

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Ciências e Tecnologia de Sorocaba

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Walace Júnior Rodrigues da Silva

Síntese e investigação das propriedades termoluminescentes de nanopartículas de

CaAl_2O_4 não dopado e dopado com Ce^{3+}

Sorocaba

2024

Wallace Júnior Rodrigues da Silva

**Síntese e investigação das propriedades termoluminescentes de nanopartículas de
 CaAl_2O_4 não dopado e dopado com Ce^{3+}**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Área de concentração: Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Neilo Marcos Trindade

Sorocaba

2024

S586s Silva, Wallace Júnior Rodrigues da
 Síntese e investigação das propriedades
termoluminescentes de nanopartículas de CaAl_2O_4 não
dopado e dopado com Ce^{3+} / Wallace Júnior Rodrigues da
Silva. -- Sorocaba, 2024
 71 p. : il., tabs

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
 Orientador: Neilo Marcos Trindade

 1. Termoluminescência. 2. Radiação - Dosimetria. 3.
 Cerâmica. 4. Síntese Inorgânica. 5. Combustão. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia,
Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese e investigação das propriedades termoluminescentes de nanopartículas de CaAl_2O_4 não dopado e dopado com Ce^{3+}

AUTOR: WALACE JÚNIOR RODRIGUES DA SILVA

ORIENTADOR: NEILO MARCOS TRINDADE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, área: Ciência de Materiais pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente



NEILO MARCOS TRINDADE

Data: 15/05/2024 13:55:51-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. NEILO MARCOS TRINDADE (Participação Presencial)

Instituto de Física / Universidade de São Paulo

Documento assinado digitalmente



LUCAS CARVALHO VELOSO RODRIGUES

Data: 17/05/2024 15:04:18-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. LUCAS CARVALHO VELOSO RODRIGUES (Participação Presencial)

Departamento de Química Fundamental / Universidade de São Paulo

Documento assinado digitalmente



VERONICA DE CARVALHO TEIXEIRA

Data: 15/05/2024 14:45:41-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. VERÔNICA DE CARVALHO TEIXEIRA (Participação Presencial)

Laboratório Nacional Luz Síncrotron / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - LNLS

Sorocaba, 07 de março de 2024

Dedico este trabalho *in memoriam* da minha avó, Geralda Pedra Luiza Rodrigues, e de um grande amigo, William Portilho de Paiva.

Ninguém morre enquanto num coração é inquilino.

“Facção Central”

AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual Paulista (unesp) por me permitir fazer parte do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais (POSMAT) e contribuir em minha formação como pesquisador.

Ao meu orientador, Prof. Neilo Marcos Trindade, pela paciência, orientação, dedicação e confiança.

Ao Instituto Federal de São Paulo (IFSP), câmpus São Paulo, pelo suporte e uso do Laboratório de Pesquisa Prof. Dr. William Portilho de Paiva.

Aos amigos do Grupo de Dosimetria Luminescente (LUMIDOSI) do Instituto Federal de São Paulo (IFSP), câmpus São Paulo.

Aos amigos do Grupo de Dosimetria das Radiações e Física Médica do Instituto de Física, USP.

Aos técnicos do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP pelas explicações e por toda ajuda.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos amigos que fiz e que me incentivaram a continuar...

Herzlichen Dank für alles!

“Tomei a decisão de fingir que todas as coisas que até então haviam entrado na minha mente não eram mais verdadeiras do que as ilusões dos meus sonhos”.

(Descartes)

“Não é porque certas coisas são difíceis que nós não ousamos, é justamente porque não ousamos que tais coisas são difíceis”.

(Sêneca)

*“...Fern der Heimat
Richtung sonnenlicht
Fern von allem
Solange die Reise ist
Ein wahres Glück
Manchmal ein Träumer zu sein
Die Welt lößt sich
Und mein Weg zum Himmel ist frei...”*

(Unheilig)

SILVA, W. J. R. **Síntese e investigação das propriedades termoluminescentes de nanopartículas de CaAl_2O_4 não dopado e dopado com Ce^{3+}** . 2024. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2024.

