UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP – DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À
MEDICINA E BIOLOGIA

**Estudo e desenvolvimento de dosímetros luminescentes
opticamente estimulados de α -Al₂O₃ com nanoestruturas de
carbono e óxidos terras-raras para aplicação em Radioterapia**

Franciely Fernanda Schuch

Versão corrigida

Ribeirão Preto - SP

2016

FRANCIELY FERNANDA SCHUCH

**Estudo e desenvolvimento de dosímetros luminescentes
opticamente estimulados de α -Al₂O₃ com nanoestruturas de
carbono e óxidos terras-raras para aplicação em Radioterapia**

Tese apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração:

Física Aplicada à Medicina e Biologia.

Orientadora:

Profa. Dra. Patrícia Nicolucci.

Versão corrigida

Ribeirão Preto - SP

2016

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.

Catálogo da Publicação

Departamento de Física

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo

FICHA CATALOGRÁFICA

Schuch, Franciely Fernanda

Estudo e desenvolvimento de dosímetros luminescentes opticamente estimulados de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com nanoestruturas de carbono e óxidos terras-raras para aplicação em Radioterapia/ Franciely Fernanda Schuch; orientadora Patrícia Nicolucci. – Ribeirão Preto, 2016.

112 f. : Il.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, 2016.

1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 2. Carbono – 3. Nanoestruturas de carbono –
4. Terras-raras – 5. Dosimetria - 6. Radioterapia

Nome: SCHUCH, Franciely Fernanda

Título: Estudo e desenvolvimento de dosímetros luminescentes opticamente estimulados de α - Al_2O_3 com nanoestruturas de carbono e óxidos terras-raras para aplicação em Radioterapia.

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências. Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia

Aprovado em: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico

*Aos meus amados pais Valdemar Schuch e Helia
Maria Schuch e meu irmão Luis Fernando
Schuch pelo apoio, incentivo, paciência e
confiança. Por me guiarem para caminhos do
bem. Vocês são os amores da minha vida!*

Agradecimentos

À minha querida orientadora Prof. Dra. Patrícia Nicolucci por ser minha referência acadêmica e clínica, por todos os ensinamentos transmitidos, pela paciência, apoio e amizade. Muito obrigada!

À minha tia Ilda Diniz dos Santos por toda a dedicação, carinho e amizade. Sempre muito especial em todos os momentos da minha trajetória.

Ao meu namorado Tiago Chaud por estar sempre ao meu lado com todo o carinho, cuidado, paciência, incentivo e apoio.

À Dra. Cassiana Viccari Sacilotto por toda a atenção, incentivo e amizade.

Às Luanas da minha vida, a Luz e a Dall Oglio pelo incentivo e amizade. Vocês são divas!

Ao Carlos Luz e à Clara Luz pelo incentivo, apoio e discussões pertinentes sobre sociedade e a vida!

Às minhas irmãs Anelisa Ramão, Gislaine Marini e Jaqueline Correa pela amizade presente, sincera e festiva!

À família Chaud pelo carinho e incentivo. Vocês brilham!

Aos grandes amigos que o Laboratório CIDRA me concedeu: Ana Luíza, Camila, Cristiano, Eduardo, Fábio, Gustavo, Jonatas, Laura, Matheus, Marcelo, Mirko, Tatiana, Tatiane e Vinicius. Obrigada pelas discussões, incentivo e por todos os momentos de alegria!

Ao Prof. Dr. Grégoire Demets e ao Dr. Evandro Castaldelli quanto à colaboração no preparo de materiais e disponibilidade de equipamentos do Laboratório de Materiais e Interfaces Moleculares, do Departamento de Química desta Instituição.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Antônio Serra e ao Dr. Paulo César de Souza Filho quanto à disponibilidade dos aparelhos de espectroscopia de fluorescência e absorção dos Laboratório de Bioinorgânica e Terras Raras do Departamento de Química desta Instituição.

À todos os professores do Departamento de Física, que de alguma forma contribuíram para meu desenvolvimento acadêmico e pessoal.

À todos os funcionários do Departamento de Física, especialmente ao técnico José Luiz Aziani, pelo suporte técnico e amizade.

Ao Leonardo Matias de Oliveira pela disponibilidade e suporte técnico prestado junto ao Laboratório de eletrônica do Departamento de Física desta instituição.

Ao Hospital Ministro Costa Cavalcanti de Foz do Iguaçu - PR e ao Hospital das Clínicas de Ribeirão Preto - SP pela disponibilidade dos equipamentos para a realização das irradiações.

Aos amigos do Rio Grande do Sul, do Paraná e do Espírito Santo que fizeram parte da minha trajetória. Obrigada pelos ensinamentos, apoio e amizade.

Ao CNPq pelo apoio Financeiro.

"Têm coisas que tem seu valor avaliado em quilates, em cifras e fins e outras não têm o apreço nem pagam o preço que valem pra mim...."

... Tenho amigos que o tempo por ser indelével, jamais separou e ao mesmo tempo revejo as marcas de ausência que ele me deixou..."

Luiz Marengo

"A paciência nos torna responsáveis e humildes. O amor que você emana é o mesmo que se reflete sobre você."

Rhenan Carvalho

RESUMO

SCHUCH, F. F. **Estudo e desenvolvimento de dosímetros luminescentes opticamente estimulados de α - Al_2O_3 com nanoestruturas de carbono e óxidos terras-raras para aplicação em Radioterapia.** 2016. 112 p. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP, 2016.

A alta sensibilidade e a reprodutibilidade de sinal são características de dosímetros luminescentes opticamente estimulados, que instigam seu uso no controle da qualidade e dosimetria *in vivo* em Radioterapia. Nesse trabalho, amostras de Al_2O_3 , Al_2O_3 (1%C) e Al_2O_3 com diferentes concentrações de terras-raras e de nanoestruturas de carbono foram estudadas para aplicação em Radioterapia. As amostras foram obtidas pelo processo manual de mistura e maceração e inseridas em cápsulas transparentes, com exceção do material Al_2O_3 (1%C), que foi obtido na forma de pastilhas. Os sinais OSL para todos os materiais testados apresentaram crescimento de resposta com a dose de radiação. A concentração de 0,02% apresentou maior intensidade de sinal para todos os materiais inseridos na alumina, com exceção do carbono grafite (1%). Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, para análises espectroscópicas e estruturais. A sensibilidade OSL do material Al_2O_3 (1%C) foi investigada para feixes de elétrons de 5 a 12 MeV, para feixe de fótons de 6 MV e para uma fonte de Iridio-192. Diferentes características dosimétricas OSL dos materiais Al_2O_3 (0,02%Eu), Al_2O_3 (0,02%Tb), Al_2O_3 (0,02%ntC), Al_2O_3 (0,02%npC) foram investigadas para feixes de fótons de 50 kVp, de 6 MV e para uma fonte de Iridio-192, em um amplo intervalo de doses. Todos os materiais apresentaram reprodutibilidade de sinal OSL (desvios menores que 1%) e homogeneidade de resposta em grupo de até $\pm 95\%$ (conferida para o dosímetro de Al_2O_3 (0,02%ntC). Todos os materiais estudados apresentaram sensibilidade satisfatória para doses de interesse clínico. Amostras OSL de Al_2O_3 (1% C), Al_2O_3 (0,02%ntC) e Al_2O_3 (0,02%npC) foram utilizadas para um estudo piloto de dosimetria *in vivo* em Radioterapia. A dosimetria *in vivo* sugere o possível uso dos dosímetros na rotina clínica em Radioterapia, através do estabelecimento de um protocolo de medidas, calibrações para cada feixe e energia utilizada e controle do sistema de planejamento utilizado para os cálculos de dose.

Palavras-chave: Dosimetria OSL, Al_2O_3 , carbono grafite, nanoestruturas de carbono, terras-raras, Radioterapia.

ABSTRACT

SCHUCH, F. F. **Study and development of optically stimulated luminescent dosimeters of α - Al_2O_3 with carbon nanostructures and rare-earth oxides for use in Radiotherapy.** 2016. 112. Thesis (PhD.- Graduate Program in Physics Applied to Medicine and Biology) – Faculty of Philosophy, Sciences and Letters, University of São Paulo, Ribeirão Preto – SP, 2016.

High sensitivity and signal reproducibility are characteristics of optically stimulated luminescent dosimeter, instigating its use in quality control and *in vivo* dosimetry in Radiotherapy. In this work, samples of Al_2O_3 , Al_2O_3 (1%C) and Al_2O_3 with different concentrations of rare-earth and carbon nanostructures, have been studied and developed for application in Radiotherapy. Samples were obtained by manual mixing and maceration and inserted into transparent capsules, except those of Al_2O_3 (1%C) which were produced as pellets. The OSL signals for all tested materials showed increasing response with radiation dose. The 0.02% concentration showed the highest signal intensity for all materials inserted into alumina, with exception to carbon graphite (1%). Materials were characterized by various techniques, through spectroscopic and structural analysis. The OSL sensitivity of Al_2O_3 (1%C) was investigated for electron beams from 5 to 12 MeV, 6 MV photons and an Iridium-192 source. Different dosimetric characteristics of some OSL materials Al_2O_3 (0.02%Eu), Al_2O_3 (0.02%Tb), Al_2O_3 (0.02%ntC), Al_2O_3 (0.02% npC) were investigated for photons beams of 50 kVp and 6 MV and a source of Iridium-192, in a wide dose range. All materials showed reproducibility of OSL signal (deviations less than 1%) and response homogeneity up to $\pm 95\%$ (conferred for the dosimeter Al_2O_3 (0.02%ntC)). All studied materials showed satisfactory sensitivity. Samples of Al_2O_3 (1%C), Al_2O_3 (0.02%ntC) and Al_2O_3 (0.02% npC) were used in a *in vivo* dosimetry pilot study in radiotherapy. The *in vivo* dosimetry performed with the developed OSL dosimeters suggest its possible use in clinical practice in Radiotherapy by establishing a measure protocol, calibrations for each beam and energy used and control of the planning system used for dose calculations.

Keywords: OSL Dosimetry, Al_2O_3 , graphite carbon, carbon nanostructures, rare-earths, Radiotherapy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Níveis de transições eletrônicas encontrados durante o processo de irradiação e leitura do material OSL (Fonte: adaptado de MARIN, 2010).	5
Figura 2: Representação esquemática de um leitor OSL (Fonte: YUKIHARA e MCKEEVER, 2008).....	7
Figura 3: Esquemas da OSL estimulada pelos métodos de onda: (A) contínua, (B) pulsada e (C) linear. (Fonte: BØTTER-JENSEN et al., 2003)	8
Figura 4: Esquema da transição sol-gel: (A) formação de gel particulado e de (B) gel polimérico. (Fonte: ALFAYA et al., 2002).....	9
Figura 5: Estrutura eletrônica do α -Al ₂ O ₃ (Fonte: AKSELROD et al., 2007).....	10
Figura 6: Amostras OSL inseridas em cápsulas gelatinosas transparentes de 1,5 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro.....	12
Figura 7: Arranjos experimentais de irradiações de amostras OSL em um feixe de raios X de 50 kVp	13
Figura 8: Sistema de Leitura OSL.....	13
Figura 9: Sinais OSL de amostras de α -Al ₂ O ₃ com npCs de diferentes concentrações, irradiadas em um feixe de fótons de 50 kVp: (A) calcinadas à 950°C, 1100°C e 1500°C e dose de 8 Gy; (B) calcinadas à 1100°C e 1500°C e dose de 15 Gy.....	14
Figura 10: Sinais OSL de amostras α -Al ₂ O ₃ com npCs de diferentes concentrações, calcinadas à 1100°C e 1500°C, para o feixe de fótons de 1,25 MeV e dose de 15 Gy.	15
Figura 11: Sinais OSL de amostras de alumina sintetizada à 1100°C, com diferentes concentrações de ntCs, irradiadas com uma dose de 15 Gy, em feixes de fótons de (A) 50 kVp e (B) 1,25 MeV.....	16
Figura 12: Sinais médios e desvios de amostras de α -Al ₂ O ₃ (ntC) irradiadas com uma dose de 15 Gy em feixes de fótons de (A) 50 kVp e (B) 1,25 MeV.....	17
Figura 13: Sinais da alumina sintetizada e comercial irradiadas em um feixe de fótons de 50 kVp e doses de 0 a 8 Gy.....	18
Figura 14: Amostras de alumina comercial de quatro lotes diferentes irradiadas em um feixe de fótons de 50 kVp e doses de 3 e 8 Gy.	19

Figura 15: Difrátogramas de raios x das amostras de alumina sintetizada e alumina comercial.	20
Figura 16: (A) Espectro de reflectância da alumina comercial e (B) Espectro de excitação da alumina comercial.	21
Figura 17: Centros F+ compensados pelos íons divalentes de carbono (Fonte: MARIN, 2010).	22
Figura 18: Arranjos experimentais de irradiações de amostras OSL em um acelerador linear Siemens Primus do Hospital Ministro Costa Cavalcanti de Foz do Iguaçu.	25
Figura 19: Amostras de alumina com diferentes agregantes revestidas de (A) carbono e (B) ouro.....	26
Figura 20: Imagens de espectroscopia de energia dispersiva do material α - Al_2O_3 (1,5%Eu).	27
Figura 21: Espectros de energia dispersiva realizados sobre os cristais da Figura 20, referentes à região 1 e a área total, respectivamente.	27
Figura 22: Cristais de α - Al_2O_3 (1,5%Eu).	28
Figura 23: Difrátogramas das amostras de alumina comercial e da alumina com 0,5% e 1,5% de európio.....	29
Figura 24: (A) Intensidade de Reflectância e (B) Intensidade de Excitação das amostras de α - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 (1%Eu) e Eu_2O_3 em função do comprimento de onda.	30
Figura 25: Sinais OSL normalizados da alumina com diferentes concentrações de európio em função da dose de radiação, em um feixe de fótons de 6 MV.	31
Figura 26: Imagem de espectroscopia de energia dispersiva do material α - Al_2O_3 (1,5%Tb).	33
Figura 27: Espectros de energia dispersiva realizados sobre os cristais da Figura 26, referentes à a área total e a região 1, respectivamente.	33
Figura 28: Cristais de α - Al_2O_3 (1,5%Tb).	34
Figura 29: Difrátogramas das amostras de alumina comercial e da alumina com 0,5% e 1,5% de térbio.....	35
Figura 30: (A) Intensidade de Reflectância e (B) Intensidade de Excitação das amostras de α - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 (1%Tb) e Tb_2O_3 em função do comprimento de onda.	36

Figura 31: Sinais OSL normalizados da alumina com diferentes concentrações de térbio em função da dose de radiação, em um feixe de fótons de 6 MV.	37
Figura 32: Imagem de espectroscopia de energia dispersiva do material α - Al_2O_3 (1,5% ntC).	39
Figura 33: Espectros de energia dispersiva realizados sobre os cristais da Figura 32, referentes às regiões 1, 2 e 3.	39
Figura 34: Cristais de α - Al_2O_3 (1,5%ntC).	40
Figura 35: Difratogramas das amostras de alumina comercial e da alumina com 0,5% e 1,5% de nanotubos de carbono.	41
Figura 36: Intensidade de reflectância e (B) Intensidade de Excitação das amostras de α - Al_2O_3 e Al_2O_3 com 0,2%, 0,5% e 1% de ntC e ntC em função do comprimento de onda.	42
Figura 37: Sinais OSL normalizados da alumina com diferentes concentrações de nanotubos de carbono em função da dose de radiação, em um feixe de fótons de 6 MV.	43
Figura 38: Suspensão coloidal das nanopartículas de carbono.	45
Figura 39: Número de contagens pela técnica espalhamento de luz em função do diâmetro das nanopartículas de carbono.	46
Figura 40: Imagem de espectroscopia de energia dispersiva do material α - Al_2O_3 (1,5%npC).	47
Figura 41: Espectros de energia dispersiva realizados sobre os cristais da Figura 38, referentes às regiões 1, 2 e 3.	47
Figura 42: Cristais de α - Al_2O_3 (1,5%npC).	48
Figura 43: Difratogramas das amostras de alumina comercial e da alumina com 0,5% e 1,5% de nanopartículas de carbono.	49
Figura 44: (A) Espectro de absorbância e (B) Espectro de excitação das nanopartículas de carbono dissolvidas em água.	50
Figura 45: (A) Intensidade de reflectância e (B) Intensidade de Excitação das amostras de α - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 (1%npC) em função do comprimento de onda.	51

Figura 46: Sinais OSL normalizados da alumina com diferentes concentrações de nanopartículas de carbono em função da dose de radiação, em um feixe de fótons de 6 MV.....	52
Figura 47: Sinais OSL de amostras de alumina com 0,02% de Európio: (A) Intensidade de pico e (B) Integral da área.....	57
Figura 48: Sinais OSL de amostras de α -Al ₂ O ₃ (0,02%Eu) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ do sinal OSL médio e, em azul, diferenças de $\pm 5\%$ do sinal OSL médio.....	59
Figura 49: Sinais OSL de amostras de α -Al ₂ O ₃ (0,02%Tb) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ do sinal OSL médio e, em azul, diferenças de $\pm 5\%$ do sinal OSL médio.....	59
Figura 50: Sinais OSL de amostras α -Al ₂ O ₃ (0,02%ntC) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ do sinal OSL médio e, em azul, diferenças de $\pm 5\%$ do sinal OSL médio.....	60
Figura 51: Sinais OSL de amostras de α -Al ₂ O ₃ (0,02%npC) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ do sinal OSL médio e, em azul, diferenças de $\pm 5\%$ do sinal OSL médio.....	60
Figura 52: Sinais de amostras de α -Al ₂ O ₃ (0,02%Eu) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 6MV: (A) Sinais OSL; (B) Intensidade de pico dos sinais OSL. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ no sinal OSL e em azul, diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL.....	63
Figura 53: Sinais de amostras de α -Al ₂ O ₃ (0,02%Tb) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 6MV: (A) Sinais OSL; (B) Intensidade de pico dos sinais OSL. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ no sinal OSL e em azul, diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL.....	63
Figura 54: Sinais de amostras de α -Al ₂ O ₃ (0,02%ntC) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 6MV: (A) Sinais OSL; (B) Intensidade de pico dos sinais OSL. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ no sinal OSL e em azul, diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL.....	64

Figura 55: Sinais de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 6MV: (A) Sinais OSL; (B) Intensidade de pico dos sinais OSL. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ no sinal OSL e em azul, diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL.	64
Figura 56: Sinais OSL de amostras de alumina com 0,02% de európio, térbio, nanotubos e nanopartículas de carbono, irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 50 kVp. A linha tracejada em azul representa diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL	66
Figura 57: Desvanecimento do sinal OSL com intervalo de horas após a irradiação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de európio, térbio, nanotubos e nanopartículas de carbono.....	67
Figura 58: Desvanecimento do sinal OSL com dias após a irradiação para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de európio, térbio, nanotubos e nanopartículas de carbono.....	68
Figura 59: Intensidade OSL de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C): (A) em função da dose de radiação para feixes de elétrons e fótons e (B) em função do poder de freamento dos elétrons.....	71
Figura 60: Arranjo experimental de irradiações de amostras OSL em uma fonte de braquiterapia com Ir-192.....	72
Figura 61: Sinais de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C) irradiadas em uma fonte de Irídio-192 para doses de: (A) 2 Gy a 10 Gy. (B) 7 Gy.	73
Figura 62: Sinais OSL de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) em função da dose de radiação para um feixe de fótons de 6 MV.....	74
Figura 63: Sinais OSL de amostras de alumina com 0,02% de európio, térbio, nanotubos e nanopartículas de carbono, irradiadas em uma fonte de Irídio-192.....	76
Figura 64: Intensidades OSL em função da dose de radiação para o feixe de fótons de 6 MV para o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C).....	79
Figura 65: Frequência absoluta das diferenças percentuais entre as doses medidas pelo material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C) e as doses planejadas para pacientes em tratamento de próstata.....	80
Figura 66: Diferenças percentuais entre as doses medidas e calculadas no eixo central, na superfície da pele, dos campos de radiação de cada paciente.	81

Figura 67: Frequência das diferenças percentuais entre as doses medidas pelos materiais $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% npC) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% ntC) e as doses calculadas pelo sistema de planejamento PROWESS para tratamentos de cabeça e pescoço. 83

