOM = \sum_i \frac{|Y_{Exper} - Y_{Fit}|}{A} \quad (86)$$

Sendo Y_{Exper} a curva experimental, Y_{Fit} o ajuste da curva, que dependerá dos parâmetros de deconvolução, e A a área da curva ajustada.

A utilização da CGCD para resolver as curvas TL tem sido amplamente aplicada desde os anos 1980 (HOROWITZ et al., 1986; FURETTA, 2010) e diversas funções para descrever os picos TL, resumidas por BOS et al., (1993; 1994) e HOROWITZ e YOSSIAN, (1995), foram propostas, sendo que a aproximação de PODGORSK et al., (1971) foi a primeira tentativa de resolver uma curva composta em suas componentes. Baseando-se nas equações de cinética da TL KITIS et al., (1998) propuseram novas funções para descrever a curva TL que, mantém as vantagens da equação de PODGORSK et al, (1971), e a mesma precisão das equações básicas de cinéticas da TL. Neste trabalho os parâmetros de deconvolução da TL foram obtidos através de planilhas do ®Microsoft Excel, que utiliza o “suplemento *Solver*”,

publicadas por AFOUXENIDIS et al., (2012) e gentilmente cedidas pelos autores citados. A equação para a deconvolução da curva experimental de TL utilizada nas planilhas é a de cinética de ordem geral proposta por KITIS et al., (1998), KITIS e GÓMEZ-ROS, (2000), KITIS, (2001), equação 87, e deriva do modelo apresentado por MAY e PARTRIDGE, (1964).

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{KT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{KT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (87)$$

Em que, $\Delta = 2KT/E$ e $Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$

As deconvoluções nos quartzos naturais foram realizadas sem prévio tratamento térmico após a dose de radiação, pois se pretendia analisar todos os picos TL que compõem a curva de emissão das amostras, incluindo os de baixas temperaturas. Como consequência, o pico em ~100 °C se tornou proeminente em relação aos demais picos, especialmente, para o quartzo hialino e rosa.

A figura 4.7 ('a a d') apresenta as análises das deconvoluções na TL-VIS obtidas para o quartzo verde, hialino, rosa e azul respectivamente.

Figura 4.7 – Deconvoluções das curvas de TL-VIS do quartzo a) verde, b) hialino, c) rosa e d) azul

Fonte: Imagem de próprio autor.

Como a intensidade dos picos TL de 100 °C das amostras de quartzo verde e azul são baixas em comparação com o hialino e rosa as deconvoluções nestes espécimes foram feitas com maior dose de radiação, 45,04 Gy. Já para as deconvoluções do hialino e rosa foi aplicada dose de 1,78 Gy. A taxa de aquecimento nestas análises foi de 5°C/s.

Através da deconvolução foi possível obter os parâmetros b , E , s e as temperaturas dos diferentes picos que compõem a emissão TL experimental. Pode-se observar pelas figuras 4.7 que o verde e o azul possuem semelhança entre si da mesma forma que o hialino e rosa. Os parâmetros da CGCD são apresentados na tabela 4.7 para o quartzo verde, hialino, rosa e azul.

Tabela 4.7 – Parâmetros de CGCD TL-VIS dos quartzos verde, hialino, rosa e azul.

Verde	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	FOM (%)
$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	98	135	200	270	320	417	5,18
$E(\text{eV})$	1,00	1,01	1,10	1,20	1,21	1,80	
$s(\text{s}^{-1})$	1,6E+13	9,8E+11	1,4E+10	3,3E+10	3,4E+09	2,89E+12	
b	1,1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
Integral	104128,2	22473,3	42815,1	28318,1	151040,6	9754,6	
Azul							
$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	97	152	200	273	388		2,88
$E(\text{eV})$	1,01	1,05	1,05	1,20	1,30		
$s(\text{s}^{-1})$	2,4E+13	8,9E+11	3,9E+10	2,6E+10	1,3E+09		
b	1,1	2,0	2,0	2,0	1,9		
Integral	2687978,1	16752,7	13756,9	48036,3	582237,3		
Hialino							
$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	100	152	377				4,65
$E(\text{eV})$	1,00	1,15	1,20				
$s(\text{s}^{-1})$	1,2E+13	2,9E+11	3,0E+08				
b	1,1	1,5	2,0				
Integral	811159,2	5369,8	4069,9				
Rosa							
$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	99	145	336				4,53
$E(\text{eV})$	1,00	1,20	1,80				
$s(\text{s}^{-1})$	1,5E+13	1,1E+14	2,2E+14				
b	1,1	1,8	1,3				
Integral	2099937,8	16965,9	15329,9				

Fonte: Próprio autor.

O quartzo verde foi ajustado com seis picos TL e o azul com cinco, nos quais observa-se que as temperaturas dos quatro primeiros picos ou coincidem ou são muito próximos. Da mesma forma, os parâmetros das armadilhas, para cada pico nos dois espécimes, apresentaram grande semelhança. A qualidade do ajuste,

verificado através do FOM, no entanto, foi melhor para o quartzo azul (2,88%), provavelmente, devido à maior resolução ocasionada pela maior intensidade da TL apresentada por este cristal, o que fez com que o ruído do sinal experimental diminuísse, principalmente, para os picos intermediários menos intensos nos demais cristais. Estes aspectos devem ser levados em consideração ao se interpretar as proporções dos parâmetros de ajuste.

O quartzo hialino e o rosa foram ajustados com três picos TL cada, sendo que a $T_{\text{máx}}$, E e b dos dois primeiros apresentaram grande semelhança. O fator de frequência do segundo pico do quartzo rosa são três ordens de grandeza superior ao pico correspondente do hialino, enquanto que o do terceiro são seis ordens de grandeza. Ambas as amostras tiveram ajuste (FOM) semelhantes, sendo o rosa um pouco melhor, devido aos motivos apresentados anteriormente, porém, neste caso, devido à melhor resolução do pico de maior temperatura.

Os dados de deconvolução do pico de ~ 100 °C, dos quatro espécimes de quartzo, mostraram-se semelhantes quanto a E , b e s , considerando-se que todos possuem a mesma ordem de grandeza apesar do azul ser ligeiramente superior. Os valores de energia das armadilhas que dão origem ao pico de ~ 100 °C obtidos para os espécimes naturais, com média de 1,0 eV, assemelham-se aos dados da literatura para o pico de 110 °C, como pode ser observado através da tabela 4.8 que apresenta as energias e fatores de frequência para os principais picos TL do quartzo.

De forma geral, os valores de E obtidos para os quatro espécimes naturais através da CGCD estão de acordo com os dados apresentados pelos diversos autores citados na tabela 4.8. Quanto aos valores de s , estes se mostraram variados entre os autores da literatura citada (tabela 4.8), mas não muito diferentes dos obtidos neste trabalho. As pequenas variações de E , principalmente, a partir do pico de ~ 280 °C, e s observadas entre este projeto e os da tabela 4.8, podem ser devidas ao fato dos diferentes tipos de quartzo envolvidos nos trabalhos, que são de origem sedimentar de diferentes continentes, sintéticos, de cerâmicas e quartzos hidrotermais; que podem conter impurezas diferentes em concentrações distintas. Além disso, métodos como decaimento isothermal, CGCD, crescimento inicial (*initial rise*), dentre outros, foram utilizados pelos autores citados para determinar as energias dos picos TL principais que encontraram em suas respectivas amostras, assim alguma distinção entre os dados pode ser esperada.

Tabela 4.8 – Energias e fatores de frequência para os principais picos TL obtidos pelos autores citados.

$T_{\text{máx}} (^{\circ}\text{C})$	T. Aquec. ($^{\circ}\text{C/s}$)	E (eV)	s(s^{-1})	Ref.
“110 $^{\circ}\text{C}$ ”	5	0,91	5,8E+10	SPOONER e QUESTIAUX, 2000
	4	1,00	5,4E+12	KITIS et al., 2002
	5	0,92-1,02		MEBHAH et al., 2006
	1	0,67		KELES et al, 2016
	3	0,79	4,0E+10	VACCARO et al., 2017
	Várias	0,90	8,3E+11	SCHMIDT et al., 2018
“~150 $^{\circ}\text{C}$ ”	5	1,08	4,4E+12	SPOONER e QUESTIAUX, 2000
	4	1,10	4,2E+12	KITIS et al., 2002
	2	1,22	3,4E+13	VERONESE et al., 2004
“~200 $^{\circ}\text{C}$ ”	4	1,2	7,0E+11	KITIS et al., 2002
	2	1,36	2,23E+13	VERONESE et al., 2004
	5	1,16-1,19		MEBHAH et al., 2006
“~280 $^{\circ}\text{C}$ ”	5	1,5	1,5E+13	SPOONER e QUESTIAUX, 2000
	4	1,3	9,1E+10	KITIS et al., 2002
“~325 $^{\circ}\text{C}$ ”	5	1,6	5,7E+12	SPOONER e QUESTIAUX, 2000
	4	1,33	3,2E+11	KITIS et al., 2002
		1,44-1,65		JAIN et al., 2007
“~375 $^{\circ}\text{C}$ ”	5	1,36-1,42		MEBHAH et al., 2006
	Várias	1,88	4,8E+13	SPOONER e FRANKLIN, 2002

Fonte: Descritas na tabela.

Segundo estes resultados, podemos notar que os espécimes com maior variedade de impurezas apresentaram TL a altas temperaturas, acima de 390 $^{\circ}\text{C}$.

4.5 Caracterização Luminescente – LOE

Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados de caracterização de luminescência opticamente estimulada (LOE). Os tópicos dessa etapa foram divididos de acordo com o tipo de estimulação, contínua (CW-LOE) e linearmente modulada (LM-LOE). Legendas internas foram inseridas nos gráficos apresentados de modo a facilitar a interpretação do estudo realizado. As análises de LOE foram feitas com estimulação azul, tanto na CW-LOE quanto na LM-LOE, e a detecção foi no espectro UV. Cabe salientar que a aquisição dos dados de intensidade da LOE, com ambas as formas de estimulação, foi feita a cada 0,25 segundos, ou seja, para uma análise de 40 segundos de estimulação foi gerado um total de 160 pontos de intensidade ou 4 canais por segundo, exceto quando indicado.

4.5.1 LOE Contínua (CW-LOE)

Os protocolos de múltiplas alíquotas (MAR) e alíquota única (SAR), apresentados nas subseções de 2.5.3, foram feitos através de CW-LOE, para isso, foram empregados os quartzos naturais caracterizados anteriormente. A figura 4.8 apresenta uma análise de CW-LOE feita em temperatura ambiente (*Room Temperature* – RT), em escala linear ‘a’ e, para melhor visualização, em escala logarítmica ‘b’, para os quatro espécimes de quartzo irradiados com dose beta de 15,0 Gy e sem tratamento térmico.

Figura 4.8 – Emissão de CW-LOE dos quatro espécimes de quartzo em escala linear a) e logarítmica b) em temperatura ambiente (RT) e sem tratamento térmico

Fonte: Imagem de próprio autor.

É possível observar que a resposta LOE à dose de radiação é distinta para cada espécime de quartzo, onde o hialino apresentou a maior intensidade luminescente (~ 42000 contagens), seguido do verde (~ 25000), rosa (~ 15000) e por fim o azul (~ 10000). O decaimento da LOE é mais rápido para o verde, conforme o tempo de iluminação, atingindo um valor de BG em cerca de 3 segundos decorridos do início da estimulação. Já o azul apresenta intensidade equivalente ao BG 45 segundos após a iluminação ter-se iniciado, enquanto que o rosa e o hialino em cerca de 60 e 120 segundos, respectivamente. Considerando-se o modelo de três componentes (rápida, média e lenta) para descrever a emissão de LOE (SMITH e RHODES, 1994; BAILEY et al., 1997), nota-se certa semelhança entre os decaimentos da LOE do rosa e do azul, onde, aparentemente, a intensidade é dominada pela componente intermediária, enquanto que no verde e no hialino a componente rápida parece

dominar. Essa questão será analisada, com maiores detalhes, através da deconvolução teórica da emissão de LOE dos quatro espécimes de quartzo.

A figura 4.9 mostra, novamente, a emissão de LOE dos quatro espécimes de quartzo naturais irradiados com 15,0 Gy, porém, com tratamento térmico de 160 °C (taxa de 5 °C/s) e permanência de 10s nesta temperatura após a irradiação. A emissão de LOE, após o aquecimento, foi obtida em temperatura ambiente (RT). O aquecimento seguido da dose de radiação elimina a contribuição de cargas aprisionadas em armadilhas rasas, e por isso, instáveis, na LOE fazendo com que a luminescência após o aquecimento seja devida, somente, às armadilhas mais profundas e estáveis. Nos cristais de quartzo encontrados em sedimentos e cerâmicas antigas, a contribuição da luminescência das armadilhas rasas decai e é “apagada” em temperatura ambiente, pois a probabilidade de escape das cargas é alta em armadilhas que possuem baixas energias de ativação e sofrem depleção (*fading*) natural (AITKEN, 1985; MCKEEVER, 1985; AITKEN, 1998).

Figura 4.9 – Emissão de CW-LOE dos quatro espécimes de quartzo após tratamento térmico em 160 °C. Eixo da abscissa apresentado em escala logarítmica

Fonte: Imagem de próprio autor.

O aquecimento em 160 °C causou a diminuição da intensidade da LOE em todos os espécimes de quartzo (figura 4.9), sendo o hialino o que teve maior decréscimo de intensidade (~98%), seguido do rosa (~90%), azul (~80%) e verde (~68%). A drástica diminuição da intensidade do quartzo hialino sugere que esta é devida, principalmente, às armadilhas rasas, da mesma forma que o rosa e, possivelmente, o azul. Não obstante estes três espécimes foram os que apresentaram maior intensidade do pico TL de ~100 °C.

O quartzo verde, no entanto, permaneceu como “exceção” à intensa diminuição da LOE dos demais quartzos. Embora sua emissão de LOE tenha diminuído com o aquecimento, este foi o que menos perdeu intensidade, ~68%. Esta observação sugere que uma parte de sua luminescência tem origem em armadilhas com mais alta energia de ativação, ou seja, mais profundas. As amostras que foram submetidas ao tratamento térmico também serão submetidas ao processo de deconvolução.

O estudo da resposta de LOE de cada espécime de quartzo foi novamente avaliado, porém utilizando diversas doses numa mesma alíquota em que o estímulo óptico foi feito em conjunto com aquecimento e com tratamento térmico superior ao utilizado no ensaio anterior. Na figura 4.10 ‘a e b’ é apresentada a emissão de LOE para uma única alíquota do quartzo verde irradiada com diferentes doses de radiação beta (0,89 a 45,04 Gy) sem e com tratamento térmico após as irradiações. O aquecimento após as irradiações foi de 200 °C com taxa de 10 °C/s e 10s de permanência na temperatura final e o estímulo óptico foi realizado em 120 °C. Cabe frisar que o estímulo óptico realizado em conjunto com aquecimento só tem início após o termopar do equipamento atingir a temperatura pré-programada.

Figura 4.10 – Emissão de CW-LOE do quartzo verde em que a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico em 200 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

Em detalhe, dentro das figuras ‘a e b’, é apresentada a curva de crescimento da intensidade x dose para o intervalo de 0,89 a 45,04 Gy ajustada através de uma função linear (®OriginPro 8.0) que forneceu valores de coeficiente de determinação (R^2) de 0,999 quando não se aplica o tratamento térmico e de 0,996 após aquecimento em 200 °C. O coeficiente de determinação serve para avaliar a

qualidade do ajuste da curva de crescimento. De forma geral, a LOE emitida pelo quartzo verde após TT não sofreu decréscimo significativo de intensidade (apenas ~7,5%), diferentemente, do observado nas figuras 4.8 e 4.9 e o crescimento da LOE em ambos os casos, sem e com TT, seguiu uma função linear conforme o aumento das doses de radiação.

Figura 4.11 – Emissão de CW-LOE do quartzo hialino em que a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico em 200 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

A LOE do quartzo hialino, cujo resultado é apresentado na figura 4.11 ‘a e b’, apresentou crescimento com as doses de radiação, sendo que a intensidade máxima após o TT diminuiu cerca de 40% em relação à análise sem a utilização do TT. O crescimento observado, no entanto, não seguiu uma função do tipo linear em ambos os casos, sem e com TT após as irradiações, como pode ser visto em ‘a’ e ‘b’ na figura 4.11, respectivamente. O detalhe interno na figura 4.11 ‘a’ mostra o ponto de máxima intensidade LOE para cada dose radiação beta (gráfico intensidade x dose) em que se observa um crescimento supralinear (resposta acima da linearidade) até 45,04 Gy, sendo que as doses de 0,89 e 1,78 Gy apresentaram, praticamente, a mesma intensidade. A emissão de LOE deste espécime de quartzo após o TT, figura 4.11 ‘b’, apresentou um formato de decaimento diferenciado da LOE “comum”, que seria uma curva exponencial decrescente (AITKEN, 1998), para a dose de radiação de 45,04 Gy. Nos primeiros décimos de segundos da LOE há uma pequena diminuição de intensidade que, em seguida, passa a aumentar e a apresentar uma longa cauda de fosforescência persistente. Esse resultado sugere que o quartzo hialino é fortemente influenciado pelos sucessivos ciclos de iluminação e irradiação que se manifestaram como fototransferência em sua

resposta luminescente. Durante os ciclos de mensuração cargas armadilhadas em níveis energéticos mais profundos podem ter sido promovidos a níveis energéticos mais rasos causando o preenchimento destas armadilhas e aumentando, desproporcionalmente, a emissão de LOE (MCKEEVER e CHEN, 1997) dando origem ao efeito da fototransferência. O fenômeno de fototransferência é observado, geralmente, em maior frequência em análises de TL, mas neste caso, esta parece ser a responsável pelo efeito observado no quartzo hialino quando irradiado com dose mais elevada e submetido a tratamento térmico. Já no detalhe interno em 4.11 'b' o gráfico intensidade x dose apresentou, em primeiro momento, de zero a 0,89-1,78 Gy resposta supralinear; aproximadamente linear de 1,78 a 22,76 Gy; e leve sublinearidade até 45,04 Gy.

Como mencionando anteriormente, subcapítulo 2.5.4, o comportamento desejável para um monitor de radiação, tanto artificial quanto natural, é que este exiba uma relação de linearidade em sua resposta à dose. Geralmente, para a maioria dos TLDs e OSLDs a relação é linear para baixas faixas de dose e sublinear para altas doses. A sublinearidade ocorre quando os centros de armadilhas se tornam saturados quando submetidos a altas doses de radiação. A equação (88) a seguir é uma função exponencial de saturação que pode ser utilizada como uma aproximação para explicar esse fenômeno.

$$S(D) = a(1 - e^{-bD}) \quad (88)$$

Onde a é uma constante de proporcionalidade e b um parâmetro livre. Em baixas doses, esta função se aproxima da relação linear $S(D) = abD$, enquanto que em altas doses, a resposta do material é menor, caracterizando resposta sublinear à dose (LAWLESS et al., 2009; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

A supralinearidade ocorre quando a competição entre diferentes armadilhas e centros de recombinações, durante a irradiação ou leitura, produz no material maior emissão do que seria esperado com base na resposta em baixas doses. Um exemplo do processo de competição que pode levar a supralinearidade é a presença de um centro de armadilha competidora profunda. Em baixas doses, o centro de armadilha profunda compete na captura de cargas na banda delocalizada durante a irradiação e leitura da LOE, como resultado a emissão de LOE relacionada às cargas armadilhadas na “armadilha principal” será menor do que teria sido na ausência da armadilha profunda. Contudo, à medida que a dose aumenta, a armadilha profunda fica saturada, mais cargas estão disponíveis para

aprisionamento na armadilha principal durante a irradiação e menos cargas estimuladas da armadilha principal durante a leitura são capturadas pelo centro de armadilha profunda. O resultado final é que mais luz é produzida do que seria esperado a partir de doses baixas quando as armadilhas profundas são esvaziadas (BANERJEE, 2001; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011). Diversos modelos para explicar o comportamento não linear da resposta à dose em materiais termoluminescentes foram investigados ao longo dos anos (CHEN et al., 1981; SUNTA et al., 1994; LEE e CHEN, 1995), nos quais, geralmente, tais modelos dependem de aproximações ou soluções numéricas para as equações de taxas para um sistema particular (MCKEEVER, 1985).

O resultado do ensaio para o quartzo rosa é mostrado na figura 4.12 'a e b' sem e com TT, respectivamente. Comparando-se as intensidades antes e após o TT, a diminuição do sinal da LOE deste espécime foi de, aproximadamente, 16%. A mensuração da LOE sem TT apresentou crescimento supralinear, como pode ser visto no detalhe em 'a' da figura citada, até a dose de 22,76 Gy e crescimento, aproximadamente, linear de 9,07 até 45,04 Gy.

Figura 4.12 – Emissão de CW-LOE do quartzo rosa em que a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico em 200 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

Já para o gráfico construído após a aplicação do TT, apresentado no detalhe 'b', o crescimento da LOE foi supralinear para baixas doses e sublinear para as altas. Este resultado é muito semelhante ao obtido pelo quartzo hialino, como pode ser visto na figura 4.11 'b', apesar do rosa não ter apresentado efeito de fototransferência.

A emissão de LOE do quartzo azul, com e sem TT, é apresentada na figura 4.13 'a' e 'b'. O gráfico da intensidade x dose detalhada em 'a' mostra que o comportamento da LOE do quartzo azul segue um crescimento supralinear até 22,76 Gy, mas assemelhando-se ao linear entre 9,07 e 45,04 Gy. Esse mesmo comportamento é observado no gráfico de emissão de LOE quando se aplica o TT, apresentado no detalhe 'b'. Podemos notar também que a diminuição de intensidade após aquecimento em 200 °C foi ínfimo quando comparado ao resultado sem a utilização do TT, apenas ~8,0%. O quartzo azul foi o que mais se assemelhou ao bom resultado apresentado pelo quartzo verde, tanto em termos de intensidade quanto de ajuste, embora com alguma ressalva.

Figura 4.13 – Emissão de CW-LOE do quartzo azul em que a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico em 200 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

4.5.2 Protocolo de Múltiplas Alíquotas – MAR

O protocolo de múltiplas alíquotas, como mencionado anteriormente, emprega diversas alíquotas de mesma massa irradiadas com diferentes doses regenerativas que são utilizadas para construir a curva de calibração e, por fim, obter um valor médio de D_E . Um teste de recuperação de dose foi realizado nos quatro espécimes de quartzo. Esse teste consistiu em aplicar uma dose conhecida de radiação beta de 11,9 Gy e tentar recuperá-la através do protocolo MAR, tratando tal dose como se fosse desconhecida. As doses de radiação regenerativas foram de 5,02, 9,96, 15,0 e 19,93 Gy. Após cada dose de radiação foi feito um tratamento térmico em 160 °C, com taxa de aquecimento de 5°C/s, e permanência de 10 segundos na temperatura final. Essa temperatura de TT foi selecionada, pois nesta o quartzo hialino não

apresentou fototransferência. A mensuração da LOE foi realizada em 120 °C com 250 segundos de estimulação. Apenas uma alíquota foi utilizada para cada dose de radiação, portanto, cinco alíquotas no total (quatro regenerativas e uma que equivale a D_E) para cada espécime de quartzo, sendo a massa controlada através de um dosador de acrílico, conforme descrito no subcapítulo 3.3.2. A curva de calibração foi construída utilizando o primeiro ponto da emissão de LOE, ou seja, a intensidade máxima.

Figura 4.14 – a) Emissão de LOE do quartzo verde utilizando o protocolo de múltiplas alíquotas; b) curva de calibração para o quartzo verde para recuperar uma dose de 11,9 Gy, onde obteve-se $D_E = 10,8$ Gy

Fonte: Imagem de próprio autor.

Na figura 4.14 'a e b' é apresentada a emissão de LOE para cada dose regenerativa, incluindo a dose de recuperação, e a curva de calibração com o valor de D_E obtido, respectivamente. Em 'a' pode-se notar que a intensidade luminescente decai para um valor de BG, para todas as doses de radiação, após cerca de um segundo de estimulação. O rápido decaimento da LOE do quartzo quando exposto a uma fonte de luz, mesmo que por apenas alguns segundos, é importante, pois viabiliza e forma a base do método de datação por LOE (HUNTLEY et al., 1985) onde, dependendo do tipo de processo deposicional, o tempo de exposição do grão à luz é muito curto ou prejudicado. Em 'b' o resultado da máxima intensidade da LOE forneceu um ajuste linear da curva de calibração com R^2 de 0,998, o que significa que o crescimento do sinal de LOE de acordo com a dose de radiação ocorreu linearmente. O resultado do ajuste obtido através do protocolo MAR é muito próximo aos obtidos no teste sem e com TT em 200 °C do quartzo verde apresentado na figura 4.10 'a e b'. Esse comportamento é comumente observado na

LOE do quartzo, principalmente, nos de origem sedimentar até certo valor de dose, após o qual pode apresentar saturação (MURRAY e WINTLE, 2000; LI et al., 2015; FAERSHTEIN et al., 2018; ANECHITEI-DEACU et al., 2018). No entanto, apesar do valor da dose de recuperação (11,9 Gy) ter se localizado entre as doses regenerativas de 9,96 e 15,0 Gy o valor recuperado não foi o mesmo aplicado, mas 10,8 Gy. Isso pode ser devido a erros nas massas das alíquotas, mesmo essas tendo sido controladas com o dosador, algum erro pode ser esperado. Com a utilização de mais alíquotas para cada dose regenerativa e de recuperação, provavelmente, o valor de D_E melhoraria, pois seria obtido um valor médio, entretanto, mesmo assim a dose de 10,8 Gy é um valor aceitável se considerarmos uma incerteza de 10%.

A figura 4.15 ‘a e b’ apresenta a emissão de LOE para as diferentes doses regenerativas de radiação aplicadas no quartzo hialino e o gráfico intensidade x dose de radiação, respectivamente. Neste espécime de quartzo observa-se que o crescimento da LOE não ocorreu de acordo com a dose de radiação. A luz emitida pelas alíquotas de dose 5,02, 9,96 e 15,0 Gy cresce de maneira, aproximadamente, linear, enquanto que a dose de 19,93 Gy diminui.

Figura 4.15 – a) Emissão de LOE do quartzo hialino utilizando o protocolo de múltiplas alíquotas; b) gráfico intensidade x dose de radiação para o quartzo hialino

Fonte: Imagem de próprio autor.

A LOE emitida pela alíquota de dose a recuperar (11,9 Gy) apresentou comportamento oposto à dose regenerativa de 19,93 Gy, crescendo muito acima das demais, como pode ser visto na figura 4.15 ‘b’. Uma possível explicação para tal comportamento é o observado no método de datação por *single grain*, onde, constantemente, é reportado que alguns grãos de quartzo apresentam super-

luminescência enquanto outros são, praticamente, não luminescentes (THOMSEN et al., 2002; BØTTER-JENSEN et al., 2003).

O resultado de múltiplas alíquotas do quartzo rosa é apresentado na figura 4.16 'a e b'. Da mesma forma que o hialino o quartzo rosa apresentou divergência em sua emissão de LOE em, praticamente, todas as doses, regenerativas e de recuperação. Apenas as doses baixas, 5,02 e 9,96 Gy, apresentaram crescimento enquanto que as demais saturaram.

Figura 4.16 – a) Emissão de LOE do quartzo rosa utilizando o protocolo de múltiplas alíquotas; b) gráfico intensidade x dose de radiação para o quartzo rosa

Fonte: Imagem de próprio autor.

No quartzo azul, cujo resultado é apresentado na figura 4.17 'a e b', foi observada super-luminescência na alíquota irradiada com 9,96 Gy. As demais alíquotas emitiram LOE de acordo com a dose de radiação, ou seja, maior intensidade para as maiores doses e menor intensidade para as menores doses. Se observarmos os dados na figura 4.17 'b', podemos notar que o crescimento da LOE ocorre de forma linear se a dose de 9,96 Gy não for levada em consideração. Assim, removendo-se este ponto do gráfico dose x intensidade, foi possível obter um ajuste do tipo linear, cujo valor de R^2 foi de 0,9998, fornecendo um valor de dose recuperada de 9,0 Gy (gráfico não apresentado). Apesar da super-luminescência de uma dose regenerativa e do valor da dose "desconhecida" recuperada ter sido inferior à aplicada foi possível ajustar uma curva de crescimento e obter o valor de D_E para o quartzo azul. O resultado do ajuste obtido para o quartzo azul através do protocolo MAR se assemelha ao obtido para o quartzo verde, da mesma forma que no ensaio anterior utilizando uma única alíquota sem e com TT em 200 °C após as doses regenerativas.

Figura 4.17 – a) Emissão de LOE do quartzo azul utilizando o protocolo de múltiplas alíquotas; b) gráfico intensidade x dose de radiação para o quartzo azul

Fonte: Imagem de próprio autor.

Os resultados obtidos no ensaio de recuperação de dose utilizando o protocolo de múltiplas alíquotas e do teste anterior com TT em 200 °C sugerem que apenas o quartzo verde e azul, embora super-luminescência e menor valor de D_E tenham sido observados neste último, se mostraram adequados, em princípio, para análises de LOE. Os dados também apontam que os quartzos utilizados neste trabalho são, fortemente, influenciados pela temperatura de tratamento térmico em especial o hialino e o rosa que apresentaram baixa resposta luminescente e fototransferência após aquecimento. Estes dados reforçam a importância do estudo da temperatura de aquecimento para tratar as amostras, como apresentado por TATUMI et al., 2012, uma vez que a temperatura é conhecida por causar as mais variadas alterações nas propriedades dos materiais. Assim, o protocolo de alíquota única (SAR) foi utilizado, com diferentes doses de recuperação e de regeneração, empregando diversas temperaturas de tratamento térmico após as doses regenerativas para averiguar a temperatura adequada para determinação da D_E em cada espécime de quartzo.

4.5.3 Protocolo de Alíquota Única – SAR

Nesta parte são apresentados os resultados dos testes de recuperação de dose utilizando o método de alíquota única (SAR) proposto por MURRAY e WINTLE, (2000; 2006) empregando diferentes temperaturas de TTs após as doses regenerativas (L_i).

As doses a recuperar, equivalentes a dose de radiação natural, portanto D_E , foram divididas em três categorias, baixa, intermediária e alta, cujos dados experimentais estão resumidos na tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Dados experimentais utilizados nos testes de recuperação de dose através do protocolo de SAR.

Doses Recuperar (D_E)	Doses Regenerativas (L_i)	Dose Teste (L_{Ti})
37s (~3,0 Gy)	12s (0,97 Gy), 24s (1,94 Gy), 36s (2,92 Gy), 48s (3,89 Gy)	4s (0,324 Gy)
300 s (24,3 Gy)	100s (8,1 Gy), 200s (16,2 Gy), 300s (24,3 Gy), 400s (32,4 Gy)	30s (2,43 Gy)
450s (36,45 Gy)	100s (8,1 Gy), 200s (16,2 Gy), 300s (24,3 Gy), 400s (32,4 Gy), 500s (40,5 Gy), 600s (48,6 Gy)	45s (3,65 Gy)
600s (48,6 Gy)	500s (40,5 Gy), 600s (48,6 Gy), 700s (56,7 Gy), 800s (64,8 Gy), 1000s (81,0 Gy)	60s (4,86 Gy)

Fonte: Próprio autor.

As temperaturas de TTs utilizadas após as doses regenerativas compreenderam o intervalo de 160 °C a 260 °C, com incremento de 10 °C, para a dose de recuperação baixa (3,0 Gy). Para a dose intermediária de 24,3 Gy as temperaturas de TTs utilizadas também foram de 160 °C a 260 °C, porém com incremento de 20 °C até 200 °C; de 200 a 260 °C o incremento foi de 10 °C. O teste de temperatura de tratamento térmico para recuperação de dose foi realizado apenas para a irradiação com dose baixa (3,0 Gy) e intermediária (24,3 Gy), sendo que para cada temperatura de TT empregada na determinação de D_E uma alíquota de cada espécime de quartzo foi utilizada. Quanto às demais irradiações (450 s e 600 s), o valor de D_E foi determinado utilizando a melhor temperatura de TT obtida nos testes de recuperação de dose das alíquotas irradiadas com 3,0 Gy e 24,3 Gy.

A temperatura de tratamento térmico após a dose teste (L_{Ti}) foi mantida constante sempre em 200 °C para todas as doses do teste de recuperação. A taxa de aquecimento durante os TTs foi de 5 °C/s, com dez segundos de permanência na temperatura final, e a LOE foi realizada com estímulo térmico de 120 °C.

Os valores de D_E do teste de recuperação foram determinados através do *software Analyst* da Risø DA-20. A curva de calibração foi construída utilizando a integral dos 7 primeiros pontos da emissão de LOE das amostras. O BG é automaticamente descontado pelo *software* e seu valor foi obtido através da integral dos pontos 80 a 100 da curva de luminescência. Para fins de esclarecimentos, como

mentionado anteriormente, neste projeto foram utilizados 4 canais por segundo para mensuração da LOE, o que significa que em uma análise com 40 segundos de estímulo óptico um total de 160 pontos de dados de luminescência foram gerados, dessa forma cada ponto (ou canal) equivale a quantidade de luz emitida pelas amostras a cada 0,25 s.

4.5.3.1 Protocolo de Alíquota Única (SAR) – Dose Baixa (3,0 Gy)

Na tabela 4.10 a seguir são mostrados os resultados de D_E , *recycling* e *recuperation* do teste de recuperação de dose de 3,0 Gy para o quartzo verde utilizando TT de 160 a 260 °C após as doses regenerativas. Os valores de dose equivalente são apresentados em função do tempo de irradiação, em segundos, e em Gy para facilitar a comparação.

Para as temperaturas de TT mais baixas, de 160 a 210 °C podemos notar que os valores de D_E recuperados foram os que mais se aproximaram da dose de simulação natural, ou seja, da dose de recuperação de 3,0 Gy. Para as temperaturas de 220 °C e 260 °C a D_E não pôde ser determinada, pois a curva de crescimento não forneceu ajuste adequado. Quanto às temperaturas de 230 a 250 °C, apesar da D_E ter sido obtida seu valor diferiu, expressivamente, da dose aplicada, sendo 32 % inferior para o TT a 230 °C e 60% superior para 240 °C. Os ajustes obtidos para todas as temperaturas de TTs foram do tipo linear.

Tabela 4.10 – Valores de D_E , *Recycling* e *Recuperation* obtidos para o quartzo verde com dose de recuperação de 37 s (3,0 Gy). Como critério de aprovação os valores de *recycling* e *recuperation* devem ser inferiores a 10% e 5%, respectivamente (MURRAY e WINTLE, 2000).

Temperatura (°C)	D_E (s)	D_E (Gy)	<i>Recycling</i> (%)	<i>Recuperation</i> (%)
160	37,6±11,5	3,05±0,93	0,96±0,37	0,5±2,0
170	31,0±7,4	2,51±0,60	0,74±0,26	0,5±2,4
180	36,6±10,2	2,96±0,83	1,96±1,21	1,2±2,5
190	37,6±11,4	3,05±0,92	0,87±0,43	3,0±1,8
200	36,8±8,3	2,98±0,67	1,43±0,37	7,6±3,3
210	36,3±9,1	2,94±0,74	1,50±0,32	5,7±2,1
220	---	---	---	---
230	25,3±3,9	2,05±0,32	0,92±0,33	6,8±2,6
240	59,5±20,5	4,82±1,66	0,90±0,30	3,2±2,5
250	44,1±6,8	3,57±0,55	1,21±0,21	2,4±1,1
260	---	---	---	---

Fonte: Próprio autor.

Apesar do resultado compatível da D_E , obtida com os TTs em baixas temperaturas, com a dose de recuperação o desvio apresentado por essas alíquotas se mostrou elevado, acima dos 10% geralmente adotados, estatisticamente, como aceitáveis. Esse alto desvio pode ter sido ocasionado pelo baixo valor da dose teste, que foi de 4 s (0,324 Gy), uma vez que a resposta luminescente destes quartzos naturais são baixas, mesmo com doses mais altas, como pode ser observado através das figuras 4.14 a 4.17, onde o verde apresenta apenas cerca de 3 mil contagens quando irradiado com 5,02 Gy de radiação beta ao ser aquecido a 200 °C. Como a curva de calibração é obtida através da razão da dose regenerativa pela dose teste e esta última por ser baixa, portanto próxima ao BG, resulta em uma alta dispersão na razão L_i/L_{Ti} como pode ser visto na figura 4.18 'a' que é o ajuste obtido para o quartzo verde em 200 °C. A figura 4.18 'b' é o ajuste para a temperatura de TT de 250 °C. O gráfico de ajuste da razão da dose regenerativa pela dose teste fornecida pelo *software* da Risø utiliza L_x como as diferentes doses regenerativas e T_x como a dose teste. No texto deste trabalho o L_x foi chamado de L_i e T_x de L_{Ti} .

Quanto ao teste de *recycling* estes se mostraram inferiores aos 10% recomendados por MURRAY e WINTLE, (2000) como critério de aprovação. Entretanto, quanto ao teste de *recuperation* este foi superior ao máximo de 5% recomendado para aprovação na D_E das temperaturas de 200, 210 e 230 °C. De forma criteriosa estas três alíquotas estariam reprovadas no teste, porém foram mantidas devido ao alto desvio apresentado por estas, que se levados em consideração quanto ao limite inferior estariam abaixo dos 5%.

Figura 4.18 – Curva de calibração do quartzo verde utilizando o protocolo de alíquota única com TT de 200 °C a) e 250 °C b) após as doses regenerativas

Fonte: Imagem de próprio autor.

A figura 4.19 é o resumo dos resultados obtidos para o teste de SAR aplicado ao quartzo verde com dose de recuperação de 3,0 Gy. Neste gráfico é apresentada a distribuição da D_E de acordo com as temperaturas de aquecimento após as doses regenerativas bem como os valores de *recycling* e *recuperation* nos detalhes internos, quando notamos um aumento no intervalo de 200-230 °C. A linha vermelha nos dados de D_E serve como referência para a dose de recuperação de 3,0 Gy; nos testes de *recycling* (em 1%) e *recuperation* (em 2%) é um guia para facilitar a visualização de suas distribuições de acordo com os TTs.

Figura 4.19 – Gráfico da distribuição de D_E , *recycling* e *recuperation* de acordo com os TTs para o quartzo verde obtido através do método de SAR para dose de recuperação de 3,0 Gy (linha vermelha)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Da figura 4.19 pode-se, claramente, notar a formação de um platô nos valores de D_E de 160 a 210 °C. Na prática isso significa que é possível utilizar qualquer valor de TT neste intervalo para se determinar a dose equivalente no quartzo verde. O resultado deste ensaio reforça a observação de que para amostras jovens, ou seja, com valores de D_E inferiores a 5,0 Gy, é recomendada a utilização de baixas temperaturas de TTs (~200 °C) em rotinas laboratoriais (RHODES, 2000; WINTLE e MURRAY, 2006; BALLARINI et al., 2007).

Os demais espécimes de quartzo, hialino, rosa e azul não forneceram resultados para este teste de recuperação de dose além dos apresentados na figura 4.20 'a, b e c'. De modo geral, estes três espécimes não são sensíveis às baixas doses de radiação, assim a razão L_i/L_{Ti} (L_x/T_x na Risø) não cresce. Os únicos dados

obtidos para esses quartzos foram em: 200 °C para o hialino com $D_E = 88,4 \pm 31,8$ s ($7,16 \pm 2,6$ Gy), *recyc.* (%) = $1,02 \pm 0,41$, *recup.* (%) = $0,7 \pm 0,9$ %; 250 °C para o rosa $D_E = 67,6 \pm 6,0$ s ($5,48 \pm 0,5$ Gy), *recyc.* (%) = $1,27 \pm 0,15$, *recup.* (%) = $0,6 \pm 0,4$; e 240 °C para o azul $D_E = 54,3 \pm 11,2$ s ($4,4 \pm 0,9$ Gy), *recyc.* (%) = $1,1 \pm 0,23$, *recup.* (%) = $0,01 \pm 0,9$.

Figura 4.20 – Curva de calibração e D_E obtida através do método de SAR para o quartzo a) hialino com TT em 200 °C, b) rosa em 250 °C e c) azul em 240 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

4.5.3.2 Protocolo de Alíquota Única (SAR) – Doses Intermediárias (24,3 e 36,45 Gy)

Nesta seção são apresentados os resultados do teste de recuperação de dose através do protocolo SAR para as doses intermediárias, em que o estudo da temperatura de TT foi realizado apenas para a dose de 300 s (24,3 Gy), enquanto que na dose de 450 s (36,45 Gy) foi a aplicação da melhor temperatura de TT obtida.

Na tabela 4.11 são apresentados os resultados do teste de recuperação para a dose de 24,3 Gy empregando diferentes TTs para o quartzo verde. Comparando os dados obtidos neste ensaio com os da tabela 4.10, podemos notar que o conjunto de resultados da D_E , *recycling* e *recuperation* apresentaram melhora expressiva com o aumento da dose de recuperação e, portanto, das doses regenerativas e teste. Com relação à dose equivalente, os ajustes das curvas de crescimento, que foram todos do tipo exponencial, sendo a figura 4.21 um exemplo dessas, forneceram valores semelhantes à dose de recuperação com incertezas inferiores a 10% em todas as temperaturas de TTs, permanecendo como exceção apenas a alíquota tratada em 200 °C. Os valores de *recycling* e *recuperation* se mostraram uniformes em torno de 1,0% e inferiores a 0,5% respectivamente.

Tabela 4.11 – Valores de D_E , *Recycling* e *Recuperation* obtidos para o quartzo verde com dose de recuperação de 300 s (24,3 Gy). Como critério de aprovação os valores de *recycling* e *recuperation* devem ser inferiores a 10% e 5%, respectivamente (MURRAY e WINTLE, 2000).