RESUMO

O aluminato de cálcio (CaAl_2O_4) é uma matriz muito empregada no estudo da luminescência persistente que pode ser causada por defeitos intrínsecos ou por dopagem, e também por suas aplicações avançadas que surgiram recentemente no campo de cerâmicas ópticas e estruturais. Estudos recentes mostram que esse material tem potencial de aplicação na área de dosimetria luminescente, ou seja, como detector de radiação ionizante de estado sólido. O objetivo do projeto de pesquisa foi sintetizar pós de CaAl_2O_4 não dopado e dopado com cério (Ce^{3+}), pela síntese de combustão em solução; e investigar suas propriedades termoluminescentes para fins de aplicação em dosimetria. Na caracterização do pó foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX); análise termogravimétrica (TG), análise térmica derivada (DTG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Os efeitos de radiação ionizante (beta e/ou raios-X) do CaAl_2O_4 não dopado e dopado foram investigados utilizando a técnica de Termoluminescência (TL), e complementarmente a técnica de Radioluminescência (RL). Os parâmetros investigados foram a repetibilidade, reprodutibilidade, dose resposta, T_M - T_{stop} e *fading* e a variação da taxa de aquecimento nas amostras, de forma a verificar a potencialidade de um novo material para a área de dosimetria.

Palavras-chave: termoluminescência; radioluminescência; aluminato de cálcio; combustão.

SILVA, W. J. R. **Synthesis and investigation of the thermoluminescent properties of undoped and Ce³⁺-doped CaAl₂O₄ nanoparticles.** 2024. 71 p. Master's thesis (Master's degree in Materials Science and Technology) – Institute of Science and Technology, São Paulo State University, Sorocaba, 2024.

ABSTRACT

Calcium aluminate (CaAl₂O₄) is a matrix widely used in the study of the persistent luminescence that can be caused by intrinsic defects or doping, and also for its advanced applications that have recently emerged in the field of optical and structural ceramics. Recent studies show that this material has potential for application in the area of luminescent dosimetry, that is, as a solid-state ionizing radiation detector. The objective of the research project was to synthesize undoped and cerium-doped CaAl₂O₄ powders (Ce³⁺), by solution combustion synthesis; and investigate its thermoluminescent properties for dosimetry application purposes. X-ray diffraction (XRD) techniques were used to characterize the powder; thermogravimetric analysis (TGA), derivative thermal analysis (DTGA), and differential scanning calorimetry (DSC). The effects of ionizing radiation (beta and/or X-rays) of undoped and doped CaAl₂O₄ were investigated using the Thermoluminescence (TL) technique, and it was supported by Radioluminescence (RL) technique. The parameters investigated were repeatability, reproducibility, dose-response, T_M-T_{stop}, fading, and variation in the heating rate in the samples, to verify the potential of a new material for the dosimetry area.

Keywords: thermoluminescence; radioluminescence; calcium aluminate; combustion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura monoclínica do CaAl_2O_4	14
Figura 2 - Esquema de nível de energia fundamental 4f e 5d dos íons TR^{3+} e TR^{2+} no CaAl_2O_4 estimados pelo método de Dorenbos.	17
Figura 3 - Diagrama de bandas de energia para um material isolante ou semicondutor.....	19
Figura 4 - (a) Perfil dos estímulos a que um material RL/LOE/TL pode ser submetido (raios-X, luz e temperatura) e (b) intensidade luminosa emitida pelo material RL/LOE/TL durante cada estímulo.	20
Figura 5 - Exemplos de alguns materiais utilizados como dosímetros em TL e OSL	22
Figura 6 - Diagrama do sistema de uma armadilha e um centro de recombinação na RL.	23
Figura 7 - Diagrama esquemático das etapas da SCS.	28
Figura 8 - Exemplo simplificado de uma análise de difratometria.....	31
Figura 9 - (a) Exemplo simplificado de uma curva TG e (b) Taxa de aquecimento constante.	35
Figura 10 - Fluxograma esquemático do sistema de espectroscopia TL/RL.....	37
Figura 11 - Amostra CA:Ce obtida pelo método da SCS.....	39
Figura 12- Padrão das reflexões: dos picos das fases do: (a) CA (JCPDS #70-0134); (b) C_{12}A_7 (JCPDS #78-0910), (c) CA:Ce _{0,001} _NC e (d) CA:Ce _{0,001} _1000. Os picos identificados como *são característicos.	40
Figura 13 - Curvas de TG/DTG e DSC para amostra CA:Ce _{0,001}	43
Figura 14 - (a) Emissão radioluminescente de CA:ND, não calcinado (NC) e calcinado nas temperaturas de 600, 800, 900 e 1000 °C e (b) Curvas RL normalizadas pelo sinal mais intenso.	44