Figura 68: Diferenças entre doses medidas e calculadas no eixo central, na superfície da máscara, de pacientes em tratamento de cabeça e pescoço, para medidas realizadas com os materiais: (A) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) e (B) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC). 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferenças percentuais entre as respostas OSL da alumina e da alumina com as diferentes concentrações de európio para a dose de 3 Gy.....	32
Tabela 2: Diferenças percentuais entre as respostas OSL da alumina e da alumina com as diferentes concentrações de térbio para a dose de 3 Gy.....	38
Tabela 3: Diferenças percentuais entre as respostas OSL da alumina e da alumina com as diferentes concentrações de nanotubos de carbono para a dose de 3 Gy.....	44
Tabela 4: Diferenças percentuais entre as respostas OSL da alumina e da alumina com as diferentes concentrações de nanopartículas de carbono para a dose de 3 Gy.....	53
Tabela 5: Desvios entre os sinais OSL para análise de intensidade de pico e integral da área.....	57
Tabela 6: Desvios padrão das médias OSL relativas à Reprodutibilidade do processo de manufatura dos materiais.....	61
Tabela 7: Reprodutibilidade do sinal OSL de amostras dos materiais Al_2O_3 com 0,02% de: európio; térbio; ntC e npC.....	62
Tabela 8: Desvanecimento do sinal OSL com o intervalo de horas após a irradiação....	67
Tabela 9: Desvanecimento do sinal OSL com o intervalo de horas após a irradiação....	69
Tabela 10: Sensibilidades e intensidades dos sinais OSL para 2 Gy, para feixes de elétrons de 5, 7 e 12 MeV e de fótons de 6 MV.....	72
Tabela 11: Sensibilidade dos dosímetros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de európio, térbio, npC e ntC, para 2 Gy para um feixe de fótons de 6 MV.....	75
Tabela 12: Sensibilidade dos dosímetros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de európio, térbio, npC e ntC, para 7Gy para uma fonte de irídio-192.....	76
Tabela 13: Diferenças percentuais entre doses medidas e calculadas no centro do campo, na superfície da pele, de pacientes em tratamento de câncer de próstata.....	82
Tabela 14: Diferenças percentuais entre as doses medidas e prescritas, medidas por amostras de alumina com 0,02% de nanopartículas e nanotubos de carbono para pacientes em tratamento de cabeça e pescoço.....	85

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA.....	4
2.1. Procedimentos experimentais: Detectores de alumina com carbono.....	11
2.1.1. Síntese da alumina.....	11
2.1.2. Alumina sintetizada <i>versus</i> Alumina comercial.....	17
3. MATERIAIS OSL À BASE DE ALUMINA PARA DOSIMETRIA.....	22
3.1. Materiais dosimétricos e procedimentos experimentais.....	24
3.1.1. α -Al ₂ O ₃ (Eu).....	25
3.1.2. α -Al ₂ O ₃ (Tb).....	32
3.1.3. α -Al ₂ O ₃ (ntC).....	38
3.1.4. α -Al ₂ O ₃ (npC).....	45
4. DOSIMETRIA OSL.....	57
4.1. Análise do sinal OSL.....	58
4.2. Reprodutibilidade do processo de manufatura.....	60
4.3. Reprodutibilidade Dosimétrica.....	63
4.4. Homogeneidade de grupo.....	64
4.5. Desvanecimento do sinal OSL.....	68
4.6. Sensibilidade.....	71
4.6.1. Amostras de α -Al ₂ O ₃ (1%C).....	72
4.6.2. Amostras de α -Al ₂ O ₃ (0,02%Eu), α -Al ₂ O ₃ (0,02%Tb), α -Al ₂ O ₃ (0,02%ntC), α -Al ₂ O ₃ (0,02%npC).....	75
5. DOSIMETRIA <i>IN VIVO</i>	79
5.1. Procedimentos experimentais: Dosimetria in vivo com dosímetros OSL.....	79
5.1.2 Dosímetros α -Al ₂ O ₃ (1%C).....	79
5.1.2. Dosímetros α -Al ₂ O ₃ (0,02%ntC) e α -Al ₂ O ₃ (0,02%npC).....	83
6. CONCLUSÕES.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1. INTRODUÇÃO

A Radioterapia é uma modalidade terapêutica que utiliza radiação ionizante para o controle e erradicação de neoplasias malignas e benignas. Esta usa cada vez mais recursos tecnológicos para garantir precisão e exatidão na administração da dose, garantindo controle tumoral e protegendo tecidos adjacentes (NASCIMENTO *et al*, 2015). A precisão e controle das doses administradas aos pacientes é realizado através do controle da qualidade e da dosimetria *in vivo*, garantindo que os objetivos do tratamento sejam atingidos (YOUNG *et al*, 2016). Protocolos internacionais recomendam a precisão na entrega da dose ao volume-alvo do tumor entre -5% a 7% (ICRU REPORT 62, 1999).

O controle na entrega da dose em tratamentos radioterápicos é estabelecido através do uso de dosímetros com características adequadas, como elevada sensibilidade à radiação ionizante e resolução espacial (JURSINIC, 2015). Alguns dos dosímetros mais utilizados na prática clínica são as câmaras de ionização, utilizada como dosímetro de referência por protocolos internacionais (TRS-398, 2000), os filmes radiográficos e os dosímetros termoluminescentes (TLD, do inglês *Thermoluminescence Dosimetry*). O uso dos TLDs no controle da qualidade, no entanto, implica na leitura posterior à irradiação e na necessidade de processamento térmico antes e depois das irradiações (GHOMEISHI *et al*, 2015).

A dosimetria por luminescência opticamente estimulada (OSL, do inglês *Optically Stimulated Luminescence*) é um método que vem sendo estudado para uso nas mesmas aplicações da dosimetria termoluminescente (MALTHERZ *et al*, 2016). O método utiliza estimulação luminosa ao invés de calor para o processo de emissão de luz pelo material irradiado (PALAN *et al*, 2016). As aplicações OSL incluem dosimetria individual externa, métodos de datação e dosimetria espacial (EKENDAHL, BULANEK, JUDAS, 2016; RICHTER *et al*, 2015; JACOBS, ROBERTS, 2015). Na radioterapia, o materiais OSL vem sendo testados como uma nova alternativa dosimétrica no controle da qualidade e dosimetria *in vivo* (MATSUSHIMA *et al*, 2015).

Dispositivos OSL podem apresentar características como alta sensibilidade, estabilidade, reprodutibilidade de resposta e resolução espacial (KOOK *et al*, 2015). A elevada sensibilidade do material OSL deve-se ao grande número de armadilhas de elétrons termicamente estáveis, que armazenam a informação dosimétrica por um longo período de tempo, sem desvanecimento significativo do sinal (POLYMERIS *et al*, 2015).

Atualmente a alumina dopada com carbono (α -Al₂O₃:C) é utilizada comercialmente para a aplicação na dosimetria OSL (SONI, MISHRA, 2016). O material α -Al₂O₃:C apresenta a vantagem de possuir armadilhas de energia térmica e óptica, que

armazenam a informação dosimétrica por um longo período, sem perda significativa do sinal (Wu *et al*, 2016). No entanto, há a necessidade de otimização na relação sinal-ruído e melhora na sensibilidade dosimétrica do material, para fins de avaliação das incertezas na administração da dose em tratamentos radioterápicos.

Além da alumina dopada com carbono, outros materiais termoluminescentes já conhecidos, como, por exemplo, LiF: Mg, Ti, Li₂B₄O₇: Cu, CaSO₄: Tm e CaF₂: MnA, vêm sendo investigados também em dosimetria OSL, com o objetivo de se verificar o processo OSL na região do infravermelho (KIMBERLEE, WILLIAM, MUHAMMAD, 2015). No entanto, estes ainda apresentam sinais menores, em torno de uma ordem de grandeza, quando comparados a α -Al₂O₃:C (KIMBERLEE, WILLIAM, MUHAMMAD, 2015). Embora a alumina com carbono seja o material mais utilizado em dosimetria OSL, as características dosimétricas desse material ainda são restritivas para uso em aplicações clínicas com baixas doses ou em situações em que dosímetros de pequenas dimensões sejam necessários (WU *et al*, 2016). O aumento da sensibilidade dos dosímetros OSL vem sendo explorado através de estudos de dopantes ou agregantes que possuem a função de aumentar as armadilhas dosimétricas do cristal OSL (PATRA *et al*, 2016). Mercúrio, fósforo e cobre são alguns dopantes utilizados para investigações OSL, quando associados ao cristal fluoreto de sódio (NaF), apresentando em sua forma final, sensibilidade comparável ao material comercialmente disponível α -Al₂O₃:C (GAIKWAD, PATIL, KULKARNI, BHATT, MOHARIL, 2016). Nas mesmas condições de investigação, o uso do dopante terra-rara Európio vem sendo estudado em diferentes cristais, como por exemplo, SrAl₂O₄O e de Na₂LiPO₄ (NAKAUCHI *et al*, 2016; PATRA *et al*, 2016).

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de materiais OSL com características adequadas para aplicação clínica em Radioterapia, nesse trabalho, foram estudados diferentes agregantes associados à matriz de alumina. Desta forma, alumina sintetizada e comercial foram combinadas com agregantes terras-raras európio e térbio e nanopartículas e nanotubos de carbono. Para avaliação dos materiais OSL desenvolvidos foram realizadas caracterizações ópticas e estruturais, além de testes dosimétricos em condições clínicas. Além do desenvolvimento e testes dosimétricos com os materiais propostos, um estudo piloto de aplicação clínica desses dosímetros foi realizado.

O capítulo 2 desse trabalho descreve o fenômeno da Luminescência Opticamente Estimulada, as propriedades de materiais OSL e sistemas de leitura OSL. Apresenta também, os procedimentos de manufatura e caracterização da matriz de alumina sintetizada nesse trabalho, através da análise sol-gel e comparações com alumina comercial para verificação de sua resposta em função da dose de radiação.

Apresenta ainda, o sinal de alumina associada a materiais nanoestruturados de carbono e óxidos terras-raras como agregantes, que foi também avaliado para fins de comparações de sensibilidade e reprodutibilidade da resposta OSL.

O capítulo 3 desta tese apresenta as características gerais dos materiais OSL estudados. São descritos os aspectos experimentais da caracterização das amostras de alumina com diferentes concentrações de agregantes nanoestruturados de carbono e terras-raras, através de medidas espectroscópicas, análise morfológica e elementar dos materiais OSL por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Neste capítulo, também é apresentada a escolha da concentração dos agregantes associado à matriz de alumina em função da dose de radiação, através da análise da intensidade do sinal OSL.

O capítulo 4 apresenta a quantificação da intensidade do sinal OSL, através de comparações de resposta de intensidade de pico e integral da área. Este capítulo também apresenta os resultados obtidos para os testes dosimétricos dos materiais OSL estudados.

O capítulo 5 dessa tese apresenta um estudo piloto de aplicação dos dosímetros OSL, propostos nesse trabalho, em dosimetria *in vivo* em Radioterapia.

O capítulo 6 apresenta as conclusões sobre as características OSL dos materiais desenvolvidos, bem como a potencialidade desses materiais para a verificação da entrega de dose em tratamentos radioterápicos.

O capítulo 7 apresenta as referências bibliográficas utilizadas nesse trabalho.

2. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA

A luminescência opticamente estimulada refere-se à emissão de luz por um material isolante ou semicondutor, previamente irradiado, e estimulado por uma fonte de luz, de comprimento de onda compatível com a região de absorção energética do material. O método segue os mesmos conceitos do fenômeno da termoluminescência (TL), porém a leitura TL exige o tratamento térmico prévio do material dosimétrico. Em OSL, o tratamento térmico é substituído pela estimulação luminosa para que o material libere a informação de dose absorvida, tornando o procedimento mais prático e de rápida aquisição dosimétrica (OLKO, 2010). Além disso, dosímetros termoluminescentes (TLDs, do inglês *Thermoluminescent Dosimeters*) estão sujeitos ao desvanecimento do sinal pós-irradiação. A dosimetria OSL tornou-se um método largamente aceito para dosimetria individual durante as duas últimas décadas, principalmente por causa do sucesso do dosímetro comercialmente disponível, a alumina dopada com carbono ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$), pela empresa norte-americana Landauer (KEARFOT *et al.*, 2015).

Os níveis de energia de materiais OSL são compostos por uma banda de valência (ocupada por elétrons), uma banda de condução (vazia) e uma banda proibida que separa as anteriores (BØTTER-JENSEN, 2010). Na banda proibida encontram-se as armadilhas dosimétricas, compostas por estados metaestáveis de energia, as quais têm a função de capturar e reter cargas quando o material é irradiado (JAIN *et al.*, 2004). Quando irradiado, o material OSL transfere os elétrons que ocupavam a banda de valência à banda de condução, deixando buracos na banda de valência (MARIN, 2010). Elétrons e buracos movimentam-se livremente e, então, recombina-se ou são capturados pelas armadilhas na banda proibida gerando luminescência (SPASIC *et al.*, 2013, SOUZA, 2009). O número de elétrons armadilhados, refere-se à intensidade do sinal OSL, que é proporcional à dose de radiação ionizante absorvida pelo material (BOTTER-JENSEN *et al.*, 2003). Durante a leitura, o material OSL é exposto a uma fonte luminosa, de comprimento de onda adequado que o estimula, convertendo a informação dosimétrica em um sinal luminoso equivalente. No final do processo, as cargas armadilhadas voltam à banda de condução através da absorção da energia da fonte de excitação e à banda de valência através da emissão de energia luminosa. Esse processo acontece para cada leitura executada no sistema dosimétrico e o resultado é um valor de contagem proporcional à dose de radiação (MARIN, 2010).

A luz emitida pelo material é quantificada através de um tubo fotomultiplicador acoplado à uma eletrônica específica, e sua intensidade aumenta de acordo com a quantidade de elétrons ou buracos armadilhados durante a irradiação. Uma maior

quantidade de fótons estimuladores aumenta, ainda, a probabilidade de desarmadilhar cargas, aumentando, assim, a probabilidade de recombinação do par elétron-buraco e a intensidade do sinal OSL (BOTTER-JENSEN *et al.*, 2003). O sinal OSL varia, também, de acordo com a sensibilidade do material, que varia de acordo com a dose depositada (SOUZA, 2009).

Armadilhas dosimétricas

Quando o material OSL previamente irradiado é estimulado por uma fonte de luz de comprimento de onda adequado, os elétrons (ou os buracos, dependendo do tipo de armadilha) absorvem a energia proveniente da luz, escapam das armadilhas e são atraídos para as bandas de condução e de valência (SAWAKUCHI *et al.*, 2011).

A Figura 1 mostra os estados de transições que ocorrem durante o processo de irradiação e leitura do material OSL, onde o par elétron-buraco é formado.

Figura 1: Níveis de transições eletrônicas encontrados durante o processo de irradiação e leitura do material OSL (Fonte: adaptado de MARIN, 2010).

O material OSL é composto por quatro tipos de armadilhas para elétrons, segundo sua energia: as superficiais, representada pelo Nível 1; as dosimétricas, representada pelo Nível 2; as profundas, representadas pelo Nível 3. As armadilhas superficiais para buracos são representadas pelo Nível 4, perto da banda de valência. (MARIN, 2010).

As armadilhas superficiais estão relacionadas com o fenômeno da fosforescência e com o aumento da intensidade do sinal OSL logo após o estímulo luminoso. Estes níveis de energia são os responsáveis pela perda rápida da informação

dosimétrica das cargas armadilhadas, uma vez que se localizam próximos à fronteira com a banda de condução e com a banda de valência. Perdas significativas de sinais (desvanecimento) podem ocorrer neste nível de energia, em curtos intervalos de tempo e em condições normais de temperatura (MARIN, 2010). O fenômeno da fosforescência pode atrapalhar na coleta do sinal OSL, uma vez que uma grande parte da informação dosimétrica pode ser convertida em fosforescência se o sinal for coletado logo após a irradiação. Dessa forma, torna-se necessário um intervalo de tempo apropriado entre a irradiação e leitura das amostras OSL (YUKIHARA *et al.*, 2011).

As armadilhas dosimétricas possuem a informação da intensidade do sinal OSL normalmente utilizada para as aplicações em dosimetria, devido a uma combinação de estabilidade do sinal e sensibilidade (YUKIHARA *et al.*, 2008).

As armadilhas profundas encontram-se cheias de elétrons e buracos armadilhados, podendo influenciar na sensibilidade do material OSL. O aumento ou não da sensibilidade do material pode, desta forma, estar relacionado com o histórico da irradiação do dosímetro OSL (YUKIHARA *et al.*, 2004; YUKIHARA *et al.*, 2010). No entanto, a retenção de cargas pelas armadilhas profundas permite um maior número de recombinação por elétrons disponíveis nessa região, o que leva a um aumento na sensibilidade do dosímetro (YUKIHARA *et al.*, 2010).

Sistema de Leitura

Os sistemas de leitura disponíveis comercialmente são liderados pelo laboratório dinamarquês *Riso National Laboratory* e pela empresa norteamericana *Landauer Inc* (BØTTER-JENSEN, 2003). O sistema deve ser composto por uma fonte emissora de luz, para o estímulo do material durante a leitura, de um tubo fotomultiplicador para detecção da luminescência emitida e por uma eletrônica associada para a quantificação do sinal. São utilizados filtros para selecionar o intervalo de comprimentos de onda adequados para a excitação do dosímetro e para a leitura no tubo fotomultiplicador. A Figura 2 mostra uma representação esquemática de um leitor OSL.

Figura 2: Representação esquemática de um leitor OSL (Fonte adaptada de YUKIHARA e MCKEEVER, 2008).

Existem três formas de estimular opticamente o material luminescente: por onda contínua; a modulação linear e a pulsada. A luminescência estimulada por onda contínua (CW-OSL, do inglês *Continuous Wave-OSL*), a amostra é estimulada com uma intensidade de luz constante enquanto o sinal OSL está sendo medido (BØTTER-JENSEN *et al.*, 1999). Neste modo de estímulo da OSL, filtros são necessários para discriminar a luz de estímulo e a emissão de luz pelo detector. A partir de uma intensidade inicial, o sinal luminescente tende a diminuir com o tempo, conforme as armadilhas OSL vão se esvaziando (AKSELROD *et al.*, 2007). O dosímetro é monitorado a partir do instante em que a fonte de luz é ligada até o momento em que o sinal atinge um nível de fundo constante.

Outro método de estímulo da OSL é a modulação linear (LM-OSL, do inglês *Linear-Modulated-OSL*) (BØTTER-JENSEN *et al.*, 1999). Neste método de estimulação, a intensidade da luz aumenta linearmente com o tempo durante a leitura. Diferentemente da estimulação contínua, a LM-OSL tem a característica de cortar o estímulo luminoso enquanto o sinal é capturado para a leitura. Inicialmente a taxa de liberação de elétrons presos é pequena, devido ao baixo poder de estimulação, mas aumenta com a estimulação até um valor máximo, quando a leitura é iniciada. A partir disso, o sinal diminui de maneira não linear como consequência da diminuição de cargas aprisionadas (DULLER *et al.*, 2003).

A luminescência opticamente estimulada pelo método pulsado (POSL, do inglês *Pulsed-OSL*) é, normalmente, utilizada para avaliar a intensidade luminosa de dosímetros expostos a baixas doses, e foi introduzida por McKeever e Akselrod nos anos 90 (AKSELROD *et al.*, 1999). O material sofre um bombardeamento por pulsos luminosos discretos de um laser enquanto o sinal é coletado. Em POSL existe a necessidade do uso de filtros ópticos a fim de discriminar a luz de emissão e de estímulo,

conforme esta diminui. A discriminação entre a luz de estímulo e a emitida no modo POSL é realizada no tempo, ao invés da resolução de comprimento de onda como é realizado pelos métodos CW-OSL e LM-OSL (DULLER *et al.*, 2003).

Dentre esses modos de estimulação, o mais utilizado é o CW-OSL. A Figura 3 apresenta os esquemas das OSL pelos diferentes métodos de estimulação.

Figura 3: Esquemas da OSL estimulada pelos métodos de onda: (A) contínua, (B) linear e (C) pulsada. (Fonte: BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003).

Outro método de aquisição do sinal OSL é através de dispositivos de tempo real, quando a estimulação com a luz se dá ao mesmo tempo da irradiação, através do uso de detectores OSL de fibras ópticas (ANDERSEN *et al.*; 2010).

Óxido de Alumínio (Al_2O_3)

O uso de compostos de óxido de alumínio (alumina) como material dosimétrico começou no início dos anos 50. Foi utilizado em dosimetria termoluminescente, quando associado ao dopante carbono ($\alpha-Al_2O_3:C$). Outros materiais foram testados como dopantes, porém não obtiveram o mesmo sucesso. No final dos anos 80, o mesmo material começou a ser testado em dosimetria OSL, provando ter maior sensibilidade quando comparada à dosimetria TL (MCKEEVER, 2011).

A alumina é comumente obtida pelo processo de síntese sol-gel (ALFAYA *et al.*, 2002). O processo de sol-gel trata de qualquer rota de síntese de materiais onde em um determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol define uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (ALFAYA *et al.*, 2002).

Conforme a Figura 4A, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias. Já para os géis poliméricos, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (ver Figura 4B).