Temperatura (°C)	D_E (s)	D_E (Gy)	<i>Recycling</i> (%)	<i>Recuperation</i> (%)
160	306,4±24,8	24,82±2,01	0,94±0,07	0,01±0,2
180	304,8±17,8	24,69±1,44	1,00±0,06	0,3±0,1
200	395,9±34,8	32,07±2,82	0,90±0,06	0,4±0,2
210	303,2±17,7	24,56±1,43	1,06±0,06	0,2±0,1
220	309,9±18,3	25,10±1,48	1,05±0,06	0,01±0,1
230	293,6±17,3	23,78±1,40	1,12±0,07	0,2±0,2
240	286,4±16,0	23,20±1,30	1,07±0,06	0,01±0,2
250	299,4±17,2	24,25±1,39	0,96±0,06	0,3±0,1
260	320,3±22,5	25,94±1,82	1,00±0,06	0,2±0,2

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.21 – Curva de calibração e D_E obtida através do método de SAR para o quartzo verde com TT em 210 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

Os dados apresentados na tabela 4.11 são resumidos, graficamente, na figura 4.22, que facilita a identificação do platô de D_E e a distribuição do *recycling* e *recuperation*. Este resultado mostra que se pode utilizar qualquer temperatura de TT entre o intervalo de 160 a 260 °C, excluindo-se apenas 200 °C, para determinar a dose equivalente no quartzo verde quando esta é mais elevada. Embora tenha sido comprovado que qualquer dessas temperaturas de TT possa ser utilizada neste espécime de quartzo, MURRAY et al., (1997) e WINTLE e MURRAY, (2006) sugerem que para amostras de sedimento antigas, portanto com alto valor de D_E (acima de 20 Gy), a utilização de TT em temperaturas elevadas (~260-280 °C) é aconselhável, se há presença de platô no teste de recuperação, como uma forma de garantir que o efeito *thermal transfer* seja evitado causando sub e/ou

superestimação da D_E (RHODES, 1988; AITKEN e SMITH, 1998; RHODES, 2000; WALLINGA et al., 2001).

Figura 4.22 – Gráfico da distribuição de D_E , *recycling* e *recuperation* de acordo com os TTs para o quartzo verde obtido através do método de SAR para a dose de recuperação de 24,3 Gy (linha vermelha)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Os resultados do teste de recuperação obtidos para o quartzo hialino foram piores do que os obtidos no teste de 3,0 Gy do subcapítulo anterior, ou seja, nenhum valor de D_E pôde ser determinado, pois a razão L_i/L_{Ti} não cresceu apresentando saturação em cerca de 300 s (24,3 Gy) e 200 s (16,2 Gy) de irradiação após TT em 210 e 220 °C como pode ser visto na figura 4.23 'a e b', respectivamente. De todas as temperaturas para TT utilizadas apenas a alíquota aquecida em 210 °C foi aprovada nos testes de *recycling* e *recuperation*.

Figura 4.23 – Curva de crescimento obtida através do método de SAR para o quartzo hialino com TT em a) 210 °C e b) em 220 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

A razão pela qual o ajuste não foi possível para o quartzo hialino pode estar relacionado ao efeito da fototransferência observado nas alíquotas tratadas em temperaturas abaixo de 240 °C. Esse efeito, associado à baixa intensidade, causaram o crescimento anormal da emissão de LOE deste espécime prejudicando o *plot* de L_i/L_{Ti} das doses regenerativas e seu ajuste.

Figura 4.24 – Efeito da fototransferência e emissão de LOE do quartzo hialino com doses regenerativas e de teste, previamente, aquecido em 160 °C a) e b); 220 °C c) e d); em 260 °C e) e f)

Fonte: Imagem de próprio autor.

O fenômeno da fototransferência foi observado tanto nas doses regenerativas, quanto teste nas alíquotas aquecidas nas temperaturas de TTs de 160 a 210 °C. Nos TTs em 220 e 230 °C foi observada apenas nas doses testes, porém uma alta fosforescência residual caracterizou as doses regenerativas. Em 240 e 250 °C a fototransferência foi, completamente, evitada nas doses regenerativas e, em princípio, nas doses testes, entretanto, alta fosforescência residual marcou a emissão de LOE destas. Já no TT de 260 °C o efeito não foi observado em nenhuma das doses regenerativas e teste, nem a alta fosforescência residual, porém a elevada temperatura de TT eliminou grande parte das armadilhas responsáveis pela emissão de LOE do quartzo hialino e como resultado baixa intensidade foi obtida, como é observado na figura 4.24 'e e f'. A figura 4.24 apresenta, também, o efeito da fototransferência nas doses regenerativas e teste do hialino aquecido a 160 °C, 'a e b', e em 220 °C, 'c e d'.

No quartzo rosa, semelhantemente, ao hialino nenhum valor de D_E foi obtido apesar deste espécime não ter apresentado fototransferência. Ajuste do tipo polinomial, como mostrado na figura 4.25 'a' para TT em 200 °C e 210 °C em 'b' caracterizaram o quartzo rosa, em que todas as alíquotas foram aprovadas nos testes de *recycling* e *recuperation*. De forma generalizada, a emissão de LOE do quartzo rosa apresentou alta fosforescência residual, a qual foi mais pronunciada nas doses testes, embora presente nas regenerativas, e saturação do sinal em cerca de 200 – 300 s (16,2 Gy – 24,3 Gy) de dose a partir da temperatura de TT de 230 °C, figura 4.25 'c'.

Figura 4.25 – Curva de calibração para o quartzo rosa com TT em a) 200 °C, b) 210 °C e c) 230 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

No teste com o quartzo azul foi possível obter a dose equivalente para as temperaturas de TT de 200, 230, 240, 250 e 260°C, cujos resultados estão apresentados na figura 4.26 'a' e seus respectivos valores de *recycling* e

recuperation. As curvas de crescimento foram ajustadas através de função polinomial, onde exemplos para 200 °C e 240 °C podem ser vistos na figura 4.26 'b e c', respectivamente.

Figura 4.26 – a) Gráfico da distribuição de D_E (em Gy), *recycling* e *recuperation* de acordo com os TTs para o quartzo azul obtido através do método de SAR para a dose de recuperação de 24,3 Gy (linha vermelha); b) Ajuste obtido com TT em 200 °C e c) 240 °C (D_E em segundos)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Em 230 °C e 240 °C devido ao valor de D_E ter sido determinado acima da máxima dose regenerativa (400 s – 32,4 Gy) não foi possível calcular o desvio para estas. Das cinco temperaturas de TT que forneceram a dose equivalente, podemos concluir que apenas três dessas podem ser utilizadas para análises futuras, sendo que as duas mais altas, 250 °C e 260 °C, foram as que mais se aproximaram da dose de recuperação (24,3 Gy) o que está de acordo com sugestão de MURRAY et al., (1997) e WINTLE e MURRAY, (2006) a respeito do TT para amostras com D_E elevada, apesar disso, estas foram as que apresentaram maior incerteza de D_E . Quanto aos testes de *recycling* e *recuperation* todas as cinco alíquotas foram

aprovadas, se considerarmos, entretanto, a incerteza para as temperaturas de 200 e 230 °C, cujos valores de *recuperation* foram de $5,9 \pm 2,0$ e $5,8 \pm 1,8$ respectivamente.

Como o quartzo verde foi o único espécime que forneceu bons valores na determinação de D_E , *recycling* e *recuperation* nos testes de temperatura de TT com diferentes doses de simulação natural, uma análise de SAR, também de recuperação, envolvendo 38 alíquotas deste espécime de quartzo foi realizada. Tal teste foi o mesmo empregado para a dose de recuperação de 24,3 Gy, incluindo as doses regenerativas e teste, diferindo apenas na temperatura de TT após as doses de regeneração. A temperatura de TT escolhida para todas as 38 alíquotas foi a de 210 °C, uma vez que esta não é, suficientemente, alta para causar danos na rede cristalina do material, porém alta o suficiente para eliminar as armadilhas instáveis e devido aos bons resultados de D_E obtidos para esta temperatura (AITKEN, 1998; MURRAY e WINTLE, 2000; BØTTER-JENSEN et al., 2003; TATUMI et al., 2012). O TT após as doses teste não foi alterado, permanecendo em 200 °C, como anteriormente. A LOE foi estimulada por 40 segundos com auxílio térmico de 120°C. Os resultados, apresentados na figura 4.27 'a e b' foram, também, interpretados pelo *Analyst* da Risø DA-20.

Figura 4.27 – a) Ajuste da alíquota número 10 do quartzo verde e b) *Radial Plot* da distribuição de D_E (em segundos) para a dose de recuperação de 24,3 Gy

Fonte: Imagem de próprio autor.

Das 38 alíquotas analisadas somente oito não foram aprovadas nos testes de *recycling* e *recuperation*. A figura 4.27 'a' é o ajuste da alíquota 10 que apresentou como valor de D_E $300,2 \pm 29,3$ s ($24,32 \pm 2,37$ Gy), $0,88 \pm 0,09$ % de *recycling* e $0,3 \pm 0,4$ % de *recuperation*. Já a figura 4.27 'b' é o *radial plot* das 30 alíquotas que forneceram D_E , onde a dose média foi de $321,4 \pm 33,9$ s ($26,03 \pm 2,75$ Gy).

O teste de recuperação de dose de 36,45 Gy foi realizado em apenas uma alíquota de cada espécime de quartzo, empregando a melhor temperatura de TT após as regenerativas. Esta temperatura, como apresentado, anteriormente, foi de 210 °C para o verde, da mesma forma que para o hialino e rosa, enquanto que 200 °C para o azul. O aquecimento em 210 °C foi escolhido para o hialino e rosa, de modo a facilitar a montagem do programa na Risø, pois como pôde ser visto nos testes anteriores estes dois espécimes não apresentaram ajustes possíveis em nenhuma das temperaturas de TT, portanto, não se espera um ajuste adequado em qualquer TT. O quartzo azul apresentou patamar de TT adequado em temperaturas mais elevadas, porém o aquecimento em 200 °C foi escolhido, pois o menor desvio de D_E , como pode ser visto na figura 4.26 'b', foi obtido nesta temperatura. Soma-se a isso ao fato da fototransferência não ter sido observada em qualquer temperatura, o que torna praticável aquecimento em temperaturas menos elevadas evitando assim danos à rede cristalina.

Figura 4.28 – a) Curva de calibração do SAR com dose de recuperação 36,45 Gy (450 s) para a) quartzo verde, b) hialino, c) rosa e d) azul

Fonte: Imagem de próprio autor.

O resultado deste ensaio é mostrado na figura 4.28 'a, b, c e d' para o verde, hialino, rosa e azul, respectivamente, cujo ajuste, do tipo polinomial, forneceu D_E

apenas para o verde com valor de $487,6 \pm 26,8$ s ($39,6 \pm 2,2$ Gy) cujos testes de *recycling* e *recuperation* foram de $1,02 \pm 0,05$ % e $0,2 \pm 0,1$ % respectivamente. O hialino, como esperado, apresentou fototransferência (figuras não apresentadas) em L_i e L_{Ti} , da mesma forma que no teste de 300 s (24,3 Gy) anterior e, portanto, sendo reprovado nos testes de *recycling* e *recuperation*. O quartzo rosa foi aprovado nos testes, porém apresentou crescimento sublinear com saturação do sinal de LOE com a dose de 500 s (40,5 Gy). Neste testes o azul não forneceu D_E , onde seu ajuste, também sublinear, apresenta tendência de saturação em 500/600s (40,5/48,6 Gy).

4.5.3.3 Protocolo de Alíquota Única (SAR) – Dose Alta (48,6 Gy)

Os resultados obtidos para o teste de recuperação de dose alta (48,6 Gy), utilizando os mesmos parâmetros de temperatura anterior, semelhantemente ao teste com dose de 36,45 Gy, somente o espécime verde forneceu valor de D_E enquanto os demais apresentaram saturação do sinal de LOE ou fototransferência. Os gráficos das curvas de calibração de cada espécime são apresentados na figura 4.29.

Figura 4.29 – a) Curva de calibração do SAR com dose de recuperação de 48,6 Gy (600 s) para a) quartzo verde, b) hialino, c) rosa e d) azul

Fonte: Imagem de próprio autor.

A dose equivalente obtida no quartzo verde foi de $622,4 \pm 26,7$ s ($50,4 \pm 2,2$ Gy) com *recycling* de $1,04 \pm 0,04$ % e *recuperation* de $0,3 \pm 0,01$ %. O hialino apresentou, novamente, fototransferência tanto na L_i quanto L_{Ti} . O rosa e azul apresentaram saturação da LOE na dose de 500/600 s ($40,5/48,6$ Gy), exatamente como no teste anterior.

Esses resultados confirmam que o quartzo verde, em comparação com os demais espécimes, é um material que apresenta uma ótima resposta luminescente quando irradiado com doses, relativamente, baixas e altas, bem como em diversas temperaturas de tratamento térmico. Sua LOE continua a apresentar tendência de crescimento mesmo em doses acima de 81,0 Gy (1000 s) enquanto o rosa e azul saturam com doses em torno de 500/600 s ($40,5/48,6$ Gy) ao passo que o hialino apresenta fototransferência na L_i e L_{Ti} quando irradiado com doses maiores. Baseando-se nestes resultados se optou por utilizar os tipos e quantidades de impurezas determinadas, por AANI e TXRF, no quartzo verde como os dopantes para os cristais artificiais, cujos resultados são apresentados no capítulo 5.

4.5.4 Estabilidade Térmica da CW-LOE

A análise da estabilidade térmica da LOE contínua foi empregada em paralelo aos testes de SAR como uma forma de identificar em quais temperaturas de TTs a LOE se torna instável. Este estudo também serve como ferramenta para interpretar os tipos de armadilhas que dão origem ao sinal de LOE (BULUR e GÖKSU, 1998; BULUR e YELTIK, 2010; RUI et al., 2018).

Neste estudo, as amostras foram submetidas a aquecimentos (TTs) de 60 a 400 °C, com passo de 20 °C e 10 s de permanência na temperatura de TT após irradiação de 6,48 Gy. Após os aquecimentos a LOE de 40 s de estimulação foi detectada. A temperatura “0 °C” nos gráficos significa que a LOE foi realizada sem a prévia utilização de TT após a irradiação; a leitura da LOE foi realizada em temperatura ambiente (RT) para todos os TTs.

As figuras 4.30 a 4.33 apresentam a estabilidade térmica dos quatro espécimes de quartzo, em que ‘a’ é a curva de emissão da LOE após cada temperatura de TT e ‘b’ são os pontos de máxima intensidade (quadrados pretos) obtidos na primeira fração de segundo da LOE e o BG (círculos vermelhos) obtido nos instantes finais para cada aquecimento.

Figura 4.30 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo verde e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico

Fonte: Imagem de próprio autor.

O quartzo verde, figura 4.30, apresenta uma queda de 20% de sua intensidade inicial após aquecimento em 60 °C e de 25% após 80 °C, atingindo um patamar, relativamente, estável até 180 °C. Acima desta temperatura observa-se o aumento da intensidade da LOE em que o máximo ocorre em 260 °C e passa a diminuir até ser equivalente ao BG em 340 °C permanecendo assim até a temperatura final de 400 °C. A intensidade em 260 °C é cerca de 40 % superior à LOE inicial, ou seja, o ponto em 0 °C. O aumento da intensidade da LOE entre 180 e 320 °C é a recuperação do sinal da LOE (*Recovered OSL*) do tipo C apresentado por AITKEN, (1998) e AITKEN e SMITH, (1988), em que se observa um incremento na magnitude do sinal da LOE quando esta é remeida após aquecimento. A recuperação pode envolver o fenômeno *thermal transfer* que retira cargas de armadilhas profundas para armadilhas de LOE (AITKEN e SMITH, 1988; LI e LI, 2006).

Um resultado semelhante a este é reportado por AITKEN e SMITH, (1988) em que a LOE do quartzo de areia marinha jurássica sofre aumento da intensidade por recuperação entre 225 a 325 °C, com o máximo do sinal ocorrendo em 280 °C (DULLER e WINTLE, 2012). Já os resultados de WINTLE e MURRAY, (1998), para quartzo com dose natural, não houve presença de recuperação, permanecendo estável de 100 a cerca de 270 °C quando tem início a diminuição do sinal de LOE (FRANKLIN et al., 1995; MURRAY et al., 1997). Porém quando irradiam, com dose de regeneração, uma amostra de quartzo cuja LOE foi previamente apagada, um incremento de 50 % na LOE com TT em 280 °C foi observado, onde a LOE

apresentou recuperação que se estendeu de 120 a 320 °C. WINTLE e MURRAY, (1997) argumentam que esse aumento é, provavelmente, o resultado de carga aprisionada das armadilhas mais rasas sendo redistribuída para o pico de 325 °C durante o pré-aquecimento. Apesar dessas suposições apresentam reconsiderações sobre esse argumento quando utilizam apenas uma alíquota ao invés de um conjunto de alíquotas (WINTLE e MURRAY, 1998).

Os resultados da estabilidade térmica da LOE do quartzo hialino, figura 4.31 'a e b', mostraram que este apresenta uma alta intensidade quando a mensuração da LOE é feita sem aquecimento e que o sinal diminui para o nível do BG quando aplicado TT em 100 °C.

Figura 4.31 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo hialino e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico

Fonte: Imagem de próprio autor.

No ponto que corresponde ao aquecimento em 60 e 80 °C a intensidade deste espécime decai 47 % e 89 % da LOE inicial, respectivamente. Estes dados reforçam a observação feita através das figuras 4.8 e 4.9 de que a luminescência do hialino é proveniente de armadilhas rasas e relacionadas apenas a defeitos intrínsecos da rede cristalina ao invés de impurezas, uma vez que este é, praticamente, puro. É possível observar também que há uma tendência de recuperação da LOE entre 120 e 320 °C que não cresceu devido, possivelmente, à baixa dose de radiação utilizada neste teste. O BG apresenta alta intensidade nos três primeiros pontos do gráfico, semelhantemente, aos pontos iniciais da LOE, os quais diminuem e tornam-se constantes após 100 °C.

Figura 4.32 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo rosa e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico

Fonte: Imagem de próprio autor.

Quanto ao rosa, figura 4.32, este apresentou um comportamento semelhante ao do hialino, como alta intensidade na ausência de aquecimento, grande diminuição do sinal de LOE em 60 °C (38 %) e 80 °C (78 %) até se aproximar do BG em 100 °C e elevada intensidade do BG nas temperaturas iniciais, porém permanecendo elevado até 180 °C. Outra exceção foi a presença de recuperação da LOE que ocorreu de forma semelhante ao verde, de 200 a 320 °C, cuja máxima intensidade ocorreu em 240 °C. Patamar de baixa intensidade também foi observado, mas somente entre 100 a 180 °C.

Figura 4.33 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo azul e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico

Fonte: Imagem de próprio autor.

O estudo da estabilidade térmica realizado no quartzo azul, mostrado na figura 4.33, grosso modo, se assemelhou mais ao verde do que aos demais espécimes.

Neste quartzo a intensidade em 60 °C é apenas 4 % menor do que a intensidade sem aquecimento, entretanto, esta diminui 60 % quando o aquecimento é realizado em 80 °C. A partir de 100 até 260 °C é observado aumento constante do sinal de LOE, a qual passa a diminuir tornando-se equivalente ao BG em 320 °C até 400 °C. O comportamento do BG é similar à LOE de intensidade máxima, apresentando recuperação também de 100 até 260/280 °C.

Podemos notar a partir destes resultados que as intensidades do quartzo verde e azul atingem o valor de BG apenas em temperaturas elevadas (~320 °C), ao passo que o hialino e o rosa mostraram baixas intensidades a partir de 100 °C. Não obstante, isto esclarece o pior desempenho destes dois últimos nos testes de recuperação de dose do protocolo MAR e SAR, eles, aparentemente, não possuem armadilhas, suficientemente, profundas capazes de emitir LOE a partir 110 °C, com exceção da recuperação de LOE apresentada pelo rosa a partir de 200 a 320 °C. Assim, ao se aquecer as alíquotas do quartzo hialino e rosa o sinal de luminescência destes dois é, praticamente, apagado e intensidades próximas ao BG são obtidas.

Apesar de o quartzo verde ter apresentado recuperação do sinal de LOE, esta não se manifestou negativamente nos testes de SAR de dose baixa, intermediárias e alta. Quanto ao azul, embora este também tenha fornecido valores de D_E estas foram apenas para a dose de recuperação de 300 s (24,3 Gy) e em temperaturas de TTs mais elevadas. Isso pode significar que a recuperação da LOE teve papel determinante no ciclo de SAR de dose baixa. Quanto às doses maiores (36,45 Gy e 48,6 Gy) foi observada saturação do sinal, como apresentado anteriormente, e por isso seu teste de SAR falhou em tais doses, independentemente, da presença da recuperação do sinal de LOE.

4.5.5 CGCD – LOE

A CGCD – LOE é análoga à CGCD – TL em que se busca estabelecer o número de componentes do sinal da LOE e os parâmetros de suas constantes de decaimento, denominadas, rápida, média e lenta, responsáveis pelo formato das curvas experimentais (AITKEN, 1998; CUNNINGHAM e WALLINGA, 2009).

Os ajustes teóricos da CW-LOE em suas componentes individuais foram feitos utilizando o modelo matemático de cinética de ordem geral (BØTTER-JENSEN et al., 2003; KITIS e PAGONIS, 2008; ANGELI et al., 2017) que corresponde à transição delocalizada através da banda de condução, dada pela equação (89).

$$I(t)_{CW-LOE} = I_0 \left[1 + \frac{(b-1)t}{\tau} \right]^{-b/(b-1)} \quad (89)$$

Onde $I(t)$ é a intensidade de luminescência do sinal em função do tempo, I_0 é a intensidade de luminescência inicial, τ é constante de decaimento e b é a ordem de cinética. Os parâmetros de ajustes livres significativos da equação (89) são a constante de decaimento (τ) e a ordem de cinética (b). Esta equação também pode ser utilizada para deconvoluir a curva TL-isotermal (medida de TL feita a uma temperatura fixa e constante) em suas componentes (SFAMPA et al., 2014).

A figura 4.34 'a e b' mostra as deconvoluções nas curvas de CW-LOE para o quartzo verde obtidas com irradiação de 15,0 Gy em temperatura ambiente (RT) e com TT de 160 °C após a irradiação, respectivamente, durante 250 s de estimulação.

Figura 4.34 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo verde. (a) em temperatura ambiente (RT) e (b) após aquecimento em 160 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

Como pode ser observado, as curvas puderam ser ajustadas através da CGCD com o modelo de cinética de ordem geral em três componentes principais. As componentes de decaimento da C1, C2 e C3 utilizadas para os ajustes da CW-LOE são nomeadas de rápida (algumas vezes ultrarrápida), média e lenta, respectivamente (AITKEN, 1998; BØTTER-JENSEN, et al., 2003). Nota-se que após o aquecimento ocorreu a diminuição do tempo de decaimento da componente média (C2) bem como maior participação desta na composição do sinal. As demais taxas de decaimento não sofreram modificações significativas em seus valores após o aquecimento. Essas informações, no entanto, nos sugerem que C1 é sensível ao estímulo óptico tanto em temperatura ambiente (RT) quanto após o aquecimento,

enquanto que a C2 é mais sensível ao aquecimento e C3, por ser de baixa de intensidade e longa, está mais relacionada à fosforescência residual. Podemos observar também que as cinéticas das componentes C1, C2 e C3 diminuíram e permaneceram idênticas entre si contribuindo para descrever a queda abrupta da LOE após aquecimento.

Os resultados da CGCD-LOE para o quartzo hialino são apresentados na figura 4.35 'a e b' o qual também foi ajustado com três componentes. Pode-se notar que o TT teve um efeito significativo nas taxas de decaimento e intensidades das componentes C1 e C2, as quais passaram a ser apenas uma fração em relação à análise em RT ocasionando a rápida queda do sinal de LOE. É possível notar que o aquecimento, semelhantemente ao quartzo verde, não teve qualquer influência na componente C3 em termos de taxa de decaimento e ordem de cinética a qual aumentou para C2 e diminuiu para C3 com o aquecimento.

Figura 4.35 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo hialino. (a) em temperatura ambiente (RT) e (b) após aquecimento em 160 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

A figura 4.36 mostra as deconvoluções das curvas de CW-LOE para o quartzo rosa em temperatura ambiente e após aquecimento em 160 °C. Neste espécime pode-se notar que a intensidade em RT tem forte participação da componente média (C2) a qual apresenta uma taxa de decaimento longa. Com o aquecimento a intensidade do sinal passa a ser composta pela componente C1 e C2, no entanto, com grande influência da C3 que apresentou diminuição no seu tempo de decaimento. As ordens de cinéticas pouco se alteraram com o TT, exceto por C2 que apresentou leve incremento.

Figura 4.36 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo rosa. (a) em temperatura ambiente (RT) e (b) após aquecimento em 160 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

O quartzo azul, cujos resultados são mostrados na figura 4.37, analogamente ao rosa tem sua intensidade em RT dominada pela componente C2 de elevada taxa de decaimento. Com o TT novas semelhanças com o espécime rosa surgiram, principalmente, quanto à forte queda nas taxas de decaimento de C2 e C3 e na ordem de cinética de C2.

Figura 4.37 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo azul. (a) em temperatura ambiente (RT) e (b) após aquecimento em 160 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

Os resultados das deconvoluções da CW-LOE, resumidos na tabela 4.12, sugerem que a alta intensidade do verde e hialino está relacionada com a componente rápida (C1) que se mantém intensa em 160 °C, para o primeiro, como pode ser visto no teste de estabilidade térmica no subcapítulo 4.5.4, enquanto que o hialino perde a maior parte de sua intensidade nesta temperatura.

Tabela 4.12 – Parâmetros de deconvolução da CW-LOE em temperatura ambiente (RT)^a e com TT em 160 °C^b.

Verde	C1	C2	C3	FOM (%)
I₀	190E3 ^a /50E3 ^b	670 ^a /1400 ^b	121 ^a /119,5 ^b	5,36 ^a /6,39 ^b
b	1,51 ^a /1,00 ^b	1,08 ^a /1,00 ^b	1,71 ^a /1,00 ^b	
τ	0,13 ^a /0,13 ^b	9,90 ^a /0,41 ^b	1000 ^a /950 ^b	
Hialino				
I₀	43115 ^a /1400 ^b	1779 ^a /664 ^b	121,9 ^a /152 ^b	2,99 ^a /6,56 ^b
b	1,62 ^a /1,00 ^b	1,00 ^a /1,51 ^b	1,01 ^a /1,00 ^b	
τ	11,52 ^a /0,13 ^b	39,60 ^a /0,84 ^b	740 ^a /900 ^b	
Rosa				
I₀	35700 ^a /1400 ^b	10000 ^a /610 ^b	1100 ^a /603 ^b	3,14 ^a /3,83 ^b
b	1,15 ^a /1,00 ^b	1,01 ^a /1,20 ^b	1,01 ^a /1,00 ^b	
τ	0,12 ^a /0,22 ^b	12,70 ^a /0,80 ^b	695 ^a /302 ^b	
Azul				
I₀	16100 ^a /7700 ^b	7000 ^a /900 ^b	378 ^a /260 ^b	3,37 ^a /5,83 ^b
b	1,50 ^a /1,00 ^b	1,00 ^a /1,50 ^b	1,10 ^a /1,10 ^b	
τ	0,16 ^a /0,13 ^b	11,15 ^a /0,65 ^b	840 ^a /255 ^b	

Fonte: Próprio autor.

O alto BG apresentado pelo rosa e azul após o aquecimento, também é observado no teste de estabilidade térmica para ambos os espécimes. No caso do rosa o alto BG permanece até 180 °C e no azul até cerca de 260/280 °C como resultado de recuperação da LOE.

4.5.6 LOE Linearmente Modulada – LM-LOE

Outra forma de se analisar a luminescência opticamente estimulada emitida por cristais além do estímulo contínuo (CW-LOE) é através da modulação linear da potência do sistema de estimulação óptica através de uma rampa em função do tempo de leitura (BULUR, 1996). Com este método é possível observar o sinal de LOE na forma de picos, onde a luminescência cresce com a estimulação e decresce conforme a potência aumenta e esvazia as armadilhas, ao invés de uma curva de decaimento. Esta forma de se detectar a LOE permite discriminar sinais sobrepostos usando a posição dos picos, estudos das relações das seções de choque de fotoionização das armadilhas e correlacionar picos TL específicos com as componentes individuais de emissão de LOE (KUHNS, et al., 2000; POLYMERIS et al., 2009; DALLAS et al., 2010; AFOUXENIDIS et al., 2012; SINGH, et al., 2012; ANGELI et al., 2017).

As deconvoluções da LM-LOE foram obtidas pela equação de cinética de ordem geral, equação (90) (POLYMERIS et al., 2006; KITIS e PAGONIS, 2008), cujo ajuste da curva experimental é obtido através dos parâmetros de tempo (t_m), intensidade máxima (I_m) e ordem de cinética (b).

$$I(t) = I_m \frac{t}{t_m} \left[\frac{b-1}{2b} \frac{t^2}{t_m^2} + \frac{b+1}{2b} \right]^{b/1-b} \quad (90)$$

A LM-LOE foi analisada de 0 – 350 s com 4 canais por segundo e variando-se a potência de estimulação de 0 – 100 %. As figuras 4.38 ‘a a d’ mostram as deconvoluções da LM-LOE dos quatro espécimes de quartzo natural em temperatura ambiente (RT) irradiados com 15,0 Gy de radiação beta.

Figura 4.38 – Deconvolução da LM-LOE para o quartzo verde (a), hialino (b), rosa (c) e azul (d) em temperatura ambiente (RT)

Fonte: Imagem de próprio autor.

As curvas LM-LOE puderam ser ajustadas teoricamente através de três componentes (picos) assim como a CW-LOE. Esse número de componente pode variar dependendo do tipo de amostra, porém, esta quantidade é, usualmente,

reportada (BAILEY et al., 1997; KHUNS et al., 2000). No entanto, trabalhos com resultados consistindo de menor (BULUR e YELTIK, 2010) e maior número de componentes (BULUR et al., 2000; SINGARAYER e BAILEY, 2003; JAIN et al., 2003) também são apresentados. As qualidades dos ajustes obtidos foram de 6,46%, 2,48%, 2,99% e 4,39% para o espécime verde, hialino, rosa e azul, respectivamente. O maior valor de FOM para o verde e azul está associado ao ruído da curva experimental devido à grande quantidade de pontos de luminescência que sofreram dispersões ocasionadas por suas menores intensidades.

Podemos notar que a componente 1, rápida, foi a responsável pela maior contribuição na luminescência dos quatro espécimes, principalmente no verde, muito embora, nos demais, a componente 2, média, teve forte contribuição. A componente 3, lenta, no verde, foi a provável responsável pelo BG. Já nos quartzos rosa e azul esta tende a continuar crescendo acima dos 350 s analisados neste estudo.

Quanto ao tempo de máxima intensidade da LM-LOE, claramente, vemos que no verde este é curto em relação aos demais, o que pode implicar maior valor de seção de choque de fotoionização, uma vez que o (t_m) e (b) estão, intimamente, relacionados a esta (BULUR, 1996; SINGARAYER e BAILEY, 2003; POLYMERIS et al., 2006; KITIS e PAGONIS, 2008). Armadilhas cujas seções de choque de fotoionização são menores tendem a se esvaziar mais lentamente dando origem a picos LOE em tempos mais tardios do que àqueles de maior seção de choque (VENTIERI, 2016). Supondo que os quartzos com maior (t_m), caso do hialino, rosa e azul, apresentem menor seção choque, portanto, picos de LOE mais tardios, poderia explicar o maior tempo de decaimento apresentado por estes três espécimes na figura 4.8 'a', do que o verde.

Os dados da deconvolução da LM-LOE são apresentados na tabela 4.13 do tópico a seguir, juntamente com os parâmetros de deconvolução da LOE pseudo linearmente modulada (PLM-LOE).

Tentativas de correlacionar picos TL específicos com as componentes de LOE é uma questão de interesse e de recorrente debate na área de luminescência (SPOONER, 1994; CHOUGAONKAR e BHATT, 2004; KITIS et al., 2010; BILSKI et al., 2014). Nas tentativas de compreender as armadilhas e os mecanismos responsáveis pelos sinais de LOE e TL o protocolo de TL-residual (RTL), associado à LM-LOE tem sido utilizado (POLYMERIS et al., 2006; DALLAS et al., 2010; ANGELI et al., 2017).

O método de TL residual consiste na observação do sinal de TL após diferentes tempos de iluminação (branqueamento) com estimulação igual à utilizada na leitura de LOE. O protocolo inicia-se com a aplicação de uma dose padrão na amostra, que é então exposta à luz de estimulação da LOE variando-se o tempo de exposição e mede-se a TL remanescente após cada exposição. Conforme o tempo de exposição aumenta, os picos TL diminuirão sequencialmente, ou proporcionalmente à iluminação, até o desvanecimento total. Os picos TL residuais são deconvoluídos em suas componentes individuais e suas intensidades são plotadas em função do tempo de estimulação. Fazendo a deconvolução da RTL x Tempo de iluminação obtêm-se as constantes de branqueamento e decaimento de cada componente do pico TL. Comparando esses resultados com as deconvoluções da LM-LOE pode-se obter, do ponto de vista físico, de acordo com DALLAS et al., (2010) uma relação entre cada constante de decaimento do branqueamento com uma componente individual na curva de LM-LOE. Porém, essa análise e uma correlação direta entre as constantes podem ser dificultadas dependendo da complexidade de sobreposição dos picos, curva e componentes.

Uma tentativa de RTL foi realizada nos quartzos naturais, entretanto, esta não deu frutos devido à baixa intensidade de sua resposta TL-UV para a dose de 16,2 Gy, como pode ser observado no subcapítulo 4.4. Refazer essas análises com doses maiores para este trabalho não é mais possível, porém não está descartada a possibilidade de repetir este estudo no futuro com doses de radiação mais altas.

4.5.7 LOE Pseudo Linearmente Modulada – PLM-LOE

A transformação da curva de decaimento da CW-LOE em uma do tipo linearmente modulada foi proposta por BULUR, (2000) e recebeu o nome de LOE pseudo linearmente modulada (PLM-LOE) (POLYMERIS, et al., 2006; SINGH, et al., 2012).

A transformação da LOE contínua na pseudo linearmente modulada é feita através da modificação do tempo de estimulação e da intensidade através da introdução de uma nova variável independente, (u), que é definida como:

$$u = \sqrt{2tP} \text{ ou } t = \frac{u^2}{2P} \quad (91)$$

Em que u tem unidade de tempo e P é o período de tempo total da LM-LOE. Substituindo a equação (91) na equação de cinética de primeira ordem da CW-LOE (MCKEEVER e CHEN, 1997) e multiplicando por u/P , obtém-se:

$$I_{PLM-LOE} = n_0 \frac{b}{P} u. \exp \left\{ -\frac{b}{2P} u^2 \right\} \quad (92)$$

A equação 92 tem a mesma forma da que descreve a curva de LM-LOE apresentada por BULUR (1996). Aplicando as equações acima na CW-LOE de 250 s de estimulação dos espécimes de quartzo naturais irradiados com 15,0 Gy a PLM-LOE foi obtida e é apresentada na figura 4.39. A deconvolução da PLM-LOE em suas componentes individuais foi feita e seus parâmetros, juntamente com os da LM-LOE, são apresentados na tabela 4.13.

Figura 4.39 – Deconvolução da PLM-LOE para o quartzo verde (a), hialino (b), rosa (c) e azul (d) em temperatura ambiente (RT)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Da mesma forma que a LM-LOE a PLM-LOE pôde ser decomposta em três componentes principais. Comparando as curvas experimentais de LM-LOE, figura 4.38, com as PLM-LOE, figura, 4.39, nota-se grande semelhança entre estas. No

quartzo verde, por exemplo, em ambas as curvas, o tempo da máxima intensidade da componente rápida, C1, é curto ao passo que nos demais espécimes este o é longo, corroborando com as deconvoluções da LM-LOE. A componente média, C2, no entanto não possui o mesmo papel desempenhado na LM-LOE, que é o de descrever um pequeno ombro em cerca de 50 s, o qual não é proeminente na PLM-LOE. As componentes C2 para o verde, rosa e azul puderam ser ajustadas, porém com menor intensidade ao passo que a C3 com maior.

Tabela 4.13 – Parâmetros de deconvolução da ^aLM-LOE em temperatura ambiente (RT) e ^bPLM-LOE em temperatura ambiente (RT).

Verde	C1	C2	C3	FOM (%)
I_{máx}	712 ^a /1300 ^b	120 ^a /38 ^b	80 ^a /188 ^b	6,46 ^a /9,25 ^b
b	1,11 ^a /1,00 ^b	1,50 ^a /1,10 ^b	1,00 ^a /1,00 ^b	
t_{máx}	8,04 ^a /7,50 ^b	45,00 ^a /31,10 ^b	250 ^a /812 ^b	
Hialino				
I_{máx}	3430 ^a /3690 ^b	1210 ^a /1253 ^b	53,5 ^a /250 ^b	2,48 ^a /2,31 ^b
b	1,54 ^a /1,40 ^b	1,07 ^a /1,07 ^b	1,00 ^a /1,00 ^b	
t_{máx}	52,1 ^a /45,3 ^b	89,1 ^a /84,1 ^b	439 ^a /450 ^b	
Rosa				
I_{máx}	1246 ^a /1150 ^b	363 ^a /200 ^b	1496 ^a /1930 ^b	2,99 ^a /2,92 ^b
b	1,09 ^a /1,08 ^b	1,18 ^a /1,24 ^b	1,15 ^a /1,00 ^b	
t_{máx}	57,1 ^a /52,9 ^b	94,5 ^a /105,1 ^b	949 ^a /930 ^b	
Azul				
I_{máx}	433 ^a /788 ^b	200 ^a /60 ^b	311 ^a /709 ^b	4,39 ^a /3,97 ^b
b	1,10 ^a /1,10 ^b	1,17 ^a /1,23 ^b	1,34 ^a /1,34 ^b	
t_{máx}	55,0 ^a /49,6 ^b	63,7 ^a /62,1 ^b	949 ^a /890 ^b	

Fonte: Próprio autor.

Através da tabela 4.13 podemos melhor visualizar os parâmetros de ajustes da LM-LOE (com (a) sobrescrito) e da PLM-LOE (com (b) sobrescrito). Com exceção da intensidade das componentes média e lenta, os demais parâmetros de deconvolução, cinética (b) e tempo (t_{máx}), apresentaram resultados muito próximos para LM-LOE e PLM-LOE. O quartzo verde, no entanto, foi o que apresentou maior discrepância, o que foi refletido em seu alto valor de ajuste, 9,25 %. Apesar disso, podemos assumir que o método de transformação da CW-LOE em PLM-LOE funcionou, com pequenas ressalvas, mas corroborando de forma geral com a LM-LOE. Resultados semelhantes da comparação entre LM-LOE e PLM-LOE foi obtido por SINGH et al., (2012). Assim, na falta de um sistema cuja potência de estimulação possa ser incrementada linearmente, como em equipamentos *home made*, ter à disposição uma forma de se obter uma curva do tipo LM-LOE é de

grande utilidade para acompanhar a pesquisa atual e um motivador para o desenvolvimento de equipamentos de baixo custo.

4.6 Quartzo Verde e Hialino Aquecidos a 1600 °C

Como o quartzo verde e hialino se mostraram opostos quanto às suas quantidades de impurezas e resposta luminescente, estes dois espécimes foram selecionados para serem submetidos a um tratamento térmico em alta temperatura, 1600 °C com rampa de 15 °C/m e uma hora de permanência na temperatura máxima, e analisados por LOE e TL. No entanto, antes de se determinar 1600 °C como a temperatura para o tratamento, o quartzo verde foi submetido a diversos aquecimentos, cujos difratogramas de raios-X são apresentados na figura 4.40 a seguir.

Figura 4.40 – DRX do quartzo verde submetido a diferentes aquecimentos. A permanência foi de uma hora em cada temperatura final

Fonte: Imagem de próprio autor.

Os difratogramas de DRX, para este experimento, foram obtidos de 10,0 a 85,0° utilizando 0,02° de passo e 3,0 s de leitura por passo.

Na figura 4.40 é mostrado o padrão de DRX do quartzo verde sem TT, com TT em 800 °C e rampa de aquecimento de 2 °C/min, 1000 °C (rampa de 2 °C/min) e por fim, em 1600 °C utilizando rampa de 15 °C/min.

Para as temperaturas de TT de 800 °C não se observa a presença de nenhuma outra fase cristalina além do quartzo, como é confirmado pela amostra natural anteriormente analisada pelo *SearchMatch*. Com o TT em 1000 °C pequenos picos

começam a se formar abaixo do ângulo de 20° (2θ), nesta temperatura a fase é a tridimita. Quando aquecido a 1600°C notamos a presença de uma nova fase juntamente com o quartzo. Analisando a amostra tratada em 1600°C com *SearchMatch* foi encontrada a fase de quartzo e da cristobalita. A figura 4.41 'a e b' mostra o padrão de DRX apresentado pelo quartzo verde e hialino quando submetidos à TT em 1600°C e o padrão (*standard*) da cristobalita e quartzo obtidos da biblioteca do *SearchMatch*, respectivamente. Em ambos os quartzos a rampa de aquecimento foi de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ e uma hora de permanência na temperatura final.

O quartzo cristaliza em uma ampla gama de temperatura e pressão, permanecendo na fase α até 573°C . De 573 a 870°C a fase cristalina é a β ; após 870 a 1470°C tem-se a tridimita como fase predominante. Entre 1470 e 1713°C tem-se o polimorfo de mais alta temperatura a cristobalita. Acima de 1713°C a fase é líquida (LEVANDER et al., 2006; KLEIN e PHILPOTTS, 2013).

Figura 4.41 – a) DRX do quartzo verde e hialino aquecidos a 1600°C por uma hora com a identificação em cristobalita (C) e quartzo (Q) dos principais picos. b) Padrão (*standard*) de DRX do quartzo e cristobalita

Fonte: Imagem de próprio autor.

4.6.1 Caracterização Luminescente TL/LOE (Verde e Hialino 1600°C)

A emissão de TL destes dois espécimes foi realizada utilizando baixas doses de radiação, que variaram de 0,162 a 0,81 Gy em que apenas uma única alíquota foi utilizada para todas as irradiações. A TL foi mensurada até a temperatura máxima de 450°C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{s}$ detectadas no espectro visível (TL-VIS) utilizando os filtros Schott BG-39 e Corning 7-59 e no UV (TL-UV) com o Hoya U-340.