Figura 4: Esquema da transição sol-gel: (A) formação de gel particulado e de (B) gel polimérico. (Fonte: ALFAYA *et al.*, 2002)

A alumina na sua forma estável (tipo alfa), é disponível comercialmente, por diferentes laboratórios, apresentando elevados graus de pureza. A alumina calcinada tipo alfa pode ser produzida industrialmente pela calcinação relativamente intensa do hidróxido de alumínio, que é obtido a partir da purificação da bauxita através do chamado processo Bayer (ALCOA, 2016). Suas partículas constituem-se de aglomerados de cristais de alumina alfa, com baixa área superficial. Este processo produtivo confere à alumina calcinada tipo alfa elevada estabilidade química e térmica (ALCOA, 2016).

Os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possuem uma estrutura hexagonal compacta, conforme a Figura 5. Quando dopada, a alumina é submetida a altas temperaturas em uma atmosfera rica em carbono, para logo ser cristalizada a baixa pressão (KLIMCZYK *et al.*, 2016).

Figura 5: Estrutura eletrônica do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fonte: AKSELROD *et al.*, 2007).

Esta estrutura permite a criação de vacâncias estáveis de oxigênio, geradas através de um processo denominado coloração por subtração (MARIN, 2010). A estrutura pode ser descrita por um grande número de planos compostos por íons coordenados de O^{2-} e Al^{3+} ocupando 2 ou 3 interstícios octaédricos (AKSELROD *et al.*, 2007). A remoção de íons de O^{2-} cria uma região duplamente positiva, desde que o oxigênio removido é duplamente negativo. Como o íon removido é bivalente, o centro F armadilha um ou dois elétrons, resultando em um centro F^+ ou F neutro. Os centros F^+ são formados em grande quantidade no material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ com uma carga compensadora positiva única quando o dopante bivalente C^{2+} substitui o Al^{3+} trivalente (AKSELROD *et al.*, 1990).

2.1. Procedimentos experimentais: Detectores de alumina com carbono

Nesse trabalho, foi realizada síntese da alumina pela rota sol-gel, incluindo variações de parâmetros de tempo e temperaturas de calcinação para análise da variação na sensibilidade dosimétrica. A resposta da alumina tipo alfa comercial também foi analisada e, posteriormente, comparada com a alumina sintetizada. A inserção de agregantes de nanopartículas e nanotubos de carbono na alumina sintetizada e comercial foi realizada para comparações preliminares de intensidade de sinais em função da energia e dose de radiação. Foi, ainda, realizada uma análise espectral em função do comprimento de onda de absorção e excitação da alumina.

2.1.1. Síntese de alumina

A síntese da alumina foi realizada em laboratório do Departamento de Química, também da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

Sínteses sol-gel foram realizadas para a formação e calcinação do hidróxido de alumínio ($\text{Al}_2(\text{OH})_3$) e obtenção da matriz alumina. Para o processo de síntese foram utilizados os materiais dióxido de alumínio ($2\text{Al}_2(\text{OH})_3$) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). A reação química do processo é dada por:

Primeiramente, foi realizado o processo de titulação de neutralização do material. Essa fase consiste em determinar a concentração e volume de uma dada substância a partir de um titulante com concentração bem definida. O titulante deve ser padronizado a partir de um padrão primário, possuindo entre outros, alto grau de pureza e fácil secagem (ALFAYA *et al.*, 2002). Dessa maneira, a síntese é baseada em uma solução padrão, de concentração e volume conhecidos.

Nesse trabalho foram utilizados como soluções padrão: 1ml de NaOH e 0,1 ml de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. As concentrações das soluções foram obtidas pelas seguintes proporções: Solução 1: 4 g de NaOH dissolvidas em 100 ml de água deionizada e Solução 2: 17 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dissolvidas em 500 ml de água deionizada. A solução 1 foi inserida na Solução 2 por gotejamento e ajuda de um agitador térmico.

A calcinação do material $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ foi realizada às temperaturas de 950°C, 1100°C e 1500°C em um Forno Mufla, da marca EDG equipamentos (CARDOSO,

2010). O tempo de calcinação utilizado foi de 1 hora 30 minutos, a uma taxa de aquecimento de 5°C/minutos.

Para o caso do agregante nanopartícula de carbono (npC), este foi inserido na alumina durante o processo de titulação da mesma. As npC foram dissolvidas em água deionizada e inseridas na alumina durante o processo de titulação da síntese sol-gel da alumina. A mistura ficou em repouso durante dois dias para um processo de decantação. Após a decantação, o material foi filtrado para a obtenção da fase sólida.

Amostras contendo aproximadamente 50 mg de alumina com os diferentes agregantes foram inseridas em cápsulas transparentes de 0,5 cm de diâmetro e 1,5 cm de altura, mostradas na Figura 6.

Figura 6: Amostras OSL inseridas em cápsulas gelatinosas transparentes de 1,5 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro.

Para comparações de sensibilidade dosimétrica do material produzido nas diferentes temperaturas de calcinação e concentrações dos agregantes, as amostras em estudo foram irradiadas em um feixe de 50 kVp (aparelho de raios X *Moxtek, Magnun® X-ray Tube*), com campo circular de raio 2,3 cm, a uma distância de 19 cm da fonte de radiação, conforme mostrado na Figura 7.

As leituras das amostras foram obtidas por um leitor desenvolvido pelo laboratório de Dosimetria e Instrumentação Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco. O sistema é composto por: uma fonte de estimulação luminosa, um LED azul com picos de emissão em 460 nm; um tubo fotomultiplicador e um filtro Hoya U340, com transmissão no intervalo de 270 e 370 nm. As amostras foram estimuladas com luz constante, através do método contínuo, enquanto os sinais OSL foram coletados. O leitor é mostrado na Figura 8.

Figura 7: Arranjos experimentais de irradiações de amostras OSL em um feixe de raios X de 50 kVp.

Figura 8: Sistema de Leitura OSL

Alumina sintetizada com nanopartículas de carbono

A Figura 9A apresenta os sinais OSL das amostras de alumina com nanopartículas de carbono em função das temperaturas de calcinação de 950, 1100 e 1500°C e concentrações de 0, 0,2%, 0,5% e 1% em massa dos agregantes, irradiadas com uma dose de 8 Gy. As mesmas amostras calcinadas à temperaturas de 1100°C e 1500°C foram irradiadas no mesmo feixe com uma dose de 15 Gy, como apresentado na Figura 9B. Para todos os dados foram realizadas triplicatas e são apresentadas as médias de leituras das três amostras. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da

massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras.

Figura 9: Sinais OSL de amostras de α - Al_2O_3 com npCs de diferentes concentrações, irradiadas em um feixe de fótons de 50 kVp: (A) calcinadas à 950°C, 1100°C e 1500°C e dose de 8 Gy; (B) calcinadas à 1100°C e 1500°C e dose de 15 Gy.

É possível observar pela Figura 9A que os sinais das amostras calcinadas à temperatura de 950°C apresentaram valores de intensidade OSL baixos, próximo ao valor de intensidade de fundo do leitor (por volta de 9,23 unidades arbitrárias). Além disso, os sinais para essa temperatura permanecem aproximadamente constantes, apresentando maiores desvios nas medidas, o que indica que essa temperatura ainda não é suficiente para a calcinação do material testado. As diferenças percentuais entre as medidas das amostras calcinadas à 950° em relação às outras temperaturas de calcinação são de até 79%, verificada para as amostras de maior concentração do agregante. Quando se compara as temperaturas de 1100° C e 1500 °C essa diferença cai para, no máximo, 32%, verificado para as amostras sem a presença do agregante.

Ainda para a dose de 8Gy (Figura 9A), os sinais OSL referentes às amostras sem a presença do agregante, calcinadas à temperatura de 1500°C, apresentam as maiores intensidades de sinal. Para essa temperatura, as amostras com as diferentes concentrações de npCs apresentam, ainda, maior variação de leitura dos que os sinais para as amostras calcinadas a 1100°C. Já as amostras calcinadas à temperatura de 1100°C apresentaram menores valores em intensidade, porém com menores desvios entre as medidas. Nesse caso, as diferenças entre os sinais das amostras sem o agregante e as amostras com o agregante são menores (de até 37%). Dessa forma, essa temperatura de calcinação se apresenta como a mais apropriada para medidas OSL. De modo geral, os sinais OSL diminuem com a concentração do agregante em

comparação com a alumina pura. Para tanto, as nanopartículas podem estar se ligando com os centros de luminescência, preenchendo os buracos (armadilhas dosimétricas) e diminuindo a resposta do dosímetro. Outra hipótese é a de que a energia de absorção das npCs não esteja em conformidade com a energia de estimulação luminosa do sistema de leitura OSL, requerendo uma modificação na instrumentação de leitura.

Aumentando-se a dose de radiação para 15 Gy (Figura 9B), para o mesmo feixe de 50 kVp, se observam com mais evidência as diferenças entre os sinais OSL de amostras calcinadas à 1100°C e 1500 °C. Os sinais OSL não normalizados obtidos pelas amostras irradiadas com a dose de 15 Gy aumentaram até 75% em relação à dose de 8 Gy, para a mesma energia de radiação. Além disso, os erros associados as medidas também diminuíram com o aumento da dose de radiação. Para a temperatura de 1500°C, o sinal da alumina pura apresenta um grande valor em intensidade. No entanto, o sinal das amostras calcinadas a 1500°C cai significativamente com a concentração do agregante (até 32%). Ao contrário, as amostras calcinadas à 1100°C apresentam um aumento significativo, de até 79%, do sinal das amostras com a presença do agregante em relação às amostras puras. Dessa forma, para maiores doses de radiação, a temperatura de calcinação de 1100°C apresenta a melhor resposta em intensidade OSL com a concentração do agregante.

As mesmas amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes concentrações de npCs, calcinadas à 1100°C e 1500°C, foram irradiadas em um feixe de fótons de 1,25 MeV (Cobalto – 60), com uma dose de 15 Gy, como mostrado na Figura 10.

Figura 10: Sinais OSL de amostras $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com npCs de diferentes concentrações, calcinadas à 1100°C e 1500°C, para o feixe de fótons de 1,25 MeV e dose de 15 Gy.

Na Figura 10 observa-se aumento de intensidade OSL com a concentração das npCs para as duas temperaturas de calcinação estudadas até a concentração de 0,5%, diminuindo para a maior concentração estudada. Os sinais OSL referentes às amostras calcinadas à 1500°C crescem cerca de 20% com o a inserção do agregante na alumina (para as concentrações de 0,2% e 0,5%) e decaem cerca de 40% com a concentração de 1%. Já os sinais OSL referentes as amostras calcinadas à 1100°C aumentam com a concentração até 0,5% (81% da alumina pura em relação a alumina com 0,2% de npC e 46% da alumina com 0,2% de npC para a alumina com 0,5%) e volta a decair, cerca de 35%, para a concentração de 1%. Novamente, a temperatura de 1100°C se apresenta como a mais adequada para a calcinação das amostras.

Alumina sintetizada com nanotubos de carbono

Amostras de alumina sintetizada com concentrações de até 5% em massa de nanotubos de carbono, inseridos na alumina após a titulação, e calcinadas à 1100°C foram irradiadas em feixes de fótons de 50 kVp e MeV (Cobalto – 60), com uma dose de 15 Gy.

As Figuras 11A e 11B apresentam os sinais OSL dessas amostras em função do tempo, para diferentes concentrações do agregante nanotubo de carbono e energias. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras.

Figura 11: Sinais OSL de amostras de alumina sintetizada à 1100°C, com diferentes concentrações de ntCs, irradiadas com uma dose de 15 Gy, em feixes de fótons de (A) 50 kVp e (B) 1,25 MeV.

Os sinais OSL aumentam com a concentração dos ntCs para as duas energias de radiação. No entanto, ainda apresentam baixas intensidades para uma dose elevada em uso clínico (15 Gy). É possível verificar uma significativa dependência de resposta entre as energias. As amostras irradiadas no feixe de 50 kVp apresentam sinais OSL até 66% maiores que os sinais da energia de 1,25 MeV (Cobalto – 60).

As Figuras 12A e 12B apresentam as médias e os desvios dos sinais apresentados nas Figuras 11A e 11B. Foram realizadas médias entre as exposições de três amostras de mesma concentração do agregante.

Figura 12: Sinais médios e desvios de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ntC) irradiadas com uma dose de 15 Gy em feixes de fótons de (A) 50 kVp e (B) 1,25 MeV.

A presença do agregante ntC na alumina mostrou aumento na resposta das amostras no intervalo das concentrações testadas. Nessas duas energias, entretanto, a variação da resposta não é linear com a concentração. Além disso, os desvios associados às medidas realizadas para concentração de 5% de agregante são maiores em ambas as energias, indicando uma possível maior heterogeneidade das amostras produzidas com essa concentração.

2.1.2. Alumina sintetizada *versus* Alumina comercial

Uma alternativa para a confecção dos dosímetros é o uso da alumina disponível comercialmente. Para fins de comparação de respostas OSL entre a alumina sintetizada e a comercial, foram irradiadas amostras sintetizadas, que foram calcinadas à 1100°C e 1500°C, e amostras de alumina comercial (A-2 Alumina calcinada ALCOA Raw Material, 99,2% de pureza) sem o tratamento térmico. Todos os sinais foram

normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras. A Figura 13 apresenta as comparações entre as matrizes para um feixe de fótons de 50 kVp e doses de 3 a 8 Gy.

Figura 13: Sinais da alumina sintetizada e comercial irradiadas em um feixe de fótons de 50 kVp e doses de 0 a 8 Gy.

A alumina sintetizada apresenta os menores valores em intensidade OSL em função da dose de radiação para as duas temperaturas de calcinação estudadas. As amostras de alumina comercial apresentam sinais OSL de intensidade até 84% maiores que as amostras de alumina sintetizada. A alumina comercial tratada à 1500°C apresenta 46% e 15% mais intensidade OSL em relação a sintetizada tratada com a mesma temperatura, para as doses de 3 Gy e 8 Gy, respectivamente. Essa diferença aumenta para 85% e 51% quando as amostras são tratadas à 1100°C. A alumina comercial calcinada à 1100°C e a alumina sem tratamento térmico apresentam resposta dosimétrica de maior intensidade e muito próximas, com diferenças de 0,2% e 4% para as doses de 3 Gy e 8 Gy, respectivamente. Além disso, as amostras de alumina comercial não irradiadas apresentam sinais menores que os sinais das outras amostras também não irradiadas, evidenciando pouca contribuição de resposta de intensidade OSL depois das irradiações.

As respostas OSL, de intensidade baixa, verificadas para as amostras de alumina sintetizada, podem ser justificadas pelo processo de manufatura, o qual pode estar formando armadilhas superficiais, devido a interferência da temperatura ambiente, fazendo com que o dosímetro perca informações dosimétricas logo após a leitura OSL.

As incertezas associadas às medidas da alumina comercial, realizadas por uma média de três amostras irradiadas, são relativamente pequenas, indicando boa repetitividade entre as medidas. Esse teste permitiu a escolha da alumina comercial sem tratamento térmico como o material de melhor resposta dosimétrica. Para melhor justificar o uso da alumina comercial foram realizadas irradiações de amostras de quatro diferentes lotes de alumina comercial em um feixe de 50 kVp e doses de 3 Gy e 8 Gy, com sinais mostrados na Figura 14.

Figura 14: Amostras de alumina comercial de quatro lotes diferentes irradiadas em um feixe de fótons de 50 kVp e doses de 3 e 8 Gy.

É possível verificar que o sinal aumenta 17% entre as doses de 3 e 8 Gy, sendo o sinal de fundo das amostras bastante baixo, próximo ao valor de intensidade de fundo do leitor (por volta de 9,23 unidades arbitrárias). As diferenças percentuais entre os sinais OSL das amostras de alumina comercial dos quatro lotes são de 0,9% e 0,04% para as doses de 3 Gy e 8 Gy, respectivamente. Esses valores indicam boa repetitividade de resposta entre as medidas, característica favorável para o uso do material em dosimetria OSL.

Para fins de comparação de propriedades estruturais entre a alumina sintetizada e a comercial, foram realizadas medidas de difração de raios X. A realização dessas medidas, consiste na incidência de raios x em um dado material, sendo espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons do átomo. Após a colisão com o elétron do meio, o fóton muda sua trajetória, porém sem perder energia. Se os átomos que geram esse tipo de espalhamento estiverem arranjados de maneira regular, pode-se dizer que as relações de fase entre os espalhamentos são periódicas e que os efeitos

de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos (GOLUBKOV *et al*, 2015). Nesse trabalho, a utilização dessa técnica de caracterização consistiu em verificar diferenças nos padrões de intensidade de difração, em relação a diferentes angulações de incidência do feixe, para a alumina sintetizada e a alumina comercial.

O aparelho utilizado para as medidas de difração de raios x foi de marca *Siemens* modelo D5005 que utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $K\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os padrões de raios X foram obtidos na faixa compreendida entre 20° e 90° (2θ) e em um passo de $0,2^\circ$ a cada segundo. As amostras em pó foram preparadas em substratos de vidro para a obtenção dos difratogramas.

Os difratogramas obtidos para as amostras de alumina sintetizada e da alumina comercial estudadas estão presentes na Figura 15.

Figura 15: Difratogramas de raios X das amostras de alumina sintetizada e alumina comercial.

Conforme a Figura 15, a difração de raios X apresenta resultados semelhantes de resposta em intensidade e estrutura morfológica para alumina sintetizada e para a alumina comercial. Essa análise permite a escolha de qualquer uma das matrizes para uso em dosimetria OSL. Além disso, os resultados discutidos anteriormente sobre a sensibilidade dosimétrica da alumina sintetizada, pelo método sol-gel, permitiram verificar sinais OSL baixos quando comparados com a alumina comercial. Dessa forma, optou-se pelo uso da alumina comercial para as medidas dosimétricas.

Uma vez definida a escolha da matriz dosimétrica a ser utilizada como base para a inserção dos agregantes neste estudo, foram coletados espectros de reflectância e

excitação da alumina comercial para verificação da região de absorção de energia. Os aparelhos utilizados para essa análise foram: um espectrofluorímetro da marca Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX 550 FluoroLog 3 para a verificação da região de excitação luminosa e, um espectrofotômetro OceanOptics HR2000+ e fonte Deutério/Halogênio DH-2000-BAL com fibra óptica R400-UV-Vis para a obtenção do espectro de reflectância difusa.

As Figuras 16A e 16B apresentam os espectros de reflectância e excitação, respectivamente, de uma amostra de alumina comercial.

Figura 16: (A) Espectro de reflectância da alumina comercial e (B) Espectro de excitação da alumina comercial.

No espectro de reflectância é possível observar energias de pico de absorbância na região de 250 nm e outro na região de 320 nm, o que pode ser confirmado pelo espectro de excitação da amostra. LEDs e *lasers* comerciais com emissão nessa região apresentam potência luminosa muito baixa para um sistema de estimulação luminosa OSL. A potência para uma fonte de luz estimuladora OSL deve possuir aproximadamente 0,8 watts com intensidade de 50 lumens (MISCHRA *et al.*, 2011). Protótipos de leitores e de sistemas de estimulação luminosa para regiões de baixos comprimentos de onda podem ser uma possível alternativa para a utilização de diferentes materiais com características promissoras para aplicações dosimétricas OSL.

O próximo capítulo desse trabalho abrangerá testes similares de caracterização realizados para a alumina comercial pura e para a alumina comercial com os agregantes de nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono e óxidos de Európio e Térbio, além da análise morfológica e elementar dos mesmos. Os testes servirão de base para as discussões dos testes dosimétricos realizados com os mesmos materiais.

3. MATERIAIS OSL À BASE DE ALUMINA PARA DOSIMETRIA

O método dopagem eletrônica, ou dopagem, em materiais semicondutores baseia-se na adição de impurezas químicas elementares em um elemento-base semicondutor com a finalidade de dotá-los de propriedades de condução (JINGHUI *et al.*, 2015).

Em OSL, o método de dopagem mais comum é o método da combustão, a chamada técnica Stepanov (AKSELROD *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2014). Por esse método, a matriz semicondutora deve ser fundida à altas temperaturas e recristalizada à baixíssima pressão, sob uma atmosfera rica em material dopante, como por exemplo, o carbono. Esta condição de crescimento deve garantir a dopagem com carbono, e a criação de vacâncias de oxigênio, chamados de centros F^+ . Tais centros, armadilham elétrons e são geradores da luminescência (MARIN, 2010). A formação de centros F^+ produzidos durante a irradiação do material OSL comercial óxido de alumínio dopado com carbono ($Al_2O_3:C$) provoca um aumento significativo da sensibilidade dosimétrica do material. Dessa forma, as armadilhas geradas nos cristais iônicos da alumina dopada com carbono em uma atmosfera rarefeita, são consequência da compensação fornecida pelas cargas dos íons de carbono bivalentes, substituindo os trivalentes de alumínio como esquematizado na Figura 17.

Figura 17: Centros F^+ compensados pelos íons divalentes de carbono (Fonte: MARIN, 2010).

O material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ vem apresentando respostas OSL promissoras para uso em dosimetria das radiações ionizantes (WU *et al.*, 2016). Sua utilização implica em vantagens como, elevada sensibilidade à radiação e rápida resposta dosimétrica, características que favorecem sua aplicação em dosimetria *in vivo* (ANDERSEN, 2009). Outras características, como boa linearidade com a dose de radiação, sinal de fundo baixo durante a estimulação luminosa, baixo desvanecimento do sinal com o tempo e a possibilidade de releituras do mesmo dosímetro, fazem desse material um forte sucessor aos demais dosímetros utilizados comercialmente (CHRUSCINSKA, 2010). No entanto, o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ possui algumas desvantagens, que não o diferencia dos demais materiais dosimétricos. Dentre elas estão a alta sensibilidade à luz e um elevado número atômico efetivo (Zeff: 11,28) (BOSS, 2006) que pode apresentar respostas com dependência energética (AKSELROD *et al.*, 2007). Além disso, há a necessidade de otimização na relação sinal-ruído e melhora na sensibilidade dosimétrica desses materiais, a fim da utilização dos mesmos na avaliação das incertezas na administração da dose em tratamentos radioterápicos.

A melhoria nas características dosimétricas pode ser conferida com a utilização de nanopartículas e nanotubos de carbono e óxidos terras-raras como agregantes, por apresentarem características de amplificação óptica do sinal luminescente, resultando em um maior número de armadilhas de elétrons (BAHAR *et al.*, 2010; RANCE *et al.*, 2010; OKAYAMA *et al.*, 2005). Embora poucas referências sejam encontradas acerca de fenômenos óticos para nanoestruturas de carbono, o material Al_2O_3 associado aos agregantes nanopartículas e nanotubos de carbono podem ter a vantagem de uma correta combinação nas profundidades de energia térmica e óptica dos centros de defeitos, separando as bandas de emissão e estimulação, além de uma elevada seção de choque de fotoionização das armadilhas. A nanoestrutura confere ao nanotubo de carbono um estado organizado de alta penetração (BAHAR *et al.*, 2010; RANCE *et al.*, 2010; KAYAMA *et al.*, 2005), garantindo ao cristal uma distribuição organizada de armadilhas eletrônicas.

Novos detectores OSL como o lítio fosfato de magnésio LiFePO_4 (LMP), brometo de cério CeBr_3 e sulfato de cálcio CaSO_4 associados à dopantes terras-raras Európio e Térbio apresentam alta sensibilidade à radiação ionizante, boa repetitividade de sinal OSL, linearidade com dose e pouco desvanecimento de sinal OSL nas primeiras semana após a irradiação (KULKARNI *et al.*, 2014; MARCZEWSKA *et al.*, 2016; SHANGKE PAN *et al.*, 2016). Estudos recentes conferem aos agregantes terras-raras Európio e Térbio, associados à matrizes semicondutoras OSL, resposta linear para doses de interesse clínico, de até 5 Gy (BARROS *et al.*, 2010; SOARES *et al.*, 2014).

Caracterização de materiais dosimétricos

O uso de diferentes matrizes e dopantes para a composição de materiais OSL confere diferentes características estruturais e óticas que irão, por sua vez, resultar em características dosimétricas variadas a esses detectores. Para a caracterização de um dado material diferentes métodos de análise quantitativa podem ser utilizados, como a microscopia eletrônica de varredura, além da difração de raio X e a espectroscopia de absorção e espalhamento, abordadas no Capítulo 2.

A microscopia eletrônica utiliza um feixe de elétrons que incide na amostra, podendo ser refletido (microscópio eletrônico de varredura) ou transmitido (microscópios eletrônicos de transmissão) através do material. É uma técnica que permite a geração de imagens de alta resolução da topografia de superfícies e da determinação de variações espaciais de composição química, por meio de análise química quantitativa (SILVA, 2012). No processo de interação do feixe eletrônico com a matéria, diversos sinais emergem da amostra, como os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem informações sobre a topografia da superfície da amostra e são responsáveis pelas imagens de alta resolução, enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variações de composição (SILVA, 2012).

3.1. Materiais dosimétricos e procedimentos experimentais

Nesse trabalho, pequenas quantidades de agregantes foram inseridas na matriz de alumina com o intuito de melhorar a resposta OSL da alumina em função da dose de radiação para aplicações em Radioterapia. Os materiais agregantes utilizados foram: carbono; nanotubos de carbono; nanopartículas de carbono; óxido de Európio e óxido de Térbio. A incorporação das nanopartículas e dos nanotubos de carbono na alumina foram descritos no Capítulo 2. Os demais agregantes estudados, terras raras de Európio e Térbio, foram inseridos na alumina após o processo de sintetização, em um processo de maceração.

Para a caracterização prévia dos detectores foram utilizadas microscopia eletrônica de varredura, difração de raios x e espectroscopia de absorção e excitação. Para a irradiações de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com os agregantes estudados, para verificação do sinal OSL em função da concentração do agregante, foi utilizado um acelerador linear *Siemens Primus* para o feixe de 6 MV, do Hospital ministro Costa Cavalcanti de Foz do Iguaçu de Foz do Iguaçu – PR. As amostras foram posicionadas sobre 15 placas de 1 cm de acrílico, e embaixo de uma placa de *build-up* correspondente

à energia de radiação (1,6 cm). Para as irradiações foi usado um campo de radiação de 10x10 cm², com uma distância fonte-superfície de 100 cm. A Figura 18 apresenta o arranjo experimental de amostras OSL irradiadas no feixe de 6 MV.

Figura 18: Arranjos experimentais de irradiações de amostras OSL em um acelerador linear Siemens Primus do Hospital Ministro Costa Cavalcanti de Foz do Iguaçu.

3.1.1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Eu)

Recentemente, estudos vêm chamando a atenção para aplicação do óxido de Európio como dopante em matrizes semicondutoras, para aplicações em dosimetria OSL (OLIVEIRA, 2011). O Európio atua na estrutura da rede cristalina do material dosimétrico, gerando novos níveis de energia e servindo como armadilha de elétrons (OLIVEIRA, 2011). Nesse trabalho, o óxido de Európio (*Sigma-Aldrich*, 99,999%) foi inserido na alumina comercial, nas concentrações de 0,02%, 0,5%, 1% e 1,5%, em massa, através de processo manual de mistura e maceração. Não foi realizado o processo de calcinação desses materiais. As amostras foram inseridas em cápsulas gelatinosas transparentes de 1,5 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro.

A caracterização do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Eu})$ foi realizada através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de absorção e excitação energética. O aparelho utilizado para as medidas de difração de raios X foi um *Siemens* D5005 que utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $K\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os padrões de raios X foram obtidos na faixa compreendida entre 20° e 90° (2 θ) e em um passo de 0,2° a cada

segundo. As amostras em pó foram preparadas, para a obtenção dos difratogramas, em substratos de vidro.

Análise química e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) IXRF SYSTEM, Inc 500. Em todos os espectros de EDS foi utilizado carbono, por evaporação de alto vácuo, para o revestimento das amostras. O revestimento com carbono foi utilizado para que não fosse contabilizada a incorporação de átomos de ouro na superfície. Já para a análise de MEV foi utilizado o ouro para a metalização das amostras, uma vez que a utilização do metal previne a acumulação de campos elétricos estáticos nas amostras durante a produção da imagem. Além disso, o ouro ajuda a melhorar o contraste da imagem de MEV. A resolução em energia do detector EDS utilizado é de 127 eV.

As Figuras 19A e 19B apresentam amostras de materiais OSL, revestidas por ouro e carbono, respectivamente.

Figura 19: Amostras de alumina com diferentes agregantes revestidas de (A) carbono e (B) ouro.

A Figura 20 apresenta o resultado, com aumento de 300x, da microscopia de superfície das amostras de alumina com 1,5% de Európio (Al_2O_3 (1,5%Eu)). A Figura 21 apresenta os respectivos espectros de energia dispersiva referentes às regiões indicadas na Figura 20.

Figura 20: Imagens de espectroscopia de energia dispersiva do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%Eu).

Figura 21: Espectros de energia dispersiva realizados sobre os cristais da Figura 20, referentes à região 1 e a área total, respectivamente.

Esses espectros revelaram a presença do alumínio, oxigênio, európio e ainda, em proporções menores, a prata e outros materiais. O oxigênio e o alumínio compõe a alumina. Um percentual elevando do óxido de Európio é verificada nos dois espectros, diferente da concentração de 1,5%, utilizada no processo de manufatura do dosímetro. No entanto, a medida de EDS é relativa e outros materiais com número atômico próximo ao európio podem estar sendo contabilizados pela análise. Além disso, a resolução em energia do espectrômetro pode não ser suficiente para a contabilização de pequenas quantidades de materiais. As duas regiões analisadas por EDS apresentam quantificações próximas dos materiais alumínio, oxigênio e európio.

Na Figura 22, pode-se observar uma superfície condutora, característica do óxido de Európio. Na análise de MEV desse material, registra-se uma grande intensidade de alumínio e oxigênio, além da nítida superfície rugosa do európio.

Figura 22: Cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%Eu).

Difração de raios X

A Figura 23 apresenta os difratogramas das amostras de alumina e de alumina com 0,5% e 1,5% de óxido de Európio.

Figura 23: Difratomogramas de raios X das amostras de alumina comercial e da alumina com 0,5% e 1,5% de európio.

Pela análise dos difratogramas é possível verificar que a largura a meia altura dos picos referentes à alumina pura não apresenta variação significativa em função dos picos referentes à alumina com európio. Isso pode estar correlacionado a estabilidade do agregante ao interagir com as moléculas de alumina, sem sofrer alteração de tamanho e/ou forma. No entanto, é possível observar mudanças na intensidade do sinal de difração. A intensidade do sinal da alumina com 1,5% de európio cai cerca de 14% para o ângulo de 35° quando comparado com o sinal da alumina pura, o que pode sugerir que as concentrações do európio utilizadas para essa análise são elevadas a ponto de preencher as armadilhas dosimétricas da alumina ao invés de aumentá-las. Menores concentrações do material foram testadas para verificação de resposta OSL em relação a dose de radiação, conforme será apresentado mais a frente, ainda nesse capítulo.

Absorção e excitação luminosa

Foram coletados espectros de excitação e reflectância/absorção da alumina com 1% de európio e do óxido de Európio sem a presença da alumina. Os espectros foram comparados com os espectros da alumina comercial para que fosse possível verificar as diferenças de absorção entre os materiais. Foi possível identificar os picos de absorção referentes ao agregante e sua interferência na luminescência da amostra de

α - Al_2O_3 (1%Eu). As Figuras 24A e 24B apresentam os espectros de reflectância e excitação luminosa de amostras de α - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 (1%Eu) e Eu_2O_3 , respectivamente.

Figura 24: (A) Intensidade de Reflectância e (B) Intensidade de Excitação das amostras de α - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 (1%Eu) e Eu_2O_3 em função do comprimento de onda.

As amostras α - Al_2O_3 (1%Eu), assim como as amostras de alumina, também apresentaram picos de intensidade de absorção luminosa na região de 250 nm, com maior absorção para a alumina com a presença do agregante α - Al_2O_3 (1%Eu). Nota-se ainda, que a excitação do óxido de Európio é bastante acentuada nessa mesma região, com outros picos de excitação, de menores intensidades, em outras regiões. O conhecimento das regiões de excitação do material podem ser importantes para um estudo da otimização da instrumentação de leitura OSL desses esses materiais.

Sinal OSL em função da concentração do agregante

A Figura 25 apresenta os sinais OSL da alumina com diferentes concentrações de Európio, para as condições de irradiação já descritas, para doses de 0 a 10 Gy. Foram feitas médias das leituras de 3 amostras de um mesmo lote para cada dose e concentração apresentadas. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras, que possuem um sinal em média de 624,74546 u.a. Os sinais foram normalizados pela intensidade de máxima resposta entre as amostras.

Figura 25: Sinais OSL normalizados da alumina com diferentes concentrações de európio em função da dose de radiação, em um feixe de fótons de 6 MV.

As intensidades de pico dos sinais OSL da alumina com diferentes concentrações de európio apresentaram crescimento de resposta com a dose de radiação. De maneira geral, a concentração de 0,02% do agregante apresentou maior intensidade de sinal OSL em relação às outras concentrações e à alumina pura. Menores concentrações do material foram testadas, no entanto apresentaram diminuição do sinal OSL em relação à concentração de 0,02%. Nesse caso, o agregante pode estar agindo de maneira a ocupar os centros de luminescência, aprisionando mais elétrons das armadilhas superficiais e profundas. Já o agregante com a concentração de 0,02% em massa na alumina pode estar se ligando aos centros de luminescência, liberando mais elétrons das armadilhas profundas, e consequentemente aumentando o sinal dosimétrico. Dessa maneira, o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu) foi escolhido para a realização de testes dosimétricos OSL, que serão apresentados no Capítulo 4.

A Tabela 1 apresenta as diferenças percentuais entre as respostas OSL da alumina e da alumina com as diferentes concentrações de európio para a dose de 3 Gy, que representa um valor de dose intermediária em uma região de resposta aproximadamente linear em função da dose.

Tabela 1: Diferenças percentuais entre as respostas OSL do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com as diferentes concentrações de európio, para a dose de 3 Gy.

QUANTIDADE DE EURÓPIO (%)	DIFERENÇAS PERCENTUAIS (%)
0,02	29
0,50	-24
1,00	13
1,50	11

3.1.2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tb)

O térbio, da mesma forma que o európio, atua na estrutura da rede cristalina da alumina, gerando níveis de energia em regiões da banda proibida, servindo como armadilha de elétrons (OLIVEIRA, 2011). Nesse trabalho, o óxido de Térbio (*Sigma-Aldrich*, 99,999%) foi inserido na alumina comercial, nas concentrações de 0,02%, 0,5%, 1% e 1,5% em massa, através de processo manual de mistura e maceração. Não foi realizado o processo de calcinação desses materiais. As amostras foram inseridas em cápsulas transparentes nas mesmas dimensões descritas pela seção 2.1.1.

A caracterização do material Al_2O_3 (Tb) foi realizada através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de absorção e excitação.

Análise química e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 26 apresenta o resultado, com aumento de 300x, da microscopia de superfície das amostras de alumina com 1,5% de térbio (Al_2O_3 (1,5%Tb)). A Figura 27 apresenta os respectivos espectros de energia dispersiva referentes a região indicada na Figura 26.

Figura 26: Imagem de espectroscopia de energia dispersiva do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%Tb).

Figura 27: Espectros de energia dispersiva realizados sobre os cristais da Figura 26, referentes à a área total e a região 1, respectivamente.

De maneira semelhante ao material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%Eu), o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%Tb) apresenta espectros característicos da presença da alumina e do elemento terra-rara. Novamente o térbio é quantificado em maior concentração quando comparada a quantidade contabilizada no processo de manufatura do dosímetro. Possivelmente, outros materiais de número atômico próximo ao térbio podem estar sendo contabilizados pela análise EDS. Além disso, a pequena quantidade do óxido de Térbio pode não estar sendo contabilizada de maneira correta, devido a resolução em energia do espectrômetro utilizado.

Na Figura 28, pode-se observar uma superfície condutora, característica do óxido de Térbio.

Figura 28: Cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%Tb).

O empilhamento do óxido de Térbio na superfície da alumina apresenta característica diferente daquela do óxido de Európio, que apresentava uma superfície mais rugosa, indicando diferenças estruturais entre os dois materiais.

Difração de raios X

A Figura 29 apresenta os difratogramas das amostras de alumina e de alumina com 0,5% e 1,5% de óxido de térbio.

Figura 29: Difratomogramas de raios X das amostras de alumina comercial e da alumina com 0,5% e 1,5% de térbio.

De maneira semelhante ao observado para as amostras contendo o agregante Európio, os difratogramas dos materiais α - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 (Tb) apresentam pouca variação na largura a meia altura dos picos do espectro. Com relação à intensidade de difração é possível observar queda de até 54% na intensidade para o ângulo de $76,8^\circ$ com a inserção de 1,5% de térbio na alumina. Menores concentrações do térbio na alumina foram avaliadas em termos de resposta OSL com a dose de radiação.

Absorção e excitação luminosa

As características de absorção luminosa do óxido de Térbio com e sem a presença da alumina também foram avaliadas. As Figuras 30A e 30B apresentam os espectros de reflectância e excitação luminosa de amostras de α - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 (1%Tb) e Tb_2O_3 , respectivamente.

Figura 30: (A) Intensidade de Reflectância e (B) Intensidade de Excitação das amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%Tb) e Tb_2O_3 em função do comprimento de onda.

É possível verificar picos de absorção luminosa das amostras na região de 250 nm, com maior absorção para o material com o agregante $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%Tb). Quando se observa apenas o espectro de excitação do óxido de Térbio, é possível verificar um pico acentuado de excitação do material na região, por volta, de 330 nm. Como dito anteriormente, esses resultados podem ser utilizados em trabalhos futuros para o desenvolvimento de instrumentação específica de leitura OSL desses materiais.

Sinal OSL em função da concentração

Para a verificação do sinal OSL em função da dose de radiação do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tb), amostras de alumina com diferentes concentrações de térbio foram irradiadas. A Figura 31 apresenta os sinais OSL de amostras de alumina com diferentes concentrações de térbio, irradiadas com doses de 0 a 10 Gy. Foram realizadas médias das leituras de 3 amostras de um mesmo lote para cada dose e concentração apresentadas. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras, que possuem um sinal em média de 828,81207u.a. Os sinais foram normalizados pela intensidade de máxima resposta entre as amostras.

Figura 31: Sinais OSL normalizados da alumina com diferentes concentrações de térbio em função da dose de radiação, em um feixe de fótons de 6 MV.

De maneira semelhante às respostas das amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Eu), as intensidades de pico dos sinais OSL da alumina com diferentes concentrações de térbio apresentaram crescimento de resposta com a dose de radiação. No entanto, as amostras apresentam aumento de resposta OSL, em intensidade, até concentrações menores que 0,5% de térbio, com queda de sinal para concentrações maiores ou iguais com relação a alumina sem a presença do agregante. A alumina com a concentração de 0,02% de térbio apresentou consistentemente maior intensidade de sinal OSL. Menores concentrações de térbio foram testadas, no entanto estas apresentaram diminuição do sinal OSL em relação à concentração de 0,02%. A concentração de 0,02%, conferida ao térbio, aumenta o número de armadilhas dosimétricas da matriz de alumina, provocando aumento da sensibilidade do dosímetro. Dessa maneira, o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb) foi escolhido para a realização de testes dosimétricos OSL.

A Tabela 2 apresenta as diferenças percentuais entre as respostas OSL da alumina e da alumina com as diferentes concentrações de térbio para a dose de 3 Gy.

Tabela 2: Diferenças percentuais entre as respostas OSL do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com as diferentes concentrações de térbio, para a dose de 3 Gy.

QUANTIDADE DE TÉRBIO (%)	DIFERENÇAS PERCENTUAIS (%)
0,02	36
0,50	29
1,00	-43
1,50	-22

3.1.3. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ntC)

O rápido avanço da nanotecnologia oferece grandes oportunidades de pesquisas e aplicações em bioanálises, diagnóstico clínico e tratamentos (MITRAA *et al.*, 2012). As propriedades luminescentes e fluorescente dos nanotubos de carbono (ntCs) podem ser atraentes para dosimetria OSL. Amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com concentrações de nanotubos de carbono de 0,02%, 0,5%, 1,0% e 1,5% em massa foram produzidas através de processo manual de mistura e maceração.

A caracterização do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ntC) foi realizada através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de absorção e excitação energética descritas a seguir.

Análise química e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 32 apresenta o resultado, com aumento de 300x, da microscopia de superfície das amostras de alumina com 1,5% de nanotubos de carbono (Al_2O_3 (1,5%ntC)). A Figura 33 apresenta os respectivos espectros de energia dispersiva referentes às regiões indicadas na Figura 32.

Figura 32: Imagem de espectroscopia de energia dispersiva do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%ntC).

Figura 33: Espectros de energia dispersiva realizados sobre os cristais da Figura 32, referentes às regiões 1, 2 e 3.

Diferentemente do que foi analisado para os dosímetros contendo óxidos terras-raras, o agregante nanotubo de carbono (ntC) foi quantificado com valores próximos aos utilizados para o processo de confecção dos dosímetros. As diferenças entre as regiões estão dentro dos erros associados à análise EDS. Não foram gerados espectros da região total da matriz do dosímetro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%ntC), para evitar a contabilização do carbono utilizado para o revestimento das amostras. Novamente, são verificados outros materiais, em menores proporções, presentes nas amostras. Na Figura 34, pode-se observar uma superfície menos condutora, referente aos ntCs, quando comparado às superfícies condutoras dos óxidos terras-raras.