Figura 4.42 – Emissão de TL do quartzo verde com TT em 1600 °C no a) espectro VIS e c) UV. Em b) curva de crescimento da TL-VIS e d) TL-UV

Fonte: Imagem de próprio autor.

As figuras 4.42 'a e c' apresentam, respectivamente, os resultados da TL-VIS e UV obtidas para o quartzo verde de 1600 °C. Em 'b e d' é mostrada a curva de crescimento e o ajuste obtido para ambas as detecções.

Com o TT em alta temperatura podemos notar que a emissão de TL do verde, tanto no VIS quanto no UV, modificaram-se em comparação com a TL do verde natural, cujos resultados foram apresentados no subcapítulo 4.4. As principais diferenças ocorreram quanto à intensidade e à posição dos picos. Na TL-VIS pode-se ver a presença de 5 picos, no qual dois são mais perceptíveis para a dose de 0,81 Gy. O pico mais intenso ocorre em 100 °C, os demais em ~145, 170, 220 e o de menor intensidade em 315 °C. Na TL-UV a posição dos picos permaneceu, praticamente, a mesma com o mais intenso sofrendo deslocamento para 97 °C, o de ~145 °C se tornou mais proeminente ao passo que o de 170 °C decaiu e foi responsável pelo vale observado entre 145 e 220 °C enquanto que o de menor intensidade continuou centrado em 315 °C.

De forma geral a posição dos picos TL observados no quartzo verde de 1600 °C estão em concordância com o verde natural, em especial os de baixas temperaturas (100 e 145 °C com este último apresentando melhor resolução após o aquecimento), o de 220 pode ser relacionado ao de 200 °C e o de 315 ao de 325 °C.

O ajuste da curva de crescimento foi realizado utilizando-se o pico de mais alta temperatura, por conseguinte, o mais estável. Para a TL-VIS e UV o pico centrado próximo a 220 °C foi o escolhido. Os resultados de ambos os ajustes, VIS e UV, é mostrado, respectivamente, em 'b e d' da figura 4.42. Embora os resultados de emissão de TL tenham apresentado alta sensibilidade em baixas doses de radiação, seu crescimento, no entanto, foi do tipo supralinear, cujo ajuste foi obtido com bons valores de R^2 (0,9993 para o VIS e UV) mas do tipo exponencial.

Os resultados da TL-VIS e UV do quartzo hialino com aquecimento em 1600 °C é apresentado na figura 4.43 'a e c' e em 'b e d' os ajustes obtidos.

Figura 4.43 – Emissão de TL do quartzo hialino com TT em 1600 °C no a) espectro VIS e c) UV. Em b) curva de crescimento da TL-VIS e d) TL-UV

Fonte: Imagem de próprio autor.

A emissão de TL deste espécime, da mesma forma que o verde, foi muito superior à do natural. No espectro VIS, embora inicialmente apenas quatro picos possam ser, facilmente, identificados, sendo estes ~115, 175, 200-220 e ~345 °C, a CGCD, apresentada no tópico a seguir, mostra a presença de um pico oculto de baixa intensidade em ~150 °C que ajuda a compor o decaimento do pico de 110 °C. Na TL-UV, visivelmente, três picos são distinguíveis, o mais intenso que se deslocou para ~100 °C, o segundo em 145 °C e o de menor intensidade em 220 °C. O pico de 145 °C, de acordo com a CGCD, é formado por dois picos de intensidade similar. Quanto ao pico de 345 °C de alta temperatura no visível, este por possuir intensidade muito baixa não apareceu na TL-UV.

O quartzo hialino natural no espectro VIS têm o pico de ~100 e ~155 °C como, relativamente, similares ao de 1600 °C, com o último também como um “ombro”. Na TL UV apenas o pico de 145 °C no de 1600 °C permanece do hialino natural.

O ajuste da curva de crescimento foi feito utilizando o pico de mais alta temperatura na TL-VIS e UV. Como no VIS o hialino apresenta um pequeno patamar de intensidade entre 200 a 220 °C, esta última temperatura foi a escolhida para o ajuste em 4.43 ‘b’ pois, além de ser a temperatura mais alta, foi a que apresentou comportamento mais próximo ao linear apesar do R^2 de 0,9955 ser um pouco baixo. Foi mantido o ajuste do tipo linear para essa amostra, pois o ajuste exponencial apresentou valor de R^2 (0,9952) levemente inferior ao linear. Na TL-UV a mesma temperatura foi utilizada para o ajuste, o qual, no entanto, apresentou um comportamento supralinear do tipo exponencial de R^2 0,9999, como pode ser visto na figura 4.43 ‘d’.

Como os quartzos podem ter as mais variadas origens, tal como vulcânica, sedimentar, hidrotermal e etc. seus picos de emissão TL podem apresentar diferenças (ADAMIEC, 2000; KUHN et al., 2000). No caso de cristais de cristobalita natural proveniente dos Estados Unidos, MATSUNAMI et al., (1992) reportam a presença de dois picos principais, o primeiro de menor intensidade entre 60-180 °C, centrado em ~135 °C e o segundo de maior intensidade em 220-320°C com pico em ~290 °C. Já dados de TL de dose natural de uma amostra de cristobalita das Ilhas Canárias, Espanha, estudada por CORRECHER et al., (2009) exibiu uma complexa estrutura caracterizada por três grupos principais de picos em que o mais intenso está centrado em 150 °C, um intermediário em 230-240 °C e o menor em 370 °C, com a possível presença de um quarto pico, de alta temperatura, porém de baixa

intensidade em 470 °C. Após irradiações com fonte beta, quatro picos TL centrados em 90, 110, 180 e 220 °C se tornaram proeminentes. As emissões TL-VIS induzidas com dose beta obtidas por CORRECHER et al., (2009) coincidem com os picos observados no verde e hialino em 1600 °C deste trabalho.

A emissão de LOE e a curva de crescimento ajustada dos espécimes verde e hialino após TT em 1600 °C é mostrada na figura 4.44 ‘a a d’. A LOE foi mensurada com baixas doses de radiação beta, que variaram de 0,162 a 0,81 Gy. A LOE foi estimulada por 40 segundos e utilizando aquecimento em 120°C, com rampa de 5 °C/s. As intensidades das curvas de crescimento correspondem às intensidades máximas obtidas na primeira fração de segundo de estimulação de cada dose de radiação. Cabe salientar que apenas uma única alíquota foi utilizada para todas as doses.

Figura 4.44 – a) Emissão de LOE do quartzo verde e b) sua curva de crescimento. Em c) LOE do hialino e d) sua curva de crescimento

Fonte: Imagem de próprio autor.

Com o aquecimento em alta temperatura notamos que a intensidade de ambos os espécimes sofreu um grande aumento em relação às suas LOEs sem TT. O quartzo verde natural apresentou intensidade de ~721 contagens com a dose de 0,89 Gy enquanto que o hialino apenas ~533. A intensidade apresentada por esses espécimes após o TT com dose de 0,81 Gy foi de ~560 mil para o verde (incremento de ~775 vezes) e ~631 mil para o hialino (incremento de ~1180 vezes). Em ambos os casos, natural e TT em 1600 °C, a LOE foi realizada em 120 °C e sem tratamento térmico após as irradiações. O ajuste obtido até a dose de 0,81 Gy foi do tipo linear em que o R^2 do verde foi de 0,9994 e do hialino de 0,9995, o qual não havia apresentado ajuste possível até a dose de 45,04 Gy, como pode ser visto no subcapítulo 4.5.1. Apesar de ambos os espécimes terem apresentado ajustes adequados e alta sensibilidade à dose de radiação, o cálculo da mínima dose de detecção (MDD) da LOE, que representa o limite inferior que um dosímetro é capaz de detectar, apresentada com mais detalhes à frente, foi prejudicada devido à alta luminescência residual destes dois espécimes.

Das diversas formas possíveis de se estimar a MDD de um material dosimétrico uma das mais práticas é através da leitura de “fundo” ou BG do dosímetro, uma vez que não haverá sinal menor que poderia ser detectado do que este que será característico do material (POLYMERIS et al., 2006; HARVEY et al., 2015). A mínima dose foi estimada, portanto, como 3σ (três desvios padrões) da leitura de *background* das amostras sem irradiação quando se obtém um ajuste linear de resposta às doses. Como apenas uma alíquota foi utilizada para as irradiações e leitura, observamos que a luminescência residual cresceu conforme se aumentou a dose, devido ao preenchimento de armadilhas profundas que são mais difíceis de desarmadilhar. Este aumento foi maior no verde, figura 4.44 'a', pois mais doses foram aplicadas neste do que no hialino.

A leitura triplicata do BG, luminescência de fundo ou LOE de dose zero, foi realizada após as medidas de LOE sem TT prévio e como resultado uma alta luminescência residual marcou essas análises. O valor médio para o verde foi de 12750 contagens ($3\sigma = 7250$ contagens) que forneceu MDD de 10 mGy. Para o hialino foi de 17420 contagens ($3\sigma = 9450$ contagens) resultando numa MDD de 12 mGy. Novas análises serão feitas utilizando TTs em temperaturas elevadas após as leituras de LOE para reavaliar a MDD. Esses resultados preliminares sugerem que a alta intensidade da fosforescência residual é um inviabilizador para a utilização

destes espécimes naturais, tratados em 1600 °C, como possíveis dosímetros. Outro fator a ser levado em consideração é a variabilidade na resposta luminescente oriundas dos diferentes tipos e quantidades de impurezas e defeitos, mesmo em cristais de mesmo espécime, especialmente no quartzo hialino. Esta prerrogativa pode ser constatada observando-se os resultados de concentrações de impurezas, determinadas por AANI, do verde e hialino na tabela 4.2 e 4.4 do subcapítulo 4.2.2, em que diferenças pequenas, do ponto de vista macroscópico, nas quantidades de algumas são observadas, porém do ponto de vista de propriedade dos materiais pequenas variações podem resultar em grandes modificações (MCKEEVER, 1985; SHARMA et al., 2017). Apesar das limitações apresentadas acima, os cristais naturais são uma ferramenta de grande valor em termos de dosimetria ambiental e retrospectiva, uma vez que estão disponíveis em grandes quantidades ao redor do mundo e doses próximas ou inferiores a 1,0 mGy são possíveis de serem determinadas em quartzos extraídos do solo ou de construções (BØTER-JENSEN, 1995, AITKEN, 1998; BØTTER-JENSEN, 2003).

A utilização do TT em alta temperatura causou um grande incremento nas emissões de TL e LOE do quartzo verde e hialino. Estudos similares foram realizados por BØTTER-JENSEN et al., (1995) na LOE de quartzos submetidos à *annealing* até 1200 °C e observaram além da alta sensibilidade luminescente (incremento de ~120 vezes no quartzo aquecido em 800 °C em relação ao sem aquecimento) o crescimento do tipo supralinear da resposta à dose.

Resultados semelhantes de TL foram obtidos por HASHIMITO et al., (1996) ao utilizarem diferentes temperaturas de *annealing* (até 1000 °C) em lâminas de quartzo. Avaliações das características de TL de quartzo hidrotermal e metamórfico cristalizados em temperaturas baixas e altas foi estudado por SAWAKUCHI et al., (2011) e concluíram que quartzos de rocha com alta temperatura de cristalização apresentam alta luminescência, enquanto que os hidrotermais têm baixa sensibilidade luminescente. SHARMA et al., (2017) chegaram a resultados semelhantes, mas atribuem, também, a alta sensibilidade luminescente à remoção da água da rede cristalina e formação de defeitos sob aquecimento. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por este presente estudo, o que nos leva a supor que a baixa luminescência do quartzo verde e azul natural pode ser devida a estes pertencerem ao tipo hidrotermal, e que durante o TT do verde em 1600 °C a água, presente no processo de formação de quartzo hidrotermal, foi removida de

sua rede cristalina ao passo que novos defeitos foram criados, além de o aquecimento ter modificado a fase de quartzo para cristobalita. A alta sensibilidade do hialino por ser, praticamente, puro nos leva a crer que sua LOE e TL têm origem a partir de defeitos intrínsecos da rede cristalina, os quais aumentaram devido à desordem ocasionada pelo aquecimento. PREUSSER et al., (2009) apontam que defeitos intrínsecos estão relacionados à energia livre de Gibbs e à temperatura de cristalização ao passo que maior temperatura de cristalização pode acarretar no aumento da concentração de defeitos, o que poderia explicar a alta sensibilidade luminescente do verde e, em especial, do hialino quando tratados em 1600 °C.

4.6.2 Estabilidade Térmica da CW-LOE do Verde e Hialino 1600 °C

O estudo de estabilidade térmica foi realizado nos espécimes verde e hialino aquecidos em 1600 °C seguindo as mesmas condições de análises utilizadas nos espécimes naturais, com exceção da dose de radiação que foi de 0,81 Gy para o verde e de 0,486 Gy para o hialino.

As figuras 4.45 e 4.46 apresentam a estabilidade térmica do quartzo verde e hialino, em que as detecções da CW-LOE de cada temperatura de TT estão dispostas nas figuras 4.45 e 4.46 'a'. As figuras 4.45 e 4.46 'b' apresentam o comportamento de pontos específicos da CW-LOE para a primeira fração de segundo (intensidade máxima) e o BG nos instantes finais.

Figura 4.45 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo verde de 1600 °C e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico

Fonte: Imagem de próprio autor.

O comportamento da CW-LOE do quartzo sob diferentes temperaturas de TT apresentou comportamento, relativamente, parecido ao verde natural, quanto às

temperaturas de recuperação. Quanto ao patamar de estabilidade do sinal este ocorre entre RT e 80 °C para o verde de 1600 °C enquanto que no natural entre 80 e 180 °C. A partir de 100 °C até 180 °C há um vale causando diminuição da LOE. O intervalo de recuperação do sinal ocorre entre 180 a 260 °C, com o máximo ocorrendo em 220 °C, já no natural ocorre em 260 °C. Em seguida se observa que a luminescência diminui estabilizando-se em 260 e 280 °C onde efetivamente torna-se próxima ao BG apenas em 400 °C. Esses resultados apontam que as cargas armadilhadas responsáveis pelo sinal de LOE, que surgiram após o TT em 1600 °C, estão distribuídas ao longo de diversas profundidades de energias e mesmo aquelas remanescentes após TT em 380 °C, ainda são passíveis de estimulação óptica e, assim, de emissão de luz.

A intensidade do BG do espécime verde apresentou tendência de crescimento a partir de RT até 240 °C, onde diminuiu e permaneceu constante até a última temperatura de TT. No verde natural, o comportamento do BG permaneceu constante, entretanto não devemos esquecer que o BG do verde de 1600 °C apresentou alta luminescência residual e que esta, aparentemente, ainda tende a diminuir se a estimulação permanecer por tempos mais longos durante a leitura de LOE, como se observa na figura 4.44 'a' para a dose de 0,81 Gy. Dessa forma o aquecimento acima de 240 °C pode ter, por fim, eliminado a luminescência residual para valores de ruído de fundo.

Figura 4.46 – a) Estabilidade térmica da LOE do quartzo hialino de 1600 °C e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico

Fonte: Imagem de próprio autor.

A drástica diminuição do sinal de LOE do quartzo hialino de 1600 °C nas primeiras temperaturas de TT foi semelhante ao hialino natural, com o primeiro

perdendo 75 % de sua LOE após 60 °C, enquanto que o segundo perdeu 47 % na mesma temperatura. Na figura 4.46 'b' notamos que, além da rápida diminuição da intensidade que se estabiliza entre 60 e 100 °C há a presença de dois pontos de recuperação de sinal, o primeiro de 180 a 240 °C (pico em 220 °C) e o segundo de 260 a 360 °C (pico em 300 °C) onde passa a diminuir, mas sem atingir o BG mesmo em 400 °C. Dois intervalos de recuperação do sinal em estudo de estabilidade térmica da LOE também foi observado por VENTIERI, (2016), em maior proporção, num dosímetro de aluminato de lítio puro. O ganho luminescente ocorreu entre 70 e 140 °C (pico em 110 °C) e entre 160 e 240 °C (pico em 220 °C) o mesmo que o observado no hialino e verde de 1600 °C. O autor mostra que o ganho também ocorreu para o BG coincidindo com os intervalos de temperaturas de TT do sinal máximo de LOE. A regeneração do sinal foi exemplificada através de um modelo de bandas utilizando duas armadilhas profundas equivalentes aos dois níveis de regeneração e uma responsável pelo sinal de LOE. As armadilhas profundas aprisionariam cargas na irradiação e com o aumento da temperatura de TT seriam estimuladas e recombinariam-se na armadilha de LOE principal que é opticamente estimulada. Isso leva a inferir que tais armadilhas podem ser tanto térmica quanto opticamente ativadas. O comportamento do BG, no entanto, da figura 4.46 'b' não ocorre como a intensidade máxima da LOE, mas sim da mesma forma que o BG do verde de 1600 °C, permanecendo alta de RT até 240 °C, após isso passa a diminuir até atingir valor de ruído em 320 °C.

4.6.3 CGCD – TL/LOE (Verde e Hialino 1600 °C)

As deconvoluções da TL-VIS, UV e da CW-LOE foram realizadas utilizando os mesmos métodos apresentados nos subcapítulos 4.4.1 e 4.5.5 respectivamente (KITIS et al., 1998; KITIS e PAGONIS, 2008; AFOUXENIDIS et al., 2012; ANGELI et al., 2017). A qualidade do ajuste foi verificada através do FOM (BALIAN e EDDY, 1977).

A figura 4.47 'a e b' apresenta a CGCD da TL-VIS e UV do quartzo verde de 1600 °C irradiado com dose beta de 0,81 Gy, respectivamente, sem TT após as irradiações. As TLs foram mensuradas até a temperatura máxima de 450 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/s.

Figura 4.47 – Deconvoluções das curvas de TL do quartzo verde 1600 °C no VIS a) e UV b)

Fonte: Imagem de próprio autor.

A curva experimental da TL-VIS e UV do verde de 1600 °C puderam ser ajustadas com cinco picos principais. Os parâmetros de $T_{\text{máx}}$, E , s e b da CGCD de ambas as detecções são apresentados na tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Parâmetros de CGCD TL-VIS e UV para o quartzo verde de 1600 °C.

Verde VIS	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FOM (%)
$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	97	130	167	218	308	3,20
$E(\text{eV})$	0,77	0,86	1,13	1,32	1,70	
$s(\text{s}^{-1})$	9,6E+09	1,7E+10	2,7E+12	1,1E+13	1,5E+14	
b	1,08	1,10	1,40	1,39	2,00	
Integral	1268393,9	507275,9	687086,6	1345796,8	64922,4	
Verde UV	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FOM (%)
$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	96	136	167	220	312	3,21
$E(\text{eV})$	0,79	0,85	1,10	1,28	1,80	
$s(\text{s}^{-1})$	2,1E+10	8,5E+09	1,2E+12	3,5E+12	9,3E+14	
b	1,01	1,05	1,40	1,33	2,00	
Integral	337653,8	141800,6	945112,1	438958,5	6853,9	

Fonte: Próprio autor.

Cabe frisar que as temperaturas apresentadas na tabela 4.14 e 4.15 correspondem ao centro de máxima intensidade dos picos individuais da deconvolução e, portanto, podem apresentar pequena diferença se comparadas diretamente com os picos das curvas experimentais. Pelos resultados da tabela 4.14 notamos que os parâmetros da CGCD da detecção VIS e UV apresentaram, praticamente, os mesmos valores, com exceção da temperatura do pico dois e cinco que sofreram leve deslocamento para maiores temperaturas no UV. Os ajustes obtidos foram 3,20 e 3,21 % para o VIS e UV, respectivamente. Os resultados de deconvolução da TL-VIS do verde 1600 °C apresentaram diferenças nos parâmetros

de ajustes em relação ao verde natural, tabela 4.7. Tais diferenças foram o deslocamento dos picos, que apresentam similaridade, para temperaturas mais baixas e em termos de E e s que foram, ligeiramente, superiores para os picos intermediários no verde de 1600 °C enquanto que b foi menor.

A deconvolução da TL-VIS e UV do quartzo hialino aquecido em 1600 °C é mostrada na figura 4.48 'a e b' irradiados com 0,486 e 0,81 Gy, respectivamente. As condições de leitura da TL deste espécime foram idênticas às do verde de 1600 °C.

Figura 4.48 – Deconvoluções das curvas de TL do quartzo hialino 1600 °C no VIS a) e UV b)

Fonte: Imagem de próprio autor.

A TL-VIS do hialino foi ajustada com cinco picos teóricos e a TL-UV com quatro. O quinto pico TL não presente na detecção UV refere-se ao de alta temperatura, ~345 °C no VIS (338 °C na CGCD), que devido à sua baixa intensidade não foi detectado. Os parâmetros de CGCD do hialino de 1600 °C são mostrados na tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Parâmetros de CGCD TL-VIS e UV para o quartzo hialino de 1600 °C.

Hialino VIS	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FOM (%)
Tmáx(°C)	110	147	170	215	338	2,57
E(eV)	0,90	1,10	1,19	1,20	1,25	
s(s ⁻¹)	2.1E+11	5,7E+12	1,1E+13	7,0E+11	3,7E+09	
b	1,45	1,00	1,45	1,50	2,00	
Integral	6323911,9	439109,7	790061,2	716371,3	206995,4	
Hialino UV						
Tmáx(°C)	100	139	160	217		2,99
E(eV)	1,00	1,05	1,15	1,24		
s(s ⁻¹)	1,3E+13	2,6E+12	8,4E+12	1,6E+12		
b	1,30	1,00	1,45	1,40		
Integral	1243166,6	377314,9	434591,4	384302,9		

Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros de deconvolução determinados para a detecção VIS e UV, da mesma forma que o verde, estão em concordância entre si, tanto em termos de E, b e s, apesar de alguma variação ser observada. Os picos na TL-UV deslocaram-se em direção a temperaturas menores, enquanto que o pico de maior temperatura, praticamente, permaneceu na mesma posição. O ajuste obtido da CGCD no VIS foi de 2,57% e no UV foi de 2,99%.

Através dos parâmetros de CGCD dos quatro espécimes naturais e, também, do verde e hialino submetidos ao TT em alta temperatura, podemos notar que apesar das diferenças, principalmente, em termos de sensibilidade à dose e posição dos picos de temperaturas mais altas, o pico de “110 °C” parece ser recorrente à todos os tipos de quartzos, independentemente, de sua espécie e temperatura de *annealing*. Esse apontamento é observado mais facilmente através dos parâmetros de deconvolução dos quartzos naturais, tabela 4.7, e nos dados de diferentes autores da tabela 4.8. Isso poderia ser um indicativo de que o pico de “110 °C” apresenta certa universalidade de propriedade que independe do espécime, como sugerido por PAGONIS et al., (2002).

A figura 4.49 é o resultado dos ajustes de CGCD da CW-LOE do verde e hialino submetido ao TT em 1600 °C. A LOE foi estimulada por 40 s em RT (‘a e c’) e com tratamento térmico de 160 °C (‘b e d’) após as irradiações. A dose de radiação no verde foi de 0,81 Gy e de 0,486 Gy no hialino. Os parâmetros das deconvoluções estão resumidos como detalhes internos nas figuras.

Comparando-se os gráficos ‘a e b’ da figura 4.49 podemos notar que o quartzo verde de 1600 °C perdeu pouco de sua intensidade inicial (~18 %) com o TT de 160 °C após a irradiação e que a participação da componente média (C2) manteve-se elevada na composição do sinal. O aquecimento causou aumento nos tempos de decaimento, de forma acentuada, para a componente rápida (C1) e média (C2) e de maneira mais abrupta para a lenta (C3). Já a ordem de cinética permaneceu, praticamente, inalterada, após o TT, exceto pelo aumento apresentado pela componente rápida. Esses resultados são opostos aos apresentados pelo verde natural, o qual mostrou diminuição de τ e b para todas as três componentes do sinal confirmando que o TT em alta temperatura causou significativas modificações nos processos de armadilhamento e recombinação de cargas na rede cristalina.

Figura 4.49 – Deconvolução da CW-LOE para o quartzo verde aquecido em 1600 °C (a) em RT e (b) em 160 °C. Deconvolução da CW-LOE para o quartzo hialino aquecido em 1600 °C (c) em RT e (d) em 160 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

O quartzo hialino de 1600 °C após o TT em 160 °C, da mesma forma que o natural, perdeu grande parte de sua intensidade (~86 %), como é mostrado no teste de estabilidade térmica da LOE o que reforça a suposição de que sua luminescência é devida a defeitos rasos e instáveis. O TT em 160 °C, além da diminuição da intensidade, ocasionou o aumento dos tempos de decaimento de todas as três componentes, sendo este maior na lenta, ao passo que suas cinéticas não se modificaram significativamente. Embora, os parâmetros de deconvolução do hialino de 1600 °C, principalmente, quanto aos tempos de decaimento sejam opostos aos apresentados pelo hialino natural, assim como ocorreu no verde, notamos que a alta luminescência residual permaneceu em ambos os espécimes tratados em 1600 °C e a que a componente lenta continua a diminuir em tempos acima dos 40 s de estimulação utilizados nestas análises.

Como estes espécimes apresentaram alta sensibilidade à dose na TL-UV, um estudo da TL residual (RTL) foi realizado em ambas as amostras utilizando diferentes tempos de branqueamento. A dose teste em ambos os espécimes, após as exposições, foi de 0,81 Gy. A leitura da TL-UV foi feita até 400 °C (com taxa de 5 °C/s) uma vez que não há presença de picos TL significantes acima de cerca de 350 °C para nenhum dos dois espécimes.

Figura 4.50 – RTL-UV para diferentes tempos de branqueamento do quartzo (a) verde e (b) hialino de 1600 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

As figuras 4.50 'a e b' mostram a sobreposição dos picos TL-UV após os diferentes tempos de branqueamento com estimulação azul para o quartzo verde e hialino, respectivamente. O tempo "0 s" significa que a leitura da TL foi feita imediatamente após a irradiação, ou seja, sem branqueamento.

Para o quartzo verde podemos notar que as intensidades dos picos de 100 e 145 °C diminuem conforme se incrementa o tempo de exposição até, praticamente, desvanecer após 500 s. Já o vale em ~175 °C e o intenso pico em 220 °C conforme aumenta-se o tempo de branqueamento observa-se o incremento de ambos os picos que atingem a máxima intensidade com 25 s de exposição, começando a decair a partir de 50 s. Se observarmos o estudo de estabilidade térmica da LOE do quartzo verde, na figura 4.45 'b', veremos que o ganho na LOE têm como ponto máximo exatamente a temperatura de 220 °C cujo início do ganho ocorre em cerca 180 °C, exatamente os picos que apresentaram incremento na TL-UV. Dessa forma podemos supor que os picos de 175 e 220 °C compõem parte do sinal da LOE, e que pode ser devido às armadilhas térmica e opticamente ativadas como a que pode ocorrer na regeneração da LOE do hialino, figura 4.46 'b'.

A RTL do quartzo hialino no pico de 100 °C apresentou um pequeno ganho com exposição em 1 s e começou a decair conforme o aumento da exposição a partir de 2 s até se desvanecer. Quanto ao pico de 145 °C, da mesma forma que o verde, este diminui com o tempo de exposição. O pico mais intenso deste espécime, o de 220 °C teve o mesmo comportamento de incremento de intensidade com o tempo de exposição que o verde, cujo máximo foi atingido com 10 s de iluminação, mas só se tornou inferior a intensidade de “0 s” após o branqueamento em 50 s. Novamente, o pico de ganho da TL-UV corresponde ao pico de regeneração observado no teste de estabilidade térmica da LOE na figura 4.46 ‘b’. Como este espécime não apresenta picos TL com intensidade significativa acima de 300 °C não vemos o efeito de ganho de sinal para o segundo ponto de regeneração do teste de estabilidade térmica da LOE do hialino que ocorre entre 260 e 360 °C. Podemos pressupor que os picos de 175 e 220 °C do verde e o de 220 °C do hialino compõem o sinal de LOE destes dois espécimes.

4.6.4 LOE Linearmente Modulada – LM-LOE (Verde e Hialino 1600 °C)

A LM-LOE do verde e hialino de 1600 °C irradiados com 8,1 e 4,86 Gy, respectivamente, foi analisada em RT durante 600 s de estimulação com 4 canais por segundo. As figuras 4.51 ‘a e b’ apresentam as deconvoluções realizadas na LM-LOE destes dois espécimes e a tabela 4.16 os parâmetros da de I, b e t obtidos.

Figura 4.51 – Deconvolução da LM-LOE para o quartzo verde (a), hialino (b) em temperatura ambiente (RT)

Fonte: Imagem de próprio autor.

As curvas de LM-LOE para ambos os espécimes foram ajustas através de quatro componentes, uma a mais do que os espécimes naturais. A qualidade do

ajuste do verde foi de 1,82 % e do hialino de 2,28 % que melhoraram em comparação com os cristais naturais devido às altas intensidades emitidas. A LM-LOE do quartzo verde apresentou um formato díspar dos naturais e mesmo do hialino de 1600 °C. Esse formato distinto foi devido a uma componente intermediária (C2) em 34 s e de alta intensidade entre C1 em 9,0 s e C3 de 56,9 s ocasionada pelo TT em 1600 °C. Podemos notar que a composição do sinal da LM-LOE é influenciada pelos picos C1, C2 e C3, enquanto que o C4 é responsável pela longa cauda acima de 250 s. Os parâmetros de b das componentes 3 e 4 são idênticos aos do verde natural. O tempo de máxima intensidade da componente 1 e 3 também não diferem, significativamente, do natural.

Tabela 4.16 – Parâmetros de deconvolução da LM-LOE para o quartzo verde e hialino de 1600 °C.

Verde	C1	C2	C3	C4	FOM (%)
I_{máx}	120,0E3	125,0E3	80,4E3	52,0E3	1,82
b	1,80	1,30	1,50	1,00	
t_{máx}	9,0	34,0	56,9	500,0	
Hialino					
I_{máx}	80,5E3	34,8E3	24,0E3	16,3E3	2,28
b	1,66	1,01	1,38	1,51	
t_{máx}	6,8	23,5	84,5	412,0	

Fonte: Próprio autor.

A LOE-LM do espécime hialino modificou-se completamente em relação à LM-LOE do natural, principalmente, quanto ao tempo de máxima intensidade da componente 1 que era de 52,1 s e passou a ser 6,8 s, o que refletiu no decaimento da LOE que passou a ser mais rápido após aquecimento em 1600 °C. A composição da LM-LOE é composta por C1 com maior participação na intensidade e por C2 com menor participação. O ombro próximo a 90 s é devido a C3, enquanto que C4 dá origem à cauda acima de 300 s.

Baseando-se nos dados obtidos nos cristais naturais podemos pressupor que aqueles com maiores quantidades de impurezas e cuja distribuição destas no interior do cristal seja mais uniforme, como aparenta ser o que ocorre no quartzo verde, apresenta melhor comportamento luminescente. Assim, isto pode ser um indicativo de que cristais com essas características elementares têm maior potencial de utilização como monitor de radiação ambiental.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES – CRISTAIS ARTIFICIAIS

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização morfológica e luminescente dos cristais artificiais crescidos pelo método de sol-gel. Esta parte pode ser subdividida em quatro etapas principais. A primeira foi dedicada à análise da resposta luminescente dos cristais utilizando duas rampas de temperatura de calcinação diferentes, uma mais lenta (3 °C/min) e outra mais rápida (15 °C/min). Este estudo, no entanto, foi utilizado para todas as amostras confeccionadas, daí um dos motivos do grande volume de cristais produzidos.

A segunda etapa foi dedicada à investigação do efeito do Fe na emissão luminescente dos cristais de SiO₂. Para tanto, o teste consistiu em produzir cristais com as mesmas quantidades e tipos de impurezas alterando-se apenas a quantidade do Fe. O Fe presente no quartzo verde natural foi calculado como ~4,0 mg para a massa de produto obtida em um procedimento experimental. Dessa forma utilizou-se o valor “padrão” de 4,0 mg de Fe e cerca de 1/4 dessa quantidade (1,0 mg) como dopantes neste estudo. Os índices _4,0 e _1,0 significam, respectivamente, a quantidade de 4,0 mg e 1,0 mg de Fe na matriz.

A terceira etapa trata da tentativa de reprodução, via sol-gel, de um dos espécimes de quartzo natural. Como, anteriormente, comentado o verde foi o que apresentou melhor resposta luminescente nos testes realizados, apresentados no capítulo 4, e grande quantidade de elementos metálicos e terras raras, portanto, este foi escolhido para ser reproduzido. Oito amostras foram confeccionadas para esta finalidade, onde as quantidades de impurezas utilizadas em sua produção foram exatamente ou a mais próxima possível daquelas obtidas por AANI (denominada SiO₂:8 Dop_1,0 e 4,0) e pela combinação com os dados de TXRF e da literatura (denominada SiO₂:12 Dop_1,0 e 4,0). As calcinações foram feitas utilizando as duas taxas de aquecimento anteriormente citadas. Como não foi possível adquirir todos os dopantes determinados pelas análises elementares, foram utilizados na confecção apenas os adquiridos, comercialmente, os quais são listados no subcapítulo 3.2.1.

A última parte deste trabalho foi dedicada a obtenção de um material baseado na estrutura do SiO₂ com características adequadas para ser utilizado como dosímetro de radiação ionizante, como alta resposta as doses de radiação e linearidade de sua curva de crescimento. Nesta etapa apenas análises superficiais

foram realizadas nos materiais que não mostraram qualidades favoráveis para aplicação em dosimetria. Aqueles que, no entanto, apresentaram características desejáveis, como as acima citadas, foram analisados com maiores cuidados.

5.1 Caracterização Morfológica (DRX)

A DRX desempenhou um papel de grande importância nesta etapa do trabalho, pois a adequada definição da temperatura de calcinação foi feita após análises preliminares dos difratogramas da amostra pura calcinada em diferentes temperaturas.

Diversas calcinações foram feitas na amostra pura a fim de observar a partir de qual temperatura inicia-se a formação de fase cristalina. Este estudo foi realizado utilizando quatro diferentes calcinações, 550, 700, 1000 e 1200 °C com uma hora de patamar. Os procedimentos experimentais deste estudo foram descritos no subcapítulo 3.2.1.

As figuras 5.1 ‘a e b’ mostram os difratogramas de amostras puras e calcinadas nas quatro temperaturas de teste e o resultado da calcinação em 1600 °C, respectivamente. As condições de mensuração da DRX utilizada para as amostras sintéticas foram as mesmas utilizadas para o verde e hialino tratados em 1600 °C, ou seja, leitura de 10,0 a 85,0°, passo de 0,02° com 3,0 s de tempo leitura por passo.

Figura 5.1 – (a) Difratogramas da amostra pura (matriz) com diferentes temperaturas de calcinação. Em (b) difratograma da amostra calcinada em 1600 °C com taxa de 3 e 15 °C/min

Fonte: Imagem de próprio autor.

Podemos ver que as calcinações até 1200 °C não foram suficientes para a formação de fase cristalina da amostra pura. Entretanto, em 550 e 700 °C percebe-

se o início de formação de um pequeno pico em 21,9 °, o qual corresponde ao primeiro pico do padrão (*standard*) da cristobalita, apresentado na figura 4.41 'b'. Nas temperaturas de 1000 e 1200 °C a formação do pequeno pico cessa e retrocede, permanecendo a amostra, completamente, amorfa.

Quando a calcinação foi realizada em temperatura elevada, 1600 °C, obteve-se um material, altamente, cristalino e com uma única fase, a da cristobalita, identificada com o *SearchMatch*. A utilização de duas rampas de aquecimento diferentes não causou qualquer alteração no difratograma da amostra, como se observa pela figura 5.1 'b'.

Como a temperatura de calcinação de 1600 °C foi a que apresentou formação de estrutura cristalina esta foi utilizada nas amostras dopadas, em que se mantiveram as duas rampas de aquecimento para estudar seus efeitos na resposta luminescente das amostras calcinadas. Os difratogramas para algumas amostras dopadas são apresentadas nas figuras 5.2 'a e b'.

Figura 5.2 – (a) e (b) Difratogramas das amostras sintéticas calcinadas em 1600 °C com taxa de 3 e 15 °C/min

Fonte: Imagem de próprio autor.

Os padrões de DRX das amostras sintéticas dopadas nas figuras 5.2 'a e b' mostram que, independentemente, dos tipos de dopantes utilizados em suas confecções nenhum outro precipitado ou fase mostrou-se presente além da cristobalita (LEVANDER et al., 2006; KLEIN e PHILPOTTS, 2013).

O estudo de rendimento do material após a calcinação foi realizado em quatro amostras utilizando em ambas as duas rampas de aquecimento (3 e 15 °C/min). Este estudo consistiu em pesar o produto resultante macerado após o gel ser seco

em mufla a 90 °C e pesá-lo, novamente, após a calcinação em 1600 °C. A tabela 5.1 apresenta os resultados deste estudo nas seis amostras analisadas.

Tabela 5.1 – Resultados do estudo de rendimento após calcinação em 1600 °C.

Amostra	M_{antes TT} (g)	M_{após TT} (g)	Rendimento (%)
SiO ₂ Pura (3°C/mim)	0,668	0,566	84,7
SiO ₂ Pura (15°C/mim)	0,912	0,754	82,7
SiO ₂ :Tb (3°C/mim)	0,946	0,692	73,2
SiO ₂ :Tb (15°C/mim)	1,195	0,883	73,9

Fonte: Próprio autor.

O resultado do estudo de rendimento mostrou, tabela 5.1, que não houve diferença na massa do produto final ao se utilizar 3 ou 15 °C/min como rampa da calcinação quando as amostras são semelhantes em termos de dopantes. Entretanto, podemos notar que há significativa diferença no rendimento ao se dopar as amostras, sendo que a pura apresenta maior quantidade de produto final.

O tamanho das partículas de algumas amostras foi calculado de acordo com a equação de Debye-Scherrer (PUROHIT et al., 2015) que utiliza os dados experimentais da análise de DRX para estimar o tamanho destas.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (93)$$

Na equação (93) D é o tamanho da partícula, β a largura a meia altura do pico, θ é o ângulo de difração do pico e λ o comprimento de onda dos raios-X (1,541862 Å). A tabela 5.2 apresenta o tamanho das partículas calculadas teoricamente pela equação de Debye-Scherrer. O valor D, na tabela 5.2, corresponde à média de valores calculados pelos três picos mais intensos do difratograma de raios X de cada amostra.

O método de sol-gel apresenta como vantagens, além da simplificação das etapas de síntese, melhor controle de parâmetros como inserção de dopantes, homogeneidade, controle de pureza e porosidade do material. Dessa forma a obtenção de materiais nanoparticulados é uma característica inerente do processo de sol-gel (COUINSON e NALWA, 2001; GOGOTSI, 2006; PUSHPA et al., 2016). Neste trabalho, como pode ser observado através da tabela 5.2, para todas as amostras analisadas foram obtidas nanopartículas de SiO₂.

Tabela 5.2 – Tamanho médio calculado das nanopartículas após calcinação em 1600 °C.

Amostra	D (nm)
SiO ₂ Pura (3 °C/mim)	43,6±1,5
SiO ₂ Pura (15 °C/mim)	45,4±2,7
SiO ₂ :AlFe_1,0 (3 °C/min)	40,7±2,5
SiO ₂ :AlFe_4,0 (3 °C/min)	38,7±5,1
SiO ₂ :AlTiFe_1,0 (3 °C/min)	42,2±3,0
SiO ₂ :AlTiFe_4,0 (3 °C/min)	40,8±4,2
SiO ₂ :Tb (3 °C/mim)	38,5±2,3
SiO ₂ :Tb (15 °C/mim)	41,7±3,8
SiO ₂ :8 Dop_1,0 (3 °C/min)	36,2±4,2
SiO ₂ :8 Dop_4,0 (3 °C/min)	35,8±5,1
SiO ₂ :12 Dop_4,0 (3 °C/min)	36,9±3,6
SiO ₂ :12 Dop_4,0 (15 °C/min)	37,0±4,3

Fonte: Próprio autor.

O tamanho médio das partículas de SiO₂ foi de ~40 nm, onde observa-se que o tamanho destas diminui com a dopagem. Estes resultados mostram, também, que a dopagem com 1,0 mg de Fe causou o aumento, embora pequeno, no valor de D para as amostras SiO₂:AlFe, SiO₂:AlTiFe e SiO₂:8 Dop, enquanto que a utilização de uma rampa de aquecimento menor (3 °C/min) teve efeito de diminuir o tamanho das nanopartículas. O uso de uma taxa de aquecimento maior (15 °C/min), no processo de calcinação, pode ter acelerado a difusão, em estado sólido, entre as partículas em contato, causando uma aceleração no processo de coalescência, o que pode ter resultado em estruturas maiores no final do processo (BEHAFARID e CUENYA, 2013).

Embora a utilização da equação de Debye-Scherrer permita avaliar o tamanho das partículas, a utilização de um método de caracterização morfológica como MEV e TEM permitiria a confirmação visual das nanopartículas. No entanto, apesar do MEV não ter sido empregado neste trabalho, resultados semelhantes de tamanho de partículas foram obtidos por GOMES et al., (2018) e KRISHNA et al., (2013) em Y₂O₃:Nd³⁺ e Y₂O₃:Eu³⁺ preparados pelo método de sol-gel e combustão, respectivamente, através da equação de Debye-Scherrer e confirmados por MEV e TEM.

5.2 Caracterização Luminescente (TL/LOE)

A caracterização luminescente dos cristais artificiais foi realizada através da TL-VIS e LOE. A TL-UV foi analisada, mas como a maioria das amostras apresentou

intensidade muito baixa, inviabilizando seu ajuste através da CGCD, os dados não serão apresentados.

As doses de radiação beta empregadas nesta etapa do trabalho compreenderam o intervalo de 0,81 a 45,04 Gy tanto para TL quanto para a LOE. Entretanto, como nesta primeira parte dos resultados o objetivo foi observar os efeitos das diferentes dopagens com Fe e das taxas de aquecimento, as figuras de TL e LOE de cada amostra foram plotadas apenas com uma dose de radiação, que corresponde a média de três análises de 45,04 ou 9,07 Gy para facilitar a visualização.