Figura 34: Cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%ntC).

Os agregantes nanotubos de carbono aparecem bem agregados e, mesmo após a mistura, preenchem o substrato, simulando um “novelo de lã”, indicando a presença característica do agregante. Isso se deve ao fato da necessidade de um maior tempo para o processo de manual de maceração desse material para sua possível visualização, uma vez que, sua estrutura fibrosa demora mais para aderir a alumina. Esse processo reflete nos resultados de microscopia apresentados.

Difração de raios X

A Figura 35 apresenta os difratogramas das amostras de alumina e de alumina com 0,5% e 1,5% de nanotubos de carbono.

Figura 35: Difratomogramas de raios X das amostras de alumina comercial e da alumina com 0,5% e 1,5% de nanotubos de carbono.

Os difratogramas apresentam pouca variação na largura a meia altura dos picos referentes à alumina pura em função da concentração das nanotubos de carbono. Com relação à intensidade de difração é possível observar queda de até 25% com a inserção de 1,5 % de nanotubos de carbono na alumina para picos de menor intensidade (em torno de 75°). No entanto, para os picos de maior intensidade, a concentração de 1,5% de nanotubos de carbono na alumina apresentou aumento de sinal de difração de até 3%. Os nanotubos de carbono podem estar agindo na alumina de maneira a aumentar as armadilhas dosimétricas, aumentando assim a sensibilidade do material, mesmo em maiores concentrações. Diferentes concentrações de nanotubos de carbono foram utilizadas em testes dosimétricos e são apresentadas e avaliadas em termos de resposta OSL com a dose de radiação neste Capítulo.

Absorção e excitação luminosa

Para a verificação da região de melhor resposta energética em termos de picos de absorção e excitação o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ntC), espectros de reflectância e excitação de nanotubos de carbono e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ntC) foram obtidos. Menores concentrações de nanotubos foram utilizadas para esse teste, uma vez que a intensidade luminosa da alumina com concentração de 1% desse agregante diminui quando comparada a intensidade do sinal da alumina pura. A Figura 36 apresenta os espectros de reflectância

e excitação das amostras de α - Al_2O_3 e de α - Al_2O_3 com concentrações de 0,2%, 0,5% e 1% de ntC e de nanotubos de carbono sem a presença da alumina.

Figura 36: Intensidade de reflectância e (B) Intensidade de Excitação das amostras de α - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 com 0,2%, 0,5% e 1% de ntC e ntC em função do comprimento de onda.

Os picos de energia de excitação dos materiais são observados nas regiões de 250 nm e 330 nm. No entanto, o pico em torno de 330 nm não foi verificado para o nanotubo de carbono. É possível verificar que o agregante em menores concentrações na alumina atua aumentando a absorção luminosa do dosímetro. Já sua absorção do nanotubo sem alumina, cai consideravelmente (cerca de 88%).

Sinal OSL em função da concentração

Para verificação do sinal OSL em função da dose de radiação do material α - Al_2O_3 (ntC), amostras de alumina com diferentes concentrações de nanotubos de carbono foram irradiadas. A Figura 37 apresenta os sinais OSL de amostras de alumina com diferentes concentrações de nanotubos de carbono, irradiadas com doses de 0 a 10 Gy. Foram feitas médias das leituras de 3 amostras de um mesmo lote para cada dose e concentração apresentadas. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras. Os sinais foram normalizados pela intensidade de máxima resposta entre as amostras.

Figura 37: Sinais OSL normalizados da alumina com diferentes concentrações de nanotubos de carbono em função da dose de radiação, em um feixe de fótons de 6 MV.

Novamente, como já observado para os outros materiais estudados nesses trabalhos, os sinais OSL das amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ntC) apresentaram crescimento de resposta com a dose de radiação. As amostras de alumina com a concentração de 0,02% apresentaram maior intensidade de pico de sinal OSL, com diferenças de resposta bastante perceptivas quando comparadas com as amostras de alumina com as demais concentrações do agregante. Menores concentrações de nanotubos de carbono também foram testadas, no entanto apresentaram diminuição do sinal OSL em relação à concentração de 0,02%. Concentrações a partir de 0,5%, em massa, de nanotubos de carbono na alumina, diminuem a intensidade do sinal OSL da matriz. Esse agregante, em concentrações ainda pequenas atua na matriz de alumina preenchendo as armadilhas dosimétricas e consequentemente, diminuindo o sinal OSL. No entanto, a concentração de 0,02% de ntCs na alumina, aumentou o a intensidade de pico do sinal OSL, em maior quantidade quando comparado aos demais dosímetros estudados nesse trabalho. Dessa maneira, dosímetros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC) foram utilizados para testes dosimétricos nesse trabalho. A Tabela 3 apresenta esses valores em termos de diferenças percentuais.

Tabela 3: Diferenças percentuais entre as respostas OSL do material α -Al₂O₃ e α -Al₂O₃ com as diferentes concentrações de nanotubos de carbono, para a dose de 3 Gy.

QUANTIDADE DE NANOTUBOS DE CARBONO (%)	DIFERENÇAS PERCENTUAIS (%)
0,02	37%
0,50	-19%
1,50	-14%

3.1.4. α -Al₂O₃ (npC)

Nanopartículas de carbono (npCs), utilizadas como materiais agregantes, são atraentes para dosimetria OSL por apresentarem propriedades luminescentes capazes de expandir o número de capturas eletrônicas pelas armadilhas da matriz de alumina (URBANSKI *et al.*, 2016). Amostras de α -Al₂O₃ e α -Al₂O₃ com concentrações de nanopartículas esféricas de carbono em 0,02%, 0,5%, 1,0% e 1,5% em massa foram produzidas através de processo manual de mistura e maceração. As amostras também foram inseridas em cápsulas transparentes nas mesmas dimensões descritas pela seção 2.1.1.

A caracterização do material α -Al₂O₃ (npC) foi realizada através de técnicas de espalhamento de luz, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de absorção e excitação de energia.

Síntese de nanopartículas de carbono

O tamanho das nanopartículas de carbono (npCs) foi verificado através da técnica de espalhamento de luz, pela análise número de contagens (PAN *et al.*, 2010). O EDTA (do inglês, *ethylene diamine tetraacetic acid*) foi tratado à temperatura de 1100°C pelo período de 3 horas e 30 minutos e uma taxa de aquecimento de 5°C/minutos, com atmosfera controlada de gás nitrogênio (CHRUSCINSKA, 2010). O tratamento térmico desse material fornece a aquisição do carbono em diferentes formas eletrônicas. Sabe-se que as npCs estão presentes em grande quantidade neste agente quelante, o que pode ser observado pela técnica de espalhamento de luz (CARDOSO,

2011). Essa técnica permite a análise do tamanho das nanopartículas dispersas em solução, através da associação da variação da intensidade e contagem de espalhamento de luz em função do tempo (CARDOSO, 2011).

A Figura 38 apresenta as nanopartículas sintetizadas na coloração característica pela incidência da luz ultravioleta.

Figura 38: Suspensão coloidal das nanopartículas de carbono.

A contagem das nanopartículas foi realizada em diferentes períodos após o processo de síntese: logo após a sintetização; após 1 mês e após 2 meses da síntese para avaliação da formação de aglomerados estáveis. A verificação do tamanho das npCs em diferentes períodos permitiu a definição de um tempo necessário para que as npCs apresentassem as mesmas características para aplicação em dosimetria OSL, independente do tempo decorrido desde a sua sintetização.

A Figura 39 apresenta o número de contagens em função do diâmetro das nanopartículas, sendo possível verificar a variação no diâmetro das npCs: o diâmetro inicial é de 23,9 nm (± 3 nm); após um mês a mesma amostra apresenta diâmetro de 54,1 nm (± 14 nm) e após dois meses apresenta diâmetro de 57,8 nm (± 13 nm). As duas últimas medidas apresentam diâmetros dentro do intervalo de erros das duas medidas, o que implica numa tendência a estabilidade do diâmetro após o período de um mês da síntese.

Figura 39: Número de contagens pela técnica espalhamento de luz em função do diâmetro das nanopartículas de carbono.

As nanopartículas de carbono utilizadas como agregantes na matriz de alumina nesse trabalho ficaram armazenadas pelo período de 2 meses após a síntese para posterior manufatura das amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{npC})$ e uso em testes de caracterização e dosimétricos.

Análise química e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 40 apresenta o resultado, com aumento de 300x, da microscopia de superfície das amostras de alumina com 1,5% de nanopartículas de carbono ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1,5\%\text{npC})$). A Figura 41 apresenta os respectivos espectros de energia dispersiva referentes às regiões indicadas na Figura 40.

Figura 40: Imagem de espectroscopia de energia dispersiva do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,5%npC).

Figura 41: Espectros de energia dispersiva realizados sobre os cristais da Figura 38, referentes às regiões 1, 2 e 3.

A pequena concentração do agregante npC talvez seja inibida pela presença de outros materiais quantificados pela análise EDS.

Na Figura 42, pode-se observar uma superfície das nanopartículas de carbono na matriz de alumina.

Figura 42: Cristais de α - Al_2O_3 (1,5%npC).

Os diâmetros das nanopartículas encontrados pela análise MEV foi em torno de 90 nm. No entanto, pela análise de espalhamento de luz, discutido anteriormente, foram encontrados diâmetros em torno de 58 nm (± 13 nm) após dois meses da manufatura. Essa diferença indica um aumento posterior do tamanho das nanopartículas com o tempo de armazenamento (aproximadamente 6 meses).

De maneira geral, a mistura da alumina com os todos os agregantes é apresentada em proporções semelhantes quando se analisa regiões em separado pelo método EDS. No entanto, diferenças nas concentrações, em massa, dos materiais que compõe o dosímetro, quando da confecção do mesmo, podem levar a resultados discrepantes em medidas dosimétricas. A coleta do material para a confecção do dosímetro em diferentes regiões da mistura, pode conter diferenças na quantificação de cada material que o compõe.

A presença de outros materiais verificados em todos os dosímetros analisados, em menores concentrações, podem ser resíduos do material utilizado para calibração do aparelho, ou ainda indício de contaminação por materiais anteriormente analisados pela mesma técnica.

Difração de raios X

Conforme já discutido nas seções anteriores, a difração de raios X foi utilizada nesse trabalho para fins de comparação de intensidade de difração para diferentes angulações, entre diferentes materiais. A Figura 43 apresenta os difratogramas das amostras de alumina e de alumina com 0,5% e 1,5% de nanopartículas de carbono.

Figura 43: Difratogramas de raios X das amostras de alumina comercial e da alumina com 0,5% e 1,5% de nanopartículas de carbono.

Os difratogramas apresentam pouca variação na largura a meia altura dos picos referentes à alumina pura em função da concentração das nanopartículas de carbono. Com relação à intensidade de difração é possível observar queda de até 40% com a inserção das nanopartículas de carbono na alumina, para picos de menor intensidade (em torno de 75°). No entanto, para picos de maior intensidade, a concentração de 1,5% do agregante na alumina apresentou aumento de sinal de difração de até 39%. As nanopartículas de carbono podem estar agindo na alumina de maneira a aumentar as armadilhas dosimétricas. Menores concentrações desse agregante serão apresentadas e avaliadas em termos de resposta OSL em função da dose de radiação, ainda neste capítulo.

De maneira geral, é possível observar maiores reduções na intensidade de difração com a inserção dos diferentes materiais estudados na alumina para o pico de 76° (de menor intensidade). Já os picos de maiores intensidade como os de 35°, 43° e

57° apresentam menores variações entre os sinais dos diferentes materiais. Os materiais nanoestruturados de carbono apresentaram respostas com alguns picos de maiores intensidades com relação à alumina pura, o que pode indicar o uso adequado desses materiais para dosimetria OSL.

Absorção e excitação luminosa

Conforme discutido anteriormente para os dosímetros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Eu), de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tb) e de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ntC), as características de absorção e excitação luminosas dos materiais estudados nesse trabalho foram avaliadas, para se verificar a região de melhor resposta energética em termos de picos de absorção e excitação do material. Para o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (npC), foi utilizado o aparelho UV-Vis HP 8453 Diode Array, para a obtenção do espectro de absorção das nanopartículas de carbono. Este equipamento é utilizado para medições de materiais em meio aquoso, como é o caso das npCs. Já os espectros de reflectância obtidos pelo espectrofotômetro OceanOptics HR2000 somente podem ser obtidos se o material estiver no estado sólido.

A Figura 44 apresenta os espectros de absorbância e excitação das nanopartículas de carbono, respectivamente.

Figura 44: (A) Espectro de absorbância e (B) Espectro de excitação das nanopartículas de carbono dissolvidas em água.

É possível verificar dois picos de energia de absorbância das npCs, um por volta de 350 nm e outro por volta de 750 nm. As npCs possuem pico de excitação em 250 nm e 370 nm, valores próximos aos picos de excitação da alumina. Nota-se que a região de absorção em 750 nm é observada apenas nos espectro das npCs. A absorção das npCs

para menores comprimentos de onda não foi possível de se verificar devido à limitação do aparelho para essa região.

Para fins de comparação espectral, foram coletados espectros de reflectância e excitação da alumina com 1% de nanopartículas de carbono, apresentados nas Figuras 45A e 45B. Esses espectros foram comparados com os respectivos espectros obtidos para a alumina sem a adição de agregantes. Os picos de excitação das npCs também foram comparados com os picos de excitação da α - Al_2O_3 com 1% de npC.

Figura 45: (A) Intensidade de reflectância e (B) Intensidade de Excitação das amostras de α - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 (1%npC) em função do comprimento de onda.

É possível verificar absorvância tanto para a alumina quanto para a alumina com nanopartículas de carbono na mesma região (por volta dos 250 nm) com maior absorção para o material α - Al_2O_3 (1%npC). Esse mesmo valor é observado no espectro de excitação dos dois materiais. Na região de cerca de 370 nm também é possível observar absorção das amostras, porém de menor intensidade. Conforme Figura 45B, é possível observar maior intensidade de excitação para o material α - Al_2O_3 (1%npC) evidenciando possível contribuição do agregante no aumento da luminescência na matriz de alumina.

Comparando os espectros de todos os materiais dosimétricos estudados, é possível conferir às amostras de α - Al_2O_3 (1%npC), maior intensidade de excitação, de aproximadamente 30% com relação aos outros dosímetros para o comprimento de onda de 250 nm. De maneira geral, foi possível concluir que, se com a utilização de um sistema de estimulação luminosa com absorção energética em outra região do espectro (470 nm), as amostras apresentarem aumento de resposta OSL, é possível afirmar que,

se estimuladas na região correspondente a maior absorção energética do material, apresentariam sinais ainda maiores.

Todas as amostras estudadas nesse trabalho apresentaram energias de picos de absorção muito próximas, em torno de 250 nm, região do ultravioleta. LEDs e *lasers* comerciais com absorção energética nessa região apresentam potência luminosa muito baixa para um sistema de estimulação luminosa OSL. O desenvolvimento de leitores com sistemas de estimulação luminosa para regiões de baixos comprimentos de onda podem ser uma possível alternativa para a utilização de diferentes materiais com características promissoras para aplicações dosimétricas OSL.

Sinal OSL em função da concentração

Para verificação do sinal OSL em função da dose de radiação do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (npC), amostras de alumina com diferentes concentrações de nanopartículas de carbono foram irradiadas. A Figura 46 apresenta os sinais OSL de amostras de alumina com diferentes concentrações de nanotubos de carbono, irradiadas com doses de 0 a 10 Gy. Foram feitas médias das leituras de 3 amostras de um mesmo lote para cada dose e concentração apresentadas. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras. Os sinais foram normalizados pela intensidade de máxima resposta entre as amostras.

Figura 46: Sinais OSL normalizados da alumina com diferentes concentrações de nanopartículas de carbono em função da dose de radiação, em um feixe de fótons de 6 MV.

Para as amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (npC), a concentração de 0,02% também apresentou maior intensidade de pico de sinal OSL, como já conferida para os outros agregantes testados nesse trabalho. Menores concentrações de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (npC) foram testadas, no entanto apresentaram diminuição do sinal OSL em relação à concentração de 0,02%. Nesse caso, para a dose de 3 Gy, observamos queda de sinal OSL a partir da concentração de 0,5% de npCs, com relação à alumina sem a presença do agregante. Essas diferenças podem ser analisadas a partir da Tabela 4.

Tabela 4: Diferenças percentuais entre as respostas OSL do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com as diferentes concentrações de európio, para a dose de 3 Gy.

QUANTIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO (%)	DIFERENÇAS PERCENTUAIS (%)
0,02	35
0,50	-15
1,50	-16

De maneira geral, a alumina com a concentração de 0,02%, para todos os materiais estudados, apresentou aumento de resposta OSL com a dose de radiação e repetitividade entre as medidas para o feixe de 6 MV. No entanto, testes dosimétricos são necessários antes do uso desses materiais em aplicações clínicas. Além disso, a utilização de um protocolo de manufatura e medidas dessas amostras deve ser desenvolvido para que se minimize os erros associados às respostas OSL.

As amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC) apresentaram os maiores desvios entre os sinais para uma mesma dose de radiação (cerca de 12% e 15%, respectivamente). Os outros materiais apresentaram menores desvios (de até 4%).

As diferenças percentuais entre os sinais OSL dos materiais estudados foram verificadas entre a alumina e a alumina com 0,02% de todos os agregantes. A maior diferença (37%) encontrada foi entre os sinais da alumina e da alumina com 0,02% de nanotubos de carbono. É possível verificar que, com exceção da alumina com o európio, a alumina com concentrações maiores que 1% de qualquer outro agregante, tem o sinal OSL reduzindo quando comparado com a alumina pura (em até 43% para o sinal referente à alumina com 1% de térbio). Maiores concentrações dos agregantes podem estar se ligando aos centros de luminescência da alumina, preenchendo armadilhas

dosimétricas e diminuindo a intensidade do sinal OSL. O agregante com a concentração de 0,02% por sua vez, interage com a matriz de alumina, de maneira a aumentar o número de armadilhas dosimétricas do material, e consequente aumento do sinal luminescente.

4. DOSIMETRIA OSL

Em Radioterapia, a dose é verificada através de métodos protocolados de controle da qualidade e do uso de dispositivos, os chamados dosímetros, com características adequadas, entre elas sensibilidade, reprodutibilidade e repetitividade e baixo desvanecimento do sinal dosimétrico (HUQ *et al.*, 2004). Alguns dos dosímetros mais utilizados na prática clínica são as câmaras de ionização, utilizada como dosímetro de referência por protocolos internacionais (HUQ *et al.*, 2004; HSU *et al.*, 2010), os filmes e os dosímetros termoluminescentes (TL). Dosímetros opticamente estimulados seguem o mesmo princípio de funcionamento dos dosímetros TLDs, porém sem a necessidade do tratamento térmico para a utilização. Dentre outras vantagens, materiais OSL armazenam a informação dosimétrica após a leitura e possuem pouca perda de sinal com o tempo decorrido da irradiação. Nesse sentido, a dosimetria OSL vem sendo amplamente utilizada em monitoração individual externa e, também, investigada para aplicação em dosimetria na Radioterapia (SAVETA *et al.*, 2014). Em dosimetria *in vivo*, pesquisas utilizando dosímetros OSL sugerem o uso de fibras ópticas, através da estimulação simultânea do detector OSL (ALEXANDRE *et al.*, 2015).

As empresas norteamericana *Landauer Inc* e dinamarquesa *Riso National Laboratory* comercializam sistemas de leitura OSL para uso clínico em Radioterapia (GRANVILLE *et al.*, 2015; RODRIGUEZ *et al.*, 2013). Esses sistemas utilizam o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ para a avaliação de doses individuais, com grande interesse para uso na prática clínica em serviços de Radioterapia, na realização dos procedimentos de controle da qualidade (KUMAR *et al.*, 2016). O material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ apresenta linearidade de resposta com a dose de radiação recebida, baixo desvanecimento e excelente estabilidade às condições ambientais. Tais características fizeram deste material uma alternativa promissora para o uso em dosimetria OSL (SCHEMBRI *et al.*, 2007).

Atualmente, novos materiais para aplicações OSL vêm sendo estudados, como por exemplo, o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mg}$, $\text{Na}_2\text{LiPO}_4\text{:Eu}$, $\text{MgO:Li}_3\text{Ce}_{0.03\%}$, e o $\text{Sm}_{0.03\%}$ (DENIS *et al.*, 2011; WILLIAMS *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2016). A utilização de novos dopantes ou agregantes que reforcem características luminescentes, podem ser capazes de aumentar o número das armadilhas dosimétricas das matrizes OSL, aumentando dessa forma, a resposta à radiação ionizante (BARVE *et al.*, 2015; PATRA *et al.*, 2016).

Neste capítulo serão apresentados testes dosimétricos dos seguintes materiais OSL: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC). Os testes apresentados a seguir foram realizados nas dependências do Hospital Ministro Costa Cavalcanti de Foz do Iguaçu de Foz do Iguaçu

- PR, no Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo de Ribeirão Preto – SP e no Departamento de Física desta Instituição. Para leitura de todas as amostras foi utilizado sistema composto por uma fonte de estimulação luminosa, um LED azul com picos de emissão em 460 nm; por um tubo fotomultiplicador e um filtro com transmissão no intervalo de 270 e 370 nm. As amostras foram estimuladas com luz constante, através do método contínuo. Foram realizadas medidas em triplicata das amostras utilizadas em todos os testes e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras, normalizados pelas massas das amostras e pelo valor de maior intensidade encontrada para cada amostra. O intervalo de tempo entre a irradiação e leitura das amostras foi de 2 dias, salvo nos testes de desvanecimento do sinal, em que os tempos entre a irradiação e a leitura variaram.

4.1. Análise do sinal OSL

A luminescência opticamente estimulada resultante da matriz irradiada, é monitorada em função do tempo de estimulação luminosa (NYIRENDA *et al.*; 2016). A intensidade de pico ou integral da área do sinal de luminescência emitida durante o período de estimulação é relacionada à dose absorvida pelo material desde a última exposição à luz (SOUZA, 2009). Através da comparação dos sinais OSL obtidos com sinais OSL de doses de radiação conhecidas, o valor da dose de radiação equivalente ao sinal OSL é descoberta. Análises em tempos de aquisição prolongados podem apresentar resultados discrepantes quando da comparação entre integral da área e intensidade de pico (RAWAT *et al.*, 2015).

Tempos curtos de aquisição dos sinais podem otimizar medidas OSL na rotina clínica. Valores absolutos de medidas OSL da integral da área e do pico de intensidade OSL de mesma ordem de grandeza sugerem a vantagem da análise do sinal OSL por intensidade de pico, uma vez que o tempo de aquisição do sinal pode ser reduzido.

Para análise da quantificação do sinal OSL, foram irradiadas amostras de grupos de alumina com 0,02% de európio, térbio, nanopartículas e nanotubos de carbono, utilizando-se 10 amostras de um mesmo lote de cada material. Foi realizada uma exposição de cada grupo, para uma mesma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. As amostras foram posicionadas na profundidade de *build-up* (1,6 cm) em um objeto simulador de acrílico. Foi utilizado um campo de radiação de 10x10 cm², com distância fonte-superfície de 100 cm. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras.

As Figuras 47A e 47B mostram os sinais avaliados pelos valores de pico e pela integral da área dos mesmos sinais para a alumina com 0,02% de európio.

Figura 47: Sinais OSL de amostras de alumina com 0,02% de Európio: (A) Intensidade de pico e (B) Integral da área.

A diferença percentual entre o maior e o menor sinal de pico das amostras de alumina com 0,02% de Európio é de 25% e entre as integrais da área das mesmas amostras são de 29%. A média e o desvio entre as intensidades de pico do sinal OSL foram de $1 \pm 0,08$ u.a. Para a integral da área, a média e o desvio também foram de $1 \pm 0,09$ u.a. A mesma análise foi feita para a alumina com 0,02% de todos os outros materiais em estudo. Para os outros materiais, também verificou-se que os desvios entre os sinais de pico e as integrais da área tiveram valores muito próximos, conforme a Tabela 5.

Tabela 5: Desvios entre os sinais OSL para análise de intensidade de pico e integral da área

Material	Desvios do sinal OSL	
	Intensidade de pico (u.a)	Integral da área (u.a)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% Tb)	0,09	0,10
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% npC)	0,09	0,08
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% ntC)	0,04	0,03

Dessa forma, as médias e os desvios referentes às intensidades de pico e integral da área do sinal OSL indicam equivalência de resposta OSL entre as duas análises, sendo possível a avaliação da quantificação do sinal por qualquer um dos métodos descritos. No entanto, a utilização de valores de intensidade de pico, atribuídos ao sinal OSL, possibilitam a aquisição do sinal em tempos menores do que os tempos relativos à integral da área. Além disso, várias medidas podem ser realizadas em um curto intervalo de tempo, tornando-se mais eficiente a aplicabilidade deste dosímetro em protocolos clínicos. A análise da intensidade de pico foi, assim, utilizada para a quantificação dos sinais OSL para os testes dosimétricos.

4.2. Reprodutibilidade do processo de manufatura OSL

Amostras de alumina com 0,02% de európio, térbio, nanopartículas e nanotubos de carbono de 10 lotes diferentes cada foram irradiadas em um feixe de fótons de 6 MV. As amostras foram posicionadas na profundidade de *build-up* (1,6 cm) em um objeto simulador de acrílico. Para as medidas foi usado um campo de radiação de 40x40 cm², com uma distância fonte-superfície de 100 cm. As Figuras 48 a 51 apresentam os sinais médios, normalizados para o valor 1, da alumina com 0,02% de európio, térbio, nanopartículas e nanotubos de carbono, respectivamente, para as condições de irradiação descritas acima, com uma dose de 2 Gy. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras. Foram realizadas médias entre três medidas de diferentes amostras de um mesmo lote. Este teste permitiu verificar as diferenças de respostas OSL devido à possíveis variações do processo de manufatura desses materiais.

Figura 48: Sinais OSL de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ do sinal OSL médio e, em azul, diferenças de $\pm 5\%$ do sinal OSL médio.

Figura 49: Sinais OSL de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ do sinal OSL médio e, em azul, diferenças de $\pm 5\%$ do sinal OSL médio.

Figura 50: Sinais OSL de amostras α - Al_2O_3 (0,02%ntC) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ do sinal OSL médio e, em azul, diferenças de $\pm 5\%$ do sinal OSL médio.

Figura 51: Sinais OSL de amostras de α - Al_2O_3 (0,02%npC) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ do sinal OSL médio e, em azul, diferenças de $\pm 5\%$ do sinal OSL médio.

As Figuras 48 a 51 indicam que o processo de produção dos diferentes lotes de material OSL, com os agregantes utilizados, tem reprodutibilidade de até 75%. Para os lotes de alumina com nanotubos de carbono, 100% dos lotes tem reprodutibilidade de até 95%.

Os desvios entre as médias de três amostras de um mesmo lote, de todos os materiais estudados, ficaram em torno de $\pm 0,01$ u.a., indicando boa repetitividade entre as medidas para uma mesma dose de radiação. A Tabela 6 apresenta as médias e os desvios padrão das medidas de reprodutibilidade do processo de manufatura dos materiais OSL.

Tabela 6: Desvios padrão das médias OSL relativas à Reprodutibilidade do processo de manufatura dos materiais.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de:	Desvio ($\pm$) (u.a.)
Európio	0,11
Térbio	0,07
ntC	0,04
npC	0,10

As variações de resposta encontradas para os diferentes lotes podem ser relacionadas aos processos de manufatura dos diferentes materiais. A mistura e maceração manual dos agregantes com a matriz de alumina pode resultar em heterogeneidades do material resultante, de modo que uma maior concentração de agregante pode ser depositada em diferentes sítios da matriz. O maior desvio encontrado (11% para o európio) é considerado satisfatório considerando-se o número de lotes e o processo de manufatura. Ainda assim, os resultados evidenciam a necessidade de calibração de cada lote produzido.

4.3. Reprodutibilidade dosimétrica

Amostras de alumina com 0,02% de európio, térbio, nanopartículas e nanotubos de carbono de um mesmo lote, foram irradiadas com 2 Gy em um feixe de fótons de 50 kVp (*Moxtek, Magnun® X-ray Tube*). Para essas irradiações foi utilizado um campo circular de raio 2,3 cm, a uma distância fonte-superfície de 19 cm. A Tabela 7 apresenta os sinais médios e os respectivos desvios de 5 leituras de uma mesma amostra de cada material. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras.

Tabela 7: Reprodutibilidade do sinal OSL de amostras dos materiais Al_2O_3 com 0,02% de: európio; térbio; ntC e npC.

Material	Desvio ($\pm$) (u.a.)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0,02\% \text{ Eu})$	0,01
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0,02\% \text{ Tb})$	0,01
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0,02\% \text{ ntC})$	0,01
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0,02\% \text{ npC})$	0,00

A boa reprodutibilidade do sinal OSL, melhor que 1%, evidencia a estabilidade das armadilhas dosimétricas produzidas pelos diferentes agregantes.

4.4. Homogeneidade de grupo

A homogeneidade de resposta dos dosímetros OSL foi verificada utilizando-se 10 amostras de um mesmo lote de cada material. Cada grupo foi irradiado com uma mesma dose de 2 Gy, em um feixe de fótons de 6 MV. As amostras foram posicionadas na profundidade de *build-up* (1,6 cm) em um objeto simulador de acrílico. Foi utilizado um campo de radiação de 10x10 cm², com distância fonte-superfície de 100 cm. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras. As Figuras 52 a 55 apresentam os sinais OSL da alumina com 0,02% de európio, térbio, nanopartículas e nanotubos de carbono de um mesmo lote, bem como as intensidades de pico de cada amostra em função da amostra.

Figura 52: Sinais de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 6MV: (A) Sinais OSL; (B) Intensidade de pico dos sinais OSL. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ no sinal OSL e em azul, diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL.

Figura 53: Sinais de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 6MV: (A) Sinais OSL; (B) Intensidade de pico dos sinais OSL. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ no sinal OSL e em azul, diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL.

Figura 54: Sinais de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 6MV: (A) Sinais OSL; (B) Intensidade de pico dos sinais OSL. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ no sinal OSL e em azul, diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL.

Figura 55: Sinais de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 6MV: (A) Sinais OSL; (B) Intensidade de pico dos sinais OSL. A linha tracejada em vermelho representa diferenças de $\pm 10\%$ no sinal OSL e em azul, diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL.

Os valores das diferenças percentuais entre as 10 diferentes medidas de um mesmo lote para a alumina com 0,02% európio, térbio, nanopartículas e nanotubos de carbono são de, respectivamente: 25%; 26%; 32% e 12%. Médias entre os grupos das amostras apresentaram máxima diferença percentual de 15%, para a alumina com o európio. Esses grupos podem ser reagrupados, de maneira que contenham amostras

com respostas OSL dentro de um percentual de 10%, por exemplo, através da utilização de um protocolo de calibração por grupo.

Como é possível verificar, a α -Al₂O₃ com 0,02% de nanotubos de carbono apresenta menores diferenças de resposta OSL entre amostras de um mesmo lote. Para esses dosímetros, 100% dos dados estão dentro de uma variação de 10% e 80% dos dados estão dentro de uma variação de 5% de resposta. Já para os outros materiais, as diferenças são maiores: para a α -Al₂O₃ com 0,02% de európio, 80% dos dados estão dentro de uma variação de 10% e somente 20% estão dentro de uma variação de 5%; para a α -Al₂O₃ com 0,02% de térbio, 70% dos dados estão dentro de uma variação de 10% e somente 20% estão dentro de uma variação de 5%, e, por fim, para o dosímetro de α -Al₂O₃ com 0,02% de nanopartículas de carbono, 80% dos dados estão dentro de uma variação de 10% e somente 40% estão dentro de uma variação de 5%. Essas diferenças entre as respostas para os diferentes materiais estudados podem ser advindas da variação no processo de manufatura. No processo de homogeneização das amostras é necessário mais tempo de maceração para os nanotubos aderirem a alumina em relação aos outros materiais, devido a sua estrutura fibrosa. Esse cuidado no momento da manufatura desse material pode se refletir na melhor resposta de homogeneidade de grupo dessas amostras. De maneira geral, todos os materiais estudados possuem pelo menos 70% das respostas OSL dentro de uma variação de 10% do sinal.

A mesma avaliação de homogeneidade de grupo foi realizada com os mesmos materiais irradiados com 2 Gy em um feixe de fótons de 50 kVp para 5 lotes diferentes. Para essas irradiações, foi utilizado um campo circular de raio 2,3 cm, a uma distância fonte-superfície de 19 cm. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total da amostra. Foram realizadas médias entre três leituras de diferentes amostras de um mesmo lote. A Figura 56 apresenta os sinais OSL da alumina com 0,02% de európio, térbio, nanopartículas e nanotubos de carbono de um mesmo lote, em função do lote.

Figura 56: Sinais OSL de amostras de alumina com 0,02% de európio, térbio, nanotubos e nanopartículas de carbono, irradiadas com uma dose de 2 Gy, em um feixe de 50 kVp. A linha tracejada em azul representa diferenças de $\pm 5\%$ no sinal OSL

Como é possível verificar, a alumina com todos os agregantes estudados apresentaram homogeneidade de grupo, com 100% dos sinais dentro de uma variação de $\pm 5\%$, quando irradiadas no feixe de 50 kVp. Vale destacar que, embora pareça haver uma tendência de aumento nos sinais em função do lote, essa é uma coincidência, já que a ordem dos lotes na figura é aleatória.

Os resultados obtidos neste teste, fazem dos materiais estudados possíveis sucessores na dosimetria OSL. Processos otimizados e automatizados de produção das amostras podem melhorar a homogeneidade da mistura e melhorar a resposta de grupos de pastilhas produzidas.

4.5. Desvanecimento do sinal OSL

Para esta análise foi realizada a verificação do desvanecimento do sinal horas e dias após a irradiação de amostras OSL. Para a verificação da perda do sinal OSL horas após a irradiação, as amostras foram irradiadas com 2 Gy em um feixe de 6 MV, em um equipamento *Siemens PRIMUS* do Hospital das Clínicas de Ribeirão Preto. As amostras foram posicionadas na profundidade de *build-up* (1,5 cm) em um objeto simulador de acrílico. Para as medidas foi usado um campo de radiação de 20x20 cm², com uma distância fonte-superfície de 100 cm. Foram realizadas medições na primeira meia hora, e depois, com intervalos de uma em uma hora, até a oitava hora após a irradiação dos

materiais. A Figura 57 apresenta os sinais OSL desses dosímetros em relação ao tempo entre a irradiação e as leituras. A Tabela 8 apresenta o desvanecimento percentual das amostras horas após a irradiação.

Figura 57: Desvanecimento do sinal OSL com intervalo de horas após a irradiação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de európio, térbio, nanotubos e nanopartículas de carbono.

Tabela 8: Desvanecimento do sinal OSL com o intervalo de horas após a irradiação.

	Desvanecimento do sinal OSL (%)							
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de:	1	2	3	4	5	6	7	8
Pura	3	3	16	14	17	16	14	16
Európio	11	12	14	15	19	20	20	18
Térbio	1	8	12	22	21	25	28	30
ntC	13	14	24	26	26	30	31	34
npC	24	28	35	40	40	45	43	41

De maneira geral, todos os materiais estudados apresentaram dependência de resposta OSL com o tempo após a irradiação das amostras, para intervalos de algumas horas. Comparando as intensidades de pico de sinal OSL, antes da normalização, para a primeira leitura, foram verificadas maiores respostas para a alumina com 0,02% de

nanotubos de carbono e európio, com uma diferença de 5% entre esses sinais em favor dos nanotubos de carbono.

Para a análise do desvanecimento do sinal dias após a irradiação, amostras foram irradiadas com 2 Gy em um feixe de 6 MV, em um equipamento *Siemens PRIMUS* do Hospital Ministro Costa Cavalcanti de Foz do Iguaçu. As amostras foram posicionadas na profundidade de *build-up* (1,6 cm) em um objeto simulador de acrílico. Para as medidas foi usado um campo de radiação de 10x10 cm², com uma distância fonte-superfície de 100 cm, condições padrão de irradiação em Radioterapia. Foram realizadas leituras no intervalo de dias, até o oitavo dia após a irradiação dos materiais. Foi utilizado um grupo de 96 amostras de alumina e de alumina com 0,02% de Európio, de Térbio, de nanopartículas e de nanotubos de carbono. A Figura 58 apresenta os sinais OSL desses dosímetros em função dos dias de leitura após a irradiação. Foram feitas médias dos sinais de três amostras e todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras. A Tabela 9 apresenta o desvanecimento percentual das amostras dias após a irradiação.

Figura 58: Desvanecimento do sinal OSL com dias após a irradiação para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de európio, térbio, nanotubos e nanopartículas de carbono.

Tabela 9: Desvanecimento do sinal OSL com o intervalo de dias após a irradiação.

	Desvanecimento do sinal OSL (%)						
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de:	2	3	4	5	6	7	8
Pura	26	39	67	72	77	78	83
Európio	16	35	64	73	72	69	76
Térbio	18	27	60	69	67	66	67
ntC	18	39	65	72	70	80	79
npC	16	28	60	84	81	85	81

Novamente, como é possível observar, todos os materiais dosimétricos estudados possuem dependência de resposta OSL com o tempo de leitura após a irradiação. A partir do quinto dia, os sinais das amostras de alumina com todos os agregantes estudados apresentam tendência de estabilidade do sinal. Entretanto, os sinais do oitavo dia após a irradiação ainda são 6 vezes maiores do que os sinais de fundo das amostras.

Entre as leituras, os materiais foram inseridos em cápsulas gelatinosas transparentes, envoltas por papel alumínio, de modo a proteger da luz ambiente. No entanto, nos momentos das irradiações e leituras, uma certa quantidade de luz que incide nas amostras pode ter resultado no esvaziamento das armadilhas dosimétricas superficiais, fazendo com que o material perdesse informações importantes antes da realização da leitura. Mini cassetes poderiam armazenar o material OSL, com velamento total da luz externa mesmo nos momentos de irradiação. Dessa maneira, seria minimizada ou até mesmo zerada a interferência da luminosidade na diminuição de resposta OSL com o tempo após a irradiação. Outra justificativa para essa perda de informação dosimétrica, com o tempo decorrido após a irradiação, seria o efeito da temperatura ambiente nestes materiais, contribuindo para o desarmadilhamento de cargas. Dessa forma, a informação dosimétrica é armazenada, em sua maior parte, pelas armadilhas rasas, que por sua vez, liberam elétrons com mais facilidade, mesmo sem a estimulação luminosa. Da maneira como foram armazenados e confeccionados, para que se possa fazer uso dos materiais estudados em dosimetria OSL em Radioterapia, fica evidenciada a necessidade do uso de um protocolo de medidas, com o uso apropriado de fatores de correção em função do desvanecimento.

Para as análises comparativas desse estudo, todas as leituras foram realizadas dois dias após a irradiação, com exceção das medidas *in vivo*, que foram realizadas no quarto e quinto dia após a irradiação. Para essas medidas, foram utilizados fatores de correção para equivalência de leituras realizadas no segundo dia após as irradiação.

4.6. Sensibilidade de dosímetros OSL

Um dos testes dosimétricos mais importantes para um dosímetro de uso clínico, é a avaliação da variação de resposta em função da dose depositada e a determinação da sensibilidade da resposta. Nesse trabalho foram obtidas as curvas de dose-resposta e as sensibilidades de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% ntC) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% npC).

4.6.1. Amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C)

Amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C) previamente obtidas (SCHUCH, 2012) foram irradiadas em um feixe de fótons de 6 MV, em diferentes feixes clínicos de elétrons e em uma fonte de irídio-192, para análise da sensibilidade dosimétrica do material.

Sensibilidade do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C) com feixes de elétrons

Para análise da sensibilidade dosimétrica OSL em feixes de elétrons, amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C) foram irradiadas em feixes de elétrons de 5, 7, 8, 10 e 12 MeV, além de um feixe de fótons de 6 MV para comparação. Doses de 0,5 a 10 Gy foram depositadas em amostras posicionadas sobre 15 cm de acrílico, e sob de uma placa de *build-up* correspondente à energia da radiação. As amostras foram irradiadas em um Acelerador Linear *PRIMUS Siemens*, do Hospital Ministro Costa Cavalcanti de Foz do Iguaçu – PR. Todos os testes foram realizados em triplicata. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras.

As Figuras 59A e 59B apresentam os sinais OSL em função da dose de radiação para as diferentes energias de radiação de elétrons e em função do poder de freamento (*Stopping Power*) dos mesmos.

Figura 59: Intensidade OSL de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C): (A) em função da dose de radiação para feixes de elétrons e fótons e (B) em função do poder de freamento dos elétrons.

Como já verificado em estudos realizados anteriormente (SCHUCH, 2012), para feixes de fótons, o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C) apresentou aumento de resposta OSL com a dose de radiação, assim como obtido para os feixes de elétrons. Para as diferentes energias dos feixes de elétrons, observa-se uma dependência energética do material relativamente baixa, com pequenas flutuações entre os sinais. Isto pode ser explicado pela perda de energia dos elétrons ao longo do caminho percorrido nas amostras. Esse conceito se refere ao poder de freamento das partículas carregadas num dado meio absorvedor, dado em $\text{MeV cm}^2/\text{g}$. Os valores de poder de freamento para as energias de elétrons utilizadas (representadas na Figura 59B) são próximos (NIST, 2016) justificando a proximidade e flutuações entre os sinais OSL para a mesma dose de radiação.