Para as amostras que se mostraram muito sensíveis à dose de radiação ou no estudo da MDD foram efetuadas irradiações que compreenderam intervalos inferiores de dose, entre 0,162 a 0,81 Gy. A TL foi detectada até a temperatura máxima de 450 °C e a taxa de aquecimento foi de 5 °C/s. O tempo de estimulação da LOE foi de 40 s, utilizando 4 canais por segundo, e realizada com aquecimento em 120 °C (taxa de 5 °C/s).

As figuras 5.3 'a e b' mostram as emissões de TL-VIS das amostras de SiO₂ pura e dopada com 1,0 e 4,0 mg de Fe com taxa de aquecimento de 3 e 15 °C/min, respectivamente.

Figura 5.3 – Emissão de TL-VIS das amostras de SiO₂ pura e dopada com 1,0 e 4,0 mg de Fe utilizando rampa de (a) 3 °C/min e (b) 15 °C/min

Fonte: Imagem de próprio autor.

A amostra de SiO₂ pura calcinada com rampa de 3 °C/min apresentou cinco picos principais distinguíveis. O mais intenso ocorre em baixa temperatura, cerca de 75 °C, o segundo é um pequeno ombro em ~210 °C, o seguinte é um pico isolado em 270 °C, o quarto em 345/350 °C e o último em ~420 °C. O SiO₂ puro calcinado

com rampa de 15 °C/min também apresentou cinco picos principais sendo que o primeiro se deslocou para 120 °C. Os demais ocorrem em 205, 275, 350 e em ~430 °C. As amostras dopadas com 1,0 e 4,0 mg de Fe apresentaram picos centrados em cerca de 110, 170, 215, 270 e 330 °C para as duas taxas de aquecimento.

Os resultados de TL-VIS das amostras puras exibiram diferenças em termos de posição e intensidade de alguns picos quando comparadas entre si e com as amostras dopadas com Fe. O pico que ocorre em 75 °C para a amostra pura de 3°C/min pode ter apresentado alta intensidade e deslocamento por a TL ter sido medida imediatamente após a irradiação, enquanto que nas demais este teve tempo para decair. Com exceção deste pico de baixa temperatura e do acima de 400 °C, todos os outros picos principais estão em concordância. De forma geral, podemos notar que a dopagem com Fe proporcionou definição dos picos TL e incremento de suas intensidades, principalmente, para a dopagem com 1,0 mg de Fe.

As curvas de emissão TL das diversas amostras foram estudadas com maiores detalhes através da deconvolução teórica das mesmas. Na tabela 5.3 são mostrados os parâmetros de CGCD da TL-VIS das amostras das figuras 5.3 'a e b' em que a pura de 3 e 15 °C/min apresentaram maiores quantidades de picos, sete e seis respectivamente, onde o de mais baixa e alta temperatura somem com a dopagem. Todas as amostras dopadas puderam ser ajustadas com cinco picos individuais que apresentaram posições semelhantes bem como concordância nos valores de E, b e s.

Nas figuras 5.4 'a e b' são apresentados os resultados da emissão de TL-VIS das amostras de SiO₂:AlFe e SiO₂:Ti irradiados, respectivamente, com 45,04 e 9,07 Gy.

A resposta TL das amostras dopadas com Al e Fe apresentaram intensidades inferiores à pura e dopada com Fe, enquanto que a amostra contendo apenas o Ti forneceu alta emissão luminescente mesmo com menor dose de radiação. Observa-se também que, para ambos os casos, a maior intensidade foi apresentada pelas amostras calcinadas com a taxa de aquecimento de 15 °C/min e com a menor quantidade de Fe como dopante, no caso do SiO₂:AlFe.

Tabela 5.3 – Parâmetros de CGCD TL-VIS das amostras de SiO₂ pura e dopadas com 1,0 e 4,0 mg de Fe utilizando rampa de 3 e 15 °C/min.

SiO ₂ Pura (3 °C/min)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7	FOM (%)
T _{máx} (°C)	74	111	155	207	267	345	417	2,84
E(eV)	0,72	0,73	0,90	1,00	1,70	1,70	1,75	
s(s ⁻¹)	9,3E+09	1,1E+09	1,1E+10	7,7E+09	2,5E+15	1,8E+13	1,2E+12	
b	1,80	1,80	1,80	1,45	1,10	1,80	1,90	
Integral	1551676,4	935668,3	393122,5	281666,8	136364,0	795304,9	196684,7	
SiO ₂ Pura (15 °C/min)								
T _{máx} (°C)	117	167	208	269	351	422		2,32
E(eV)	0,75	0,80	1,35	1,50	1,50	1,75		
s(s ⁻¹)	1,4E+09	3,3E+08	4,5E+13	2,6E+13	2,8E+11	9,7E+11		
b	1,80	1,70	1,80	1,00	1,40	1,90		
Integral	548000,4	349874,0	162735,5	216747,4	1461005,4	353112,4		
SiO ₂ :Fe_1,0 (3 °C/min)								
T _{máx} (°C)	109	170	211	267	329			2,93
E(eV)	0,69	0,86	0,87	1,70	1,80			
s(s ⁻¹)	3,3E+08	1,5E+09	2,5E+08	2,5E+15	3,2E+14			
b	1,63	1,00	1,25	1,00	1,20			
Integral	2146098,1	2840144,0	1423340,7	534878,5	4579237,4			
SiO ₂ :Fe_4,0 (3 °C/min)								
T _{máx} (°C)	108	169	209	263	330			2,69
E(eV)	0,70	0,88	0,88	1,75	1,85			
s(s ⁻¹)	4,8E+08	2,7E+09	3,5E+08	1,0E+16	8,5E+14			
b	1,70	1,00	1,25	1,85	1,80			
Integral	683918,6	1131253,6	448575,5	131855,9	893683,5			
SiO ₂ :Fe_1,0 (15 °C/min)								
T _{máx} (°C)	107	170	210	263	329			2,18
E(eV)	0,80	0,86	0,87	1,70	1,80			
s(s ⁻¹)	1,2E+10	1,5E+09	2,6E+08	3,3E+15	3,3E+14			
b	1,90	1,00	1,30	1,00	1,17			
Integral	2814747,4	3483382,2	1661019,2	481978,0	4032333,1			
SiO ₂ :Fe_4,0 (15 °C/min)								
T _{máx} (°C)	107	168	206	261	327			2,78
E(eV)	0,80	0,88	0,88	1,75	1,85			
s(s ⁻¹)	1,2E+10	2,9E+09	4,0E+08	1,2E+16	1,0E+15			
b	1,90	1,00	1,40	1,00	1,25			
Integral	653021,4	854889,7	431419,6	116351,6	914315,0			

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.4 – Emissão de TL-VIS das amostras de SiO₂ dopadas com Al e Fe (a) e com Ti (b) utilizando rampa de 3 e 15 °C/min

Fonte: Imagem de próprio autor.

Tabela 5.4 – Parâmetros de CGCD TL-VIS das amostras de SiO₂:AlFe e SiO₂:Ti utilizando rampa de 3 e 15 °C/min.

SiO₂:Ti (3 °C/min)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FOM (%)
T _{máx} (°C)	111	179	232	282	343	4,91
E(eV)	0,70	0,86	0,90	1,80	1,80	
s(s ⁻¹)	3,9E+08	8,8E+08	2,0E+08	7,5E+15	1,4E+14	
b	1,90	1,80	1,90	1,00	1,38	
Integral	36489,2	51324,1	12248,6	3816,7	144248,3	
SiO₂:Ti (15 °C/min)						
T _{máx} (°C)	111	173	232	282	342	4,57
E(eV)	0,70	1,18	1,20	1,80	1,80	
s(s ⁻¹)	3,0E+08	9,2E+12	2,6E+11	7,5E+15	1,5E+14	
b	1,90	1,80	1,90	1,00	1,40	
Integral	36489,2	45970,5	8005,3	15266,8	557494,4	
SiO₂:AlFe_1,0 (3 °C/min)						
T _{máx} (°C)	119	168	217	267	337	3,55
E(eV)	0,80	0,86	0,90	1,80	2,00	
s(s ⁻¹)	5,5E+09	1,6E+09	3,9E+08	2,3E+16	9,9E+15	
b	1,80	1,50	1,10	1,00	1,20	
Integral	196754,5	263012,6	42362,6	21705,5	182765,1	
SiO₂:AlFe_4,0 (3 °C/min)						
T _{máx} (°C)	129	177	232	282	363	7,52
E(eV)	0,70	0,86	0,90	1,80	2,00	
s(s ⁻¹)	1,4E+08	9,8E+08	2,0E+08	7,5E+15	2,0E+15	
b	1,80	1,80	1,90	1,00	1,20	
Integral	15159,6	12721,0	12248,6	763,3	11186,4	
SiO₂:AlFe_1,0 (15 °C/min)						
T _{máx} (°C)	119	171	217	272	342	3,80
E(eV)	0,80	0,86	0,90	1,80	2,00	
s(s ⁻¹)	5,4E+09	1,4E+09	3,9E+08	1,6E+16	7,4E+15	
b	1,90	1,45	1,10	1,00	1,24	
Integral	233238,3	315397,9	60518,0	47884,1	372663,1	
SiO₂:AlFe_4,0 (15 °C/min)						
T _{máx} (°C)	117	170	202	272	337	6,63
E(eV)	0,75	0,90	0,90	1,95	2,00	
s(s ⁻¹)	1,4E+09	4,5E+09	8,2E+08	4,1E+17	1,0E+16	
b	1,30	1,00	1,90	1,00	1,10	
Integral	12110,2	35643,0	12434,9	6823,4	42710,1	

Fonte: Próprio autor.

Através das deconvoluções da TL das amostras das figuras 5.4, resumidas na tabela 5.4, percebe-se que as máximas intensidades dos picos principais, E, b e s são, praticamente, os mesmos apresentados pelas amostras dopadas das figuras 5.3, exceto pelas energias dos picos 2 e 3 da amostra SiO₂:Ti (15 °C/min) que foi, ligeiramente, superior. Os altos valores de FOM obtidos nas amostras SiO₂:AlFe_4,0 (3 e 15 °C/min) foram devidos às baixas intensidades TL apresentadas por estas prejudicando, assim, seus ajustes.

As análises de TL-VIS das amostras dopadas com Al, Ti e Fe irradiadas com 9,07 Gy são apresentadas na figura 5.5, ao passo que na tabela 5.5 seus parâmetros de CGCD são resumidos.

Figura 5.5 – Emissão de TL-VIS das amostras de SiO₂ dopadas com Al, Ti e Fe com rampa de 3 e 15 °C/min

Fonte: Imagem de próprio autor.

Tabela 5.5 – Parâmetros de CGCD TL-VIS das amostras de SiO₂:AlTiFe utilizando rampa de 3 e 15 °C/min.

SiO ₂ :AlTiFe_1,0 (3 °C/min)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FOM (%)
T _{máx} (°C)	110	167	221	272	332	3,13
E(eV)	0,80	0,86	1,15	1,80	2,00	
s(s ⁻¹)	9,9E+09	1,7E+09	1,4E+11	1,6E+16	1,4E+16	
b	1,90	1,30	1,90	1,00	1,32	
Integral	314396,3	213539,4	50671,3	38307,3	889652,5	
SiO ₂ :AlTiFe_4,0 (3 °C/min)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FOM (%)
T _{máx} (°C)	110	168	217	270	329	3,66
E(eV)	0,80	0,87	1,15	1,80	2,00	
s(s ⁻¹)	9,9E+09	2,3E+09	1,9E+11	1,8E+16	1,7E+16	
b	1,90	1,10	1,90	1,00	1,20	
Integral	25151,7	48910,2	7204,6	8776,8	175152,8	
SiO ₂ :AlTiFe_1,0 (15 °C/min)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FOM (%)
T _{máx} (°C)	112	167	221	272	329	4,03
E(eV)	0,80	0,85	1,15	1,80	2,00	
s(s ⁻¹)	8,7E+09	1,3E+09	1,4E+11	1,6E+16	1,8E+16	
b	1,90	1,40	1,90	1,00	1,15	
Integral	121264,8	124053,5	25335,6	22100,4	334689,9	
SiO ₂ :AlTiFe_4,0 (15 °C/min)	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	FOM (%)
T _{máx} (°C)	114	168	217	270	334	3,72
E(eV)	0,80	0,87	1,15	1,80	2,00	
s(s ⁻¹)	7,6E+09	2,2E+09	1,9E+11	1,8E+16	1,3E+16	
b	1,90	1,30	1,90	1,00	1,25	
Integral	59496,7	69081,8	14409,3	17553,6	410992,0	

Fonte: Próprio autor.

Novamente, a maior intensidade TL foi apresentada pela amostra contendo a menor quantidade de Fe como dopante, porém dessa vez com taxa de aquecimento de 3 °C/min; a mais baixa resposta TL foi exibida pela amostra com 4,0 mg de Fe e menor rampa de aquecimento, da mesma forma que a amostra SiO₂:AlFe na figura 5.4 anterior. A adição do Ti à matriz dopada com Al e Fe agiu como um

potencializador para emissão de TL incrementando o pico de alta temperatura, de ~ 330 °C, da amostra $\text{SiO}_2:\text{AlFe}_{1,0}$ (3 °C/min) em cerca de 4,5 vezes.

Os ajustes da curva de emissão de TL-VIS destas amostras foram feitos através de cinco picos principais, cujas temperaturas máximas estão em conformidade com as das demais amostras dopadas. É possível notar, também, que os parâmetros de E, b e s corroboram entre si e não diferem, expressivamente, dos dados das tabelas 5.4 e 5.3, com exceção da temperatura de ~ 220 °C que se assemelha mais com a $\text{SiO}_2:\text{Ti}$ (15 °C/min).

Nas figuras 5.6 'a e b' são apresentados os perfis de intensidade da TL do pico de maior temperatura para todas as 16 amostras estudadas nesta etapa, separadas de acordo com a dose de radiação aplicada.

Figura 5.6 – Intensidade da TL-VIS do pico de maior temperatura para as amostras de SiO_2 pura e dopadas com rampa de 3 e 15 °C/min para a dose de (a) 45,04 Gy e (b) 9,07 Gy

Fonte: Imagem de próprio autor.

O pico de máxima intensidade não é exatamente o mesmo para todas as amostras, pois como se observa, através das tabelas anteriores, alguns picos apresentaram leves deslocamentos para certas dopagens. Assim, os gráficos da figura 5.6 expressam as intensidades máximas na maior temperatura de cada amostra.

As amostras $\text{SiO}_2:\text{Fe}_{1,0}$ e $\text{SiO}_2:\text{AlTiFe}_{1,0}$ apresentaram intensidades da TL superiores para a rampa de aquecimento de 3 °C/min. As intensidades não mostraram distinção, significativa, com relação a rampa de aquecimento para as amostras $\text{SiO}_2:\text{Fe}_{4,0}$, $\text{SiO}_2:\text{AlFe}_{1,0}$ e $\text{SiO}_2:\text{AlFe}_{4,0}$. A intensidade da TL foi maior com a rampa de 15 °C/min para as amostras SiO_2 pura, $\text{SiO}_2:\text{Ti}$ e $\text{SiO}_2:\text{AlTiFe}_{4,0}$. Podemos assumir, genericamente, que na TL a rampa de aquecimento não

desempenhou um papel determinante na intensidade dos picos de alta temperatura. Entretanto, pode-se notar uma tendência de que entre as amostras dopadas com Fe, aquelas que contêm Fe em maior quantidade foram as que apresentaram menor intensidade da TL. As figuras 5.7 ‘a a d’ apresentam as curvas de CGCD ajustadas em picos individuais de algumas das amostras sintéticas.

Figura 5.7 – Deconvoluções das curvas de TL-VIS da amostra (a) SiO_2 pura (3 °C/min), (b) SiO_2 pura (15 °C/min), (c) $\text{SiO}_2\text{:Fe}_{1,0}$ (3 °C/min) e (d) $\text{SiO}_2\text{:Fe}_{1,0}$ (15 °C/min)

Fonte: Imagem de próprio autor.

O comportamento luminescente das dezesseis amostras estudadas por TL com as duas rampas de aquecimento e dopagens com Fe também foram analisadas por LOE.

As figuras 5.8 ‘a e b’ trazem a emissão de LOE das amostras de SiO_2 pura e dopadas com 1,0 e 4,0 mg de Fe irradiadas com 45,04 Gy nas quais foram utilizadas rampas de calcinação de 3 e 15 °C/min. Por esses resultados percebe-se que as amostras dopadas apresentaram resposta luminescente superior à pura, onde àquelas com 1,0 mg de Fe foram as que exibiram maior sinal de LOE.

Diferentemente da TL notamos, claramente, que a maior rampa de aquecimento influenciou na resposta de LOE das amostras dopadas com Fe causando aumento de suas intensidades. A amostra pura, no entanto, não apresentou distinção significativa no sinal de LOE ao ser calcinada com 3 ou 15 °C/min.

Figura 5.8 – Emissão de LOE das amostras de SiO₂ pura e dopada com 1,0 e 4,0 mg de Fe utilizando rampa de (a) 3 °C/min e (b) 15 °C/min

Fonte: Imagem de próprio autor.

A LOE das amostras de SiO₂:AlFe, SiO₂:Ti e SiO₂:AlTiFe são apresentadas, respectivamente, nas figuras 5.9 ‘a a c’. A LOE dos cristais dopados com Al e Fe, na figura 5.9 ‘a’, tiveram o mesmo comportamento observado na TL, em que a amostra contendo 1,0 mg de Fe e submetida a taxa de aquecimento de 15 °C/min foi a que apresentou maior emissão luminescente, seguida do SiO₂:AlFe_{1,0} (3 °C/min), do SiO₂:AlFe_{4,0} (15 °C/min) e por fim do SiO₂:AlFe_{4,0} (3 °C/min).

Os cristais dopados com Ti, também, seguiram o comportamento apresentado na TL, onde a amostra calcinada com rampa de 15 °C/min apresentou emissão de LOE cerca de duas vezes superior a da calcinada com rampa de 3 °C/min. Apesar disso, observa-se que sua intensidade é apenas, aproximadamente, 1,5 vezes superior a da amostra pura.

Quanto às amostras dopadas com Al, Ti e codopadas com o elemento Fe, novamente, resultado similar à TL foi obtido, em que a amostra SiO₂:AlTiFe_{1,0} (3 °C/min) apresentou a maior resposta de LOE enquanto que a SiO₂:AlTiFe_{4,0} (3 °C/min) a menor.

Figura 5.9 – Emissão de LOE das amostras de SiO_2 dopadas com Al e Fe (a), com Ti (b) e com Al, Fe e Ti (c) utilizando rampa de 3 e 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Fonte: Imagem de próprio autor.

A tabela 5.6 sumariza os resultados das deconvoluções de CW-LOE de todas as dezesseis amostras estudadas nesta parte do trabalho, enquanto que a figura 5.10 mostra o perfil de intensidade máxima da LOE destas. As deconvoluções foram realizadas nas respostas de LOE com estimulação de 40 s, utilizando 4 canais por segundo, e com aquecimento em 120 $^{\circ}\text{C}$.

As curvas experimentais de LOE dos cristais artificiais puderam ser ajustadas com três componentes principais, rápida (C1), média (C2) e lenta (C3), da mesma forma que para os cristais naturais e os aquecidos em 1600 $^{\circ}\text{C}$. Pelos dados da tabela 5.6 vemos que apenas a componente lenta (C3) não sofreu alteração nos parâmetros de b e τ ao passo que as componentes rápidas e médias apresentaram diferenças entre amostras mesmo com dopantes similares e entre as rampas da calcinação, podendo apenas a $\text{SiO}_2:\text{AlTiFe}_{4,0}$ (3 e 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e $\text{SiO}_2:\text{Fe}_{4,0}$ (3 e 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) serem tratadas como exceções.

Tabela 5.6 – Parâmetros de deconvolução da CW-LOE das amostras de SiO₂ puras e dopadas utilizando rampa de 3 e 15 °C/min.

SiO ₂ Pura (3 °C/min)				SiO ₂ Pura (15 °C/min)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
b	1,10	1,11	1,00	1,26	1,15	1,00
τ	0,31	2,85	14,5	0,31	3,10	14,6
FOM (%)	3,63			3,91		
SiO ₂ :Fe_1,0 (3 °C/min)				SiO ₂ :Fe_1,0 (15 °C/min)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
b	1,09	1,23	1,00	1,00	1,31	1,00
τ	0,25	2,7	14,4	0,19	1,60	14,4
FOM (%)	3,08			4,32		
SiO ₂ :Fe_4,0 (3 °C/min)				SiO ₂ :Fe_4,0 (15 °C/min)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
b	1,05	1,21	1,00	1,05	1,24	1,00
τ	0,20	2,25	14,6	0,19	2,10	14,5
FOM (%)	4,76			4,28		
SiO ₂ :Ti (3 °C/min)				SiO ₂ :Ti (15 °C/min)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
b	1,00	1,35	1,00	1,10	1,00	1,00
τ	0,21	1,85	14,6	0,24	1,60	14,7
FOM (%)	2,40			2,46		
SiO ₂ :AlFe_1,0 (3 °C/min)				SiO ₂ :AlFe_1,0 (15 °C/min)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
b	1,00	1,19	1,00	1,61	1,21	1,00
τ	0,20	2,45	14,7	0,13	2,51	14,1
FOM (%)	1,87			1,24		
SiO ₂ :AlFe_4,0 (3 °C/min)				SiO ₂ :AlFe_4,0 (15 °C/min)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
b	1,00	1,36	1,00	1,49	1,35	1,00
τ	0,17	2,47	14,6	0,12	2,50	14,5
FOM (%)	3,45			2,20		
SiO ₂ :AlTiFe_1,0 (3 °C/min)				SiO ₂ :AlTiFe_1,0 (15 °C/min)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
b	1,00	1,35	1,00	1,19	1,36	1,00
τ	0,22	3,00	14,7	0,20	2,55	14,7
FOM (%)	1,69			2,65		
SiO ₂ :AlTiFe_4,0 (3 °C/min)				SiO ₂ :AlTiFe_4,0 (15 °C/min)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
b	1,10	1,34	1,00	1,04	1,32	1,00
τ	0,16	2,80	14,5	0,16	2,82	14,6
FOM (%)	3,18			1,95		

Fonte: Próprio autor.

Esses resultados nos sugerem que a LOE se mostrou sensível, como a TL, aos processos de dopagens, porém, mais sensível à taxa de aquecimento da calcinação. A figura 5.10 reforça essa prerrogativa, onde observa-se que a intensidade máxima da LOE foi superior para quase todas as amostras dopadas cuja calcinação fora realizada com a rampa de aquecimento de 15 °C/min, enquanto que na TL, aparentemente, não houve influência desta nas intensidades dos picos de alta

temperatura. A amostra $\text{SiO}_2\text{:AlTiFe}_{1,0}$ foi a única a apresentar emissão de LOE superior para a taxa de aquecimento de $3\text{ }^\circ\text{C/min}$, concordando com os resultados de TL. Também está em conformidade a tendência exibida pelas amostras dopadas com maior quantidade de Fe em apresentar menor emissão de luminescência, como se observa, mais claramente, entre as amostras 2 e 3, 4 e 5, tanto para 3 e $15\text{ }^\circ\text{C/min}$, e para a 7 e 8, especificamente, para a taxa de $3\text{ }^\circ\text{C/min}$, na figura 5.10.

Figura 5.10 – Intensidade máxima da LOE das amostras de SiO_2 pura e dopadas com rampa de 3 e $15\text{ }^\circ\text{C/min}$

Fonte: Imagem de próprio autor.

Nas figuras 5.11 'a a d' são apresentados os ajustes das deconvoluções da CW-LOE da amostra pura e dopadas com Al e Fe de 3 e $15\text{ }^\circ\text{C/min}$, respectivamente. Os ajustes mostram que a componente rápida (C1) influenciou a maior parte da emissão de LOE da amostra pura de $3\text{ }^\circ\text{C/min}$, enquanto que na de $15\text{ }^\circ\text{C/min}$ nota-se maior contribuição da componente média (C2). Já para as amostras dopadas com 1,0 mg de Fe a componente C2 aparenta ser a maior responsável pela emissão luminescente, onde observa-se que sua contribuição é muito maior na amostra calcinada com taxa de $15\text{ }^\circ\text{C/min}$. Genericamente, podemos notar que o processo de dopagem do SiO_2 causou a diminuição da constante de decaimento da componente rápida da LOE de todas amostras.

A análise da estabilidade térmica da LOE, apresentada nas figuras 5.12 'a e b' para a amostra de SiO_2 pura e calcinada com taxa de $3\text{ }^\circ\text{C/min}$, foi realizada utilizando as mesmas condições experimentais aplicadas aos espécimes naturais e aquecidos em $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 5.11 – Deconvoluções das curvas de CW-LOE da amostra (a) SiO₂ pura (3 °C/min), (b) SiO₂ pura (15 °C/min), (c) SiO₂:AlFe_{1,0} (3 °C/min) e (d) SiO₂:AlFe_{1,0} (15 °C/min)

Fonte: Imagem de próprio autor.

A CW-LOE da amostra pura com os diferentes tratamentos térmicos não apresentou sinal de recuperação em nenhum ponto específico de temperatura da análise. Sua intensidade máxima observada em “0 °C” sofre diminuição de cerca de 55 % com aquecimento em 60 °C, diminuindo para 85 % em 120 °C onde se estabiliza formando um patamar até, aproximadamente, 280 °C. A partir daí começa a diminuir e atinge intensidade de BG em 320 °C permanecendo constante até a temperatura final de 400 °C do teste. Por esses resultados pode-se notar que TTs em temperaturas elevadas poderiam ser empregados nesta amostra sem prejuízo de sua intensidade a partir de 120 °C.

Da mesma forma que a intensidade máxima da LOE o comportamento do BG não apresentou recuperação de sinal em nenhuma das temperaturas de análise, permanecendo, praticamente, constante do início ao final dos TTs.

Sem muito rigor pode-se dizer que o perfil de estabilidade térmica da LOE da amostra pura assemelha-se mais ao hialino de 1600 °C, sendo que, no entanto, não

difere, significativamente, do azul natural, pelo menos em termos do patamar e da queda na intensidade para nível de BG, muito embora a luminescência da amostra pura e do hialino deva ter origem a partir de defeitos intrínsecos ao invés dos também relacionados às impurezas como no azul. Para confirmar essa hipótese, entretanto, análises de RSE se fazem necessárias e, se possível, estudos complementares serão realizados no futuro.

Figura 5.12 – a) Estabilidade térmica da LOE da amostra de SiO₂ pura – 3 °C/min e b) perfil dos principais pontos da LOE de cada tratamento térmico

Fonte: Imagem de próprio autor.

Os resultados de luminescência das amostras sintéticas apresentaram resposta TL e LOE diferenciada quanto às rampas de aquecimento da calcinação. A TL, aparentemente, não foi influenciada por estas, ao passo que a emissão de LOE foi superior para a taxa mais elevada. Considerando-se que o processo de emissão luminescente depende dos processos de irradiação e subsequente recombinação de cargas nos defeitos na banda proibida, podemos supor que ao aumentarmos a taxa de aquecimento durante a calcinação, somado ao resfriamento natural que foi mais rápido quando o forno estava em temperaturas mais altas, perturbações foram geradas durante a formação, e resfriamento, do cristal originando mais defeitos na rede cristalina do SiO₂ que podem ter sido responsáveis pelo incremento observado na LOE das amostras dopadas. Em contrapartida, uma baixa taxa de aquecimento significa, na prática, dar mais tempo para um melhor arranjo dos átomos na rede cristalina durante a formação do cristal. Isso pode acarretar na diminuição da densidade de defeitos e por consequência menor emissão luminescente (CALLISTER, 2007). Entretanto, foi observado que durante o processo de calcinação a rampa de 15 °C/min não permanece constante até a temperatura final

de 1600 °C, esta diminui para taxas mais baixas ao atingir temperaturas próximas a 1400 °C, diferentemente da taxa de 3 °C/min que permanece constante até o final do processo. Isso ocorre porque o controlador de potência não consegue suprir tão rapidamente a quantidade de corrente necessária para manter a alta taxa de aquecimento para uma câmara térmica tão grande como a do forno utilizado nas calcinações. Assim, não é de se estranhar que a maior distinção na resposta de LOE tenha sido observada apenas para as amostras dopadas, pois as impurezas acrescentadas tiveram como objetivo a criação de defeitos na rede cristalina do material durante seu crescimento causando aumento na densidade destes. A densidade de defeitos pode ser aumentada em condições de desequilíbrio termodinâmico, ou seja, com bruscas variações de aquecimento, resfriamento e pressão como o observado na formação de cristais naturais. Assim, a simulação de um processo de crescimento de cristais análogo ao natural pode ser favorável para formação e incorporação de mais defeitos na rede cristalina e por fim originando centros metaestáveis na BP que podem capturar mais cargas durante a irradiação (BOHM, 1995; PREUSSER et al., 2009).

Quando apenas o Fe foi utilizado como dopante do SiO₂ em concentração de 1,0 mg observamos que a emissão de TL e LOE aumentou em relação a amostra pura. A emissão da amostra pura muito provavelmente é devida a defeitos intrínsecos na rede cristalina como os associados à vacância de oxigênio, chamados de centros E', dos quais o mais conhecido é o E'₁ formado por uma vacância de oxigênio com um elétron desemparelhado localizado em um dos dois átomos de Si não equivalentes (WEEKS, 1956; MCKEEVER, 1985). Estudos de TL em cristais de SiO₂ puro e dopado, na forma de tridimita, foram realizados por OHTA et al., (2000) e por OHTA e TAKAMI, (2002) que atribuíram a luminescência da matriz de SiO₂ ao centro E'₁ após análises de RSE que serão realizados, futuramente, nessas amostras (WEIL, 1984; HALLIBURTON, 1989; IKEYA, 1993).

Os íons de Fe, juntamente com os de Al e Ti, são conhecidos por serem capazes de substituir o Si na rede cristalina do quartzo (MCKEEVER, 1985; PREUSSER et al., 2009). Assim, apesar do Fe²⁺ ser tratado como um inibidor de luminescência (MARFUNIN, 1979; MACRAE e WILSON, 2008) o Fe³⁺ é um dos metais de transição comumente conhecido como ativador (GOTZE, 2002; MACRAE e WILSON, 2008). Dessa forma podemos supor que na dopagem da amostra contendo Al, o Fe pode ter apresentado configuração divalente enquanto que na

amostra AlTiFe_1,0 estado trivalente, o que resultou, respectivamente, na menor e maior emissão de TL. A compensação de carga para os íons trivalentes é feita através de íons alcalinos monovalentes, porém neste caso, como não há introdução desses elementos (Li e Na, por exemplo) a compensação pode ter sido fornecida por um hidrogênio ou mesmo por um buraco armadilhado (MALIK et al., 1981; PREUSSER et al., 2009). As intensidades observadas na TL-VIS podem ter sido superior às da LOE, pois a emissão do Fe está localizada no visível, mais próximo ao vermelho, e mais afastado do UV onde a LOE é detectada (MARFUNIN, 1979; GAFT et al., 2005) o que também inviabilizou as análises da TL-UV dessas amostras, embora realizadas não foram apresentadas por apresentar apenas frações em comparação a TL-VIS.

Nesta etapa, quando o Fe foi utilizado como dopante em maior quantidade (4,0 mg), ele atuou como inibidor de centros de luminescência pois, provavelmente, a sensibilidade luminescente diminuiu devido ao aumento da probabilidade de auto-absorção de luz ocasionado pelo incremento desse elemento na dopagem (MCKEEVER e CHEN, 1997; DORENBOS, 2003; BAJPAI et al., 2013). Podemos assim concluir que o Fe quando em maior concentração é um *quencher* de luminescência, mas em menor quantidade, como dopante e/ou codopante em cristais de SiO₂, este atuou como ativador de luminescência.

5.3 Reprodução da Amostra Natural – Caracterização Luminescente (TL/LOE)

Esta parte do trabalho trata da reprodução do espécime verde, ou o mais próximo possível deste, utilizando as principais impurezas encontradas através da AANI, TXRF e citadas na literatura. Como, anteriormente, comentado um total de oito amostras foram produzidas para esta finalidade, onde as duas quantidades de Fe (1,0 e 4,0 mg) e rampas de aquecimento foram empregadas. Análises de TL e LOE foram feitas nas oito amostras e naquela que apresentou melhor resultado, em termos de resposta luminescente, foi feito estudo de recuperação de dose utilizando o protocolo de SAR, mínima dose de detecção (MDD) e de *fading*.

A figura 5.13 a seguir é o produto obtido após secagem do gel em mufla com temperatura de 90 °C. Esta amostra foi confeccionada utilizando como dopante todas as doze impurezas adquiridas, comercialmente, para a realização deste projeto. A quantidade de Fe adicionada na produção desta amostra foi a baseada, experimentalmente, nos resultados de AANI, como 4,0 mg, portanto, a amostra foi

denominada $\text{SiO}_2:12 \text{ Dop}_{4,0}$. As amostras $\text{SiO}_2:8 \text{ Dop}$ contém como impurezas Fe, Cr, Ti, La, Co, Mn, Eu e Al; já as $\text{SiO}_2:12 \text{ Dop}$ Fe, Cr, Ti, La, Co, Mn, Eu, Al, Tb, Mg, Hf e Cu.

Figura 5.13 – Amostra artificial obtida através da dopagem com todas as doze impurezas utilizando 4,0 mg de Fe antes da calcinação em 1600 °C

Fonte: Imagem de próprio autor.

A reprodução de um material semelhante ao espécime verde, em termos qualitativos e de forma um tanto pretenciosa, foi realizada com, relativo, sucesso, no entanto, com estrutura cristalina da cristobalita como as demais amostras sintéticas.

As análises de TL-VIS com dose de 9,07 Gy para todos os espécimes confeccionados da amostra de reprodução da natural com oito e com doze dopantes são apresentados, respectivamente, nas figuras 5.14 'a e b'. Em 'c' é mostrado o perfil de intensidade da TL do pico de maior temperatura dos oito espécimes.

As amostras contendo oito impurezas em sua confecção apresentaram intensidades que se modificaram com a quantidade de Fe e com a taxa de aquecimento da calcinação. Com exceção da amostra $\text{SiO}_2:8 \text{ Dop}_{4,0}$ (3 °C/min) todas as demais apresentaram perfil e posição de picos TL semelhantes. Os espécimes $\text{SiO}_2:8 \text{ Dop}_{1,0}$ (3 e 15 °C/min) possuem três picos principais distinguíveis localizados em 120, 175 e 330 °C. A amostra $\text{SiO}_2:8 \text{ Dop}_{4,0}$ (15 °C/min) apresentou os mesmos três picos das amostras anteriores, com pequeno desvio de posição dos picos de 120 e 175 °C, e um pico em ~260 °C. Quanto a amostra $\text{SiO}_2:8 \text{ Dop}_{4,0}$ (3 °C/min) esta tem somente dois picos cujo mais intenso e largo está centrado em ~120 °C e o menor, que corrobora com os demais, em 330 °C. Esta amostra diferiu-se, significativamente, das outras três de seu espécime o que nos leva a supor que problemas de contaminação ou erro na pesagem de algum

dopante possam ter ocorrido durante as etapas iniciais de sua produção. Em todo caso podemos observar que seu pico TL de alta temperatura não parece ter sido influenciado pelo crescimento anormal como o de baixa temperatura, fazendo com que a amostra contendo a maior quantidade de Fe e calcinada em 15 °C/min apresente a melhor resposta luminescente à dose observado através da alta intensidade de seu pico de ~330 °C.

Figura 5.14 – a) Emissão de TL-VIS das amostras de SiO₂ com oito dopantes e 1,0 e 4,0 mg de Fe, b) SiO₂ com doze dopantes e 1,0 e 4,0 mg de Fe utilizando rampa de 3 e 15 °C/min. Em c) Intensidade da TL-VIS do pico de maior temperatura para todas as oito amostras de SiO₂ de reprodução da natural

Fonte: Imagem de próprio autor.

Os espécimes confeccionados com as doze impurezas apresentaram maior quantidade de picos, quatro no total, e semelhança no perfil de emissão de TL. Os picos principais que puderam ser distinguidos ocorrerem, de forma geral, para todas as amostras em ~115, 170/180, 250 e 320/330 °C. Pela figura 5.14 'b' notamos que a amostra contendo maior quantidade de Fe e calcinada com rampa de 15 °C/min apresentou maior intensidade em todos os picos principais, cujo de maior

temperatura (~325 °C) possui intensidade 2,6 vezes superior à melhor amostra contendo oito dopantes (SiO₂:8 Dop_4,0 – 15 °C/min). Esses resultados nos mostram que aquelas amostras dopadas com maior quantidade de Fe, como ocorre no quartzo natural, foram as que apresentaram melhor emissão de TL e que sua intensidade foi incrementada utilizando a rampa de 15 °C/min, como é confirmado pela figura 5.14 'c'.

Tabela 5.7 – Parâmetros de CGCD TL-VIS das amostras de SiO₂:8 Dop_4,0 e SiO₂:12 Dop_4,0 utilizando rampa de 15 °C/min.

SiO ₂ :8 Dop_4,0 (15 °C/min)	T _{máx} (°C)	E(eV)	s(s ⁻¹)	b	Integral	FOM (%)
Pico 1	103	0,85	8,2E+10	1,25	66439,0	3,11
Pico 2	131	0,90	5,3E+10	1,30	69201,5	
Pico 3	169	1,00	5,5E+10	1,35	131843,4	
Pico 4	211	1,42	2,1E+14	1,10	33063,2	
Pico 5	233	1,44	6,9E+13	1,00	33171,2	
Pico 6	260	1,60	4,4E+14	1,01	69797,0	
Pico 7	330	1,90	2,3E+15	1,11	265259,1	
SiO ₂ : 12 Dop_4,0 (15 °C/min)						
Pico 1	107	0,90	2,9E+11	1,10	450743,6	1,97
Pico 2	131	0,98	5,8E+11	1,10	284393,4	
Pico 3	152	1,00	1,7E+11	1,10	260429,6	
Pico 4	182	1,00	3,2E+10	1,15	462865,3	
Pico 5	214	1,42	1,7E+14	1,05	151970,2	
Pico 6	233	1,44	6,9E+13	1,00	213243,6	
Pico 7	258	1,60	5,1E+14	1,01	598384,0	
Pico 8	325	1,61	9,6E+12	1,08	796459,7	
Pico 9	377	1,95	3,3E+14	2,00	31879,1	

Fonte: Próprio autor.

A tabela 5.7 apresenta os parâmetros de CGCD da TL-VIS das amostras SiO₂:8 Dop_4,0 e SiO₂:12 Dop_4,0 calcinadas com rampa de 15 °C/min, respectivamente. O ajuste da amostra contendo oito dopantes foi possível de ser feito através de sete picos principais, enquanto que o da amostra dopada com todos os doze dopantes foi realizado com nove. A figura 5.15 'a e b' mostra as deconvoluções da TL-VIS de ambas as amostras em seus picos individuais.

Comparando os espécimes de oito e doze dopantes com a pura observamos que a introdução de mais impurezas causou modificações profundas nos parâmetros de ajustes das curvas de TL. De forma genérica, as ordens de cinética se tornaram menores e as energias maiores, para os picos de temperaturas mais baixas. Apesar dos picos de ~110, 155/165, 210 e 265 °C estarem presentes tanto na pura quanto nas de reprodução da natural, ou próximo a estes, não se observa semelhanças significativas em seus parâmetros, o que nos leva a concluir que os dopantes foram,

efetivamente, incorporados na rede cristalina do material alterando suas características de emissão de TL.

Figura 5.15 – Deconvoluções das curvas de TL-VIS da amostra (a) $\text{SiO}_2:8$ Dop_4,0 e (b) $\text{SiO}_2:12$ Dop_4,0 calcinadas com rampa de 15 °C/min

Fonte: Imagem de próprio autor.

Observando a CGCD das amostras da tabela 5.7 notamos que a dopagem com os doze elementos deu origem aos picos de 152, 182 e 377 °C. Os dois primeiros podem estar relacionados com o pico de 169 °C presente na amostra de 8 dopantes enquanto que o último aparenta ser a cauda do pico de 325 °C da amostra contendo as doze impurezas. Os picos de 211/214, 233 e 260/258 °C apresentaram exatamente os mesmos valores para b e E. Já os picos 103/107 e 131 °C possuem energias similares, porém diferente b, enquanto que o pico de 330/325 °C diferem-se em termos de E. Embora a amostra $\text{SiO}_2:12$ Dop_4,0 tenha “apenas” quatro impurezas a mais em sua rede cristalina do que sua similar de 8 impurezas, foi observado que estas causaram importantes modificações em sua propriedade luminescente, principalmente, em termos de resposta à dose. Esses resultados reforçam a importância do papel das impurezas na contextualização das propriedades luminescentes dos cristais iônicos.

Nas figuras 5.16 ‘a a c’ são apresentadas as emissões de TL-VIS, TL-UV e o ajuste da curva de crescimento da TL-VIS, respectivamente, da amostra $\text{SiO}_2:12$ Dop_4,0 (15 °C/min). Em ‘d’ é mostrada a sobreposição da TL-VIS do quartzo verde de 1600 °C e da $\text{SiO}_2:12$ Dop_4,0 (15 °C/min).

Como o espécime $\text{SiO}_2:12$ Dop_4,0 (15 °C/min) foi o que apresentou melhor resposta de TL, sua curva de calibração foi levantada com diferentes doses de radiação beta utilizando o pico de maior temperatura, centrado em ~325 °C, e o

resultado, apresentado em 5.16 'c', foi uma curva de crescimento do tipo supralinear. A emissão de TL no espectro UV desta amostra apresentou o mesmo perfil da amostra no VIS, no entanto o pico de $\sim 180^\circ\text{C}$ não é, facilmente, distinguível devido a baixa intensidade luminescente da amostra, ao passo que o de 255°C permanece na mesma posição e o de maior temperatura é deslocado para cerca de 340°C .

Figura 5.16 – a) Emissão de TL da amostra $\text{SiO}_2:12\text{ Dop}_4,0$ (15°C/min) no espectro VIS e b) no UV. Em c) a curva de crescimento da TL-VIS e em d) a sobreposição da TL-VIS do verde de 1600°C com a $\text{SiO}_2:12\text{ Dop}_4,0$ (15°C/min)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Pela sobreposição do quartzo verde tratado em 1600°C com o $\text{SiO}_2:12\text{ Dop}_4,0$ (15°C/min) pode-se notar grande semelhança no perfil de emissão da TL de ambos, com o verde de 1600°C apresentando um deslocamento em direção a temperaturas mais baixas. Se imaginarmos o verde deslocando-se cerca de 15°C para a direita, teríamos boa concordância entre este e os picos de 115, 180 e 325°C da amostra $\text{SiO}_2:12\text{ Dop}_4,0$ (15°C/min), embora o último apresentando menor intensidade e o de 255°C não correspondendo com a posição exata do natural tratado em 1600°C .

Levando-se em consideração que o verde natural de 1600 °C possui tanto a fase cristalina do quartzo quanto da cristobalita e que, muito provavelmente, nem todas as impurezas presentes no quartzo verde natural foram determinadas e muito menos adquiridas comercialmente, podemos concluir que com os materiais em mãos a reprodução do espécime verde, na fase de cristobalita, foi obtida com elevado grau de sucesso, embora com algumas ressalvas, dentre estas a alta intensidade do pico em ~325-340 °C que parece ser característico da fase cristobalita uma vez que está presente tanto nas amostras puras quanto nas dopadas.

O mesmo estudo realizado na emissão de TL dos espécimes de reprodução do cristal natural foi feito utilizando a LOE e seus resultados são apresentados nas figuras 5.17 ‘a a c’.

Figura 5.17 – Emissão de LOE das amostras de SiO₂:8 Dop_4,0 (a), SiO₂:12 Dop_4,0 (b) e perfil de emissão de LOE utilizando rampa de 3 e 15 °C/min (c)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Em ambas as amostras, com oito e com doze dopantes, aquela que contém 4,0 mg de Fe em sua composição e cuja calcinação fora realizada com rampa de 15

°C/min a emissão de LOE foi mais intensa, ao passo que a calcinada com menor rampa e contendo apenas 1,0 mg de Fe apresentou a menor resposta à dose. Estes resultados, vistos mais claramente através figura 5.17 'c', corroboram com os obtidos por TL para estas amostras.

Como, novamente, as amostras contendo a maior quantidade de Fe e calcinadas com a rampa de aquecimento mais elevada apresentaram as emissões de LOE mais intensas, estas foram deconvoluídas através da CGCD-LOE. Os resultados dos ajustes obtidos são apresentados nas figuras 5.18 'a e b' sendo que os parâmetros da deconvolução estão resumidos como detalhes internos.

Figura 5.18 – Deconvoluções das curvas de CW-LOE da amostra (a) SiO₂:8 Dop_4,0 (15 °C/min) e (b) SiO₂:12 Dop_4,0 (15 °C/min)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Pelos dados de deconvolução da CW-LOE pode-se ver que a componente rápida (C1) tem maior contribuição na curva de LOE experimental e que esta decai rapidamente, o que pode ser a causa para o formato diferenciado da curva de LOE destas amostras que decaem de forma abrupta em relação às demais, como se pode ver nas figuras 4.17 'a e b'. Os parâmetros das deconvoluções se mostraram iguais para C1 das duas amostras, enquanto que b e τ de C2 e C3 não se diferenciam substancialmente. A distinção entre estas amostras foi, majoritariamente, quanto à intensidade, com uma ordem de grandeza maior na amostra SiO₂:12Dop_4, (15 °C/min).

Figura 5.19 – a) Estabilidade térmica da LOE e os perfis nos principais pontos de cada temperatura de tratamento térmico para as amostras (a-b) $\text{SiO}_2:8$ Dop_4,0 (15 °C/min) e (c-d) $\text{SiO}_2:12$ Dop_4,0 (15 °C/min)

Fonte: Imagem de próprio autor.

A estabilidade térmica do sinal de CW-LOE das duas amostras de reprodução da natural de maior intensidade foi avaliada seguindo os mesmos parâmetros experimentais utilizados nos espécimes naturais. Os resultados deste teste, apresentados nas figuras 5.19 'a a d', mostram que nenhuma das duas amostras apresenta recuperação de sinal em nenhuma das temperaturas de TT. O espécime com oito dopantes perde cerca de 40 % de sua intensidade luminescente inicial quando aquecido a 60 °C e começa a se desvanecer quase que de forma contínua, seguindo uma função do tipo exponencial como a LOE, perdendo, em média, 25 % de sua intensidade a cada incremento da temperatura de TT, atingindo BG em ~240 °C. O mesmo comportamento de decaimento exponencial é apresentado pela amostra de doze dopantes, em que sua intensidade máxima decai apenas 20 % com o TT em 60 °C e, também, atinge o BG em ~240 °C. Em nenhuma das duas amostras se observa alteração significativa na intensidade do BG que, embora, seja

mais alto nas primeiras temperaturas de TT este decai, como a LOE, a partir de 240 °C para um valor médio e contínuo de 400 contagens.

Embora as amostras não tenham apresentado patamar de estabilidade térmica do sinal de LOE, um teste de recuperação de dose utilizando o protocolo de SAR foi realizado na amostra SiO₂:12 Dop_4,0 (15 °C/min) na qual se obteve o melhor resultado de resposta à dose e maior similaridade com a natural. Este teste segue os procedimentos descritos no subcapítulo 4.5.3, diferindo-se quanto às doses de radiação beta. Neste estudo quatro alíquotas foram utilizadas, onde foi aplicada uma dose de simulação natural, ou seja, a dose a recuperar, portanto D_E, de 27 s (2,19 Gy), cujas regenerativas foram 15 s (1,21 Gy), 30 s (2,43 Gy), 45 s (3,64 Gy) e 70 s (5,67 Gy), e a dose teste 3 s (0,243 Gy). O TT após as doses regenerativas foi de 210 °C e de 200 °C após as doses testes. A LOE foi estimulada por 40 s, com 4 canais/segundo, e realizada com auxílio térmico de 120 °C. Os resultados do teste de SAR da amostra SiO₂:12 Dop_4,0 (15 °C/min) são mostrados nas figuras 5.20 'a e b'.

Figura 5.20 – a) Ajuste da alíquota número 3 e b) *Radial Plot* da distribuição de D_E (em segundos) para a dose de recuperação de 27 s da amostra SiO₂:12 Dop_4,0 (15 °C/min)

Fonte: Imagem de próprio autor.

No teste de recuperação de dose da amostra sintética com doze dopantes todas as quatro alíquotas foram aprovadas nos testes de *recycling* e *recuperation*. O valor médio da D_E recuperado foi de 25,6±1,1 s (2,074±0,089 Gy). Os bons resultados de SAR desta amostra estão em concordância com os obtidos no quartzo verde, o único que forneceu valores de D_E para as diferentes doses de radiação. O agrupamento no *Radial Plot* sugere que a amostra SiO₂:12 Dop_4,0 (15 °C/min) têm possíveis características dosimétricas e apresenta boa reprodutibilidade para

detecção de baixas doses de radiação. Por isso a determinação da mínima dose de detecção (MDD) deste material foi realizada.

A mínima dose de detecção como, sucintamente, comentado anteriormente é o limite inferior que um material dosimétrico é capaz de detectar e um dos pontos críticos para sua viabilização prática. Muitos fatores influenciam na estimativa da MDD, tais como radiação de background, massa do dosímetro, sensibilidade do sistema de detecção, etc. (FURETTA e WENG, 1998). Para a estimativa da MDD dos materiais deste trabalho foi utilizada a leitura de “fundo” como 3σ do BG, ou seja, três desvios padrões das emissões de luminescência das amostras sem irradiação (POLYMERIS et al., 2006; HARVEY et al., 2015). A curva de crescimento foi levantada utilizando baixas doses de radiação beta que variaram de 0,162 a 0,81 Gy e foi feito apenas para a LOE, devido a TL deste ter apresentado baixa intensidade e crescimento fora da linearidade. Em todos os estudos de MDD as doses de radiação foram as apresentadas acima e a LOE foi estimulada por 40 s, 4 canais/segundo, com auxílio térmico de 120 °C.

O estudo do desvanecimento ou depleção natural, comumente conhecido como *fading*, do sinal de luminescência também foi realizado. O *fading* de acordo com OBERHOFER e SCHARMANN, (1979) é a perda de informação do material dosimétrico em função do tempo decorrido após a sua irradiação. O *fading* está associado à profundidade das armadilhas na rede cristalina e à influência de fatores externos como umidade, exposição luminosa e térmica durante o armazenamento. Altos valores de *fading* são considerados prejudiciais para finalidade de dosimetria e os mais variados valores deste são reportados na literatura, como por exemplo, no sinal da LOE do BeO cujo desvanecimento natural é de ~5 % na primeira hora após a irradiação (SOMMER e HENNIGER, 2006); já no pico de 180 °C da TL-VIS de $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{:Mn}$ o *fading* é de cerca de 35,4 % nas primeiras 24 hs e de 55 % após um ano (PIRES et al., 2011). Dependendo do tipo de aplicação do dosímetro se este apresentar elevada variação de intensidade em intervalos de tempo muito curtos pode inviabilizar a sua utilização.

Há diversas sugestões de protocolos para realização do estudo de *fading* disponíveis na literatura. Alguns recomendam que a leitura da luminescência não seja realizada nos primeiros minutos decorridos da irradiação, pois a perda de sinal nesse curto intervalo de tempo pode chegar a ~60 % (YUKIHARA et al., 2014), enquanto outros recomendam a utilização de ciclos de TTs após as irradiações e

armazenamento em dessecador/incubadoras para controle de umidade e temperatura (BURGKHARDT e PIESCH, 1978; HARVEY et al., 2010).

O estudo do *fading* para a amostra SiO₂:12 Dop_4,0 (15 °C/min) foi realizado para um período de 21 dias, entretanto, para outras, apresentadas na próxima seção, este intervalo foi modificado. As leituras de LOE foram feitas em três alíquotas e os dados mostrados neste trabalho equivalem a média das leituras. A leitura de tempo “0”, que equivale a intensidade máxima ou 100 %, foi realizada, imediatamente, após a irradiação. As mesmas alíquotas receberam então a mesma dose de radiação beta de tempo ‘0’ e foram armazenadas ao abrigo da luz em uma caixa; maiores cuidados quanto a umidade não foram providenciados. As leituras da LOE foram feitas em intervalos de 2, 7, 14 e 21 dias decorridos da irradiação. Todas as aquisições de LOE foram realizadas em temperatura ambiente (RT), portanto, sem auxílio térmico.

As figuras 5.21 ‘a a c’ apresentam, respectivamente, as emissões de LOE, a curva de crescimento com a MDD e o estudo de *fading* da amostra SiO₂:12 Dop_4,0 (15 °C/min).

O ajuste da curva de crescimento da LOE da amostra SiO₂:12 Dop_4,0 (15 °C/min) apresentou comportamento do tipo linear até a dose de 0,81 Gy com R² de 0,9998. Em estudos de comportamento luminescente em baixas doses de radiação de dosímetros comerciais HARVEY et al., (2015) obtiveram ajustes da curva de crescimento cujos R² variaram de 0,9969 a 0,9997, demonstrando um comportamento similar ao do material produzido neste trabalho. A MDD desta amostra foi de 2,98 mGy, que é relativamente alto, pois é o valor aproximado da dose de radiação anual (DA) obtida em sedimentos e materiais cerâmicos no Brasil, embora doses inferiores sejam comuns (ROSSETTI et al., 2015; 2018; SANT’ANNA et al., 2017). Quanto ao *fading* esta amostra perde cerca de 22 % de sua intensidade após dois dias e se estabiliza, após 14 dias da irradiação, em cerca 72 % (perdendo 28 % de seu sinal). Conforme comentários anteriores o *fading* varia de matriz para matriz, no entanto, pode-se considerar que a perda de sinal desta amostra não é tão drástico quanto aos observados em outras que podem chegar a perder 75 % após 36 hs decorridos da irradiação (CAMARGO et al., 2018).

Figura 5.21 – a) Emissão de LOE, b) curva de crescimento e c) *fading* da amostra SiO₂:12 Dop_{4,0} (15 °C/min)

Fonte: Imagem de próprio autor.

5.4 Caracterização de Potenciais Dosímetros

Esta parte do trabalho apresenta os dados das amostras que foram confeccionadas para serem utilizadas como potenciais dosímetros, levando em conta todo o estudo feito anteriormente. Assim, quatro amostras foram produzidas para esta finalidade. Os estudos de MDD e *fading* foram realizados somente para a LOE, pois os ajustes das curvas de crescimento da TL em três das quatro amostras apresentaram comportamento supralinear, usualmente observado em amostras de quartzo (MCKEEVER, 1985). Apesar disso as análises de emissões de TL-VIS (sobreposição dos filtros Schott BG-39 e Corning 7-59 e somente com o Schott BG-39) e UV foram realizadas e apresentadas para as melhores amostras.

Como somente a amostra dopada com Tb apresentou ajuste linear e baixo valor de MDD, sendo, portanto, a melhor amostra produzida neste trabalho, esta foi caracterizada com maior acuidade através da LOE, TL e fotoluminescência (PL).

5.4.1 Caracterização Luminescente - TL

As análises de TL foram realizadas, inicialmente, com doses altas de radiação beta, que variaram de 0,89 a 45,4 Gy, utilizando a sobreposição dos filtros Schott BG-39 e Corning 7-59 e foram denominadas TL-VIS nas informações internas dos gráficos. Quando somente o filtro Schott BG-39 foi utilizado, dentro dos gráficos foi utilizada a legenda “TL-VIS (BG-39)”. A detecção da TL-UV (filtro Hoya U-340) foi feita somente para aquelas amostras que forneceram alta intensidade na TL-VIS, mas apenas a título de curiosidade, uma vez que nesta etapa do projeto o objetivo é a produção de amostras altamente luminescente, o que costuma ocorrer quando se expande o limite de detecção para o espectro visível ao invés de apenas ao UV.

Quando a amostra apresentou alta resposta luminescente, novas análises foram feitas diminuindo a dose de radiação beta para o intervalo de 0,162 a 0,81 Gy, com a sobreposição dos dois filtros ópticos no VIS; e 0,162 a 0,486 Gy quando apenas o BG-39 foi utilizado na detecção, para o possível cálculo da MDD.

Como os elementos terra raras são, amplamente, conhecidos como ativadores de luminescência e por ocorrer transferência energética entre mais de uma espécie destes elementos, podendo ser radiativas quando a banda de excitação de um dos elementos terras raras sobrepõem-se com a banda de emissão do outro (VAN UITERT e JOHNSON, 1966; LOWTHER, 1976; MARFUNIN, 1979; GAN, 1995; REDDY et al., 2014), parecia fazer sentido que as primeiras amostras confeccionadas para cunho dosimétrico fossem dopadas com tais elementos. Assim, as figuras 5.22 ‘a a c’ trazem os resultados da TL-VIS da amostra dopada com as terras raras Eu, La e Tb, denominada SiO₂:TR calcinada com rampa de 3 e 15 °C/min. A amostra calcinada com menor taxa de aquecimento apresentou cinco picos principais localizados em ~115, 155, 205, 270 e 335 °C. Os três primeiros estão incorporados em um amplo pico que se inicia em ~70 °C e termina em 245 °C. Sumarizando, esses cinco picos são os característicos observados nas amostras de SiO₂ sintéticas cujas posições são modificadas, levemente, com as dopagens, sendo que as maiores diferenças permanecem quanto as intensidades dos picos. Esta amostra apresentou alta emissão de TL, próximo a $3,5 \times 10^6$ contagens, em seu pico de maior intensidade, cujo centro ocorre em ~115 °C, e de cerca de $2,5 \times 10^6$ contagens no de 335 °C, quando irradiada com dose de 45,4 Gy.

Figura 5.22 – Emissão de TL-VIS da amostra $\text{SiO}_2\text{:TR}$ com rampa de 3 °C/min (a) e de 15 °C/min (b). Em (c) curva de crescimento para o pico de 335 °C da amostra em (a)

Fonte: Imagem de próprio autor.

A amostra $\text{SiO}_2\text{:TR}$ com rampa de 15 °C/min apresentou os mesmos cinco picos da amostra anterior, onde o primeiro e o último pico se deslocaram para ~100 e 340 °C, respectivamente. A taxa de aquecimento alta teve como principal efeito a diminuição da emissão da TL, o estreitamento do pico largo observado na amostra anterior e diminuição da intensidade do pico de alta temperatura em relação aos de baixa. A diminuição na intensidade da TL desta amostra foi de cerca de 2,6 para o pico de ~100 °C e de 6 vezes para o pico de maior temperatura ~340 °C em comparação com a amostra calcinada com rampa de 3 °C/min.

A diminuição da intensidade termoluminescente observada na amostra com rampa de aquecimento de 15 °C/min pode ter relação com o tamanho dos íons terras raras. As terras raras por possuírem raios iônicos muito superiores ao do Si, necessitariam de mais tempo para se arranjar na rede cristalina do material, o que foi providenciado pela taxa de aquecimento menor permitindo que estes fossem incorporados mais eficientemente na matriz (MCKEEVER, 1985; CALLISTER, 2007).

Amostras de sílica vítrea e tridimita dopadas com algumas terras raras foram produzidas por BAJPAI et al., (2014) e OHTA e TAKAMI, (2002) e ambos obtiveram emissão termoluminescente alta para as amostras dopadas com Eu. Nessas amostras os picos TL principais ficaram localizados em 87, 197 e um amplo pico entre 110 e 240 °C, cujo centro ocorre em 180°C.

Uma vez que a amostra produzida com rampa de aquecimento mais lento (3 °C/min) apresentou um pico TL estável em alta temperatura (~335 °C) e uma intensidade termoluminescente alta, foi feita a curva de crescimento deste pico em função da dose, a qual é apresentada na figura 5.22 'c'. Geralmente, em termos de dosimetria termoluminescente, uma amostra é propícia para tal finalidade quando o pico TL principal ocorre em temperaturas mais altas, o que implica, na prática, que as cargas armadilhadas permanecerão estáveis por muito mais tempo. Assim, obter um material que possua pico de TL em temperaturas elevadas é um parâmetro fundamental para a viabilidade de um possível dosímetro.

Apesar da amostra SiO₂:TR – 3 °C/min ter apresentado alta emissão termoluminescente no pico de 335 °C, o seu crescimento com as doses de radiação apresentou comportamento supralinear, que não é desejável para um dosímetro, no entanto, é de comum ocorrência em quartzos (MCKEEVER, 1985). A maioria das amostras desta etapa do trabalho apresentou curva de crescimento do tipo supralinear na TL-VIS inviabilizando, em primeiro momento, o cálculo da MDD e sua aplicação em dosimetria. Entretanto, não se descarta, no futuro, reanalisar essas amostras utilizando diferentes rampas de aquecimento, ao invés de apenas a de 5 °C/s utilizada em todas as mensurações deste projeto, pois é de conhecimento que as rampas de aquecimento são capazes de alterar a dinâmica de recombinação e emissão termoluminescente dos cristais (MCKEEVER, 1985; CHEN e MCKEEVER, 1997; BØTTER-JENSEN et al., 2003) e doses de radiação mais baixas, da ordem de µGy a mGy.

Nas figuras 5.23 'a e b' são mostradas as emissões de TL-UV dos espécimes dopados com terras raras de rampa 3 e 15 °C/min, respectivamente. Como se esperava a amostra de rampa de calcinação menor apresentou, novamente, intensidade maior do que a calcinada em 15 °C/min. Os picos de 155 e 205 °C não são distinguíveis no UV, entretanto os de baixas e os de altas temperaturas permanecem, porém agora centrados em 110, 275 e 340 °C. Com exceção do último

pico da amostra $\text{SiO}_2\text{:TR}$ – 15 °C/min, cuja posição está centrada em 345 °C, todos os demais picos são similares aos da amostra calcinada em 3 °C/min.

Figura 5.23 – Emissão de TL-UV da amostra $\text{SiO}_2\text{:TR}$ com rampa de 3 °C/min (a) e de 15 °C/min (b)

Fonte: Imagem de próprio autor.

Figura 5.24 – Emissão de TL-VIS da amostra $\text{SiO}_2\text{:Tb}$ com rampa de 3 °C/min e sua curva de crescimento (a-b). Em (c-d) emissão de TL-VIS (BG-39) e sua curva de crescimento

Fonte: Imagem de próprio autor.

Quando a amostra de SiO_2 foi dopada somente com Tb e calcinada a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ (figuras 5.24 'a a d'), foi observado que os picos de baixa temperatura na TL-VIS modificaram-se com relação às amostras das figuras 5.22. Neste caso, foram verificados os cinco principais picos, que ocorrem em ~ 90 , 130 , 170 , 270 e 340°C , sendo que somente os dois últimos permaneceram nas mesmas posições.

Esta amostra teve sua TL detectada no espectro VIS (somente com o BG-39) e os resultados são mostrados nas figuras 5.24 'c e d'. Nesta análise observou-se apenas quatro picos TL principais, ~ 75 , 135 , 180 e 345°C , com a posição dos picos de baixa temperatura alterando-se em relação aos detectados com a sobreposição dos filtros BG-39 e Corning 7-59, além da ausência do pico de 270°C . A intensidade do pico TL de 345°C desta amostra foi cerca de 7,7 vezes superior ao seu correspondente da amostra cuja detecção fora realizada com ambos os filtros ópticos, no entanto, nos dois casos, o ajuste da curva intensidade x dose apresentou crescimento supralinear, como se observa em 5.24 'b e d'.

A detecção da TL-UV destas amostras foi realizada (gráficos não mostrados) e da mesma forma que ocorrera com as dopadas com as terras raras, suas intensidades foram muito inferiores em comparação com a TL obtida com a sobreposição dos dois filtros ópticos.

As figuras 5.25 'a a d' apresentam as detecções da TL-VIS da amostra $\text{SiO}_2:\text{Tb}$ – $15^\circ\text{C}/\text{min}$. A amostra cuja TL foi detectada com a sobreposição dos dois filtros ópticos possui os mesmos cinco picos TL de sua correspondente de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, porém com intensidade menor, cerca de 2 vezes inferior. Podemos, também, notar que o incremento da taxa de calcinação causou aumento da intensidade dos picos de menor temperatura e diminuição da intensidade do pico de 340°C , enquanto que, o contrário foi observado na amostra calcinada com $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Esse mesmo efeito foi apresentado pelas amostras calcinadas com terras raras.

O ajuste da curva de crescimento do pico de 340°C da amostra da figura 5.25 'a' foi realizado e uma regressão linear foi obtida com R^2 de 0,9984, fornecendo assim, mínima dose de detecção de $172\ \mu\text{Gy}$ através do 3σ . Este resultado é cerca de dezessete vezes maior do que o obtido por LOE para a amostra $\text{SiO}_2:12\ \text{Dop}_4,0$ – $15^\circ\text{C}/\text{min}$, desta forma, é um forte candidato para aplicações dosimétricas.

Figura 5.25 – Emissão de TL-VIS da amostra $\text{SiO}_2\text{:Tb}$ com rampa de 15°C/min e sua curva de crescimento (a-b). Em (c-d) emissão de TL-VIS (BG-39) e sua curva de crescimento

Fonte: Imagem de próprio autor.

A TL com detecção VIS (BG-39) desta amostra é apresentada na figura 5.25 'c' onde em 'd' é mostrado o ajuste da curva de crescimento. Os picos TL desta amostra ocorrem nas mesmas temperaturas de sua similar de 3°C/min , porém com deslocamentos de picos em cerca de $5/10^\circ\text{C}$ em direção a temperaturas mais baixas. Para a dose de radiação de 0,486 Gy é possível notar a presença do pico de 270°C , que aparece como um pequeno ombro, com tendência de crescimento para maiores doses de radiação. Na detecção com o filtro BG-39 também foi observado que o pico de alta temperatura diminuiu enquanto que os de menor aumentaram, exatamente como ocorrera para a amostra dopada com terras raras. A intensidade do pico TL de 335°C dessa amostra é cerca de 5 vezes inferior ao pico TL-VIS (BG-39) de 345°C da amostra $\text{SiO}_2\text{:Tb} - 3^\circ\text{C/min}$. A curva de crescimento obtida para o pico TL de 335°C também foi do tipo supralinear.

Pelas figuras 5.22, 5.24 e 5.25 podemos notar que materiais, altamente, luminescentes e com picos TLs de elevadas temperaturas puderam ser produzidos

neste trabalho, apesar da resposta luminescente ser supralinear para três das quatro amostras produzidas utilizando a taxa de aquecimento na TL de 5 °C/min e no intervalo de dose analisado.

5.4.2 Caracterização Luminescente - LOE

Nesta etapa do trabalho são apresentados os resultados de LOE dos potenciais dosímetros obtidos neste projeto. Esses estudos foram realizados semelhantemente aos de TL, com menor dose de radiação sendo utilizada para as amostras de maior sensibilidade. As análises de LOE desta etapa foram feitas com 40 s de estimulação, com 4 canais/segundo e em 120 °C.

Figura 5.26 – Emissão de LOE da amostra SiO₂:TR – 3 °C/min e sua curva de crescimento (a-b). Em (c-d) emissão de LOE da amostra SiO₂:TR – 15 °C/min e sua curva de crescimento

Fonte: Imagem de próprio autor.

As figuras 5.26 'a a d' são os resultados de emissão de LOE das amostras SiO₂:TR calcinadas com rampa de 3 e 15 °C/min e suas respectivas curvas de crescimento. A amostra de 3 °C/min apresentou melhor resposta à dose com

estimulação óptica, da mesma forma que com a estimulação térmica, por isso, as doses de radiação nesta foram inferiores (0,162 a 0,81 Gy) às doses aplicadas naquela calcinada com rampa de 15 °C/min (0,89 a 45,04 Gy). O espécime calcinado a 3 °C/min exibiu intensidade, aproximadamente, 18 vezes superior, com dose de 0,81 Gy, do que o espécime calcinado a 15 °C/min com dose de 0,89 Gy. Esta alta emissão de LOE, similar a obtida por TL, pode ter sua origem relacionada com a rampa de aquecimento menor durante a calcinação, que permitiu que os íons de terras raras tivessem mais tempo para serem incorporados na rede cristalina do material. A curva de crescimento desta amostra apresentou, novamente, comportamento supralinear, como se observa na figura 5.26 'b', inviabilizando, até o momento, sua utilização como dosímetro.

Quanto a LOE da amostra SiO₂:TR – 15 °C/min esta apresentou, como anteriormente comentado, menor emissão luminescente em comparação com a de rampa de 3 °C/min. Apesar disso, sua curva de crescimento teve comportamento linear até a dose de 9,07 Gy e após esta exibiu sublinearidade, como mostra a figura 5.26 'd'. Esse resultado pode ser um indicativo de que esta amostra deve seguir um comportamento linear para baixas doses de radiação, entretanto, como sua intensidade foi baixa não seria possível determinar a MDD.

A emissão de LOE do SiO₂ utilizando apenas o Tb como dopante é mostrada nas figuras 5.27 'a a d' para os espécimes calcinados com rampa de 3 e 15 °C/min bem como seus, respectivos, ajustes da curva de crescimento.

O espécime com rampa de calcinação menor teve resposta à dose superior em comparação com a calcinada com rampa de 15 °C/min, sugerindo que a incorporação do Tb na rede cristalina foi potencializada pelo processo de aquecimento mais lento. Podemos notar também que, em ambos os casos, além da emissão alta de LOE, esta decai para valores residuais em cerca de três segundos, enquanto que nas dopadas com terras raras isto ocorre em cerca de dez segundos, evidenciando um processo rápido de branqueamento com a exposição à luz (AITKEN, 1998). A regressão da curva de crescimento da LOE x dose de radiação foi do tipo linear, com R² de 0,9979, resultando numa mínima dose de detecção de 0,405 mGy, cerca de sete vezes mais sensível do que a amostra de reprodução do verde natural que foi de 2,98 mGy.

O espécime SiO₂:Tb, como anteriormente comentado, foi estudado com maiores detalhes do que as demais amostras deste trabalho. A LOE dessa amostra (rampa

de 15 °C/min) com dose de 0,81 Gy foi cerca de 15 vezes superior à SiO₂:Pura – 15 °C/min com dose de 0,89 Gy. A regressão do ajuste da curva de crescimento foi linear com ótimo valor de R^2 de 0,9999 fornecendo MDD de 0,44 mGy.

Figura 5.27 – Emissão de LOE da amostra SiO₂:Tb – 3 °C/min e sua curva de crescimento (a-b). Em (c-d) emissão de LOE da amostra SiO₂:Tb – 15 °C/min e sua curva de crescimento

Fonte: Imagem de próprio autor.

Para tentar compreender o papel do Tb na resposta de LOE, medidas de espectro de emissão fotoluminescente do SiO₂:Tb – 15 °C/min foram realizadas e são mostrados nas figuras 5.28 ‘a a c’. As análises foram feitas em colaboração com a profa. Dra. Lilia Coronato Courrol da UNIFESP-Diadema utilizando um fluorímetro configurado em formato L modelo FLUOROLOG 3-21 da HORIBA Scientific.

A figura 5.28 ‘a’ mostra o espectro de excitação obtido fixando a banda de emissão da amostra em 544 nm, onde foi observado um pico em 383 nm. Ao se excitar a amostra com comprimento de onda próximo ao obtido em ‘a’ (380 nm) um espectro de emissão exibindo diversas bandas, como pode ser visto na figura 5.28 ‘b’, foi adquirido. Alguns desses comprimentos de onda (544, 585 e 631 nm) podem

estar relacionados ao Tb^{3+} devido às transições eletrônicas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (XU et al., 2007). Estudando cristais de $\text{KMgPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ para dosimetria das radiações ionizantes PALAN et al., (2016) encontraram bandas de fosforescência em 417, 438, 488, 544, 583 e 621 nm ao utilizar excitação em 226 nm. Essas bandas na região do verde e azul também foram notadas na luminescência de cristais de $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ codopado com Ce^{3+} e Tb^{3+} , que forneceram bandas em 482, 543 e 588 nm (PAN et al., 2008). Utilizando métodos de deconvolução PAGONIS et al., (2014) deconvoluíram espectros de radioluminescência (RL) obtido de quartzo comercial e conseguiram determinar sete picos Gaussianos em 315, 330, 360, 395, 440, 490 e 635 nm. Esses resultados, principalmente as bandas no azul, estão em concordância com os obtidos neste trabalho.

Figura 5.28 – a) Espectro de excitação do $\text{SiO}_2:\text{Tb}$ – 15 °C/min com banda de emissão em 544 nm, b) Espectro de emissão e c) Medidas anti-Stokes UV com excitação em 405 nm

Fonte: Imagem de próprio autor.

Uma vez que a LOE é um efeito anti-Stokes, onde as amostras são, geralmente, estimuladas com luz azul e detectadas na região do UV, um experimento simulando este fenômeno foi realizado na amostra dopada com Tb, fixando a excitação com *laser* em 405 nm e detectando a emissão no UV. O resultado pode ser visto na

figura 5.28 'c', em que pelo menos quatro bandas foram discernidas em 309, 336, 344 e 370 nm. XUE et al., (2015) estudando o fósforo $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ encontraram diversas bandas na região de 320-390 nm com excitação em 976 nm, cujos centros em 325, 339, 351, 361 e 371 nm foram atribuídos à transição radiativa dos níveis $^5\text{D}_1$, $^5\text{L}_8$, $^5\text{L}_9$, $^5\text{G}_5$ e $^5\text{L}_{10}$ ao $^7\text{F}_6$ do Tb^{3+} , respectivamente, chegando a conclusão de que essas bandas de emissão foram causadas por um processo de *upconversion* de três fótons. As bandas obtidas neste trabalho são largas e parecem se sobrepor, desta forma, a comparação direta com os resultados de XUE et al., (2015) torna-se difícil, porém o intervalo observado é bem próximo, exceto na faixa do 309 nm. Entretanto, podemos pressupor que todas essas bandas podem estar relacionadas com a emissão de LOE.

Figura 5.29 – a) Espectro de emissão TL do $\text{SiO}_2:\text{Tb}$ – 3 °C/min, b) Espectros de emissão TL dos picos de temperatura de 75, 135, 180 e 345 °C e c) Espectro de TL em 345 °C com curvas teóricas usando ajuste Gaussiano

Fonte: Imagem de próprio autor.

Espectro de emissão TL também foi realizado na amostra dopada com Tb (3 °C/min) e como pode ser visto nas figuras 5.29, amplas bandas foram encontradas, entre ~350 e 600 nm, com os picos ocorrendo em 425, 450 e 525 nm, aproximadamente. Os picos TL de baixa temperatura estão centrados em uma banda mais estreita em 425 nm e o pico de alta temperatura numa banda mais ampla em 450 nm. As regiões mais intensas ocorrem em torno de 400-500 nm, que são de alguma forma compatíveis com as emissões do Tb³⁺ em 417, 440 e 458 nm em $^5D_3 \rightarrow ^7F_{5,4,3}$ (REDDY et al., 2014; DI et al., 2016). A figura 5.29 'c' é o ajuste gaussiano do pico de 345 °C que forneceu duas bandas, uma predominante em 450 e outra pequena em 525 nm. Como nas medições de TL a amostra é submetida a aquecimento, os centros envolvidos em sua emissão podem não ser os mesmos centros envolvidos no espectro de emissão, entretanto, pode-se deduzir que o Tb melhorou a resposta TL em comparação com a pura.

Cabe salientar que os materiais produzidos neste trabalho têm como finalidade a aplicação em dosimetria ambiental, pois seu Z_{eff} é o mesmo do quartzo. Assim, materiais como o BeO por possuir Z_{eff} (7,2) próximo ao do tecido humano é empregado em dosimetria pessoal, enquanto que a Al₂O₃:C, apesar do elevado Z_{eff} , têm uma vasta gama de aplicações dosimétricas devido ao seu baixo valor de MDD. Quanto às MDDs das amostras obtidas neste trabalho, cuja melhor foi de 172 µGy, esta, provavelmente, pode ser aprimorada, uma vez que este valor foi calculado de forma simples utilizando CW-LOE e apenas uma alíquota em pó contendo uma massa pequena, ao passo que na Al₂O₃:C é utilizada LOE pulsada e no BeO, que pode atingir MDD de ~1,0 µGy, utiliza-se um sistema de detecção invertido. Este último é confeccionado, geralmente, na forma de disco (4,0 mm x 0,8 mm) e pastilhas quadradas (4,7 mm x 4,7 mm x 0,5 mm) (AKSELROD et al., 1998; MCKEEVER e AKSELROD, 1999; MCKEEVER et al., 1999; BØTTER-JENSEN et al., 2003; SOMMER e HENNIGER, 2006; SOMMER et al., 2007; 2008; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011; MCKEEVER, 2011).

5.4.3 Fading

O estudo da depleção natural (*fading*) da LOE da amostra SiO₂:Tb – 15 °C/min foi realizado aplicando-se uma dose de calibração e feitas as leituras de LOE (RT) em diferentes tempos após a irradiação, como, sucintamente, comentado no

subcapítulo 5.3. O *fading* para a amostra $\text{SiO}_2\text{:Tb}$ – 15 °C/min foi avaliado por um período de 7 dias, cujo resultado é mostrado na figura 5.30.

Figura 5.30 – Resultado do estudo de *fading* da LOE para a amostra $\text{SiO}_2\text{:Tb}$ – 15 °C/min. O intervalo de incerteza corresponde a 5 % da intensidade máxima

Fonte: Imagem de próprio autor.

A amostra dopada com Tb (15 °C/min) apresentou diminuição abrupta, de cerca de 50 %, de sua intensidade de LOE na primeira hora após a irradiação. Decorrida seis horas da irradiação a perda foi de 57,4 %, ou seja, mantendo apenas 42,6 % de sua luminescência inicial. Cabe lembrar que a LOE de tempo “zero” foi lida, para todas as amostras, imediatamente após a irradiação cessar e conforme aponta YUKIHARA et al., (2014) a perda do sinal da LOE, nos primeiros minutos decorridos da irradiação, pode chegar a 60 %. Assim, a alta diminuição da LOE da amostra dopada com Tb pode ser em parte devida a estas armadilhas altamente instáveis que não tiveram tempo de decair naturalmente e não foram apagadas, pois a LOE foi detectada em temperatura ambiente (RT), ou seja, sem auxílio térmico, diferentemente, de como ocorrera em todas as análises apresentadas neste trabalho e, portanto, na determinação das MDDs.

Estudos mais detalhados de MDD, *fading* e diferentes métodos de caracterização se fazem necessários nestas amostras, uma vez que o conhecimento detalhado das dinâmicas de luminescência são parâmetros que devem ser conhecidos ao se propor novos materiais para fins de dosimetria.

6. CONCLUSÃO

A estrutura das principais conclusões observadas após a realização deste trabalho foi dividida em duas partes, da mesma forma que os resultados, capítulos 4 e 5, referindo-se aos cristais naturais e artificiais, com o objetivo de melhorar a estrutura da tese como um todo e facilitar sua compreensão.

6.1 Cristais Naturais

Neste trabalho quatro diferentes espécimes de cristais de quartzos naturais foram estudados, dos quais o verde, seguido do azul, apresentou as maiores quantidades de impurezas em sua constituição. Os outros dois espécimes, hialino e rosa, apresentaram apenas poucas impurezas, sendo, praticamente, puros. As diferentes quantidades e tipos de impurezas refletiram em suas respostas de LOE e TL às doses de radiação. A TL-VIS do quartzo verde é composta, de forma geral, pelos principais picos TL, tradicionalmente, encontrados em cristais de quartzo (110, 250, 325 e 375 °C), em que a utilização da deconvolução deste, através da CGCD, forneceu 6 picos individuais. Os espécimes hialino, rosa e azul exibiram o pico de 110 °C como predominante em relação aos de altas temperaturas, que aparecem com baixíssima intensidade, especialmente para o hialino e rosa, induzindo uma correlação, majoritária, entre o pico de 110 °C com os defeitos intrínsecos dos cristais (defeitos de Frenkel e Schottky, centros E'1, E'2, E'4, etc.) ao passo que os de temperaturas altas estão relacionados aos defeitos extrínsecos (impurezas).

A TL-UV destes cristais não forneceu intensidade apreciável, havendo grande variação nos picos de emissão, onde o verde apresentou apenas uma banda que se inicia em ~150 e termina em ~400 °C, cujos centros ocorrem em 200 e 300 °C. Resultado semelhante foi obtido no quartzo azul, com o pico distinguível ocorrendo em 400 °C. O hialino exibiu três picos, 150, 270 e 375 °C, e o rosa dois, mais próximos à 160 e 350 °C. Poderíamos correlacionar essas emissões TL com as observadas nos decaimentos da LOE, que também é detectada na região ultravioleta; contudo não foi observada nenhuma correlação. A resposta LOE é distinta, o hialino apresentou a maior intensidade LOE, seguido do verde, rosa e o azul, sugerindo que esta emissão é muito mais complexa. Por outro lado, observou-se que um tratamento térmico a 160 °C diminuiu de 98 % a LOE do hialino, 90 % a LOE do rosa, 80 % a do azul e 68% a do verde. Os três primeiros cristais forneceram

picos TL de 110 °C com maior intensidade, sugerindo que a LOE nestes casos tem origem nas armadilhas rasas, ou seja, relacionadas com os defeitos intrínsecos.

Resultados de LOE medidos a 200 °C na amostra de quartzo verde mostraram crescimento linear com as doses de radiação, enquanto que a do azul foi supralinear em baixas doses (0-0,89 Gy). O quartzo rosa também apresentou supralinearidade, para baixas doses, e sublinearidade, para doses mais altas. O hialino apresentou o fenômeno da fototransferência quando a amostra é submetida a doses altas em torno de 45 Gy.

Apenas o quartzo verde pode ser usado como dosímetro LOE, passando pelos testes de recuperação da dose, “*recycling*” e “*recuperation*” do sinal de LOE. Os outros cristais não passaram nos testes por exibirem o fenômeno de fototransferência e saturação em baixas doses. Os resultados do estudo de estabilidade térmica da LOE mostraram que todos os cristais exibem recuperação do sinal entre 200-280 °C em maior ou menor grau. Desta forma, aquecimento em temperaturas de 200-280 °C podem provocar liberação de cargas de armadilhas profundas para a armadilha opticamente sensível dando origem ao aumento da intensidade da LOE.

As curvas de decaimento da LOE foram todas deconvoluídas com três componentes, com as cinéticas de ordens variando de 1,0-1,5, estes dados estão de acordo com os obtidos por LM-LOE e PLM-LOE, que também apresentaram as três componentes já conhecidas para o quartzo. Desta forma, pode-se concluir que a emissão LOE destes cristais segue a equação da cinética de ordens gerais, e são constituídas de três componentes.

O aquecimento do verde e hialino em 1600 °C modificou a fase cristalina para cristobalita e aumentou a resposta TL e LOE, onde MDDs, na LOE, de 10m Gy e de 12 mGy foram obtidos para o verde e hialino, respectivamente. A curva de emissão TL do verde mudou e foi ajustada com 5 picos, tanto na detecção VIS quanto na UV. O hialino também forneceu 5 picos na TL-VIS e 4 na TL-UV. As curvas de decaimento LOE do verde e do hialino foram ajustadas com 3 componentes, com cinética de ordem que variaram de 1,0-1,54. Contudo, os resultados de LM-LOE destas amostras mostraram a presença de 4 componentes, com o aparecimento de uma componente entre a rápida e média, que não existia nas amostras naturais. Estudos de estabilidade térmica da LOE apresentaram recuperação do sinal centrado em 220 °C para o verde e em 220 e 300 °C para o hialino. Estas

temperaturas correspondem aos picos de recuperação observados no ensaio de RTL-UV para o verde e hialino, o que nos faz pressupor que tais picos podem estar relacionados com a composição da LOE destes espécimes.