Os dosímetros apresentaram boa repetitividade entre as triplicatas, sendo a maior incerteza encontrada de 12% na dose de 2 Gy para o feixe de 6 MV. Entre os diferentes feixes de elétrons utilizados, para a mesma dose, a maior diferença percentual entre os sinais foi de 68%. Entretanto, excluindo-se a maior e menor energia de elétrons utilizadas, a diferença percentual entre os sinal OSL médios é de no máximo 9,6% para a mesma dose. A Tabela 10 apresenta a sensibilidade e os valores das intensidade dos sinais OSL para energias de elétrons e a energia de fótons de 6 MV.

Tabela 10: Sensibilidades e intensidades dos sinais OSL para 2 Gy, para feixes de elétrons de 5, 7 e 12 MeV e de fótons de 6 MV.

Energia	Sensibilidade (u.a./Gy)	Intensidade do sinal OSL ($\times 10^3$ u.a.)
5 MeV	0,11	7,88
7 MeV	0,10	6,87
8 MeV	0,12	6,63
10 MeV	0,09	6,27
12 MeV	0,10	4,68
6 MV	0,09	8,58

Conforme é possível verificar, através da Tabela 8, a sensibilidade das amostras de alumina com todos os agregantes, para a dose de 2 Gy, para todas as energias avaliadas apresentam valores próximos.

Sensibilidade do material α -Al₂O₃ (1%C) em uma fonte de Irídio-19

Para a obtenção da curva de calibração na fonte de Irídio-192, amostras de α -Al₂O₃ (1%C) foram irradiadas em triplicata com doses de 2 a 10 Gy. As amostras de α -Al₂O₃ (1%C) foram posicionadas na superfície de um cilindro, que simula um aplicador utilizado na prática da braquiterapia de colo de útero. O cilindro utilizado possui dimensões de 3 cm de diâmetro e 14 cm de comprimento. Foi utilizado um objeto simulador, contendo água, para simular o abdome de uma mulher, com dimensões de 20x20 cm², como mostrado na Figura 60.

Figura 60: Arranjo experimental de irradiações de amostras OSL em uma fonte de braquiterapia com Ir-192.

A Figura 61A apresenta os sinais e os desvios-padrão das amostras irradiadas. É possível observar, de maneira geral, que os sinais crescem com a dose de radiação, com baixos desvios entre as medidas (máximo de 2,9%). O sinal referente a amostra não irradiada indica pouca contribuição do material ao sinal OSL. Os sinais das amostras irradiadas são até 95% maiores que os sinais das amostras não irradiadas. A variação dos sinais entre as doses de 2 e 10 Gy é de 20%. Entre as doses de 8 Gy e 10 Gy as amostras apresentam sinais OSL próximos, com diferenças percentuais de 2%, o que indica início de saturação do sinal a partir da dose de 10 Gy.

Esse intervalo de dose foi escolhido por ser apropriado para a verificação da dose entregue em tratamentos de braquiterapia de colo de útero, que utiliza doses de radiação entre 6 Gy e 7,5 Gy. Para simulação de um tratamento com dose típica, foram irradiadas 18 amostras na mesma fonte de Ir-192, com uma dose de 7 Gy. A Figura 61 B apresenta os sinais médios entre 6 amostras irradiadas na superfície de um cilindro, que simula o aplicador utilizado no tratamento.

Para esse estudo, foram realizadas 3 exposições de 6 amostras cada, posicionadas na superfície de um cilindro. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras.

Figura 61: Sinais de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C) irradiadas em uma fonte de Irídio-192 para doses de: (A) 2 Gy a 10 Gy. (B) 7 Gy.

As diferenças entre as 3 irradiações foram baixas (de aproximadamente 1%) e as incertezas associadas a cada irradiação foi de, no máximo 0,9%. Além disso, os sinais referentes à dose de 7 Gy estão em concordância com a curva de calibração da fonte de Irídio utilizada.

Embora a relação dose-resposta não seja linear em todo o intervalo de doses utilizadas, para a região de 2 a 10 Gy, pode-se fazer um ajuste linear aos dados, obtendo-se a sensibilidade de 0,1 u.a./Gy.

Dessa forma, as amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C) se apresentaram como dosímetros de características adequadas para dosimetria de braquiterapia de alta taxa de dose, para as condições estudadas.

4.6.2. Amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% Eu), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC)

Assim como feito para o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C), as sensibilidades dos materiais OSL desenvolvidos nesse trabalho foram obtidas com feixes de interesse clínico.

Sensibilidade dos dosímetros $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% Eu), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) para feixe de fótons de 6 MV

A Figura 62 apresenta os sinais OSL obtidos para os materiais alumina com 0,02% de európio, térbio, nanopartículas e nanotubos de carbono em função da dose de radiação, para o feixe de 6 MV. A Tabela 11 apresenta as sensibilidades das amostras para 2 Gy.

Figura 62: Sinais OSL de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02 ntC), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) em função da dose de radiação para um feixe de fótons de 6 MV.

Tabela 11: Sensibilidade dos dosímetros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,02% de európio, térbio, npC e ntC, para 2 Gy para um feixe de fótons de 6 MV.

Materiais	Sensibilidade (u.a./Gy)	Intensidade do sinal OSL ($\times 10^4$ u.a.)
$\text{Al}_2\text{O}_3(0,02\% \text{ Eu})$	0,19	1,08
$\text{Al}_2\text{O}_3(0,02\% \text{ Tb})$	0,12	1,42
$\text{Al}_2\text{O}_3(0,02\% \text{ ntC})$	0,13	1,57
$\text{Al}_2\text{O}_3(0,02\% \text{ npC})$	0,13	1,49

Conforme é possível verificar, através da Tabela 8, a sensibilidade das amostras de alumina com todos os agregantes, para a região de 2 Gy, são próximas, com exceção do material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0,02\%\text{Eu})$, com maior sensibilidade (até 37%). Embora esse material apresente maior sensibilidade, os resultados obtidos nos demais testes dosimétricos demandam um maior cuidado na escolha desse ou de outro material para utilização em aplicações dosimétricas. Ainda que, nenhum material estudado apresentou linearidade de resposta OSL com a dose de radiação para todo o intervalo de doses, todos os materiais apresentam linearidade de resposta em intervalos específicos de interesse clínico.

Sensibilidade dos dosímetros $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) para fonte de Irídio-192.

Para a avaliação da sensibilidade utilizando uma fonte de irídio-192, as amostras foram posicionadas na superfície do mesmo objeto simulador cilíndrico utilizado nas medidas com a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C). Nessas medidas, as amostras foram irradiadas no ar, devido a utilização de cápsulas gelatinosas que acondicionam os materiais.

A Figura 63 apresenta os sinais da alumina com 0,02% de európio, térbio, nanopartículas e nanotubos de carbono, respectivamente, para as condições de irradiação descritas acima, com doses de 0 a 10 Gy. Foram feitas médias de 3 amostras de um mesmo lote para cada dose. Todos os sinais foram normalizados pelo valor da massa de cada amostra e o sinal das amostras não irradiadas foram subtraídos do sinal total das amostras.

Figura 63: Sinais OSL de amostras de alumina com 0,02% de európio, térbio, nanotubos e nanopartículas de carbono, irradiadas em uma fonte de Iridio-192.

É possível verificar aumento de resposta OSL com as doses de irradiação para todos os materiais estudados. Para doses de aplicação clínica em braquiterapia (acima de 5 Gy), as sensibilidades de todos os materiais estudados podem ser aproximadas como constantes. A Tabela 12 apresenta os valores de sensibilidade para cada material estudado na dose de 7 Gy.

Tabela 12: Sensibilidade dos dosímetros de α -Al₂O₃ com 0,02% de európio, térbio, npC e ntC, para 7 Gy para uma fonte de irídio-192.

Materiais	Sensibilidade (u.a./Gy)	Intensidade do sinal OSL (x10³ u.a.)
α -Al ₂ O ₃ (0,02% Eu)	0,07	9,82
α -Al ₂ O ₃ (0,02% Tb)	0,05	9,99
α -Al ₂ O ₃ (0,02% ntC)	0,05	8,77
α -Al ₂ O ₃ (0,02% npC)	0,04	6,78

As amostras de alumina com 0,02% de európio apresentaram maior intensidade de sinal para todas as doses de irradiação, com diferenças de até 45% em relação à alumina com 0,02% de nanopartículas de carbono, para uma dose de 10 Gy. Dessa forma, a variação da sensibilidade dos dosímetros estudados exige a calibração dos

mesmos na energia de aplicação para a diminuição das incertezas nas doses determinadas com os mesmos.

Comparando as intensidades de resposta OSL de todos os materiais estudados é possível verificar que a alumina com európio apresenta maior sensibilidade para as duas energias de radiação utilizadas, 6 MV e Ir-192. Esse resultado pode ser devido às bandas de absorção observadas para esse material na análise espectroscópica. O intervalo de comprimento de onda da luz de emissão do leitor utilizado está na região de 470 nm, que corresponde a uma banda de absorção específica desse material.

Para todos os materiais, as intensidades de sinal para o feixe de 6 MV são maiores que para o feixe de irídio (cerca de 80% e 40% para doses de 2 Gy e 10 Gy, respectivamente). Um dado relevante para uma melhor interpretação desses resultados é que essa dependência pode estar relacionada também com as diferenças nas taxas de dose de cada feixe utilizado, sendo 200 cGy/min para o feixe de 6 MV e de 37,5 cGy/min para a fonte de irídio. Para uma avaliação da variação da resposta com a taxa de dose, embora não realizada sistematicamente nesse trabalho, deve ser realizada para a aplicação clínica desses dosímetros.

5. DOSIMETRIA *IN VIVO*

Em radioterapia, o controle do tumor e a probabilidade de complicações em tecidos saudáveis é função da dose entregue durante o tratamento. Desta forma, existe a necessidade da verificação da dose recebida pelo paciente durante o tratamento e da comparação desta com a dose prescrita/planejada. Protocolos internacionais recomendam a precisão na dose administrada ao volume-alvo do tumor em -5% a +7% (ICRU REPORT 62, 1999). A verificação das doses prescrita e recebida pode ser realizada através da dosimetria *in vivo*, com o uso de dosímetros com características adequadas como, por exemplo, elevada sensibilidade à radiação ionizante e resolução espacial (AKSELROD *et al.*, 2007).

A dosimetria *in vivo* é o método capaz de avaliar e verificar em tempo real a dose efetivamente entregue ao paciente, uma vez que os equipamentos podem sofrer eventuais alterações durante seu funcionamento (LEAL *et al.*, 2010). Existem diferentes protocolos de medidas *in vivo* que podem ser seguidos pelos serviços de radioterapia (QI *et al.*, 2011). No entanto, cada serviço tem a possibilidade de criar seu próprio protocolo, através da utilização de diferentes tipos de detectores. Alguns dos dosímetros mais utilizados em dosimetria *in vivo* são os TLDs e os transistores de óxido metálico semicondutor de efeito de campo (MOSFETs) (LEAL *et al.*, 2010; QI *et al.*, 2011). O recente uso de dosimetria OSL em aplicações clínicas abre a possibilidade de uso desses dosímetros em dosimetria *in vivo* em radioterapia.

5.1. Procedimentos experimentais: Dosimetria *in vivo* com dosímetros OSL

Nesse trabalho, um estudo piloto de dosimetria *in vivo* com os dosímetros OSL desenvolvidos foi realizado no Hospital Ministro Costa Cavalcanti de Foz do Iguaçu. Todos os tratamentos que fizeram parte do estudo foram realizados em um acelerador linear *PRIMUS Siemens* com feixes de fótons de 6 MV. Foram avaliados, para diferentes dosímetros, pacientes tumores de próstata e cabeça e pescoço. Este estudo foi realizado com um número pequeno de pacientes, de forma que este trabalho não teve como objetivo obter qualquer conclusão sobre a qualidade dos tratamentos realizados.

5.1.1. Dosímetros $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\%\text{C})$

Os dosímetros utilizados nessas medidas foram confeccionados previamente a este trabalho, sendo compostos por pastilhas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 1% em massa de carbono

grafite prensadas com 15% em massa de poliacetado de vinila (SCHUCH, 2012)). Cada pastilha possui aproximadamente 50 mg e possui 0,3 cm de altura e 0,5 cm de diâmetro.

A dosimetria *in vivo* de um grupo de 3 pacientes em tratamento de tumor de próstata foi realizada utilizando 54 dosímetros. Três amostras foram posicionadas no eixo central de cada um dos seis campos de radiação de cada paciente. O valor da dose no eixo central do campo, na entrada da pele, foi calculada através do programa de planejamento *PROWESS 3D*, utilizado pela instituição. Esses valores calculados foram utilizados como referência para comparação com as doses determinadas pelos dosímetros posicionados na mesma posição. As doses medidas foram obtidas através da curva de calibração do feixe de 6 MV.

A resposta OSL de dosímetros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C) em função da dose, foi analisada para o intervalo de dose de 0 a 2 Gy. A Figura 64 apresenta os sinais referentes a essa calibração.

Figura 64: Intensidades OSL em função da dose de radiação para o feixe de fótons de 6 MV para o material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%C).

É possível verificar aumento não linear do sinal OSL com a dose de radiação para todo o intervalo de doses avaliado. Pela Figura 64 ainda é possível observar pequenas flutuações entre os sinais de diferentes amostras de uma mesma irradiação. Além disso, os sinais das amostras não irradiadas são muito inferiores aos das amostras irradiadas, evidenciando pouca contribuição de resposta OSL de fundo nas medidas.

A Figura 65 apresenta a frequência absoluta das diferenças percentuais entre as doses medidas e calculadas pelo sistema de planejamento *PROWESS 3D*.

Figura 65: Frequência absoluta das diferenças percentuais entre as doses medidas pelo material α - Al_2O_3 (1% C) e as doses planejadas para pacientes em tratamento de próstata.

É possível verificar valores fora da tolerância de desvio de dose entregue ao volume tumoral, de -5% e +7% (ICRU REPORT 62, 1999). No entanto, nota-se um maior número de campos com diferenças entre -5% e +15%. A análise da frequência dos desvios absolutos, entretanto, não permite uma avaliação que discrimine a qualidade do tratamento para diferentes pacientes. Desta forma, outra maneira de se analisar as diferenças associadas às medidas OSL com relação às doses calculadas pelo sistema de planejamento é através de um gráfico dos desvios percentuais em função de cada paciente tratado. A Figura 66 permite verificar os valores médios dessas diferenças, bem como os valores extremos dos mesmos.

Figura 66: Diferenças percentuais entre as doses medidas e calculadas no eixo central, na superfície da pele, dos campos de radiação de cada paciente.

Essa análise permite verificar que as diferenças percentuais mais significativas ocorreram para o paciente 2, tanto com relação ao maior desvio (-30,6%) quanto com relação à distribuição desses desvios (intervalo entre o limite inferior e superior). A Tabela 13 apresenta as mesmas diferenças, onde é possível verificar que, dos 18 campos medidos, somente 8 ficaram dentro da tolerância estabelecida. As maiores diferenças verificadas foram para as medidas do paciente 2, sendo que 5 dos 6 campos de tratamento ficaram fora dos desvios admitido. As diferenças encontradas entre doses determinadas experimentalmente com os dosímetros OSL e as doses prescritas podem ser resultante de incertezas no processo dosimétrico. Embora a incerteza dos dosímetros utilizados nessas medidas seja de no máximo 4%, todas as incertezas dos testes dosimétricos devem ser avaliadas e levadas em consideração para interpretação desses resultados. Para avaliação dessas incertezas pode-se utilizar outros tipos de dosímetros, como por exemplo, dosímetros termoluminescentes e filmes radiocrômicos, para fins de comparação de resposta com os dosímetros OSL. Uma hipótese que pode ser considerada, ainda, para avaliação das diferenças encontradas é a que o algoritmo do sistema de planejamento utilizado possa privilegiar a exatidão do cálculo em regiões de alta dose, com menor exatidão em regiões de baixa dose, como aquelas próximas à superfície de tratamento, onde os dosímetros foram posicionados. Nesse caso, quanto maior a distância entre a superfície e a profundidade de tratamento, menor a exatidão do cálculo da entrega da dose na superfície de tratamento. Para avaliação desta hipótese deve ser realizado controle da qualidade do sistema de planejamento utilizado.

Tabela 13: Diferenças percentuais entre doses medidas e calculadas no centro do campo, na superfície da pele, de pacientes em tratamento de câncer de próstata.

Diferenças Percentuais (%)						
Pacientes/campos	1	2	3	4	5	6
1	-4,3	-3,9	5,4	-11,0	-3,9	8,7
2	9,3	16,0	-1,8	-7,4	-30,6	11,4
3	8,7	12,0	-8,7	-3,1	1,8	5,5

5.1.2. Dosímetros $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0,02\%\text{ntC})$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0,02\%\text{npC})$

Outro estudo piloto de dosimetria *in vivo* foi realizado para um grupo de 9 pacientes em tratamento de cabeça e pescoço. Para esse estudo foi utilizado um grupo de 90 amostras de alumina com 0,02% de nanotubos de carbono e de alumina com 0,02% de nanopartículas de carbono. Três amostras de cada material foram posicionadas no eixo central, na superfície da máscara de tratamento, nos dois campos de radiação (paralelo-oposto) de cada paciente. Foram feitas médias de resposta OSL entre as amostras inseridas em cada campo. O valor das doses no eixo central de cada campo foram calculadas através sistema de planejamento *PROWESS 3D*. Através das curvas de calibrações para os materiais utilizados, apresentadas no Capítulo 4, foram determinadas as doses entregues em cada tratamento. Assim, foi possível verificar as diferenças entre as doses medidas e calculadas.

A Figura 67 apresenta a frequência de todas as diferenças percentuais entre as doses medidas e calculadas para pacientes em tratamentos radioterápicos de cabeça e pescoço.

Figura 67: Frequência das diferenças percentuais entre as doses medidas pelos materiais α -Al₂O₃ (0,02%npC) e α -Al₂O₃ (0,02%ntC) e as doses calculadas pelo sistema de planejamento PROWESS para tratamentos de cabeça e pescoço.

O número de campos em que não há diferenças entre as doses medidas e calculadas é 10% maior para medidas realizadas com o material α -Al₂O₃ (0,02%ntC). Um total de 11 campos para o material α -Al₂O₃ (0,02%ntC), e 10 campos para o material α -Al₂O₃ (0,02%npC), apresentaram desvios menores que 1%. As Figuras 68A e 68B apresentam essas mesmas diferenças para as medidas de dose realizadas com os materiais α -Al₂O₃ (0,02%npC) e α -Al₂O₃ (0,02%ntC), respectivamente. Através dessas figuras é possível verificar os valores médios das diferenças, bem como os valores mais extremos das mesmas para cada paciente.

Figura 68: Diferenças entre doses medidas e calculadas no eixo central, na superfície da máscara, de pacientes em tratamento de cabeça e pescoço, para medidas realizadas com os materiais: (A) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) e (B) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC).

Embora encontrem-se diferenças entre as distribuições de desvios para as medidas realizadas com os dois materiais, os dados consolidados para o grupo total de pacientes é similar para a dosimetria *in vivo* com os materiais $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC). É possível verificar maiores diferenças entre as doses medidas e calculadas para o paciente 4. Esse paciente, diferente dos demais, realizou tratamento radioterápico paliativo. Nesses tratamentos, geralmente, um maior tamanho de campo é utilizado, o que pode contribuir para espalhamento de partículas na superfície de tratamento, influenciando na exatidão das doses medidas e calculadas.

A Tabela 14 apresenta as mesmas diferenças, onde é possível verificar que, dos 36 campos medidos, 28 (80%) ficaram dentro da tolerância estabelecida. Tentando-se explicar as diferenças encontradas em função do algoritmo de cálculo, o fato das distâncias entre a superfície e a profundidade de tratamento serem menores para casos de tratamentos de cabeça e pescoço, quando comparados com tratamentos de próstata, faz com que as diferenças entre as doses medidas e calculadas sejam menores. Dessa maneira, regiões próximas a superfície podem apresentar altas doses, de maneira que o algoritmo apresente maior exatidão no cálculo de dose na superfície.

Tabela 14: Diferenças percentuais entre as doses medidas e prescritas, medidas por amostras de alumina com 0,02% de nanopartículas e nanotubos de carbono para pacientes em tratamento de cabeça e pescoço.