6.2 Cristais Artificiais

Com base nos resultados obtidos a partir dos cristais naturais, cristais de cristobalita foram confeccionados, com sucesso, via rota sol-gel. Os cristais com e sem dopantes são constituídos de cristalitos com diâmetros que variam de 35,8 a 45,4 nm. Através das análises luminescentes das amostras sintéticas observa-se que, apesar dos difratogramas de DRXs destas não terem apresentado diferença entre as amostras puras e dopadas, suas emissões de TL e LOE são completamente distintas e modificaram-se com a dopagem. A amostra pura, tanto de rampa 3 como de 15 °C/min, apresentam intensidades TL semelhantes, com picos, obtidos por CGCD, para a segunda ocorrendo em 117, 167, 208, 269, 351 e 422. A dopagem com 1,0 mg de Fe aumentou a intensidade dos picos TL como um todo, mudando o formato da curva, no entanto, dopagens maiores, 4,0 mg, diminuíram as intensidades. A dopagem com Ti da amostra calcinada com rampa de 15 °C/min aumentou consideravelmente o pico de alta temperatura (~342 °C), enquanto que os demais permaneceram bem menores, indicando que o Ti originou um centro responsável por este pico. A codopagem das amostras de 1,0 de Fe e Al com o Ti ocasionou a maior emissão de TL observada. Genericamente, as diferentes rampas de aquecimento parecem não ter desempenhado papel determinante na emissão TL dos picos de alta temperatura, como foi o Ti.

A amostra dopada com 1,0 mg de Fe e taxa de 15 °C/min de calcinação apresentou a maior intensidade LOE dentre todas as amostras, seguida da AlFe_1,0 (15 °C/min). As emissões de LOE foram mais intensas, para a grande maioria, das amostras calcinadas com a maior taxa de calcinação (15 °C/min) e menores para as amostras dopadas com a maior quantidade de Fe (4,0 mg). Todas as curvas de decaimento LOE são compostas por três componentes e valores de ordem cinética de 1,0 a 1,61.

O cristal com 12 dopantes e 4,0 mg de Fe (SiO₂: 12 Dop_4,0), que simula o cristal verde, foi o que apresentou maior emissão TL, dentre seus similares, com picos em, aproximadamente, 110, 180, 260 e 325 °C, muito próximos aos encontrados nos cristais de quartzo naturais. Os resultados de LOE também foram

os melhores para esta amostra, cujos decaimentos também são compostos por 3 componentes. Não foi observado o efeito de fototransferência e nem recuperação de luminescência no teste de estabilidade térmica da LOE. O ajuste da curva de crescimento dessa amostra exibe comportamento linear no intervalo de 0 - 0,81 Gy, com MDD igual a 2,98 mGy. O teste de “*fading*” indicou que o sinal de LOE decai cerca de 28 %, aproximadamente, atingindo a estabilidade após 14 dias decorridos da irradiação.

Dentre as quatro amostras confeccionadas para fins de dosimetria ambiental, apenas a $\text{SiO}_2\text{:Tb}$ – 15 °C/min forneceu ajuste linear e valor de MDD na TL para o pico de mais alta temperatura. A MDD para esta amostra foi de 172 μGy e linearidade da TL entre 0 – 0,81 Gy.

Quanto à LOE, das quatro amostras, duas forneceram valores de MDD e resposta linear à dose de radiação no intervalo de 0 – 0,81 Gy. A amostra $\text{SiO}_2\text{:Tb}$ – 15 °C/min apresentou MDD de 440 μGy e *fading* de 57 % após seis horas da irradiação e então se estabiliza. Os espectros de emissão desta amostra mostraram diversas bandas, das quais alguns comprimentos de onda (544, 585 e 631 nm) podem estar relacionados ao Tb^{3+} devido às transições eletrônicas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$.

A amostra $\text{SiO}_2\text{:Tb}$ – 3 °C/min forneceu MDD de 405 μGy e seu espectro de TL mostrou uma ampla banda em 450 nm compatíveis com a emissão do Tb^{3+} (417, 440, 458 nm) em $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{5,4,3}$.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Este presente trabalho foi direcionado, da melhor maneira possível após as análises dos cristais naturais, ao desenvolvimento de amostras com características adequadas para utilização na dosimetria ambiental. Devido às diversas possibilidades de combinações de dopagens que poderiam ser realizadas com as impurezas adquiridas para o desenvolvimento da segunda parte deste trabalho, referente aos cristais artificiais, algumas possibilidades deixaram de ser exploradas com maiores detalhes. Este apontamento, entretanto, também é cabível para as amostras naturais. Assim, alguns trabalhos ainda podem, e deveriam ser realizados, após os resultados apresentados nesta tese. As principais perspectivas para seguimento deste trabalho são apresentadas, na forma de tópicos, a seguir, em que se sobressaem:

- Determinar quantitativamente por AANI os elementos de meias vidas curtas, como Al, Cu, Mg, Mg e Ti nos cristais de quartzos naturais;
- Realização do estudo de deconvolução da RTL-UV dos quartzos naturais utilizando doses de radiação elevadas e estudo da correlação desta com a LM-LOE para compreender as armadilhas e os mecanismos de emissão LOE e TL;
- Estudo de RSE nas amostras de quartzos naturais e sintética pura, em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido com diferentes doses de radiação, para tentar identificar os centros de defeitos e correlacioná-los com as possíveis emissões luminescentes;
- Novas análises de MDD nos quartzos verde e hialino de 1600 °C utilizando TTs em temperaturas elevadas após as leituras de LOE;
- Estudo do tamanho das partículas dos cristais artificiais através dos métodos de MEV e TEM;
- Realizar novas análises de TL com diferentes taxas de aquecimento nos cristais de quartzo verde e hialino de 1600 °C e nas amostras sintéticas confeccionadas para fins de dosimetria e ajustar suas respostas à dose com regressão linear, se possível;
- Realização de estudos sistemáticos quanto a MDD e *fading* nas melhores amostras para utilização como dosímetro;

- Estudo de dependência energética através da irradiação dos cristais artificiais com diferentes tipos de radiações ionizantes (α , γ e raios X);
- Estudo da emissão luminescente dos cristais artificiais dopados com novas e diferentes combinações de dopantes;
- Estudo de fotoluminescência, radioluminescência e espectros de TL para detalhar/compreender as emissões luminescentes dos cristais artificiais;
- Conformação da melhor amostra sintética como pastilha e/ou filme fino e desenvolvimento de *badge* para, por fim, utilizá-la em campo na realização de estudos de avaliação de dose ambiental.

8. BIBLIOGRAFIA

- ABDEL-WAHAB, M.S.; EL-FIKI, S.A.; EL-FIKI, M.A.; GOMAA, M.; ABDEL-KARIEM, S.; EL-FARAMAWY, N. Annual dose measurements and TL-dating of ancient egyptian pottery. **Radiation physics and Chemistry**, v. 47, p. 697-700, 1996.
- ACKERSON, M.R.; TAILBY, N.D.; WATSON, E.B. Trace elements in quartz shed light on sediment provenance. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 16, p. 1894-1904, 2015.
- ADAMIEC, G.; AITKEN, M.J. Dose-rate conversion factors: update. **Ancient TL**, v. 16, p. 37-50, 1998.
- ADAMIEC, G. Variations in luminescence properties of single quartz grains and their consequences for equivalent dose estimation. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 427-432, 2000.
- ADAMIEC, G.; BLUSZCZ, A.; BAILEY, R.; GARCIA-TALAVERA, M. Finding model parameters: genetic algorithms and the numerical modeling of quartz luminescence. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 897-902, 2006.
- ADAMS, F.; DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, v. 3, p. 99-125, 1969.
- ADAMSON, K.R.; WOODWARD, J.C.; HUGHES, P.D.; GIGLIO, F.; DEL BIANCO, F. Middle Pleistocene glaciation, alluvial fan development and sea-level changes in the Bay of Kotor, Montenegro. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 433, p. 193-209, 2016.
- AFOUXENIDIS, D.; POLYMERIS, G.S.; TSIRLIGANIS, N.C.; KITIS, G. Computerized curve deconvolution of TL/OSL curves using a popular spreadsheet program. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 149, p. 363-370, 2012.
- AIGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 114, p. 157-158, 1974.
- AIGINGER, H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 46, p. 1313-1321, 1991.
- AINSBURY, E.A.; BAKHANOVA, E.; BARQUINERO, J.F.; BRAI, M.; CHUMAK, V.; CORRECHER, V.; DARROUDI, F.; FATTIBENE, P.; GRUEL, G.; GUCLU, I.; HORN,

S.; JAWORSKA, A.; KULKA, U.; LINDHOLM, C.; LLOYD, D.; LONGO, A.; MARRALE, M.; MONTEIRO GIL, O.; OESTREICHER, U.; PAJIC, J.; RAKIC, B.; ROMM, H.; TROMPIER, F.; VERONESE, I.; VOISIN, P.; VRAL, A.; WHITEHOUSE, C.A.; WIESER, A.; WODA, C.; WOJCIK, A.; ROTHKAMM, K. Review of retrospective dosimetry techniques for external ionizing radiation exposures. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 147, p. 573-592, 2011.

AITKEN, M.J.; TITE, M.S.; REID, J. Thermoluminescence dating of ancient ceramics. **Nature**, v. 202, 1032-1033, 1964.

AITKEN, M.J.; ZIMMERMAN, D.W.; FLEMING, S.J. Thermoluminescence dating of ancient pottery. **Nature**, v. 219, p. 442-445, 1968.

AITKEN, M.J. Thermoluminescence dosimetry of environmental radiation on archaeological sites. **Archaeometry**, v. 11, p. 109-114, 1969.

AITKEN, M.J. **Thermoluminescence dating**. Academic Press, London, 1985.

AITKEN, M.J.; SMITH, B.W. Optical dating: Recuperation after bleaching, **Quaternary Science Reviews**, v. 7, p. 387-393, 1988.

AITKEN, M.J. **Science-based dating in archaeology**. Longman, London and New York, 1990.

AITKEN, M.J. **An introduction to optical dating: The dating of Quaternary sediments by the use of photon-stimulated luminescence**. Oxford University Press, Oxford, 1998.

AKSELROD, M.S.; KORTOV, V.S.; KRAVETSKY, D.J.; GOTLIB, V.I. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ single crystal detectors. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 15-20, 1990.

AKSELROD, M.S.; KORTOV, V.S.; GORELOVA, E.A. Preparation and properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. **Radiation Protection Dosimetry**, v.47, p. 159-164, 1993.

AKSELROD, M.S.; LUCAS, A.C.; POLF, J.C.; MCKEEVER, S.W.S. Optically stimulated luminescence of Al_2O_3 . **Radiation Measurements**, v. 29, p.391-399, 1998.

AKSELROD, M.S., MCKEEVER, S.W.S. A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 81, p. 167-176, 1999.

AKSELROD, M.S.; BRUNI, F.J. Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire. **Journal of Crystal Growth**, v. 360, p. 134-145, 2012.

- ANECHITEI-DEACU, V.; TIMAR-GABOR, A.; THOMSEN, K.J.; BUYLAERT, J.P.; JAIN, M.; BAILEY, M.; MURRAY, A.S. Single and multiple-grain OSL investigations in the high dose range using coarse quartz. **Radiation Measurements**, In Press, 2018.
- ANGELI, V.; POLYMERIS, G.S.; SFAMPA, I.K.; TSIRLIGANIS, N.C.; KITIS, G. Component resolved bleaching study in natural calcium fluoride using CW-OSL, LM-OSL and residual TL glow curves after bleaching. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 122, p. 89-96, 2017.
- ANKJÆRGAARD, C.; JAIN, M.; WALLINGA, J. Towards dating Quaternary sediments using the quartz Violet Stimulated Luminescence (VSL) signal. **Quaternary Geochronology**, v. 18, p. 99-109, 2013.
- ANKJÆRGAARD, C.; GURALNIK, B.; PORAT, N.; HEIMANN, A.; JAIN, M.; WALLINGA, J., Violet stimulated luminescence: geo- or thermochronometer?. **Radiation Measurements**, v. 81, p. 78-84, 2015.
- ANKJÆRGAARD, C.; GURALNIK, B.; BUYLAERT, J.P.; REIMANN, T.; YI, S.W.; WALLINGA, J. Violet stimulated luminescence dating of quartz from Luochuan (Chinese loess plateau): Agreement with independent chronology up to ~600 ka. **Quaternary Geochronology**, v. 34, p. 33-46, 2016.
- ANTHONY, J.W.; BIDEAUX, R.A.; BLADH, K.W.; NICHOLS, M.C. **Handbook of mineralogy: Silica, silicates Part I**. Mineral Data Publishing, Arizona, 2003.
- ANTONOV-ROMANOVSKY, V.V.; KEIRUM-MARCUS, I.F.; POROSHINA, M.S.; TRAPEZNIKOVA, Z.A. Dosimetry of Ionizing Radiation with the Aid of Infrared Sensitive Phosphors. **Conference of the Academy of Sciences of the USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Moscow**, USAEC Report AEC-tr-2435 (Pt. 1), 239-250, 1955.
- ASHKROFT, N.W.; MERMIN, N.D. **Solid State Physics**. Harcourt College Publishers, New York, 1976.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman, Porto Alegre, 2001.
- ATTIX, F.H. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**. John Wiley & Sons, Germany, 1986.
- ATTIX, F.H. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**. Wiley-VCH, 2nd ed., Germany, 2004.

- AUTZEN, M.; GUÉRIN, G.; MURRAY, A.S.; THOMSEN, K.J.; BUYLAERT, J.P.; JAIN, M. The effect of backscattering on the beta dose absorbed by individual quartz grains. **Radiation Measurements**, v. 106, p. 491-497, 2017.
- AVASTHI, D.K.; MISHRA, Y.K.; SINGH, F.; STOQUERT, J.P. Ion tracks in silica for engineering the embedded nanoparticles. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, p. 3027-3034, 2010.
- BADAVI, F.F.; NEALY, J.E.; DEANGELIS, G.; WILSON, J.W.; CLOUDSLEY, M.S.; LUETKE, N.J.; CUCINOTTA, F.A.; WEYLAND, M.D.; SEMONES, E.J. Radiation environment and shield modeling validation for CEV design. **Space 2005**, Long Beach, CA, 30 Aug – 1 Sep 2005, American Institute of Aeronautics and Astronautics, AIAA 2005-6651, 2005.
- BAHAR, L.; ERALP, A.; RUMEVLEKLIOGLU, Y.; ERTURK, S.E.; YUNCU, M. The effect of electromagnetic radiation on the development of skin ultrastructural and immunohistochemical evaluation with p63. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 27, p. 1764-1771, 2018.
- BAILEY, R.M.; SMITH, B.W.; RHODES, E.J. Partial bleaching and the decay form characteristics of quartz OSL. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 123-136, 1997.
- BAILEY, R.M. Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz. **Radiation Measurements**, v. 33, p. 17-45, 2001.
- BAILIFF, I.K. The pre-dose technique. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 471-479, 1994.
- BAILIFF, I.K., STEPANENKO, V. **Retrospective dosimetry and dose reconstruction**, Office for Official Publications of the European Commission, 1996.
- BAILIFF, I.K. Development of single grain OSL dating of ceramic materials: Spatially resolved measurement of absorbed dose. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 744-749, 2006.
- BAJPAI, N.; TIWARI, A.; KHAN, S.A.; KHER, R.S.; BRAMHE, N.; DHOBLE, S.J. Effects of rare earth ions (Tb, Ce, Eu, Dy) on the thermoluminescence characteristics of sol-gel derived and γ -irradiated SiO_2 nanoparticles. **Luminescence**, v. 29, p. 669-673, 2013.
- BALLARINI, M.; WALLINGA, J.; WINTLE, A.G.; BOS, J.J. A modified SAR protocol for optical dating of individual grains from Young quartz sample. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 360-369, 2007.

- BALIAN, H.G.; EDDY, N.W. Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 145, p. 389-395, 1977.
- BAMIOU, D.E.; CERANIC, B.; COX, R.; WATT, H.; CHADWICK, P.; LUXON, L.M. Mobile telephone use effects on peripheral audiovestibular function: A case-control study. **Bioelectromagnetics**, v. 29, p. 108-117, 2008.
- BANERJEE, D. Supralinearity and sensitivity changes in optically stimulated luminescence of annealed quartz. **Radiation Measurements**, v. 33, p. 47-57, 2001.
- BARBOSA, R.F.; CANO, N.F.; WATANABE, S.; GUTTLER, R.A.S.; REICHMANN, F. Thermoluminescence in two varieties of jadeite: Irradiation effects and application to high dose dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 36-38, 2014.
- BARIA, R.; CANO, N.F.; SILVA-CARRERA, B.N.; WATANABE, S.; NEVES, E.G.; TATUMI, S.H.; MUNITA, C.S. Archaeometric studies of ceramics from São Paulo II archaeological site. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 306, p. 721-727, 2015.
- BARSOUM, M.W. **Fundamentals of Ceramics**. Taylor & Francis, New York, 2003.
- BARVE, R.A.; PATIL, R.R.; MOHARIL, S.V.; BHATT, B.C.; KULKARNI, M.S. Phase dependent TL-OSL studies in various phases of chemically synthesized Cu doped crystalline SiO₂. **Journal of Luminescence**, v. 171, p. 72-78, 2016.
- BASU, A.; BICKFORD, M.E.; DEASY, R. Inferring tectonic provenance of siliciclastic rocks from their chemical compositions: A dissent. **Sedimentary Geology**, v. 336, p. 26-35, 2016.
- BATEMAN, M.D.; FREDERICK, C.D.; JAISWAL, M.K.; SINGHVI, A.K. Investigations into the potential effects of pedoturbation on luminescence dating, **Quaternary Science Reviews**, v. 22, p. 1169-1176, 2003.
- BATEMAN, M.D.; BOULTER, C.H.; CARR, A.S.; FREDERICK, C.D.; PETER, D.; WILDER, M. Detecting post-depositional sediments disturbance in sandy deposits using optical luminescence. **Quaternary Geochronology**, v. 2, p. 57-64, 2007.
- BATES, J.B.; HENDRICKS, R.W.; SHAFFER, L.B. Neutron irradiation effects and structure of noncrystalline SiO₂. **The Journal of Chemical Physics**, v. 61, p. 4163-4176, 1974.
- BECKER, K. On the discovery of thermoluminescence. **Health Physics**, v. 27, p. 321, 1974.

- BEHAFARID, F.; CUENYA, B.R. Towards the understanding of sintering phenomena at the nanoscale: geometric and environmental effects. **Topics in Catalysis**, v. 56, p. 1542-1559, 2013.
- BENTON, E.R.; BENTON, E.V. Space radiation dosimetry in low-Earth orbit and beyond. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms**, v. 184, p. 255-294, 2001.
- BERTIN, E.P. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**. 2nd Ed. Plenum Press, New York, 1975.
- BILSKI, P.; MARCZEWSKA, B.; TWARDAK, A.; MANDOWSKA, E.; MANDIWSKI, A. OSL signal of lithium fluoride and its relationship with TL glow-curves. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 61-64, 2014.
- BINDER, W.; CAMERON J.R. Dosimetric properties of $\text{CaF}_2\text{:Dy}$. **Health Physics**, v.17, p. 613-618, 1969.
- BISHOP, R.L.; CANOUTS, V.; CROWN, P.L.; ATLEY, S.P. Sensitivity, precision and accuracy: Their roles in ceramic compositional data bases. **American Antiquity**, v. 55, p. 537-546, 1990.
- BITENCOURT, J.F.S.; SILVA, D.M.; KINOSHITA, A.; MUNITA, C.S.; TATUMI, S.H. Luminescence and ESR properties of Brazilian feldspar. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 948-953, 2006.
- BITENCOURT, J.F.S.; VENTIERI, A.; GONÇALVES, K.A.; PIRES, E.L.; MITTANI, J.C.; TATUMI, S.H. A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol-gel methods using thermo-stimulated luminescence and SEM. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2956-2959, 2010.
- BOCH, P.; NIÈPCE, J.C. **Ceramic Materials – Processes, Properties and Applications**. ISTE, Great Britain, 2007.
- BOHM, J. **Realstruktur von kristallen**. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1995.
- BORCHARDT, G.A.; ARUSCAVAGE, P.J.; MILLARD Jr., H.T. Correlation of the Bishop Ash, a Pleistocene marker bed, using instrumental neutron activation analysis. **Journal of Sedimentary Research**, v. 42, p. 301-306, 1972.
- BOS, A.J.J.; PITERS, T.M.; GÓMEZ-ROS, J.M.; DELGADO, A. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: I. Synthetic glow curve. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 47, p. 473-477, 1993.

- BOS, A.J.J.; PETERS, T.M.; GÓMES-ROS, J.M.; DELGADO, A. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: II. Measured glow curves. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 51, p. 257-264, 1994.
- BOS, A.J.J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam interactions with Materials and Atoms**, v. 184, p. 3-28, 2001.
- BOS, A.J.J. Theory of thermoluminescence. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 45-56, 2006.
- BOSSOLI, R.B.; JANI, M.G.; HALLIBURTON, L.E. Radiation-induced E" centers in SiO₂. **Solid State Communications**, v. 44, p. 213-217, 1982.
- BOTHE, W.; BECKER, H. Künstliche Erregung von Kern- γ Strahlen. **Zeitschrift für Physik**, v. 66, p. 289-306, 1930.
- BOTIS, S.; NOKHRIN, S.M.; PAN, Y.; XU, Y.; BONLI, T.; SOPUCK, V. Natural radiation-induced damage in quartz. I. Correlations between cathodoluminescence colors and paramagnetic defects. **The Canadian Mineralogist**, v. 43, p. 1565-1580, 2005.
- BØTTER-JENSEN, L.; DULLER, G.A.T. A new system for measuring optically stimulated luminescence from quartz samples. **International Journal of Radiation Applications and Instruments. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 20, p. 549-553, 1992.
- BØTTER-JENSEN, L.; LARSEN, N.A.; MEJDAHL, V.; POOLTON, N.R.J.; MORRIS, M.F.; MCKEEVER, S.W.S. Luminescence sensitivity changes in quartz as a result of annealing. **Radiation Measurements**, v. 24, p. 535-541, 1995.
- BØTTER-JENSEN, L.; DULLER, G.A.T.; MURRAY, A.S.; BANERJEE, D. Blue light emitting diodes for optical stimulation of quartz in retrospective dosimetry and dating. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, p. 335-340, 1999.
- BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A.S. Optically stimulated luminescence in retrospective dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 101, p. 309-314, 2002.
- BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S.W.S.; WINTLE, A.G. **Optically stimulated luminescence dosimetry**. Elsevier, Amsterdam, 2003.
- BØTTER-JENSEN, L.; THOMSEN, K.J.; JAIN, M. Review of optically stimulated luminescence (OSL) instrumental developments for retrospective dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 253-257, 2010.

- BOULANGER, M.T.; BUCHANAN, B.; O'BRIEN, M.J.; REDMOND, B.G.; GLASCOCK, M.D.; EREN, M.I. Neutron activation analysis of 12,900-year-old stone artifacts confirms 450-510+ km Clovis tool-stone acquisition at Paleo Crossing (33ME274), northeast Ohio, U.S.A. **Journal of Archaeological Science**, v. 53, p. 550-558, 2015.
- BOWEN, H.J.M.; GIBBONS, D. **Radioactivation Analysis**. Oxford University Press, Oxford, 1963.
- BOYD, G.E. Method of activation analysis. **Analytical Chemistry**, v. 21, p. 335-347, 1949.
- BRÄUNLICH, P.; SCHAFFER, D.; SCHARMAN, A. A simple model for thermoluminescence and thermally stimulated conductivity of inorganic photoconducting phosphors and experiments pertaining to infra-red stimulated luminescence. **Proceedings of the First International Conference on Luminescence Dosimetry, Stanford, June, 1965**, USAEC, 57-73, 1967.
- BREITER, K.; ACKERMAN, L.; SVOJTKA, M.; MÜLLER, A. Behavior of trace elements in quartz from plutons of different geochemical signature: A case study from the Bohemian Massif, Czech Republic. **Lithos**, v. 175, p. 54-67, 2013.
- BRICE, J.C. Crystals for quartz resonators. **Reviews of Moderns Physics**, v. 57, p. 105-146, 1985.
- BROWN, H.; GOLDBERG, E. The neutron pile as a tool in quantitative analysis; The gallium and palladium content of iron meteorites. **Science**, v. 109, p. 347-353, 1949.
- BULUR, E. An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment. **Radiation Measurements**, v. 26, p. 701-709, 1996.
- BULUR, E.; GÖKSU, H.Y. OSL from BeO ceramics: new observations from an old material. **Radiation Measurements**, v. 29, p. 639-650, 1998.
- BULUR, E. A simple transformation for converting CW-OSL curves to LM-OSL curves. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 141-145, 2000.
- BULUR, E.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A.S. Optically stimulated luminescence from quartz measured using the linear modulation technique. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 407-411, 2000.
- BULUR, E.; YELTIK, A. Optically stimulated luminescence from BeO ceramics: An LM-OSL study. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 29-34, 2010.
- BURGER, M.; GLAUS, R.; HUBERT, V.; VAN WILLIGEN, S.; WÖRLE-SOARES, M.; CONVERTINI, F.; LEFRANC, P.; NIELSEN, E.; GÜNTHER, D. Novel sampling

techniques for trace element quantification in ancient copper artifacts using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Archaeological Science**, v. 82, p. 62-71, 2017.

BURGHARDT, B.; PIESCH, E. The effect of post-irradiation annealing on the fading characteristic of different thermoluminescence materials. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 155, p. 299-304, 1978.

BUYLAERT, J.P.; VANDENBERGHE, D.A.G.; MURRAY, A.S.; HOUT, S.; DE CORTE, F.; VAN DEN HAUTE, P. Luminescence dating of old (>70ka) chinese loess: A comparison of single-aliquot OSL and IRSL techniques. **Quaternary Geochronology**, v. 2, p. 9-14, 2007.

CALLISTER, W.D. **Materials science and engineering: An introduction**. John Wiley & Sons, 7 ed., USA, 2007.

CAMARGO, L.; CRUZ, L.P.; ZARAGOZA, E.C.; OVALLE, S.M.; MARCAZZÓ, J. OSL properties of $\text{KMgF}_3\text{:Tm}^{3+}$ for dosimetric applications as OSL dosimeter. **Applied Radiation and Isotopes**, In Press, 2018.

CAMERON, J.R.; SUNTHARALINGAM, N.; KENNEY, G.N. **Thermoluminescence dosimetry**. The University of Wisconsin Press, Madison, 1968.

CANHA, N.; ALMEIDA, S.M.; FREITAS, M.C.; WOLTERBEEK, H.T.. Indoor and outdoor biomonitoring using lichens at urban and rural primary schools. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 77, p. 900-915, 2014.

CAPOEN, B.; HAMZAOU, H.; BOUAZAOU, M.; OERDANE, Y.; BOUKENTER, A.; GIRARD, S.; MARCANDELLA, C.; DUHAMEL, O. Sol-gel derived copper-doped silica glass as a sensitive material for X-ray beam dosimetry. **Optical Materials**, v. 51, p. 104-109, 2016.

CARIATI, F.; FERMO, P.; GILARDONI, S.; GALLI, A.; MILAZZO, M. A new approach for archaeological ceramics analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 58, p. 177-184, 2003.

CARTER, C.B.; NORTON, M.G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Springer, New York, 2007.

CHADWICK, J. Possible existence of a neutron. **Nature**, v. 192, p. 312, 1932.

CHANG, Y.E.; CHANG, Y.H.; CHEN, I.G.; CHEN, G.J.; CHAI, Y.L. Synthesis and characterization of zinc titanate Nanocrystal powders by sol-gel technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 243, p. 319-326, 2002.

- CHAPOT, M.S.; ROBERTS, H.M.; DULLER, G.A.T.; LAI, Z.P. Natural and laboratory TT-OSL dose response curves: Testing the lifetime of the TT-OSL signal in nature. **Radiation Measurements**, v. 85, p. 41-50, 2016.
- CHATT, A.; DANG, H.S.; FONG, B.B.; JAYAWICKREME, C.K.; McDOWELL, L.S.; PEGG, D.L. Determination of trace elements in food by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 124, p. 65-77, 1988.
- CHAUVIN, R.; LÉVÊQUE, P. Utilisation d'un discriminateur d'impulsions associé à un détecteur γ à scintillation pour l'analyse par activation. **International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, v. 1, p. 115-122, 1956.
- CHEN, R.; KIRSCH, Y. **Analysis of thermally stimulated processes**. Pergamon Press, New York, 1981.
- CHEN, R.; MCKEEVER, S.W.S.; DURRANI, S.A. Solution of the kinetic equations governing trap filling. Consequences concerning dose dependence and dose-rate effects. **Physical Review B**, v. 24, p. 4931-4944, 1981.
- CHEN, R.; MCKEEVER, S.W.S. **Theory of thermoluminescence and related phenomena**. World Scientific, London, 1997.
- CHITHAMBO, M.L.; ANKJÆRGAARD, C.; PAGONIS, V. Time-resolved luminescence from quartz: An overview of contemporary developments and applications. **Physics B: Condensed Matter**, v. 481, p. 8-18, 2016.
- 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, p. 311-321, 2004.
- CHRUŚCIŃSKA, A. Experimental demonstration of the variable energy of stimulation optically stimulated luminescence (VES-OSL) method. **Radiation Measurements**, (71), 247-250, 2014.
- CHRUŚCIŃSKA, A. Estimating the parameters of traps in quartz by the variable energy of stimulation optically stimulated luminescence (VES-OSL) method. **Radiation Measurements**, v. 81, p. 205-211, 2015.
- CHUMAK, V.; LIKHTAREV, I.; SHALOM, S.; MECKBACH, R.; KRJUCHKOV, V. Chernobyl experience in field of retrospective dosimetry: Reconstruction of doses to the population and liquidators involved in the accident. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 77, p. 91-95, 1998.

- COLYOTT, L.E., AKSELROD, M.S., MCKEEVR, S.W.S. Phototransferred thermoluminescence in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 65, p. 263-266, 1996.
- CORRECHER, V.; DELGADO, A. On the use of natural quartz as transfer dosimeter in retrospective dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 29, p. 411-414, 1998.
- CORRECHER, V.; GARCIA-GUINEA, J.; BUSTILLO, M.A.; GARCIA, R. Study of the thermoluminescence emission of a natural α -cristobalite. **Radiation Defects & Defects in Solids**, v. 164, p. 59-67, 2009.
- CORTEZÃO, S.U.; BLAK, A.R. Optical Absorption (AO) and thermally stimulated depolarization currents (TSDC) in Brazilian amethyst. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 147, p. 1-10, 1998.
- COUINSON, N.M.; NALWA, H.S. Structure, chemistry and applications of sol-gel derived materials. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**, Manhattan, v. 5, p. 163-188, 2001.
- CRASE, K.W.; GAMMAGE, R.B. Improvements in the use of ceramic BeO for TLD. **Health Physics**, v. 29, p. 739-746, 1975.
- CRESSWELL, A.J.; CARTER, J.; SANDERSON, D.C.W. Dose rate conversion parameters: Assessment of nuclear data. **Radiation Measurement**, *In Press*, 2018.
- CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1956.
- CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray diffraction**. 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1978.
- CUNNINGHAM, A.C.; WALLINGA, J. Optically stimulated luminescence dating of young quartz using the fast component. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 423-428, 2009.
- CURIE, I.; JOLIOT, F. Production artificielle d'éléments radioactifs. Preuve chimique de la transmutation des elements. **Journal de Physique**, v. 4, p. 153-156, 1934.
- CURIE, D. Luminescence in crystals (Methuen and Co. Ltd., London, 1963). **Physical Review**, v. 136, 1960.
- CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination – application to radiochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 40, p. 586-593, 1968.
- DALLAS, G.I.; POLYMERIS, G.S.; AFOUXENIDIS, D.; TSIRLIGANIS, N.C.; TSAGAS, N.F.; KITIS, G. Correlation between TL and OSL signals in $\text{KmgF}_3\text{:Ce}^{3+}$:

Bleaching study of individual glow-peaks. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 537-539, 2010.

DALIPI, R.; MARGUÍ, E.; BORGESE, L.; DEPERO, L.E. Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low powder total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry. **Food Chemistry**, v. 218, p. 348-355, 2017.

DANCE, D.R.; CHRISTOFIDES, S.; MAIDMENT, A.D.A.; MCLEAN, I.D.; NG, K.H. **Diagnostic Radiology Physics – A handbook for Teachers and Students**. IAEA, Vienna, 2014.

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

DAVID, M.; SUNTA, C.M.; GANGULY, A.K. Thermoluminescence of quartz. Part I: Glow curve and spectral characteristics. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 15, p. 201-204, 1977.

DAVID, M.; SUNTA, C.M.; GANGULY, A.K. Thermoluminescence of quartz. Part III: Sensitization by pre-gamma exposure. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 16, p. 423-427, 1978.

DAVID, B.; ROBERTS, R.G.; MAGEE, J.; MIALANES, J.; TURNEY, C.; BIRD, M.; WHITE, C.; FIFIELD, L.K.; TIBBY, J. Sediment mixing at Nonda Rock: investigations of stratigraphic integrity at an early archaeological site in northern Australia and implications for the human colonization of the continent. **Journal of Quaternary Science**, v. 22, p. 449-479, 2007.

DEBOEK, L.; BELIËN, J.; EGYED, W. Dose optimization in high-dose-rate brachytherapy: A literature review of quantitative models from 1990 to 2010. **Operations Research for Health Care**, v. 3, p. 80-90, 2014.

DE CORTE, F.; SIMONITS, A. Recommended nuclear data for use in the k0 standardization of neutron activation analysis. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 85, p. 47-67, 2003.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; WISE, W.S.; ZUSSMAN, J. **Rock-forming Minerals, Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites**. 2nd ed. The Geological Society, London, 2004.

DEISENHOFER, J.; EPP, O.; MIKI, K.; HUBER, R.; MICHEL, H. X-ray structure analysis of a membrane protein complex. Electron density at 3 Å resolution and a model of the chromophores of the photosynthetic reaction center from

- Rhodopseudomonas viridis. **Journal of Molecular Biology**, v. 180, p. 385-398, 1984.
- DEMURO, M.; ARNOLD, L.J.; ARANBURU, A.; OLIVENCIA, A.G.; ARSUAGA, J.L. Single-grain OSL dating of the Middle Palaeolithic site of Galería de las Estatuas, Atapuerca (Burgos, Spain). **Quaternary Geochronology**, (In Press), 2018.
- DENNEN, W.H. Trace elements in quartz as indicators of provenance. **Geological Society of America Bulletin**, v. 78, p. 125-130, 1967.
- DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. **Neutron Activation Analysis**. Wiley-Interscience, London, 1972.
- DI, K.; LI, X.; JING, X.; YAO, S.; YAN, J. Energy transfer and luminescence properties of $\text{KZnF}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 661, p. 435-440, 2016.
- DIAS, M.I.; PRUDÊNCIO, M.I. Neutron activation analysis of archaeological materials: an overview of the ITN NAA laboratory, Portugal. **Archaeometry**, v. 49, n. 2, p. 383-393, 2007.
- DORENBOS, P. Systematic behavior in trivalent lanthanide charge transfer energies. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. 8417-8434, 2003.
- DOUGUCHI, Y.; NANTO, H.; SATO, T.; IMAI, A.; NASU, S.; KUSANO, E.; KINBARA, A. Optically stimulated luminescence in Eu-doped KBr phosphor ceramics. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, p. 143-148, 1999.
- DUCH, M.A.; DOMBROWSKI, H.; HRANITZKY, C.; KLEINAU, P.; NEUMAIER, S.; RANOGAJEC-KOMOR, M.; RODRIGUEZ, R. Status of passive environmental dosimetry in Europe. **Radiation Measurements**, (106), 242-245, 2017.
- DULLER, G.A.T. Equivalent dose determination using single aliquots. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 18, p. 371-378, 1991.
- DULLER, G.A.T. Luminescence dating of sediments using single aliquots: new procedures. **Quaternary Science Review**, v. 13, p. 149-156, 1994.
- DULLER, G.A.T. Luminescence dating using single aliquots: methods and applications. **Radiation Measurements**, v. 24, p. 217-226, 1995.
- DULLER, G.A.T.; BØTTER-JENSEN, L.; MARKEY, B.G. A luminescence imaging system based on a CCD camera. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 91-99, 1997.
- DULLER, G.A.T.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A.S.; TRUSCOTT, A.J. Single grain laser luminescence (SGLL) measurements using a novel automated reader.

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 155, p. 506-514, 1999a.

DULLER, G.A.T.; BØTTER-JENSEN, L.; KOHSIEK, P.; MURRAY, A.S. A high sensitivity optically stimulated luminescence scanning system for measurement of single sand-sized grains, **Radiation Measurements**, V. 84, p. 325-330, 1999b.

DULLER, G.A.T.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A.S. Optical dating of single sand-sized grains of quartz: sources of variability. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 453-457, 2000.

DULLER, G.A.T., MURRAY, A.S. Luminescence dating of sediments using individual mineral grains. **Geologos**, v. 5, p. 88-106, 2000.

DULLER, G.A.T. Luminescence dating of Quaternary sediments: recent advances. **Journal of Quaternary Science**, v. 19, p. 183-192, 2004.

DULLER, G.A.T. Single-grain optical dating of Quaternary sediments: why aliquot size matters in luminescence dating. **Boreas**, v. 37, p. 589-612, 2008.

DULLER, G.A.T.; WINTLE, A.G. A review of the thermally transferred optically stimulated luminescence signal from quartz for dating sediments. **Quaternary Geochronology**, v. 7, p. 6-20, 2012.

DURCAN, J.A.; KING, G.E.; DULLER, G.A. DRAC: Dose Rate and Age Calculator for trapped charge dating. **Quaternary Geochronology**, v. 28, p. 54-61, 2015.

EBELMAN, M. Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 16, p. 129-166, 1846.

ENGH, R.A.; HUBER, R. Accurate bond and angle parameters for X-ray protein structure refinement. **Acta Crystallography Section A**, v. 47, p. 392-400, 1991.

ENOTO, T.; WADA, Y.; FURUTA, Y.; NAKAZAWA, K.; YUASA, T.; OKUDA, K.; MAKISHIMA, K.; SATO, M.; SATO, Y.; NAKANO, T.; UMEMOTO, D.; TSUCHIYA, H. Photonuclear reactions triggered by lightning discharge. **Nature**, v. 551, n. 7681, p. 481, 2017.

EVANS, R.D. **The Atomic Nucleus**. TATA McGraw-Hill, Massachusetts, 1955.

EVANS, R.C. **An introduction to Crystal Chemistry**. Cambridge University Press, England, 1966.

FAERSHTEIN, G.; PORAT, N.; MATMON, A. Natural saturation of OSL and TT-OSL signals of quartz grains from Nilotic origin. **Quaternary Geochronology**, In Press, 2018.

- FARIAS, T.M.B. **Estudo das Propriedades Termoluminescentes e de Absorção Óptica de Oito Variedades de Quartzo**. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- FARIAS, T.M.B.; GENNARI, R.F.; ETCHEVARNE, C.; WATANABE, S. Thermoluminescence dating of Brazilian indigenous ceramics. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 136, p. 45-49, 2009a.
- FARIAS, T.M.B.; WATANABE, S.; GUNDU RAO, T.K. Defect centre responsible for production of 110 °C. **Solid State Communications**, v. 149, p. 1173-1175, 2009b.
- FARIAS, T.M.B.; WATANABE, S. A comparative study of the thermoluminescence properties of several varieties of Brazilian natural quartz. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 2684-2692, 2012.
- FASOLI, M.; MARTINI, M. The composite nature of the thermoluminescence UV emission of quartz. **Journal of Luminescence**, v. 173, p. 120-126, 2016.
- FATTAHI, M.; STOKES, S. Extending the time range of luminescence dating using red TL (RTL) from volcanic quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 479-485, 2000.
- FATTAHI, M.; STOKES, S. Dating unheated quartz using a single aliquot regeneration-dose red thermoluminescence protocol (SAR RTL). **Journal of Luminescence**, v. 115, p. 19-31, 2005.
- FEATHERS, J.K.; HOLLIDAY, V.T.; MELTZER, D.J. OSL dating of southern high plains archaeological sites. **Journal of Archaeological Science**, v. 33, p. 1651-1665, 2006.
- FEATHERS, J.K.; PILÓ, L.; ARROYO-KALIN, M.; KIPNES, R.; COBLENZ, D. How old is Luzia? Luminescence dating and stratigraphic integrity at Lapa Vermelha, Lagoa Santa, Brazil. **Geoarchaeology**, v. 25, p. 395-436, 2010.
- FEIGL, F.J.; FOWLER, W.B.; YIP, K.L. Oxygen vacancy model for the E'₁ center in SiO₂. **Solid State Communications**, v. 14, p. 225-229, 1974.
- FERMI, E.; AMALDI, E.; D'AGOSTINO, O.; RASETTI, F.; SEGRÈ, E. Artificial radioactivity produced by neutron bombardment. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 146, p. 483-500, 1934.
- IORE, M.; SOARES, E.A.A.; MITTANI, J.C.R.; YEE, M.; TATUMI, S. OSL dating of sediments from Negro and Solimões Rivers – Amazon, Brazil. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 113-115, 2014.