Diferenças (%)				
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% npC)		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02% ntC)	
Pacientes/campos	1	2	1	2
1	-10,2	11,2	-10,5	9,2
2	1,1	-2,3	-2,3	0,4
3	1,3	0,7	0,5	1,0
4	19	-12,2	-13,5	10
5	0,8	1,2	1,1	1,7
6	0,9	-3,1	0,3	1,0
7	-1,3	0,6	4,0	-3,0
8	3,0	2,5	1,5	2,2
9	4,0	-0,6	-1,2	3,0

De maneira geral, os resultados das dosimetrias *in vivo* realizadas com as amostras OSL desenvolvidas nesse trabalho sugerem sua potencialidade de uso na rotina clínica em Radioterapia. Destaca-se, entretanto, a necessidade do estabelecimento de um protocolo adequado dessas medidas levando-se em consideração as particularidades das técnicas e procedimentos desenvolvidos no serviço.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram desenvolvidos diferentes materiais OSL a base de alumina com agregantes de terras-rara e de nanoestruturas de carbono.

A análise dos resultados obtidos sobre os testes dosimétricos realizados com detectores OSL de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Eu), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%Tb), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%ntC) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,02%npC) mostraram reprodutibilidade, homogeneidade e sensibilidade apropriadas para aplicações clínicas. A análise dos resultados com as amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (1%), permitiram verificar sensibilidade, linearidade, reprodutibilidade de resposta em um amplo intervalo de doses e baixa dependência energética.

A importância da verificação das doses entregues em tratamentos radioterápicos exigem a utilização de detectores de radiação com características adequadas. Nesse contexto, este trabalho vem contribuir com o desenvolvimento de novos materiais que podem ser produzidos nacionalmente, com custos reduzidos e de fácil aplicação. Os materiais desenvolvidos mostraram características dosimétricas adequadas para um amplo intervalo de doses e feixes clínicos.

O estudo piloto de dosimetria *in vivo* realizado com as amostras de alumina com nanoestruturas de carbono mostrou a potencialidade dos materiais desenvolvidos para uso na rotina de Radioterapia. Além dos resultados obtidos nesse trabalho já serem promissores para essas aplicações, o desenvolvimento de instrumentação OSL específica poderá permitir a abertura de uma nova gama de utilização dos materiais desenvolvidos. Dessa forma, os objetivos propostos nesse trabalho foram plenamente alcançados e permitem vislumbrar inovações para área.

REFERÊNCIAS BIBLIORÁFICAS

- AKSELROD, M. S.; BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence and its use in medical dosimetry. **Radiat. Meas.**, 41, p. 78–99, 2007.
- AKSELROD, M. S.; MCKEEVER, S. W. S. A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence. **Radiat. Prot. Dosim.**, 81, 167-175, 1999.
- AKSELROD, M. S.; SYKORA, G.J. Fluorescent nuclear track detector technology – A new way to do passive solid state dosimetry. **Radiat. Meas.**, 46, p. 1671-1679, 2011.
- ALEXANDRE A. M.; SANTOS C.; MHOAMMADI M.; AFSCHAR V. S. Evaluation of a real-time BeO ceramic fiber-coupled luminescence dosimetry system for dose verification of high dose rate brachytherapy. **Med. Phys.**, 42, 6349, 2015.
- ALCOA. Alumina Calcinada A-2. Disponível em <https://www.alcoa.com/brasil/pt/info_page/home.asp> Acesso em 17 de janeiro de 2016.
- ALFAYA, A., A., S.; KUBOTA, L., T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de Biossensores. **Quím. Nov.**, 25, p. 835-841, 2002.
- ANDERSEN C. E. *et al.* Time-resolved in vivo luminescence dosimetry for online error detection in pulsed dose-rate brachytherapy. **Med. Phy.**, Dinamarca, v. 36, p. 5033-504, 2009.
- ANDERSEN, C. E.; EDMUND, J. M.; DAMKJÆR, S. M. S. Precision of RL/OSL medical dosimetry with fiber-coupled Al₂O₃:C: Influence of readout delay and temperature variations. **Radiat. Meas.**, 45, p. 653–657, 2010.
- BAHARI, A.; MOHAMADI, A. Dependence of plasmon excitation energy on filler material in interaction of charged particle with filled nanotubes. **Nucl. Inst. Met. in Phys. Res. B**, 268, p. 3331–3334, 2010.
- BARVE, R., PATIL, R., MOHARIL, S., BHATT, B., KULKARNI, M. Synthesis and TL–OSL studies in Cu activated lithium silicate. **Radiat Meas.**, 77, p. 18-25, 2015.
- BARROS, V. S. M., AZEVEDO, W.M., KHOURY, H. J., ANDRADE, M. E., LINHARES FILHO, P. Thermoluminescence study of aluminum oxide doped with terbium and thulium. **Radiat. Meas.**, 45, p. 435-437, 2010.
- BOSS A. J. J.; ANGYNGI E.; SANDISONG. Comparison of the energy-response factor of LiF and Al₂O₃ in radiotherapy beam. **Radiat. and Dosim.**, 119, p. 497-499, 2006.

- BØTTER-JENSEN L.; THOMSEN K. J.; JAIN M. Review of optically stimulated luminescence (OSL) instrumental developments for retrospective dosimetry. **Rad. Meas.**, 45, p. 253–257, 2010.
- BØTTER-JENSEN L.; MCKEEVER W. S. S.; WINTLE, A. G. **Optic. Stimul. Lumin. Dosim.**, Amsterdam: ELSEVIER, 2003.
- BØTTER-JENSEN, L. M. V.; MURRAY, A. S. New light on OSL. **Quarter. Geochr.**, 18, p. 303-309, 1999.
- CARDOSO, A. O. Espalhamento de luz dinâmico aplicado no estudo de Sistemas Micelares, p.1-12, 2011.
- CHRUSCINSKA A. On some fundamental features of optically stimulated luminescence. **Radiat. Meas.**, 45, p. 991-999, 2010.
- DENIS G., RODRIGUEZ, M. Z., AKSELROD, M. S., UNDERWOOD, T. H., YUKIHARA, E. G. Time-resolved measurements of optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C,Mg}$. **Nucl. Inst. Met. in Phys. Res.**, 648, 261–265, 2011.
- DULLER, G. A. T.; BØTTER-JENSEN, L. M. A. S. Combining infrared- and green-laser stimulation sources in single-grain luminescence measurements of feldspar and quartz. **Radiat. Meas.**, 37, p. 543 – 550, 2003.
- EKENDAHL, D.; BULANEK, B.; JUDAS, L. A low-cost personal dosimeter based on optically stimulated luminescence (OSL) of common household salt (NaCl). **Radiat. Meas.**, 85, p. 93-98, 2016.
- GAIKWAD, S. U.; PATIL, R. R.; KULKARNI, M. S.; BHATT, B. C.; MOHARIL, S. V. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence in various phases of doped Na_2SO_4 . **Phase Transit.**, 89, p. 202-210, 2016.
- GAIKWAD, S. U.; PATIL, R. R.; KULKARNI, M. S.; BHATT, B.; MOHARIL, S. V. Optically stimulated luminescence in doped NaF. **Appl. Radiat. Isotop.** 111, p. 75-79, 2016.
- GHOMEISHI, M.; MAHDIRAJI, G. A.; ADIKAN, F. R. M.; UNG, N. M.; BRADLEY, D. A. Sensitive Fibre-Based Thermoluminescence Detectors for High Resolution In-Vivo Dosimetry. **Scient. Rep.**, 5, p. 13309, 2015.
- GOLUBKOV, V. V.; GIRSOVA, M. A.; ONUSHCHENKO, P.A.; ANTROPOVA, T. V. Study of photochromic silver-containing quartz-like glass using X-ray diffraction methods. **Glass Phys and Chem**, 41, p. 582-588, 2015.

GRANVILLE, DA.; FLINT, DB; SAWAKUCHI, GO. OSL Response of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ Detectors Exposed to Therapeutic Proton Beams. **Med. Phys.**, 42, p. 3472, 2015.

HUQ M. S.; ANDREO P. Advances in the determination of absorbed dose to water in clinical high-energy photon and electron beams using ionization chambers. **Phy. in Med. Biol.**, 49, p. 49–R104, 2004.

HSU, S.; KULASEKERE, R.; ROBERSON, P. Analysis of variation in calibration curves for Kodak XV radiographic film using model-based parameters. **Jour. Appl. Clin. Med. Phy.**, 11, p. 222-237, 2010.

International Commission on Radiation Units and Measurement. Prescribing, Recording and Reporting Photon Beam Therapy. ICRU Report 62. Bethesda: International Commission on Radiation Units and Measurement, 1999.

JACOBS, Z.; ROBERTS, R. G. An improved single grain OSL chronology for the sedimentary deposits from Diepkloof Rockshelter, Western Cape, South Africa. **Jour. Archaeol. Science.**, 63, p. 175-192, 2015.

JAIN M. THOMSEN, K. J.; BØTTER-JENSEN, L. Thermal transfer and apparent-dose distributions in poorly bleached mortar samples: results from single grains and small aliquots of quartz. **Radiat. Meas.**, 38, p. 101 – 109, 2004.

JINGHUI W.; PADHRAIC M.; LEONARD B.; LEI R. C. Review of using gallium nitride for ionizing radiation detection. **Appl. Phys. Reviews**, 2, p. 031102, 2015.

JURSINIC, P. A. Angular dependence of dose sensitivity of nanoDot optically stimulated luminescent dosimeters in different radiation geometries. **Med. Phys.**, 42, p. 5633-5641, 2015.

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

KIMBERLEE J. K., WILLIAM G. W., MUHAMMAD R. The optically stimulated luminescence (OSL) properties of LiF:Mg,Ti , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$, and $\text{CaF}_2\text{:MN}$ thermoluminescent (TL) materials. **Appl. Radiat. Isotop.**, 99, p. 155-161.

KLIMCZYK, P.; CURA, M.E.; VLAICU, A. M.; MERCIONIU, I.; WYZGA, P.; JAWORSKA, L. et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--cBN}$ composites sintered by SPS and HPHT methods. **Jour. Europ. Cer. Soc.**, 36, p. 1783–1789, 2016.

KOOK, M.; LAPP, T.; MURRAY, A. S.; THOMSEN, K. J.; JAIN, M. A luminescence imaging system for the routine measurement of single-grain OSL dose distributions. **Radiat. Meas.**, 81, p. 171-177, 2015.

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

KUMAR, P.; BAHL, S.; SAHARE, P.D. ; KUMAR, S.; SINGH, M. Optically stimulated luminescence (OSL) response of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, BaFCl:Eu and $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(3)\text{:Eu}$ phosphors. **Radiat. Prot. Dosim.**, 167, p. 453-460, 2016.

LU, Z.; FENG, W.; YAHNKE, C. Optically Stimulated Luminescent Dosimeters (OSLDs) and Thermoluminescence Dosimeters (TLDs). **Med. Phys.**, v. 38, p. 3862, 2011.

MALTHEZ, A. L. M. C.; FREITAS, M. B.; YOSHIMURA, E. M.; UMISED, N. K.; BUTTON, V. L. S. N. OSL and TL techniques combined in a beryllium oxide detector to evaluate simultaneously accumulated and single doses. **Appl. Radiat. Isot.**, 110, p.155-159, 2016.

MARIN A. V. **Caracterização de um sistema dosimétrico baseado na técnica de Luminescência Opticamente Estimulada para uso em dosimetria in vivo em Radioterapia.** (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 21. 2010.

MARCZEWSKA, B., BILSKI, P., WRÓBEL, D., KLOSOWSKI, M. Investigations of OSL properties of $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ based dosimeters. **Radiat. Meas.**, 90, p. 265-268, 2016.

MATSUSHIMA L. C.; VENEZIANI, G. R.; SAKURABA, R. K.; CRUZ, J. C.; CAMPOS, L.L. TL and OSL dose response of LiF:Mg,Ti and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ dosimeters using a PMMA phantom for IMRT technique quality assurance. **Appl. Rad. Isot.**, 100, p. 7-10, 2015.

MCKEEVER S. W. S. Optically stimulated luminescence: A brief overview. **Radiat. Meas.**, 46, 1336-1341, 2011.

MISHRA, D. R.; KULKARNI, M.S.; RAWAT, N. S., ANUJ SONI, BHATT, B. C., SHARMA, D. N. Preliminary non-linear light modulation OSL studies using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. **Radiat. Meas.**, 46, 1462-1468, 2011.

MITRAA, S.; CHANDRA, S.; LAHA, D.; PATRAA, P.; DEBNATHA, N.; PRAMANIK, A.; PRAMANIK, P.; GOSWAMI, A. Unique chemical grafting of carbon nanoparticle on

fabricated ZnO nanorod: Antibacterial and bioimaging property. **Mat. Res. Bul.**, 47, p.586–594, 2012.

National Institute of Standards and Technology – **NIST**- Disponível em <<http://physics.nist.gov/PhyRefDa/XrayMassCoef/cover.html>, 2011> Acesso em 17 de janeiro de 2016.

NAKAUCHI, D.; OKADA, G.; KOSHIMIZU, M.; YANAGIDA, T. Storage luminescence and scintillation properties of Eu-doped SrAl_2O_4 crystals. **Jour. Luminesc.**, 176, p. 342-346, 2016.

NASCIMENTO, L. F.; VANHAVERE, F.; BOOGERS, E.; VANDECASTEELE, J.; DE DEENE, Y. Medical dosimetry using a RL/OSL prototype. **Radiat. Meas.**, v. 71, p. 359-363, 2014.

NASCIMENTO, L., F.; VANHAVERE, F. ; KODAIRA, S.; KITAMURA, H.; VERELLEN, D.; DE DEENE, Y. Application of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ +fibre dosimeters for 290 MeV/n carbon therapeutic beam dosimetry. **Radiat. Phys. Chem.**, 115, p. 75-80, 2015.

NYIRENDA, A. N.; CHITHAMBO, M. L.; POLYMERIS, G.S. On luminescence stimulated from deep traps using thermally-assisted time-resolved optical stimulation in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. **Radiat. Meas.**, 90, p. 109-112, 2016.

OKAYAMA, O.; TOKYO, M. Theory of Electronic States and Transport in Carbon Nanotubes. **Jour. Phys. Soc. Japan.**, 74, p. 777–817, 2005.

OLIVEIRA, L. C.; YUKIHARA, E., BAFFA, O. MgO:Li,Ce,Sm as a high-sensitivity material for Optically Stimulated Luminescence dosimetry. **Scient. Rep.**, 6, p 24348, 2016.

OLIVEIRA, V. H. Estudo da Luminescência do material LaAlO_3 dopado com íons trivalentes opticamente ativos, para aplicação em dosimetria das radiações gama e UV. **Dissertação de mestrado**. Centro de Desenvolvimento e Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN. Belo Horizonte – Minas Gerais, 2011.

OLKO P. Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry. **Radiat. Meas.**, 45, p. 506–511, january 2010.

PALAN, C. B. ; KOPARKAR, K. A.; BAJAJ, N. S.; OMANWAR, S. K. Synthesis and TL/OSL properties of $\text{CaSiO}_3\text{:Ce}$ biomaterial. **Mat. Let.**, 175, p. 288-290, 2016.

PAN D., ZHANG J., LI, Z., WU C. YAN X., WU M. Observation of pH-, solvent-, spin-, and excitation-dependent blue photoluminescence from carbon nanoparticles. **Chem. Com.**, 46, pp. 3681–3683, 2010.

PATRA, G. D., SINGH, S. G., TIWARI, B., SINGH, A. K., DESAI, D. G., TYAGI, M. *et al.* 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. **Radiat. Meas.**, v. 88, p. 14-19, 2016.

POLYMERIS, G. S.; SAHINER, E.; MERIC, N.; KITIS, G. Experimental features of natural thermally assisted OSL (NTA-OSL) signal in various quartz samples; preliminary results. **Nucl. Inst. Met. Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mat. Atoms.**, 349, p. 24-30, 2015.

RANCE, G. A. *et al.* UV–vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the p-electron plasmon and nanotube diameter. **Chem. Phys. Let.**, 493, p. 19–23, 2010.

RAWAT, N. S; MUTHE, K. P; BHUSHAN DHABEKAR, GAIKWAD, N. P; KULKARNI, N.P. On the feasibility of multiple assessment of dose using CW-OSL technique in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. **Radiat. Meas.**, 8, p. 74 – 92, 2015.

RODRIGUEZ, M.; YUKIHARA, E.; AHMAD, S.; RUAN, C. Phantom Measurement of Surface and Organ Dose Using Optically Stimulated Luminescence Detectors in Diagnostic Radiology. **Med Phys.**, 40, p. 425, 2013.

RICHTER, D.; RICHTER, A.; DORNICH, K. LEXSYG Smart-A luminescence detection system for dosimetry, material research and dating application. **Geochr.**, 42, p. 202-209, 2015.

SAVETA, M., JEAN-MARC BORDY, FRANCESCO DÉRRICO, ROGER HARRISON, PAWEL OLKO. Out-of-field dose measurements in radiotherapy – An overview of activity of EURADOS Working Group 9: Radiation protection in medicine. **Radiat. Meas.**, 71, p. 270-275, 2014.

SAWAKUCHI, G.; YUKIHARA, E. G. A Phenomenological Model of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ Optically Stimulated Luminescence Detector (OSLD) Fading. **Med Phys.**, v. 38, p. 3513, 2011.

SCHUCH F. F. **Estudo e desenvolvimento de Dosímetros Opticamente Estimulados para aplicações em Radioterapia.** (Dissertação de Mestrado), 2012.

SHANGKE PAN, QINGQING WANG, HUANYING LI, XIAOFENG CHEN, GUOHAO REN, XILEI SUN. Crystal growth, luminescence and scintillation properties of $\text{Eu}^{2+}:\text{CeBr}_3$ crystals. **Radiat. Meas.**, 88, p. 7-13, 2016.

SILVA, I.A. **Caracterização eletrofisiológica, funcional e ultraestrutural por microscopia eletrônica de varredura da orelha interna da Cuniculus paca: um novo modelo experimental.** Universidade de São Paulo de Ribeirão Preto – Faculdade de Medicina (Dissertação de Mestrado), 2012.

SOARES, J. V., GUGLIOTTI, C. F., KAWASHIMA, Y. S., TATUMI, S. H., MITTANI, J. C. R. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of Al_2O_3 doped with Tb. **Radiat. Meas.**, 771, p. 78-80, 2014.

SONI, A. MISHRA, D. R. Mathematical formulation of T-max-T-stop method for LM-OSL and its experimental validation on alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. **Nucl. Inst. Met. Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mat. Atoms.**, 375, p. 87-92, 2016.

SOUZA L. O. **Caracterização de sistema dosimétrico de luminescência opticamente estimulada (OSL) para doses liberadas na cobaltoterapia.** (Dissertação Mestrado), 2009.

SPASIC, E., ADAM, J. Optically Stimulated Luminescence for Diagnostic and Therapeutic Low to Medium Energy X-Ray Beams Experimental Dosimetry. **Med. Phys.**, 40, p. 230, 2013.

TRS-398. Absorbed dose determination in external beam radiotherapy. An International Code of Practice for Dosimetry Based on Standards of Absorbed Dose to Water. Viena: International Atomic Energy Agency, 2000.

URBANSKI, M.; MIRZAEI, J.; SHARMA, A.; HOFMANN, D.; KITZEROW, H. S. ; HEGMANN, T. Chemically and thermally stable, emissive carbon dots as viable alternatives to semiconductor quantum dots for emissive nematic liquid crystal-nanoparticle mixtures with lower threshold voltage. **Liq. Cryst.**, 43, p. 183-194, 2016.

WANG, H. P.; YANG, Q. H.; JIA, G.H.; LEI, R.S.; WANG, S. F.; XU, S. Q. Influence of yttrium dopant on the synthesis of ultrafine AlN powders by CRN route from a sol-gel low temperature combustion precursor. **Adv. Pow.Techn.**, 25, p. 450-456, 2014.

WILLIAMS, G. V. M.; RAYMOND, S. G. Fiber-optic-coupled $\text{RbMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ for remote radiation dosimetry. **Radiat. Meas.** 46, p. 1099-1102, 2011.

Wu, L.; Wang, Q.; Li, G. D.; Dou, Q. Y.; Ji, X. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ films annealed at different temperatures. **Acta Phys. Sinica.**, 65, p. 037802, 2016.

YUKIHARA E. G.; MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in medicine. **Phys. Med. Biol.**, 53, p. 351-379, 2008.

YUKIHARA E. G. Medical applications of optically stimulated luminescence dosimeters (OSLDs). **Radiat. Meas.**, 45, p. 658–662, 2010.

YUKIHARA E. G.; WHITLEY V. H.; MCKEEVER S. W. S.; AKSEÇROD M. S. Effect of high-dose irradiation on the optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. **Radiat. Meas.**, 38, p. 317-330, 2004.

YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER S. W. S. Optically Stimulated Luminescence. Fundamentals and Applications. Physics Department, Oklahoma State University. USA. 2011.

YOUNG, LA.; YANG, F.; WOODWORTH, D.; MCCORMICK, Z.; SANDISON, G. Commissioning optically stimulated luminescence in vivo dosimeters for fast neutron therapy. **Med. Phys.**, 43, p. 314-323, 2016.