- FLEM, B.; LARSEN, R.B.; GRIMSTVEDT, A.; MANSFELD, J. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy. **Chemical Geology**, v. 182, p. 237-247, 2002.
- FLEMING, S.J.; THOMPSON, J. Quartz as a heat-resistant dosimeter. **Health Physics**, v. 5, p. 567-568, 1970.
- FLORY, P.J. **Principles of polymer chemistry**. Cornell University Press, London, 1953.
- FLYNN, R.T.; BARBEE, D.L.; MACKIE, T.R.; JERAJ, R. Comparison of intensity modulated x-ray therapy and intensity modulated proton therapy for selective subvolume boosting: a phantom study. **Physics in Medicine & Biology**, v. 52, p. 6073-6091, 2007.
- FLYNN, R.T.; BOWEN, S.R.; BENTZEN, S.M.; MACKIE, T.R.; JERAJ, R. Intensity-modulated x-ray (IMXT) versus proton (IMPT) therapy for theragnostic hypoxia-based dose painting. **Physics in Medicine and Biology**, v. 53, p. 4153-4167, 2008.
- FOWLER, J.F. Solid state dosimetry. **Physics in Medicine & Biology**, v. 8, p. 1-32, 1963.
- FRANKLIN, A.D.; PRESCOTT, J.R.; SCHOLEFIELD, R.B. The mechanism of thermoluminescence in an Australian sedimentary quartz. **Journal of Luminescence**, v. 63, p. 317-326, 1995.
- FRANKLIN, A.D. On the interaction between the rapidly and slowly bleaching peaks in the TL glow curves of quartz. **Journal of Luminescence**, v. 75, p. 71-76, 1997.
- FRANKLIN, A.D.; PRESCOTT, J.R.; ROBERTSON, G.B. Comparison of blue and red TL from quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 633-639, 2000.
- FUCHS, M.; FISCHER, M.; REVERMAN, R. Colluvial and alluvial sediment archives temporally resolved by OSL dating: Implications for reconstructing soil erosion. **Quaternary Geochronology**, v. 5, p. 269-273, 2010.
- FUCHS, M.C.; GLOAGUEN, R.; KRBETSCHEK, M.; SZULC, A. Rates of river incision across the main tectonic units of the Pamir identified using optically stimulated luminescence dating of fluvial terraces. **Geomorphology**, v. 216, p. 79-92, 2014.
- FUJITA, H.; HASHIMOTO, T. Effects of annealing temperatures on some radiation-induced phenomena in natural quartz. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 156-162, 2007.

- FURETTA, C.; WENG, P.S. **Operational Thermoluminescence Dosimetry**. World Scientific Publishing Company, London, 1998.
- FURETTA, C.; PROKIC, M.; SALAMON, R.; PROKIC, V.; KITTIS, G. Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent solid TL detectors based on lithium borate. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 456, p. 411-417, 2001.
- FURETTA, C. **Handbook of thermoluminescence**. World Scientific – Physics Department Rome University “La Sapienza”, Roma, 2003.
- FURETTA, C. **Handbook of thermoluminescence**. 2nd ed., World Scientific, Singapura, 2010.
- GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**. Springer, Germany, 2005.
- GAINES, R.V.; SKINNER, H.C.W.; FOORD, E.E.; MASON, B.; ROSENZWEIG, A. **Dana's New Mineralogy**. John Wiley & Sons, USA, 1997.
- GALAZKA, Z.; IRMSCHER, K.; UECKER, R.; BERTRAM, R.; PIETSCH, M.; KWASNIEWSKI, A.; NAUMANN, M.; SCHULZ, T.; SCHEWSKI, R.; KLIMM, D.; BICKERMANN, M. On the bulk β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method. **Journal of Crystal Growth**, v. 404, p. 184-191, 2014.
- GALBRAITH, R.F.; ROBERTS, R.G.; LASLETT, G.M.; YOSHIDA, H.; OLLEY, J.M. Optical dating of single and multiple grains of quartz from Jinmium rock shelter, northern Australia: Part I, experimental design and statistical models. **Archaeometry**, v. 41, p. 339-364, 1999.
- GALBRAITH, R.F.; ROBERTS, R.G. Statistical aspects of equivalent dose and error calculation and display in OSL dating: An overview and some recommendations. **Quaternary Geochronology**, v.11, p. 1-27, 2012.
- GALLAGHER, R.P.; LEE, T.K. Adverse effects of ultraviolet radiation: a brief review. **Progress in biophysics and molecular biology**, v. 92, p. 119-131, 2006.
- GALLI, A.; MARTINI, M.; MONTANARI, C.; PANZERI, L.; SIBILIA, E. TL of fine-grain samples from quartz-rich archaeological ceramics: Dosimetry using the 110 and 210 °C TL peaks. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 1009-1014, 2006.
- GALLOWAY, R.B. Equivalent dose determination using only one sample: alternative analysis of data obtained from infrared stimulation of feldspar. **Radiation Measurements**, v. 26, p. 103-106, 1996.

- GAN, F. **Laser Materials**. World Scientific, London, 1995.
- GANZAWA, Y.; IKE, M. SAR-RTL dating of single grains of volcanic quartz from the late Pleistocene Toya Caldera. **Quaternary Geochronology**, v. 6, p. 42-49, 2011.
- GARCÍA-HERAS, M.; RUIZ, R.F.; TORNERO, J.D. Analysis of archaeological ceramics by TXRF and contrasted with NAA. **Journal of Archaeological Science**, v. 24, p. 1003-1014, 1997.
- GARLICK, G.F.; GIBSON, A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphor. **Proceedings of the Physical Society**, v. 60, p. 574-590, 1948.
- GARLICK, G.F. **Luminescent materials**. Clarendon Press, Michigan, 1949.
- GASPARIAN, P.B.R.; RUAN, C.; ASHMAD, S.; KALAVAGUNTA, C.; CHENG, C.Y.; YUKIHARA, E.G. Demonstrating the use of optically stimulated luminescence dosimeters (OLSDs) for measurement of staff radiation exposure in interventional fluoroscopy and helmet output factors in radiosurgery. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 677-680, 2010.
- GIEHL, J.M.; PONTUSCHKA, W.M.; BARBOSA, L.C.; BLAK, A.R.; NAVARRO, M.; DA COSTA, Z.M. Study of sodium tellurite glass using the thermally stimulated depolarization current technique (TSDC). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 1582-1586, 2011.
- GLASCOCK, M.D. Characterization of archaeological ceramics at MURR by neutron activation analysis and multivariate statistics. In: **Chemical Characterization of Ceramic Pastes in Archaeology**, NEFF, H. (Ed.). Prehistory Press. Madison, 11-26, 1992.
- GODFREY-SMITH, D.I.; HUNTLEY, D.J.; CHEN, W.H. Optical dating studies of quartz and feldspar sediment extracts. **Quaternary Science Reviews**, v. 7, p. 373-380, 1988.
- GOGOTSI, Y. **Nanomaterials Hand Book**. CRC Press, Taylor & Francis, New York, 2006.
- GÖKSU, H.Y.; BAILIFF, I.K.; BØTTER-JENSEN, L.; BRODSKI, L.; HÜTT, G.; STONEHAM, D. Interlaboratory beta source calibration using TL and OSL on natural quartz. **Radiation Measurements**, v. 24, p. 479-483, 1995.
- GOMES, M.A.; SILVA, A.C.B.; AVILA, J.F.M.; ALENCAR, M.A.R.C.; RODRIGUES JR.; J.J.; MACEDO, Z.S. Particle size effect on structural and optical properties of

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ nanoparticles prepared by coconut water-assisted sol-gel route. **Journal of Luminescence**, v. 200, p. 43-49, 2018.

GONÇALVES, K.A. **Confecção de cristais nano estruturados de $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$, dopados com Er e Yb para dosimetria da radiação**. Tese (Doutorado em Ciências), Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, 2014.

GONG, Z.; SUN, J.; ZHANG, Z.; FU, B.; JIA, Y. Optical dating of an offset river terrace sequence across the Karakax fault and its implication for the late Quaternary left-lateral slip rate. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 147, p. 415-423, 2017.

GOTZE, J. Potential of cathodoluminescence (CL) microscopy and spectroscopy for the analysis of minerals and materials. **Analytical and Bioanalytical chemistry**, v. 374, p. 703-708, 2002.

GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substance. **Journal of the Chemical Society**, v. 17, p. 318-327, 1864.

GREENBERG, R.R.; BODE, P.; FERNANDES, E.A.N. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 193-241, 2011.

GRIZELJ, A.; PEH, Z.; TIBLJAŠ, D.; KOVAČIĆ, M.; KUREČIĆ, T. Mineralogical and geochemical characteristics of Miocene pelitic sedimentary rocks from the south-western part of the Pannonian Basin System (Croatia): Implications for provenance studies. **Geoscience Frontiers**, v. 8, p. 65-80, 2017.

GROGLER, N.; HOUTERMANS, F.G.; STAUFFER, H. Über die datierung von keramik und ziegel durch thermolumineszenz. **Helvetia Physica Acta**, v. 33, p. 595-596, 1960.

GRÜN, R.; PACKMAN, S.C.; PYE, K. Problems involved in TL-dating of Danish cover sands using K-feldspar, In: **Long and Short Range Limits in Luminescence Dating, Research Laboratory for Archaeology and the History of Art**, vol. 9, Oxford, 1989.

GUÉRIN, G.; MERCIER, N.; ADAMIEC, G. Dose-rate conversion factors: update. **Ancient TL**, v. 29, p. 5-8, 2011.

GUZZO, P.L.; KHOURY, H.J.; SOUZA, C.P.; SOUZA, A.M.; SCWARTZ, M.O.E.; AZEVEDO, W.M. Defect analysis in natural quartz from Brazilian sites for ionizing radiation dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 119, p. 168-171, 2006.

HAARICH, M.; SCHMIDT, D.; FREIMANN, P.; JACOBSEN, A. North Sea research projects ZISCH and PRISMA: application of total-reflection X-ray spectrometry in

sea-water analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 48, p. 183-192, 1993.

HALLIBURTON, L.E. ESR and optical characterization of point defects in quartz. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and isotopes**, v. 40, p. 859-863, 1989.

HALPERIN, A.; SUCOV, E.W. Temperature dependence of the X-ray induced luminescence of Al-Na-containing quartz crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, p. 43-50, 1993.

HANDEE, W.R.; IBBOTT, G.S.; HANDEE, E.G. **Radiation Therapy Physics**. John Wiley & Sons, Hoboken, 2005.

HANSEN, V.; MURRAY, A.; BUYLAERT, J.P.; YEO, E.Y.; THOMSEN, K. A new irradiated quartz for beta source calibration. **Radiation Measurements**, v. 81, p. 123-127, 2015.

HARVEY, E.N. **A history of luminescence from earliest times until 1900**. American Philosophical Society, 1957.

HARVEY, J.A.; HAVERLAND, N.P.; KEARFOTT, K.J. Characterization of the glow-peak fading properties of six common thermoluminescent materials. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, p. 1988-2000, 2010.

HARVEY, J.A.; KEARFOTT, K.J.; RAFIQUE, M. Dose response linearity and practical factors influencing minimum detectable dose for various thermoluminescent detector types. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 303, p. 1711-1718, 2015.

HASHIMOTO, T.; HAYASHI, T.; KOYANAGI, K.; YOKOSAKA, K.; KIMURA, K. Red and blue coloration of thermoluminescence from natural quartz sands. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D: Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 11, p. 229-235, 1986.

HASHIMOTO, T.; NOTOYA, S.; ARIMURA, T.; KONISHI, M.; Changes in luminescence colour images from quartz slices with thermal annealing treatments. **Radiation Measurements**, v. 26, p. 233-242, 1996.

HASHIMOTO, T.; YANAGAWA, Y.; YAWATA, T. Blue and red thermoluminescence of natural quartz in the temperature region from -196 to 400°C. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 341-346, 2007.

HASHIZUME, T.; KATO, Y.; NAKAJIMA, T.; SAKAMOTO, H.; KOTERA, N.; EGUCHI, S. A new thermoluminescence dosimeter of high sensitivity using a

magnesium silicate phosphor. In: **proceedings of the Symposium on Advanced Radiation Detectors**, p. 91-100, 1970.

HASLAM, M.; ROBERTS, R.G.; SHIPTON, C.; PAL, J.N.; FENWICK, J.L.; DITCHFIELD, P.; BOIVIN, N.; DUBEY, A.K.; GUPTA, M.C.; PETRAGLIA, M. Late Acheulean hominins at the Marine Isotope Stage 6/5e transition in north-central India. **Quaternary Research**, v. 75, p. 670-682, 2011.

HAYWARD, E. Photonuclear Reactions. **National Bureau of Standards Monograph**, v. 118, Washington, 1970.

HAZEN, R.M.; FINGER, L.W.; HEMLEY, R.J.; MAO, H.K. High-pressure crystal chemistry and amorphization of α -quartz. **Solid State Communications**, v. 72, p. 507-511, 1989.

HAZENFRATZ-MARKS, R. **Nêutrons, radiação e arqueologia: Estudo de caso multianalítico de cerâmicas da tradição borda incisa na Amazônia Central**. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2014.

HAZENFRATZ-MARKS, R.M.; MUNITA, C.S.; GLASCOCK, M.D.; NEVES, E.G. Study of exchange networks between two Amazon archaeological sites by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 309, p. 195-205, 2016.

HENCH, L.L.; ULRICH, D.R. **Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites**. Wiley-Interscience, New York, 1984.

HENCH, L.L.; WILSON, M.J.R.; BALABAN, C.; NOGUES, J.L. Sol-gel processing of large silica optics. **Proceedings of 4th International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites**, Tucson, Az, 1989.

HENCH, L.L.; VASCONCELOS, W. Gel-silica science. **Annual Review of Materials Science**, v. 20, p. 269-298, 1990.

HENCH, L.L.; WEST, J.K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.

HEUSER, G.; HEUSER, S.A. Functional brain MRI in patients complaining of electrohypersensitivity after long term exposure to electromagnetic fields. **Reviews on environmental Health**, v. 32, p. 291-299, 2017.

HEVESY, G.; LEVI, H. Action of slow neutrons on the rare earth elements. **Nature**, v. 137, p. 185, 1936.

HINE, G.L.; BROWNELL, G.L. **Radiation Dosimetry**. Academic Press, London, 1956.

- HONG, D.G.; GALLOWAY, R.B.; HASHIMOTO, T. Additive dose single and multiple aliquot methods of equivalent dose determination compared for quartz luminescence stimulated by green light. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, p. 4209-4216, 2000.
- HOOLER, J.F.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. Bookman, 6^a ed., Porto Alegre, 2009.
- HORNYAK, W.F.; CHEN, R.; FRANKLIN, A. Thermoluminescence characteristics of the 375 °C electron trap in quartz. **Physical Reviews B**, v. 46, 8036-8049, 1992.
- HOROWITZ, Y.S. The theoretical and microdosimetric basis of thermoluminescence and applications to dosimetry. **Physics in Medicine & Biology**, v. 26, p. 765-824, 1981.
- HOROWITZ, Y.S.; MOSCOVITCH, M.; WILT, M. Computerized glow curve deconvolution applied to ultralow dose LiF thermoluminescence dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 144, p. 556-564, 1986.
- HOROWITZ, Y.S.; YOSSIAN, D. Computerized glow curve deconvolution: Application to thermoluminescence dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 60, p. 3, 1995.
- HUNTLEY, D.J.; GODFREY-SMITH, D.I.; THEWALT, M.L.W. Optical dating of sediments. **Nature**, v. 313, p. 105-107, 1985.
- HUNTLEY, D.J. On the zeroing of the thermoluminescence of sediments. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 12, p. 122-127, 1985.
- HUNTLEY, D.J.; LAMOTHE, M. Ubiquity of anomalous fading in K-feldspars and the measurements and correction for it optical dating. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 38, p. 1093-1106, 2001.
- IAEA. Use of research reactors for neutron activation analysis. **IAEA TECH-DOC 1215**, Vienna, 1998.
- IAEA. Handbook on photonuclear data for applications: Cross-section and spectra. **IAEA TECH-DOC 1178**, Vienna, 2000a.
- IAEA. **Certified reference material IAEA-Soil-7**, Vienna, 2000b.
- IAEA. Nuclear analytical techniques in archaeological investigations. **TRS 416**, Vienna, 2003.
- IAEA. **Radiation, people and the environment. Division of radiation and waste safety**, Vienna, 2004.

IAEA. **Safety glossary: Terminology used in nuclear safety and radiation protection.** Vienna, 2007.

ICHIKAWA, Y. Thermoluminescence of natural quartz irradiated by gamma rays. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 7, p. 220-226, 1968.

ICRP. Risks associated with ionizing radiations. **The International Commission on Radiological Protection – Annals of the ICRP**, 1992.

ICRP. Conversion coefficients for use in radiological protection against external radiation. **The International Commission on Radiological Protection – Annals of the ICRP**, 1996.

ICRP. Protecting people against radiation exposure in the event of a radiological attack. **The International Commission on Radiological Protection – Annals of the ICRP**, 2006.

ICRP. The 2007 recommendations of the international commission on radiological protection. **The International Commission on Radiological Protection – Annals of the ICRP**, 2007.

ICRU. Quantities and Units in Radiation Protection Dosimetry, **International Commission on Radiation Units and Measurements**, 1993.

ICRU. Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation. **International Commission on Radiation Units and Measurements**, 1998.

ICRU. Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation (Revised). **International Commission on Radiation Units and Measurements**, 2011.

IEC 62387-1. Radiation protection instrumentation – Passive integrating dosimetry systems for environmental and personal monitoring. Part 1: General characteristics and performance requirements. **International Electrotechnical Commission**. Geneva, 2007.

IEC 62387. Radiation protection instrumentation – Passive integrating dosimetry systems for environmental and personal monitoring for photon and beta radiation. **International Electrotechnical Commission**. Geneva, 2012.

IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance: Dating, dosimetry and microscopy.** World Scientific, Singapore, 1993.

IKEYA, M.; BAFFA, F.O.; MASCARENHAS, S. ESR dating of cave deposits from Akyoshi-do Cave in Japan and Diabo Cavern in Brazil. **Journal of Speleological Society of Japan**, v. 9, p. 58-67, 1993.

ILLER, R.K. **Colloid Chemistry of Silica and Silicates**. Cornell University Press, New York, 1955.

ILLER, R.K. **The Chemistry of silica**. Wiley and Sons, New York, 1979.

INRIG, E.L.; GODFREY-SMITH, D.I.; LARSSON, C.L. Fading corrections to electronic component substrates in retrospective accident dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 608-610, 2010.

ISO 1757. Personal Photographic Dosemeters. **International Standard**. Geneva, 1996.

ISO 12794. Nuclear Energy Radiation Protection Individual Thermoluminescence Dosemeters for Extremities and Eyes. **International Standard**. Geneva, 2000.

ITOH, N.; STONEHAM, D.; STONEHAM, A.M. The predose effect in thermoluminescent dosimetry. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 2201-2209, 2001.

ITOH, N.; STONEHAM, D.; STONEHAM, A.M. Ionic and electronic processes in quartz: mechanisms of thermoluminescence and optically stimulated luminescence. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 5036-5044, 2002.

IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Historical review of quartz crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 237, p. 820-827, 2002.

JABLONSKI, A. Über den mechanismus der photolumineszenz von farbstoffphosphoren. **Zeitschrift für Physik**, v. 94, p. 38-46, 1935.

JACOBS, R.G.; GALBRAITH, R.F.; YOSHIDA, H.; LASLETT, G.M.; OLLEY, J.M. Distinguishing dose populations in sediment mixtures: a test of single-grain optical dating procedures using mixtures of laboratory-dose quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 459-465, 2000.

JACOBS, Z.; DULLER, G.A.T.; WINTLE, A.G. Optical dating of dune sand from Blombos Cave, South Africa: II – single grain data. **Journal of Human evolution**, v. 44, p. 612-625, 2003.

JACOBS, Z.; DULLER, G.A.T.; WINTLE, A.G. Interpretation of single grain D_e distributions and calculation of D_e . **Radiation Measurements**, v. 41, p. 264-277, 2006a.

JACOBS, Z.; DULLER, G.A.T.; WINTLE, A.G.; HENSHILWOOD, C.S. Extending the chronology of deposits at Blombos Cave, South Africa, back to 140 ka using optical dating of single and multiple grains of quartz. **Journal of Human Evolution**, v. 51, p. 255-273, 2006b.

- JACOBS, Z.; WINTLE, A.G.; ROBERTS, R.G.; DULLER, G.A.T. Equivalent dose distributions from single grains of quartz at Sibudu, South Africa: context, causes and consequences for optical dating of archaeological deposits. **Journal of Archaeological Science**, v. 35, p. 1808-1820, 2008a.
- JACOBS, Z.; ROBERTS, R.G.; GALBRAITH, R.F.; DEACON, H.J.; GRÜN, R.; MACKAY, A.; MITCHELL, P.; VOLGSANG, R.; WADLEY, L. Ages for the Middle Stone Age of southern Africa: implications for human behavior and dispersal. **Science**, v. 322, p. 733-735, 2008b.
- JACOBS, Z.; MEYER, M.C.; ROBERTS, R.G.; ALDEIAS, V.; DIBBLE, H.; EL HAJRAOUI, M.A. Single-grain OSL at La Grotte des Contrebandiers ('Smugglers' Cave'), Morocco: improved age constraints for the Middle Paleolithic levels. **Journal of Archaeological Science**, v. 38, p. 3631-3643, 2011.
- JACOBS, Z.; JANKOWSKI, N.R.; DIBBLE, H.L.; GOLDBERG, P.; MCPHERRON, S.J.P.; SANDGATHE, D.; SORESSI, M. The age of three Middle Palaeolithic sites: Single-grain optically stimulated luminescence chronologies for Pech de l'Azé I, II and IV in France. **Journal of Human Evolution**, v. 95, p. 80-103, 2016.
- JACOBS, Z.; ROBERTS, R. Single-grain OSL chronologies for the Still Bay and Howieson's Poort industries and the transition between them: Further analyses and statistical modeling. **Journal of Human Evolution**, v. 107, p. 1-13, 2017.
- JAHN, A.; SOMMER, M.; HENNIGER, J. OSL efficiency for BeO OSL dosimeters. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 104-107, 2014.
- JAIN, M.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A.S.; JUNGNER, H. Retrospective dosimetry: dose evaluation using unheated and heated quartz from a radioactive waste storage building. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 101, p. 525-530, 2002.
- JAIN, M.; MURRAY, A.S.; BØTTER-JENSEN, L. Characterization of blue-light stimulated luminescence components in different quartz samples: implications for dose measurement. **Radiation Measurements**, v. 37, p. 441-449, 2003.
- JAIN, M.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A.S.; ESSERY, R. A peak structure in isothermal luminescence signals in quartz: Origin and implications. **Journal of Luminescence**, v. 127, p. 678-688, 2007.
- JAIN, M. Extending the dose range: Probing deep traps in quartz with 3.06 eV photons. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 445-452, 2009.
- JANI, M.G.; BOSSOLI, R.B.; HALLIBURTON, L.E. Further characterization of the E'₁ center in crystalline SiO₂. **Physical Reviews B**, v. 27, p. 2285-2293, 1983.

- JANI, M.G.; HALLIBURTON, L.E.; HALPERIN, A. Observation of a simple lithium-associated electron trap in crystalline SiO₂. **Physics Review Letters**, v. 56, p. 1392-1395, 1986.
- JENKINS, R. **An Introduction to X-ray Spectrometry**. Heyden & Son Ltd., Great Britain, 1974.
- JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray spectrometry**. 2nd ed. M. Dekker, New York, 1995.
- JENKINS, R.; SNYDER, R.L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. John Wiley & Sons, Canada, 1996.
- JEON, S.; BRAUN, P.V. Hydrothermal synthesis of Er-doped luminescent TiO₂ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 1256-1263, 2003.
- JOHNSON, R.P. Luminescence of sulphide and silicate phosphors. **JOSA**, v. 29, p. 387-391, 1939.
- JUSTUS, B.L.; PAWLOVICH, K.J.; MERRITT, C.D.; HUSTON, A.L. Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of Cu¹⁺-doped fused quartz. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 81, p. 5-10, 1999.
- KATONA, G.; ANDRÉASSON, U.; LANDAU, E.M.; ANDRÉASSON, L.E.; NEUTZE, R. Lipidic cubic phase crystal structure of the photosynthetic reaction centre from Rhodobacter sphaeroides at 2.35 Å resolution. **Journal of Molecular Biology**, v. 331, p. 681-692, 2003.
- KAWASHIMA, Y.S.; GUGLIOTTI, C.F.; YEE, M.; TATUMI, S.H.; MITTANI, J.C.R. Thermoluminescence features of MgB₄O₇:Tb phosphor. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 91-93, 2014.
- KELES, S.K.; MERİÇ, N.; POLYMERIS, G.S. Dose response on the 110 °C thermoluminescence peak of un-heated, synthetic Merck quartz. **Physica B: Condensed Matter**, v. 493, p. 17-24, 2016.
- KENNEDY, G.C.; KNOPFF, L. Dating by thermoluminescence. **Archaeology**, v. 13, p. 147-148, 1960.
- KIM, I.J.; LEE, K.S.; HWANG, E.; MIN, H.S.; YIM, Y.H. Accurate measurement of bromine contents in plastic samples by instrumental neutron activation analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 769, p. 22-29, 2013.
- KIN, M.J.; KIM, S.Y.; LEE, J.I.; KIM, J.L.; CHANG, I.; HONG, D.G. Environmental gamma-ray dose rate measurement by using ultra-high sensitive LiF:Mg,Cu,Si TLD. **Radiation Measurements**, v. 56, p. 248-251, 2013.

- KITAGAWA, A.; FUJITA, T.; MURAMATSU, M.; BIRI, S.; DRENTJE, A.G. Review on heavy ion radiotherapy facilities and related ion sources. **Review of Scientific Instruments**, v. 81, p. 02B909-1-02B909-7, 2010.
- KITIS, G.; PAPADOPOULOS, J.G.; CHARALAMBOUS, S.; TUYN, J.W.N. The influence of heating rate on the response and trapping parameters of α -Al₂O₃:C. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 55, p. 183-190, 1994.
- KITIS, G.; GÓMEZ-ROS, J.M.; TUYIN, J.W.N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 31, p. 2636-2641, 1998.
- KITIS, G.; GÓMEZ-ROS, J.M. Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for mixed order kinetics and continuous trap distribution. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 440, p. 224-231, 2000.
- KITIS, G. TL glow-curve deconvolution functions for various kinetic orders and continuous trap distribution: Acceptance criteria for E and s values. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 247, p. 697-703, 2001.
- KITIS, G.; PAGONIS, V.; CARTY, H.; TATSIS, E. Detailed kinetic study of the thermoluminescence glow curve of synthetic quartz. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 100, p. 225-228, 2002.
- KITIS, G.; PAGONIS, V. Computerized curve deconvolution analysis for LM-OSL. **Radiation Measurements**, v. 43, p. 737-741, 2008.
- KITIS, G.; KIYAK, N.; POLYMERIS, G.S.; TSIRLIGANIS, N.C. The correlation of fast OSL component with the TL peak at 325 °C in quartz of various origins. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 298-303, 2010.
- KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th ed., John Wiley & Sons, USA, 2005.
- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual of Minerals Science**. 23rd Ed. Jhon Wiley & Sons, New York, 2008.
- KLEIN, C.; PHILPOTTS, A.R. **Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology**. Cambridge University Press, New York, 2013.
- KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. **Handbook of sol-gel science and technology**. Springer, Switzerland, 2016.

- KLEMIC, G.; SHOBE, J.; SENGUPTA, S.; SHEBEL, P.; MILLER, K.; CAROLAN, P.T.; HOLEMAN, G.; KAHNHAUSER, H.; LAMPERTI, P.; SOARES, C.; AZZIZ, N.; MOSCOVITCH, M. State of the art of environmental dosimetry: 11th international intercomparison and proposed performance tests. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 85, p. 201-206, 1999.
- KNOLL, G.F. **Radiation Detection and Measurements**. John Wiley & Sons, 3rd ed., USA, 1999.
- KNOLL, G.F. **Radiation Detection and Measurements**. John Wiley & Sons, 4th ed., USA, 2010.
- KORTOV, V.S.; KIRPA, V.I.; LESZ, J. Some features of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ dosimetric thermoluminescent crystals. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 55, p. 279-283, 1994.
- KORTOV, V. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 576-581, 2007.
- KRBETSCHEK, M.R.; GÖTZE, J.; DIETRICH, A.; TRAUTMANN, T. Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 695-748, 1997.
- KRISHNA, R.H.; NAGABHUSHANA, B.M.; NAGABHUSHANA, H.; MURTHY, N.S.; SHARMA, S.C.; SHIVAKUMARA, C.; CHAKRADHAR, R.P.S. Effect of calcination temperature on structural, photoluminescence, and thermoluminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanophosphor. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 1915-1924, 2013.
- KRON, T. Applications of thermoluminescence dosimetry in medicine. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 85, p. 1-4, 1999.
- KROPF, U.; STIBILJ, V.; JAĆIMOVIĆ, R.; BERTONCELJ, J.; GOLOB, T.; KOROŠEC, M. Elemental composition of different slovenian honeys using k0-Instrumental Neutron Activation analysis. **Journal of AOAC International**, v. 100, p. 871-880, 2017.
- KUHN, R.; TRAUTMANN, T.; SINGHVI, A.K.; KRBETSCHEK, M.R.; WAGNER, G.A.; STOLZ, W. A study of thermoluminescence emission spectra and optical stimulation spectra of quartz from different provenances. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 653-657, 2000.
- KUHNS, C.K.; LARSEN, N.A.; MCKEEVER, S.W.S. Characteristics of LM-OSL from several different types of quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 413-418 2000.

- KULIG, D.; GIESZCZYK, W.; MARCZEWASKA, B.; BILSKI, P.; KLOSOWSKI, M.; MALTHEZ, A.L.M.C. Comparative studies on OSL properties of $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ powders and crystals. **Radiation Measurements**, v. 106, p. 94-99, 2017.
- LAI, Z.; MURRAY, A.S.; BAILEY, R.M.; HUOT, S.; BØTTER-ENSEN, L. Quartz red TL SAR equivalent dose overestimation for Chinese loess. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 114-119, 2006.
- LAMOTHE, M.; BALESCU, S.; AUCLAIR, M. Natural IRSL intensities and apparent luminescence ages of single feldspar grains extracted from partially bleached sediments. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 555-561, 1994.
- LAUER, T.; FRECHEN, M.; HOSELMANN, C.; TSUKAMOTO, S. Fluvial aggradation phases in the Upper Rhine Graben—new insights by quartz OSL dating. **Proceedings of the Geologists' Association**, v. 121, p. 154-161, 2010.
- LAWLESS, J.L.; CHEN, R.; PAGONIS, V. Sublinear dose dependence of thermoluminescence and optically stimulated luminescence prior to the approach to saturation level. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 606-610, 2009.
- LEE, C.K.; CHEN, R. Explanation of the superlinear behaviour of thermoluminescence by considering the residual holes in the recombination centres before irradiation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 28, p. 408-414, 1995.
- LELIAERT, G.; HOSTE, J.; EECKHAUT, J. Activation analysis of vanadium in high alloy steels using manganese as internal standard. **Analitica Chimica Acta**, v. 19, p. 100-107, 1958.
- LEVANDER, A.; LENARDIC, A.; KARLSTROM, K. **Structure of the continental lithosphere**. Brown, M.; RUSHMER, T. (EDS.), Evolution and Differentiation of the Continental Crust, Cambridge University Press, Cambridge, p. 21-66, 2006.
- LI, B.; LI, S.H. Studies of thermal stability of charges associated with thermal transfer of OSL from quartz. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, p. 2941-2949, 2006.
- LI, B.; ROBERTS, R.G.; JACOBS, Z.; LI, S.H. Potential of establishing a 'global standardized growth curve' (gSGC) for optical dating of quartz from sediments. **Quaternary Geochronology**, v. 27, p. 94-104, 2015.
- LIAN, O.B.; ROBERTS, R.G. Dating the quaternary: progress in luminescence dating of sediments. **Quaternary Science Reviews**, v. 25, p. 2449-2468, 2006.
- LIRITZIS, I.; GALLOWAY, R.B.; HONG, D.G. Single aliquot dating of ceramics by green light stimulation of luminescence from quartz. **Nuclear Instruments and**

Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 132, p. 457-467, 1997.

LIRITZIS, I.; KATSANOPOULOU, D.; SOTER, S.; GALLOWAY, R.B. In search of ancient Helike, gulf of Corinth, Greece. **Journal of Coastal Research**, v. 17, p. 118-123, 2001.

LIU, W.; FARRINGTON, G.C.; CHAPUT, F.; DUNN, B. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the Pechini process. **Journal of the Electrochemical society**, v. 143, p. 879-884, 1996.

LOMBARD, M.; WALEY, L.; JACOBS, Z.; MOHAPI, M.; ROBERTS, R.G. Still Bay and serrated points from Umhlatuzana Rock Shelter, Kwazulu-Natal, South Africa. **Journal of Archaeological Science**, v. 37, p. 1773-1784, 2010.

LONG, H.; TSUKAMOTO, S.; BUYLAERT, J.P.; MURRAY, A.S.; JAIN, M.; FRECHEN, M. Late Quaternary OSL chronologies from the Qinghai Lake (NE Tibetan Plateau): Inter-comparison of quartz and K-feldspar ages to assess the pre-depositional bleaching. **Quaternary Geochronology**, (In Press), 2018.

LOWICK, S.E.; PREUSSER, F.; PINI, R.; RAVAZZI, C. Underestimation of fine grain quartz OSL dating towards the Eemian: Comparison with palynostratigraphy from Azzano Decimo, northeastern Italy. **Quaternary Geochronology**, v. 5, p. 583-590, 2010.

LOWTHER, J.E. Mechanisms of energy transfer between rare earth ions. **Physica Status Solidi (B)**, v. 77, p. 359-366, 1976.

LUZ, A.B.; BRAZ, E. **Quartzito** – Série Rochas e Minerais Industriais, n.º 2. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2000.

LUZ, A.B.; LINS, F.A.F.; PIQUET, B.; COSTA, M.J.; COELHO, M.J. **Pegmatitos do Nordeste: Diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado** – Série Rochas e Minerais industriais, n.º 9, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2003.

MACDONALD, B.L.; HANCOCK, R.G.V.; CANNON, A.; PIDRUCZNY, A. Geochemical characterization of ochre from central coastal British Columbia, Canada. **Journal of Archaeological Science**, v. 38, p. 3620-3630, 2011.

MACKENZIE, J.D.; ULRICH, D.R. **Ultrastructure processing of advanced ceramics**. Wiley, New York, 1988.

MACRAE, C.M.; WILSON, N.C. Luminescence Database I – Minerals and Materials. **Microscopy and Microanalysis**, v. 14, p. 184-204, 2008.

- MAGNE, S.; AUGER, L.; BORDY, J.M.; CARLAN, L.; ISAMBERT, A.; BRIDIER, A.; FERDINAND, P.; BARTHE, J. Multichannel dosimeter and Al₂O₃:C optically stimulated luminescence fibre sensors for use in radiation therapy: evaluation with electron beams. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 131, p. 93-99, 2008.
- MALAINEY, M.E. **A consumer's guide to archaeological Sciences-Analytical Techniques**. Springer, New York, 2011.
- MALIK, D.M.; KOHNKE, E.E.; SIBLEY, W.A. Low temperature thermally stimulated luminescence of high quality quartz. **Journal of Applied Physics**, v. 52, p. 3600-3605, 1981.
- MALTHEZ, A.L.; FREITAS, M.B.; YOSHIMURA, E.M.; UMISED, N.K.; BUTTON, V.L. OSL and TL techniques combined in a beryllium oxide detector to evaluate simultaneously accumulated and single doses. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 110, 155-159, 2016.
- MAMANI, N.F.C. **Propriedades de termoluminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor de diopsídio**. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2007.
- MARFUNIN, A.S. **Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1979.
- MARKERT, B. Determination of trace elements in Tillandsia usneoides by neutron activation analysis for environmental biomonitoring. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 249, p. 391-395, 2001.
- MARKEY, B.G.; COLYOTT, L.E.; MCKEEVER, S.W.S. Time-resolved optically stimulated luminescence from α -Al₂O₃:C, **Radiation Measurements**. V. 24, p. 457-463, 1995.
- MARSHALL, D.J.; MARIANO, A.N. **Cathodoluminescence of geological materials**. Taylor & Francis. United Kingdom, 1988.
- MARTINI, M.; PALEARI, A.; SPINOLO, G.; VEDDA, A. Role of [AlO₄]⁰ centers in the 380 nm thermoluminescence of quartz. **Physical Reviews B**, v. 52, p. 138-142, 1995.
- MARTINI, M.; SIBILIA, E. Radiation in archaeometry: archaeological dating. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 61, p. 241-246, 2001.
- MARTINI, M.; FASOLI, M.; GALLI, A. Quartz OSL emission spectra and the role of [AlO₄]⁰ recombination centres. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 458-461, 2009.

- MARTINI, M.; FASOLI, M.; GALLI, A.; VILLA, I.; GUIBERT, P. Radioluminescence of synthetic quartz related to alkali ions. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 1030-1036, 2012.
- MARTINI, M.; FASOLI, M.; VILLA, I. Defects studies in quartz: Composite nature of the blue and UV emissions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research b**, v. 327, p.15-21, 2014.
- MASCHMEYER, D.; LEHMANN, G. A trapped-hole center causing rose coloration of natural quartz. **Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials**, v. 163, p. 181-196, 1983.
- MATSUNAMI, S.; NINAGAWA, K.; KUBO, K.; FUJIMURA, S.I.; YAMAMOTO, I.; WADA, T.; NISHIMURA, H. Silicate phase as a thermoluminescence in ALH-77214 (L3.4) chondrite. **Antarctic Meteorite Research**, v. 5. P. 270-280, 1992.
- MATSUOKA, M. **Propriedades Dosimétricas do Quartzo Natural Brasileiro e sua Aplicação na Geocronologia**. Tese (Livre-Docência), Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1992.
- MAY, C.E.; PARTRIDGE, J.A. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. **The Journal of Chemical Physics**, v. 40, p. 1401-1409, 1964.
- MCDUGALL, R.S.; RUDIN, S. Thermoluminescent dosimetry of aluminum oxide. **Health Physics**, v. 19, p. 281-283, 1970.
- MCFEE, C.J.; TITE, M.S. Luminescence dating of sediments – the detection of high equivalent dose grains using an imaging photon detector. **Archaeometry**, v. 40, p. 153-168, 1998.
- MCKEEVER, S.W.S. Thermoluminescence in quartz and silica. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 8, p. 81-98, 1984.
- MCKEEVER, S.W.S. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge University Press, London, 1985.
- MCKEEVER, S.W.S.; CHEN, C.Y.; HALLIBURTON, L.E. Point defects and the pre-dose effect in natural quartz. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 10, p. 489-495, 1985.
- MCKEEVER, S.W.S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P.D. **Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses**. Nuclear Technology Publishing, Kent, 1995.
- MCKEEVER, S.W.S.; CHEN, R. Luminescence models. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 625-661, 1997.

MCKEEVER, S.W.S.; AKSELROD, M.S. Radiation dosimetry using pulsed optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, p. 317-320, 1999.

MCKEEVER, S.W.S.; AKSELROD, M.S.; COLYOTT, L.E.; LARSEN, N.A.; POLF, J.C.; WHITLEY, V. Characterization of Al_2O_3 for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, p. 163-166, 1999.

MCKEEVER, S.W.S. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 184, p. 29-54, 2001.

MCKEEVER, S.W.S. New Millennium frontiers of luminescence dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 100, p. 27-32, 2002.

MCKEEVER, S.W.S.; MOSCOVITCH, M. On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 104, p. 263-270, 2003.

MCKEEVER, S.W.S.; BLAIR, M.W.; BULUR, E.; GAZA, R.; GAZA, R.; KALCHGRUBER, R.; KLEIN, D.M.; YUKIHARA, E.D. Recent advances in dosimetry using the optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 109, p. 269-276, 2004.

MCKEEVER, S.W.S. Optically stimulated luminescence: A brief overview. **Radiation Measurements**, v.46, p. 1336-1341, 2011.

MCRAE, C.M.; WILSON, N.C. Luminescence database I – Minerals and Materials. **Microscopy and Microanalysis**, v. 14, p. 184-204, 2008.

MEBHAH, D.; IMATOUKENE, D.; ABDELAZZIZ, F.Z.; LOUNIS-MOKRANI, Z. Evaluation of trap parameters associated with thermoluminescence peaks in fired quartz. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 813-818, 2006.

MEJDAHL, V. Measurement of environmental radiation at archaeological excavation sites. **Archaeometry**, v. 12, p. 147-159, 1970.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral, Relatório Técnico 37-**Perfil do Quartzo**, 2007. Disponível em:

<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P27_RT37_Perfil_do_Quartz_o.pdf/3ea3802c-8da9-4012-a246-c722d750de1f>. Acessado em: 01/09/2018.

- MITTANI, J.C.; PROKIĆ, M.; YUKIHARA, E.G. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence of terbium-activated silicates and aluminates. **Radiation Measurements**, v. 43, p. 323-326, 2008.
- MONECKE, T.; KEMPE, U.; GÖTZE, J. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 202, p. 709-724, 2002.
- MOON, J. H.; KIM, S.H.; KIM, K.S.; LEE, O. INAA for the evaluation of selenium contents in grain foods consumed by Korean. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 309, p. 337-341, 2016
- MORRISON, G.H.; COSGROVE, J.F. Activation analysis of trace impurities in silicon using scintillation spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 27, p. 810-813, 1955.
- MOSCOVITCH, M.; TAWIL, R.A.; SVIKIN, M. Light-induced fading in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 47, p. 251-253, 1993.
- MOSKA, P.; MURRAY, A.S.; BLUSZCZ, A. Luminescence properties of single grain quartz to determine the history of a sample from the Sahara Desert. **Quaternary Geochronology**, v. 5, p. 96-101, 2010.
- MOTT, N.F.; GURNEY, R.W. **Electronic Processes in Ionic Crystals**. Claredon Press, Oxford, 1940.
- MUNAYCO, P.; SCORZELLI, R.B. Characterization of the firing conditions of archaeological Marajoara pottery by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. **Hyperfine Interactions**, v. 222, p. 69-75, 2012.
- MUNITA, C.S.; PAIVA, R.P.; ALVES, M.A.; OLIVEIRA, P.M.S.; MOMOSE, E.F. Contribution of neutron activation analysis to archaeological studies. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, v. 18, p. 381-387, 2000.
- MUNITA, C.S.; NASCIMENTO, A.; SCHREIBER, S.; LUNA, S.; OLIVEIRA, P.M.S. Chemical study of some ceramics from Brazil northeast. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 259, p. 305-309, 2004.
- MUNITA, C.S. Contribuição da análise por ativação com nêutrons a estudos arqueométricos: Estudo de caso. **Canidé, Xingó**, V. 6, p. 159-181, 2005.
- MURATA, K.J.; NORMAN, M.B. An index of crystallinity for quartz. **American Journal of Science**, v. 276, p. 1120-1130, 1976.
- MURRAY, A.S.; OLLEY, J.M.; CAITCHEON, G.C. Measurement of equivalent doses in quartz from contemporary water-lain sediments using optically stimulated luminescence. **Quaternary Geochronology**, v. 14, p. 365-371, 1995.

- MURRAY, A.S., ROBERTS, R.G. Determining the burial time of single grains of quartz using optically stimulated luminescence. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 152, p. 163-180, 1997.
- MURRAY, A.S.; ROBERTS, R.G.; WINTLE, A.G. Equivalent dose measurement using a single aliquot of quartz. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 171-181, 1997.
- MURRAY, A.S.; ROBERTS, R.G. Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol. **Radiation Measurements**, v. 29, p. 503-515, 1998.
- MURRAY, A.S.; MEJDAHL, V. Comparison of regenerative-dose single-aliquot and multiple-aliquot (SARA) protocols using heated quartz from archaeological sites. **Quaternary Science Reviews**, v. 18, p. 223-229, 1999.
- MURRAY, A.S.; WINTLE, A.G. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 57-73, 2000.
- MURRAY, A.S.; WINTLE, A.G. The single aliquot regenerative dose protocol: potential for improvements in reliability. **Radiation Measurements**, v.37, p. 377-381, 2003.
- NAMBI, K.S.V.; AITKEN, M.J. Annual dose conversion factors for TL and ESR dating. **Archaeometry**, v. 28, p. 202-205, 1986.
- NASCIMENTO FILHO, V.F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). **Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, 1999.
- NELSON, C.M.; WEEKS, R.A. Trapped electrons in irradiated quartz and silica: I, Optical Absorption. **Journal of the American Ceramic society**, v. 43, p. 396-399, 1960.
- OBERHOFER, M.; SCHARMANN, A. Applied Thermoluminescence dosimetry. **Commission of the European Communities by Adam Hilger**, Ipsra, p. 440, 1979.
- OHTA, M.; YASUDA, M.; TAKAMI, M. Thermoluminescence properties of $\text{SiO}_2\text{:Al}$, Eu. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303, p. 320-324, 2000.
- OHTA, M.; TAKAMI, M. Role of Al^{3+} or Eu^{3+} on thermoluminescence of Al^{3+} -and/or Eu^{3+} -doped SiO_2 crystals. **Journal of Luminescence**, v. 96, p. 1-4, 2002.
- OLKO, P. Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 506-511, 2010.

OLLEY, J.M.; MURRAY, A.S.; ROBERTS, G., The effects of disequilibria in the uranium and thorium decay chains on burial dose rates in fluvial sediments.

Quaternary Science Reviews, v. 15, p. 751-760, 1996.

OLLEY, J.G.; CAITCHEON, J.M.; MURRAY, A.S. The distribution of apparent dose as determined by Optically Stimulated Luminescence in small aliquots of fluvial quartz: implications for dating Young sediments. **Quaternary Science Review**, v. 17, p. 1033-1040, 1998.

OLLEY, J.M.; ROBERTS, R.G.; YOSHIDA, H.; BOWLER, J.M. Single-grain optical dating of grave-infill associated with human burials at Lake Mungo, Australia.

Quaternary Science Reviews, v. 25, p. 2469-2474, 2006.

ONIYA, E.O. Dependence of heating rates of thermal activation on thermal activation characteristics of 110 °C TL peak of quartz: A simulation approach. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 115, p. 171-178, 2015.

OSTWALD, W.Z. Studien über die bildung und umwandlung fester körper. **Zeischrift für Physikalische Chemie**, v. 22, p. 289-330, 1897.

OU, X.J.; DULLER, G.A.T.; ROBERTS, H.M.; ZHOU, S.Z.; LAI, Z.P.; CHEN, R.; CHEN, R.R.; ZENG, L.H. Single grain optically stimulated luminescence dating of glacial sediments from the Baiyu Valley, southeastern Tibet. **Quaternary Geochronology**, v. 30, p. 314-319, 2015.

OVERBEEK, J.T.G. Monodisperse colloidal systems, fascinating and useful. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 15, p. 251-277, 1982.

OWEN, L.A.; FINKEL, R.C.; HAIZHOU, M, BARNARD, P.L. Late Quaternary landscape evolution in the Kunlun Mountains and Qaidam Basin, Northern Tibet: a framework for examining the links between glaciation, lake level changes and alluvial fan formation. **Quaternary International**, v. 154, p. 73-86, 2006.

PACCHIONI, G.; IERANÒ, G. Computed optical absorption and photoluminescence spectra of neutral oxygen vacancies in α -quartz. **Physical Review Letters**, v. 79, p. 753-756, 1997.

PADILLA, R.; VAN ESPEN, P.; TORRES, P.P.G. The suitability of XRF analysis for compositional classification of archaeological ceramic fabric: A comparison with a previous NAA study. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 283-289, 2006.

PADRÓN, G.H.; ORTIZ, M.H.; MUÑOZ, H.D.; GARDUÑO, M.G.; CASTAÑO, V.M. Structure and optical properties of doped SiO₂ mesoporous glasses. **Journal of Nanotechnology**, p. 1-8, 2011.

- PAGONIS, V.; TATSIS, E.; KITIS, G.; DRUPIESKI, C. Search for common characteristics in the glow curves of quartz of various origins. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 100, p. 373-376, 2002.
- PAGONIS, V.; CHITHAMBO, M.L.; CHEN, R.; CHRUŚCIŃSKA, A.; FASOLI, M.; LI, S.H.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K. Thermal dependence of luminescence lifetimes and radioluminescence in quartz. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 38-48, 2014.
- PALAN, C.B.; BAJAJ, N.S.; SONI, A.; OMANWAR, S.K. A novel $\text{KMgPO}_4\text{:Tb}^{3+}$ (KMPT) phosphor for radiation dosimetry. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 106-111, 2016.
- PAN, W.; NING, G.; LIN, Y.; YANG, X. Sol-gel processed Ce^{3+} , Tb^{3+} codoped White emitting phosphors in $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. **Journal of Rare Earths**, v. 26, p. 207-201, 2008.
- PATIL, R.R.; BARVE, R.; MOHARIL, S.V.; KULKARNI, M.S.; BHATT, B.C. Development of Ag doped crystalline SiO_2 for possible applications in real-time in-vivo OSL dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 208-211, 2014.
- PATRA, G.D.; SINGH, S.G.; TIWARI, B.; SINGH, A.K.; DESAI, D.G.; TYAGI, M.; SEM, S.; GADKARI, S.C. Optically stimulated luminescence in Ag doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal and its sensitivity to neutron detection and dosimetry in OSL mode. **Radiation Measurements**, v. 88, p. 14-19, 2016.
- PERLMAN, I.; ASARO, F. Pottery analysis by neutron activation. **Archaeometry**, v. 11, p. 21-38, 1969.
- PICKERING, R.; JACOBS, Z.; HERRIES, A.I.R.; KARKANAS, P.; BAR-MATTHEWS, M.; WOODHEAD, J.D.; KAPPEN, P.; FISHER, E.; MAREAN, C.W. Paleoanthropologically significant South African sea caves dated to 1.1-1.0 million years using a combination of U-Pb, TT-OSL and palaeomagnetism. **Quaternary Science Reviews**, v. 65, p. 39-52, 2013.
- PICOFOX S2. User Manual. **Buker Nano GmbH**, Germany, 2011.
- PIRES, E.L.; TATUMI, S.H.; MITTANI, J.C.R.; CALDAS, L.V. TL and OSL properties of $\text{KAlSi}_2\text{O}_8\text{:Mn}$, obtained by sol-gel process. **Radiation Measurements**, v. 46, p. 473-476, 2011.
- PLANQUE, G.; GESELL, T.F. Environmental measurements with thermoluminescence dosimeters – trends and issues. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 18, p. 193-200, 1986.
- PODGORSKAK, E.B.; MORGAN, P.R.; CAMERON, J.R. Interpretation of resolved glow curve shapes in LiF (TLD-100) from 100° to 500° K. **Proceedings of the 3rd**

International Conference on Luminescence Dosimetry, Risø, 11-14 October, p. 1-8, 1971.

PODGORSAK, E.B. **Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students**. IAEA, Vienna, 2005.

PODGORSAK, E.B. **Radiation Physics for Medical Physicists**. Springer, 3rd ed., Switzerland, 2016.

POLLARD, A.M.; BATT, C.; STERN, B.; YOUNG, S.M.M. **Analytical Chemistry in Archaeology**. Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

POLYMERIS, G.S; TSIRLIGANIS, N.; LOUKOU, Z.; KITIS, G. A comparative study of the anomalous fading effects of TL and OSL signals of Durango apatite. **Physica Status Solidi (A)**, v. 203, p. 578-590, 2006.

POLYMERIS, G.S.; AFOUXENIDIS, D.; TSIRLIGANIS, N.C.; KITIS, G. The TL and room temperature OSL properties of the glow peak at 110 °C in natural milky quartz: A case study. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 23-31, 2009.

POLYMERIS, G.S.; SAHINER, E.; MERIÇ, N.; KITIS, G. Experimental features of natural thermally assisted OSL (NTA-OSL) signal in various quartz samples; preliminary results. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v.349, p. 24-30, 2015.

POLYMERIS, G.S. Thermally assisted OSL (TA-OSL) from various luminescence phosphors; an overview. **Radiation Measurements**, v. 90, p. 145-152, 2016.

POUPEAU, G.; SOUZA, J.H.; SOLIANI, E.; LOSS, E.L. Dating quartzoes sands of the coastal province of Rio Grande do Sul, Brazil, by thermoluminescence. **Pesquisas em Geociências**, v. 16, p. 250-268, 1984.

PRADHAN, A.S.; BHATT, R.C. Photo-stimulated luminescence and thermoluminescence in CaSO₄:Dy. **Physica Status Solidi (a)**, v. 68, p. 405-411, 1981.

PREUSSER, F.; KASPER, H.U. Comparison of dose rate determination using high resolution gamma spectrometry and inductively couple plasma-mass spectrometry. **Ancient TL**, v. 19, p.19-23, 2001.

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

- PROKIC, M. Development of highly sensitive $\text{CaSO}_4\text{:Dy/Tm}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy/Tm}$ sintered thermoluminescent dosimeters. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 175, p. 83-86, 1980.
- PROKIC, M. Lithium borate solid TL detectors. **Radiation Measurements**, v. 33, p. 393-396, 2001.
- PRUSSIN, S.G.; HAARRIS, J.A.; HOLLANDER, J.M. Application of lithium-drifted germanium gamma-ray detectors to neutron activation analysis. **Analytical Chemistry**, v. 37, p. 1127-1132, 1965.
- PSZONICKI, L.; HANNA, A.N.; SUSCHNY, O. Report on the intercomparison IAEA/Soil – 7 of the determination of trace elements in soil. **IAEA/RL**, v. 112, p. 1-70, 1984.
- PUROHIT, A.; CJANDER, S.; SHARMA, A.; NEHRA, S.P.; DHAKA, M.S. Impact of low temperature annealing on structural, optical, electrical and morphological properties of ZnO thin films grown by RF sputtering for photovoltaic applications. **Optical Materials**, v. 49, p. 51-58, 2015.
- PUSHPA, N.; KOKILA, M.K.; SHIVARAMU, N.J. luminescence properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanophosphor prepared by sol-gel method. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 379, p. 69-72, 2016.
- RAHMAN, A.K.M.M.; BEGUM, M.; ZUBAIR, H.T.; ABDUL-RASHID, H.A.; YUSOFF, Z.; UNG, N.M.; BRADLEY, D.A. Ge-doped silica optical fibres as RL/OSL dosimeters for radiotherapy dosimetry. **Sensor and Actuators A: Physical**, v. 264, p. 30-39, 2017.
- RANDALL, J.T.; WILKINS, M.H.F. Phosphorescence and electron traps-I. The study of trap distributions. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 184, p. 365-389, 1945a.
- RANDALL, J.T.; WILKINS, M.H.F. Phosphorescence and electron traps-II. The interpretation of long-period phosphorescence. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 184, p. 390-407, 1945b.
- RAWAT, N.S.; KULKARNI, M.S.; TYAGI, M.; RATNA, P.; MISHRA, D.R.; SINGH, S.G.; TIWARI, B.; SONI, A.; GADKARI, S.C.; GUPTA, S.K. TL and OSL studies on lithium borate single crystals doped with Cu and Ag. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 1969-1975, 2012.

- RAYLEIGH, L. Periodic precipitates. **The London Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and journal of Science**, v. 38, p. 738-740, 1919.
- READHEAD, M.L. Thermoluminescence dating study of quartz in aeolian sediments from southeastern Australia. **Quaternary Science Reviews**, v. 7, p. 257-264, 1988.
- REDDY, G.V.L.; MOORTHY, L.R.; CHENGAI AH, T.; JAMALAI AH, B.C. Multi-color emission tunability and energy transfer studies of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{:Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphors. **Ceramics International**, v. 40, p. 3399-3410, 2014.
- REES-JONES, J.; TITE, M.S. Optical dating results for British archaeological sediments. **Archaeometry**, v. 39, p. 177-187, 1997.
- REITZ, G. Past and future application of solid-state detectors in manned spacecraft. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 120, p. 387-396, 2006.
- RHYNER, C.R.; MILLER, W.G. Radiation dosimetry by optically-stimulated luminescence of BeO. **Health Physics**, v. 18, p. 681-684, 1970.
- RIEK, J.K.; DANIELS, F. Thermoluminescence Studies of Aluminum Oxide. **Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison**, p. 629-633, 1956.
- RIEKE, J.K.; DANIELS, F. Thermoluminescence studies of Aluminum Oxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 61, p. 629-633, 1957.
- RISØ DA-20. Guide to "The Risø TL/OSL Reader". **Risø DTU**, Denmark, 2010.
- RISØ DA-20. Guide to "The Risø TL/OSL Reader". **Risø DTU**, Denmark, 2017.
- RITTENOUR, T.M.; BLUM, M.D.; GOBLE, R.J. Fluvial evolution of the lower Mississippi River valley during the last 100 ky glacial cycle: Response to glaciation and sea-level change. **Geological Society of America Bulletin**, v. 119, p. 586-608, 2007.
- ROBERTS, L. Radiation accident grips Goiania, **Science**, v. 238, p. 1028-1031, 1987.
- ROBERTS, R.G. Luminescence dating in archaeology: from origins to optical. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 819-892, 1997.
- ROBERTS, R.G.; WALSH, G.; MURRAY, A.S.; OLLEY, J.; JONES, R.; MORWOOD, M.; TUNIZ, C.; LAWSON, E.; MACPHAIL, M.; BOVUDERY, D.; NAUMANN, I. Luminescence dating of rock art and past environments using mud-wasp nests in northern Australia. **Nature**, v. 387, p. 696-699, 1997.
- ROBERTS, R.G.; GALBRAITH, R.F.; OLLEY, J.M.; YOSHIDA, H.; LASLETT, G.M. Optical dating of single and multiple grains of quartz from Jinmium rock Shelter,

northern Australia: part II, results and implications. **Archaeometry**, v. 41, p. 365-395, 1999.

ROBERTS, R.G.; GALBRAITH, R.F.; YOSHIDA, H.; LASLETT, G.M.; OLLEY, J.M. Distinguishing dose populations in sediment mixtures: a test of single-grain optical dating procedures using mixtures of laboratory-dosed quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 459-465, 2000.

ROCCA, R.R. **Estudo dos centros luminescentes de cristais de quartzo aplicados à datação de sedimentos por Luminescência Opticamente Estimulada**. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ROCHA, L.A.; SCHIAVON, M.A.; RIBEIRO, S.J.L.; GONÇALVES, R.R.; FERRARI, J.L. Eu³⁺-doped SiO₂-Gd₂O₃ prepared by the sol-gel process: structural and optical properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 76, p. 260-270, 2015.

RHODES, E.J. Methodological considerations in the optical dating of quartz. **Quaternary Science Reviews**, v. 7, p. 395-400, 1988.

RODHES, E.J. Observations of thermal transfer OSL signals in glacial quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 595-602, 2000.

ROSSETTI, D.F.; COHEN, M.C.L.; TATUMI, S.H.; SAWAKUCHI, A.O.; CREMON, E.H.; MITTANI, J.C.R.; BERTANI, T.C.; MUNITA, C.J.A.S.; TUDELA, D.R.G.; YEE, M.; MOYA, G. Mid-Late Pleistocene OSL chronology in western Amazonia and implications for the transcontinental Amazon pathway. **Sedimentary Chronology**, v. 330, p. 1-15, 2015.

ROSSETTI, D.F.; GRIBEL, R.; TUOMISTO, H.; CORDEIRO, C.L.O.; TATUMI, S.H. The influence of late Quaternary sedimentation on vegetation in an Amazonian lowland megafan. **Earth Surface Processes and Landforms**, v. 43, p. 1259-1279, 2018.

ROY, D.M.; ROY, R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. **American mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 39, p. 957-975, 1954.

ROY, R. Aids in hydrothermal experimentation: II, methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 39, p. 145-146, 1956.

ROY, R. Gel route to homogeneous glass preparation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, p. 344, 1969.

- RUBIN, G.J.; HERNANDEZ, R.N.; WESSELY, S. Idiopathic environmental intolerance attributed to electromagnetic fields (formerly 'electromagnetic hypersensitivity'): An updated systematic review of provocation studies. **Bioelectromagnetics**, v. 31, p. 1-11, 2010.
- RUI, X.; LI, B.; GUO, Y.J.; ZHANG, J.F.; YUAN, B.Y.; XIE, F. Variability in the thermal stability of OSL signal of single-grain quartz from the Nihewan Basin, North China. **Quaternary Geochronology**, In Press, 2018.
- SAKHUJA, G. The Provenance of Nuclear Radioactivity & Radiations and its Deep Developmental Impact on the Mankind. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 5, p. 234-240, 2016.
- SANBORN, E.N.; BEARD, E.L. Sulfides of Strontium, Calcium, and Magnesium in Infrared-Stimulated Luminescence dosimetry. **Proceedings of First International Conference on Luminescence Dosimetry, Stanford, June, 1965**, USAEC, 183-191, 1967.
- SANDHAUS, C.A.; EVANS, R.D. Dosimetry of radiation in space flight. In: ATTIX, F.H.; TOCHILIN, E. (Ed.). **Sources, Fields, Measurements, and Applications: Radiation Dosimetry**. 2nd ed., Academic Press, New York, 1969.
- SANKARAN, A.V.; NAMBI, K.S.V.; SUNTA, C.M. Progress of thermoluminescence research on geological materials. **Proceedings-Indian National Science Academy. Part A, Physical Sciences**, v. 49, p. 18-112, 1983.
- SANT'ANNA, L.G.; SOARES, E.A.A.; RICCOMINI, C.; TATUMI, S.H.; YEE, M. Age of depositional and weathering events in Central Amazonia. **Quaternary Science Reviews**, v. 170, p. 82-97, 2017.
- SANTOS, J.O.; MUNITA, C.S.; TOYOTA, R.G.; VERGNE, C.; SILVA, T.; OLIVEIRA, P.M.S. The archaeometry study of the chemical and mineral composition of pottery from Brazil's northeast. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 281, n. 2, p. 189-192, 2009.
- SANTOS, J.O.; MUNITA, C.S.; SOARES, E.A.A. Chemical study of sediments from Solimões and Negro rivers. **International Nuclear Atomic Conference – INAC, October 24-28**, Belo Horizonte, MG – Brazil, 2011.
- SAWAKUCHI, A.O.; DeWITT, R.; FALEIROS, F.M. Correlation between thermoluminescence sensitivity and crystallization temperatures of quartz: Potential application in geothermometry. **Radiation Measurements**, v. 46, p. 51-58, 2011.

- SAYRE, E.V.; DODSON, R.W.; THOMPSON, D.B. Neutron activation study of Mediterranean potsherds. **American Journal of Archaeology**, v. 61, p. 35-41, 1957.
- SCHMETZER, K. Methods for the distinction of natural and synthetic citrine and prasiolite. **Journal of Gemology**, v. 21, p. 368-391, 1989.
- SCHMIDT, C.; KREUTZER, S.; DEWITT, R.; FUCHS, M. Radiofluorescence of quartz: A review. **Quaternary Geochronology**, v. 27, p. 66-77, 2015.
- SCHMIDT, C.; FRIEDRICH, J.; ADAMIEC, G.; CHRUŚCIŃSKA, A.; FASOLI, M.; KREUTZER, S.; MARTINI, M.; PANZERI, L.; POLYMERIS, G.S.; PRZEGIĘTKA, K.; VALLA, P.G.; KING, G.E.; SANDERSON, D.C.W. How reproducible are kinetic parameter constraints of quartz luminescence? An interlaboratory comparison for the 110 °C TL peak. **Radiation Measurements**, v. 110, p. 14-24, 2018.
- SCHOLEFIELD, R.B.; PRESCOTT, J.R. The red thermoluminescence of quartz: 3-D spectral measurements. **Radiation Measurements**, v. 30, p. 83-95, 1999.
- SCHULMAN, J.H.; KIRK, R.D.; WEST, E.J. **Use of lithium borate for thermoluminescence dosimetry**. Naval Research Lab., Washington, DC, 1967.
- SEDDA, A.F.; ROSSI, G. Bullets fragments identification by comparison of their chemical composition obtained using instrumental neutron activation analysis. **Forensic Science International**, v. 206, p. e5-e7, 2011.
- SEO, D; VASCONCELLOS, M.B.A.; SAIKI, M.; CATHARINO, M.G.M.; MOREIRA, E.G.; SOUZA, E.C.P.M.; Pereira, C.D.S. Vanadium biomonitoring by using perna perna (Linnaeus, 1758) mussels transplanted in the coast of the State of São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 291, p. 101-105, 2012.
- SFAMPA, I.K.; POLYMERIS, G.S.; TSIRLIGANIS, N.C.; PAGONIS, V.; KITIS, G. Prompt isothermal decay of thermoluminescence in an apatite exhibiting anomalous fading. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 320, p. 57-63, 2014.
- SHARMA, S.K.; CHAWLA, S.; SASTRY, M.D.; GAONKAR, M.; MANE, S.; BALARAM, V.; SINGHVI, A.K. Understanding the reasons for variations in luminescence sensitivity of natural quartz using spectroscopic and chemical studies. **Proceedings of the Indian National Science Academy**, v. 83, p. 645-653, 2017.
- SHIRAI, N.; TOKTAGANOV, M.; TAKAHASHI, H.; YOKOZUKA, Y.; SEKIMOTO, S.; EBIHARA, M. Multielemental analysis of Korean geological reference samples by

- INAA, ICP-AES and ICP-MS. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 303, p. 1367-1374, 2015.
- SHOLOM, S.; MCKEEVER, S.W.S. Developments for emergency dosimetry using components of mobile phones. **Radiation Measurements**, v. 106, p. 416-422, 2017.
- SIMON, S.L.; RON, E.; BOUVILLE, A. Uses of dosimetry in radiation epidemiology. **Radiation Measurements**, v. 166, p. 125-127, 2006.
- SIMPSON, J.A. Elemental and isotopic composition of the galactic cosmic rays. **Annual Review of Nuclear and Particle Science**, v. 33, p. 323-382, 1983.
- SINGARAYER, J.S.; BAILEY, R.M. Further investigations of the quartz optically stimulated luminescence components using linear modulation. **Radiation Measurements**, v. 37, p. 451-458, 2003.
- SINGH, A.K.; MENON, S.N.; DHABEKAR, B.; KADAM, S.; CHOUGAONKAR, M.P.; MAYYA, Y.S. TL-OSL correlation studies of $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ dosimetric phosphor. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam interactions with Materials and Atoms**, v. 274, p. 177-181, 2012.
- SINGHVI, A.K.; SHARMA, Y.P.; AGRAWAL, D.P. Thermoluminescence dating of sand dunes in Rajasthan, India. **Nature**, v. 295, p. 313-315, 1982.
- SINGHVI, A.K.; MEJDAHL, V. Thermoluminescence dating of sediments. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 10, p. 137-161, 1985.
- SMITH, B.W.; AITKEN, M.J.; RHODES, E.J.; ROBINSON, P.D.; GELDARD, D.M. Optical dating: methodological aspects. **Radiation Measurements**, v. 17, p. 229-233, 1986.
- SMITH, B.W.; WHEELER, G.C.W.S.; RHODES, E.J.; SPOONER, N.A. Luminescence dating of zircon using an imaging photon detector. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v.18, p. 273-278, 1991.
- SMITH, B.W.; RHODES, E.J. Charge movements in quartz and their relevance to optical dating. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 329-333, 1994.
- SOARES, A.F.; TATUMI, S.H.; MAZZO, T.M.; ROCCA, R.R.; COURROL, L.C. Study of morphological and luminescent properties (TL and OSL) of ZnO nanocrystals synthesized by coprecipitation method. **Journal of Luminescence**, v. 186, p. 135-143, 2017.
- SOM, S.; DUTTA, S.; CHOWDHURY, M.; KUMAR, V.; KUMAR, V.; SWART, H.C.; SHARMA, S.K. A comparative investigation on ion impact parameters and TL

- response of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ nanophosphor exposed to swift heavy ions for space dosimetry. **Journal of Luminescence and Compounds**, v. 589, p. 5-18, 2014.
- SOMMER, M.; HENNIGER, J. Investigation of a BeO-based optically stimulated luminescence dosimeter. **Radiation Measurements**, v. 119, p. 394-397, 2006.
- SOMMER, M.; FREUDENBERG, R.; HENNIGER, J. New aspects of a BeO-based optically stimulated luminescence dosimeter. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 617-620, 2007.
- SOMMER, M.; JAHN, A.; HENNIGER, J. Beryllium oxide as optically stimulated luminescence dosimeter. **Radiation Measurements**, v. 43, p. 353-356, 2008.
- SOUZA, L.B.F.; GUZZO, P.L.; KHOURY, H.J. OSL and photo-transferred TL of quartz single crystals sensitized by high-dose of gamma-radiation and moderate heat-treatments. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 94, p. 93-100, 2014.
- SOWA, P.; TALIPSKA, J.R.; SULKOWSKA, U.; RUTKOWSKI, K.; RUTKOWSKI, R. Electromagnetic radiation in modern medicine: Physical and biophysical properties. **Polish Annals of Medicine**, v. 19, p. 139-142, 2012.
- SPOONER, N.A. On the optical dating signal from quartz. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 593-600, 1994.
- SPOONER, N.A.; QUESTIAUX, D.G. Kinetics of red, blue and UV thermoluminescence and optically-stimulated luminescence from quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 659-666, 2000.
- SPOONER, N.A.; FRANKLIN, A.D. Effect of the heating rate on the red TL of quartz. **Radiation Measurements**, v. 35, p. 59-66, 2002.
- STARK, K.; GOMÉZ-ROS, J.M.; BATLLE, J.V.; HANSEN, E.L.; BEAUGELIN-SEILLER, K.; KAPUSTKA, L.A.; WOOD, M.D.; BRADSHAW, C.; REAL, A.; MCGUIRE, C.; HINTON, T.G. Dose assessment in environmental radiological protection: State of the art and perspectives. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 175, p. 105-114, 2017.
- STEWART, J.K.; LOONEY, C.B.; ANDERSON-EVANS, C.D.; TONCHEVA, G.I.; SOPKO, D.R.; KIM, C.Y.; YOSHIZUMI, T.T.; NELSON, R.C. Percutaneous cryoablation of renal masses under CT fluoroscopy: radiation doses to the patient and interventionalist. **Abdominal Imaging**, v. 40, p. 2606-2612, 2015.
- STÖBER, W.; FINK, A.; BHON, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.

- STOKES, S.; COLLS, A.E.L.; FATTAHI, M.; RICH, J. Investigations of the performance of quartz single aliquot D-E determination procedures. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 585-594, 2000.
- STRICKERTSSON, K.; MURRAY, A.S. Optically stimulated luminescence dates for Late Pleistocene and Holocene sediments from Nørre Lyngby, Northern Jutland, Denmark. **Quaternary Science Reviews**, v. 18, p. 169-178, 1999.
- SUGIMOTO, T. Preparation of monodisperse colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 28, p. 65-108, 1987.
- SUNTA, C.M. A review of thermoluminescence of calcium fluoride, calcium sulphate and calcium carbonate. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 8, p. 25-44, 1984.
- SUNTA, C.M.; YOSHIMURA, E.M.; OKUNO, E. Supralinearity and sensitization of thermoluminescence. I. A theoretical treatment based on an interactive trap system. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 27, p. 852-860, 1994.
- SZMUK, P.; WATANABE, S. **Dating of Brazilian Indian pottery by thermoluminescence dosimetry**. Instituto de Energia Atômica (No. IEA-231), 1971.
- TAN, C.G.; BOWEN, B.D.; EPSTEIN, N. Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 118, p. 290-293, 1987.
- TATUMI, S.H.; BATISTA, L.R.; WATANABE, S.; MATSUOKA, M. Thermoluminescence properties of calcite deposits in a Brazilian cave. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 280, p. 510-513, 1989.
- TATUMI, S.H.; KOWATA, E.A.; GOZZI, G.; KASSAB, L.R.P.; SUGUIO, K.; BARRETO, A.M.F.; BEZERRA, F.H.R. Optical dating results of beachrock, eolic dunes and sediments applied to sea-level changes study. **Journal of Luminescence**, v. 102, p. 562-565, 2003.
- TATUMI, S.H.; VENTIERI, A.; BITENCOURT, J.F.S.; GONÇALVES, K.A.; MITTANI, J.C.; ROCCA, R.R.; VALLE CAMARGO, S. Effects of heat treatments on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of nanostructure aluminate doped with rare-earth and semi-metal chemical element. In: **Heat Treatment-Conventional and Novel Applications**. InTech, chapter 8, p. 177-196, 2012.
- TEIXEIRA, W.T.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. Oficina Textos, São Paulo, 2001.

TERTIAN, R.; CLAISSE, F. **Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis**. Heyden, London, 1982.

THOMSEN, K.J.; BØTTER-JENSEN, L.; MURRAY, A.S.; SOLONGO, S. Retrospective dosimetry using unheated quartz: a feasibility study. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 101, p. 345-348, 2002.

THOMSEN, K.J.; MURRAY, A.S.; BØTTER-JENSEN, L. Sources of variability in OSL dose measurements using single grains of quartz. **Radiation Measurements**, v. 39, p. 47-61, 2005.

TIMAR-GABOR, A.; VASILINIUC, S.; VANDENBERGHE, D.A.G.; COSMA, C.; WINTLE, A.G. Investigations into the reliability of SAR-OSL equivalent doses obtained for quartz samples displaying dose response curves with more than one component. **Radiation Measurements**, v. 47, p. 740-745, 2012.

TITE, M.S. Ceramic production, provenance and use – a review. **Archaeometry**, v. 50, p. 215-231, 2008.

TOCHILIN, E.; GOLDSTEIN, N.; MILLER, W.G. Beryllium oxide as a thermoluminescent dosimeter. **Health Physics**, v. 16, p. 1-7, 1969.

TORRES, A. Response to 'Avoidance of sun exposure as a risk factor for major causes of death: a competing risk analysis for the Melanoma in Southern Sweden cohort'. **Journal of Internal Medicine**, v. 281, p. 217-218, 2018]

TRAVESI, A. **Análisis por activación neutrónica: teoría, práctica y aplicaciones**. Ediciones J.E.N., Madrid, 1975.

TRIBOLO, C.; MERCIER, N.; RASSE, M.; SORIANO, S.; HUYSECOM, E. Kobo 1 L'Abri aux Vaches (Mali, West Africa): two case studies for the optical dating of bioturbated sediments. **Quaternary Geochronology**, v. 5, p. 317-323, 2010.

TUDELA, D.R.G.; TATUMI, S.H.; YEE, M.; BRITO, S.L.M.; PIEDADE, S.C.; MORAES, J.L.; MUNITA, C.S.; HAZENFRATZ, R.; MORAES, D. TL, OSL and C-14 dating results of the sediments and bricks from mummified nuns' grave. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 84, p. 237-244, 2012.

TUDELA, D.R.G. **Caracterização físico-química de sedimentos do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu, MG**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2013.

TUDELA, D.R.G.; DUTRA, V.C.; SENNA, M.L.G.S.; AQUINO, A.R. The importance of conserving pre-historical, historical and cultural heritage and its tourist

exploitation. **Word Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 20, p. 3563-3568, 2018.

VACCARO, G.; PANZERI, L.; PALEARI, S.; MARTINI, M.; FASOLI, M. EPR investigation of the role of germanium centers in the production of the 110 °C thermoluminescence peak in quartz. **Quaternary Geochronology**, v. 39, p. 99-104, 2017.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Wiley-VCH Verlag GmbH, New York, 2001.

VAN UITERT, L.G.; JHONSON, L.F. Energy transfer between rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 44, p. 3514-3522, 1966.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. Edgard Blücher, São Paulo, 1970.

VENTIERI, A. **Síntese e caracterização de aluminatos de cálcio e lítio dopados com terras-raras para uso como detectores de radiações ionizantes**. Tese (Doutorado em Ciências), Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, 2016.

VENTIERI, A.; MITTANI, J.C.; ROCCA, R.R.; GONÇALVES, K.A.; TATUMI, S.H. LiAlO₂ with nanocrystals of Al₂Tb₄O₉/T (AlO₃) synthesized by sol-gel technique for TL and OSL application. **Radiation Measurements**, v. 106, p. 89-93, 2017.

VERGARA, J.C.S. Practical aspects on the implementation of LiF:Mg,Cu,P in routine environmental monitoring programmes. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 85, p. 237-244, 1999.

VERONESE, I.; GIUSSANI, A.; GÖKSU, H.Y.; MARTINI, M. The trap parameters of electrons in intermediate energy levels in quartz. **Radiation Measurements**, v. 38, p. 743-746, 2004.

WALKER, F.D.; COLYOTT, L.E.; AGERSNAP, L.; MCKEEVER, S.W.S. The wavelength dependence of light-induced fading of thermoluminescence from α-Al₂O₃:C. **Radiation Measurements**, v. 26, p. 711-718, 1996.

WALKER, C.T.; BERMIER, S.; PORTIER, S.; HASNAOUI, R.; GOLL, W. SIMS analysis of an UO₂ fuel irradiated at low temperature to 65 MWd/kgHm. **Journal of Nuclear Materials**, v. 393, p. 212-223, 2009.

WALLINGA, J.; DULLER, G.A.T.; MURRAY, A.S.; TÖMQVIST, T.E. Testing optically stimulated luminescence dating of sand-sized quartz and feldspar. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 193, p. 617-630, 2001.

- WANG, J.A.; VALENZUELA, M.A.; SAMONES, J.; VÁZQUEZ, A.; GARCIA-RUIA, A.; BOKHIMI, X. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods. **Catalysis Today**, v. 68, p. 21-30, 2001.
- WATANABE, S.; PRETTI, W.L. Feasibility study of thermoluminescence dosimetry as geological dating technique. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 6, p. 197-199, 1984.
- WATANABE, S.; CANO, N.F.; CARMO, L.S.; BARBOSA, R.F.; CHUBACI, J.F.D. High- and very-high-dose dosimetry using silicate minerals. **Radiation Measurements**, v. 72, p. 66-69, 2015a.
- WATANABE, S.; CANO, N.F.; GUNDU RAO, T.K.; OLIVEIRA, L.M.; CARMO, L.S.; CHUBACI, J.F.D. Radiation dosimetry using decreasing TL intensity in a few variety of silicate crystals. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 105, p. 119-122, 2015b.
- WATANUKI, T.; MURRAY, A.S.; TSUKAMOTO, S. A comparison of OSL ages derived from silt-sized quartz and polymineral grains from chinese loess. **Quaternary Science Reviews**, v. 22, p. 991-997, 2003.
- WEBSTER, J.G.; ERIN, H. **Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook**. CCR Press, USA, 1999.
- WEBSTER, J.G.; ERIN, H. **Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook: Spatial, Mechanical, Thermal, and Radiation Measurement**. CCR Press, 2nd ed., USA, 2014.
- WEEKS, R.A. Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz. **Journal of Applied Physics**, v. 27, p. 1376-1381, 1956.
- WEIL, J.A. A review of Electron Spin Spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 10, p. 149-165, 1984.
- WESTAWAY, K.E. The red, white and blue of quartz luminescence: A comparison of D_e values derived for sediments from Australia and Indonesia using thermoluminescence and optically stimulated luminescence emissions. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 462-46, 2009.
- WIEDEMANN, E. Zurmechanik des leuchtens. **Annalen der Physik-Berlin**, v. 37, p. 177-248, 1889.
- WINTLE, A.G.; HUNTLEY, D.J. Thermoluminescence dating of ocean sediments. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 17, p. 348-360, 1980.

- WINTLE, A.G. Luminescence dating of aeolian sands: an overview. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 72, p. 49-58, 1993.
- WINTLE A.G.; MURRAY, A.S. The relationship between quartz thermoluminescence, phototransferred-thermoluminescence and optically stimulated luminescence. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 611-624, 1997.
- WINTLE A.G.; MURRAY, A.S. Towards the development of a preheat procedure for OSL dating of quartz. **Radiation Measurements**, v. 29, p. 81-94, 1998.
- WINTLE, A.G., MURRAY, A.S. Luminescence sensitivity changes in quartz. **Radiation Measurements**, v. 30, p. 107-118, 1999.
- WINTLE, A.G., MURRAY, A.S. A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 369-391, 2006.
- WINTLE, A.G. Fifty years of luminescence dating. **Archaeometry**, v. 50, p. 276-312, 2008a.
- WINTLE, A.G. Luminescence dating: where it has been and where it is going. **Boreas**, v. 37, p. 471-482, 2008b.
- WINTLE, A.G.; ADAMIEC, G. Optically stimulated luminescence signals from quartz: A review. **Radiation Measurements**, v. 98, p. 10-33, 2017.
- WILSON, T.M.; WEIL, J.A.; RAO, P.S. Electronic structure of the interstitial lithium-associated electron trap in crystalline quartz. **Physical Review B**, v. 34, p. 6053-6055, 1986.
- WODA, C.; SCHILLES, T.; RIESER, U.; MANGINI, A.; WAGNER, G.A. Point defects and the blue emission in fired quartz at high dose: a comparative luminescence and EPR study. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 100, p. 261-264, 2002.
- WYCKOFF, R.W.G. **Crystal Structures**, vol. 1. 2nd ed. Interscience, New York, 1963.
- XU, S.; WANG, W.; ZHU, S.; ZHU, B.; QIU, J. Highly efficient red, green and blue upconversion luminescence of $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped silicate by femtosecond laser irradiation. **Chemical Physics Letters**, v. 442, p. 492-494, 2007.
- XU, X.G.; BEDNARZ, B.; PAGANETTI, H. A review of dosimetry studies on external-beam radiation treatment with respect to second cancer induction. **Physics in Medicine & Biology**, v. 53, p. R193-R241, 2008.

- XUE, X.; CHENG, T.; SUZUKI, T.; OHISHI, Y. Upconversion emissions from high energy levels of Tb^{3+} under near-infrared laser excitation at 976 nm. **Optical Materials Express**, v. 5, p. 2768-2776, 2015.
- YAMASHITA, T.; NADA, N.; ONISHI, H.; KITAMURA, S. Calcium sulfate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. **Health Physics**, v. 21, p. 295-300, 1971.
- YAMASHITA, N.; YAMAMOTO, I.; NINAGAWA, K.; WADA, T.; YAMASHITA, Y. Investigation of TLD phosphors by optical excitation – luminescence of Eu^{2+} centers in MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 . **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 24, p. 1174-1180, 1985.
- YANG, X.H.; MCKEEVER, S.W.S. Point defects and the pre-dose effect in quartz. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 33, p. 27-30, 1990.
- YEE, M.; TATUMI, S.H.; SUGUIO, K.; BARRETO, A.M.F.; MUNITA, C.S.; PAIVA, R.P. Thermoluminescence (TL) dating of inactive dunes from the Rio Grande do Norte coast, Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 35, p. 293-299, 2003.
- YODER, R.C., SALASKY, M.R. A dosimetry system based on delayed optically stimulated luminescence. **Health Physics**, v. 72, p. S18-S19, 1997.
- YOLDAS, B.E. Transparent porous alumina. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 54, p. 286-288, 1975.
- YOSHIDA, H., ROBERTS, R.G., OLLEY, J.M., LASLETT, G.M., GALBRAITH, R.F. Extending the age range of optical dating using single “supergrains” of quartz. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 439-446, 2000.
- YUKIHARA, E.G.; MCKEEVER, S.W.S. **Optically stimulated luminescence: Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, Singapore, 2011.
- YUKIHARA, E.G.; MCKEEVER, S.W.S.; AKSELROD, M.S. State of art: optically stimulated luminescence dosimetry - Frontiers of future research. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 15-24, 2014.
- YUKIHARA, E. G.; ANDRADE, A.B.; ELLER, S. BeO optically stimulated luminescence dosimetry using automated research readers. **Radiation Measurements**, v. 94, p. 27-34, 2016.
- ZACHARIAS, N.; STUHEC, M.; KNEZEVIC, Z.; FOUNTOUKIDIS, E.; MICHAEL, C.T.; BASSIAKOS, Y. Low-dose environmental dosimetry using Thermo- and optically Stimulated Luminescence. **Nuclear Instruments and Methods in Physics**

Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, v. 580, p. 698-701, 2007.

ZHANG, J.F.; LI, S.H.; TSO, M.Y.W. Improvement of the equivalent dose determination using aliquots of potassium feldspar. **Radiation Measurements**, v. 23, p. 65-71, 2001.

ZHAO, Q.; THOMSEN, K.J.; MURRAY, A.S.; WEI, M.; SONG, B. Single-grain quartz OSL dating of debris flow deposits from Men Tou Gou, south west Beijing, China. **Quaternary Geochronology**, v. 41, p. 62-69, 2017.

ZIMMERMAN, J. The radiation-induced increase of the 100 °C thermoluminescence sensitivity of fired quartz. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 4, p. 3265-3276, 1971.

ZONTAR, D.; CINDRO, V.; KRAMBERGER, G.; MIKUS, M. Time development and flux dependence of neutron-irradiation induced defects in silicon pad detectors. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 426, p. 51-55, 1999.

ZUCCHI, O.L.A.D.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; SIMABUCO, S.M. Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. II. Dispersão de energia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 30, p. 1441-1452, 1995.