Figura 15 - (a) Emissão radioluminescente do CA:Ce _{0,001} não calcinado (NC) e calcinado nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C e (b) Curvas RL normalizadas pelo sinal mais intenso.....	45
Figura 16 - (a) Emissão radioluminescente do CA:Ce _{0,005} não calcinado (NC) e calcinado nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C e (b) Curvas RL normalizadas pelo sinal mais intenso.....	47
Figura 17 - (a) Curva TL das amostras não calcinadas e (b) Curvas TL normalizadas pelo pico mais intenso.	48
Figura 18 - (a) Curvas TL para amostras CA:Ce _{0,001} não calcinada e calcinada em diferentes temperaturas e (b) Curvas TL normalizadas pelo pico mais intenso.....	49
Figura 19 - (a) Repetibilidade da amostra CA:Ce _{0,001_1000} para 10 leituras e (b) Cálculo área onde a linha tracejada representa a média das áreas para todas as leituras.	50
Figura 20 - Teste de reprodutibilidade utilizando 10 amostras CA:Ce _{0,001_1000} ; a linha tracejada representa a média das áreas das leituras.	51
Figura 21 - Dose resposta da amostra CA:Ce _{0,001_1000} de 0,1 a 3 Gy.	53
Figura 22 - Linearidade da dose resposta da amostra CA:Ce _{0,001_1000} de 0,1 a 3 Gy.	53
Figura 23 - Curva TL para amostra CA:Ce _{0,001_1000} após o pré-aquecimento até a temperatura T_{stop} , indicada no quadro em °C.....	55
Figura 24 - T_M em função de T_{stop} para amostra CA:Ce _{0,001_1000}	56
Figura 25 - <i>Fading</i> das curvas TL para amostra CA:Ce _{0,001_1000}	58
Figura 26 - Variação da taxa de aquecimento do CA:Ce _{0,001_1000}	60
Figura 27 - Dados obtidos a partir das temperaturas máximas do método VHR: (a) Pico I; (b) Pico II; (c) Pico III e (d) Pico IV.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações sobre os reagentes empregados.	28
Tabela 2 - Produção das amostras CA:ND, CA:Ce _{0,001} e CA:Ce _{0,005}	30
Tabela 3 - Parâmetros usados na determinação de remoção do K- α_2	33
Tabela 4 - Parâmetros usados na determinação da pesquisa por picos.	33
Tabela 5 - Cálculo do diâmetro das partículas de CA:Ce _{0,001} _NC.	41
Tabela 6 - Cálculo do diâmetro das partículas de CA:Ce _{0,001} _1000.	42
Tabela 7 - Dados da repetibilidade da amostra CA:Ce _{0,001} _1000.	50
Tabela 8 - Dados da reprodutibilidade da amostra CA:Ce _{0,001} _1000.	51
Tabela 9 - Dados do <i>fading</i> da amostra de CA:Ce _{0,001} _1000 e do pico III ao longo de 30 dias.	59
Tabela 10 - Dados parâmetros cinéticos obtidos a partir das temperaturas máximas.	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Aluminato de cálcio (CaAl_2O_4).....	13
1.2 Síntese do CaAl_2O_4	15
1.3 Dosimetria luminescente	17
2 JUSTIFICATIVA	24
3 OBJETIVOS.....	26
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 Síntese de combustão em solução do CaAl_2O_4.....	27
4.1.1 Procedimento da produção das amostras CA:ND, CA:Ce _{0,001} e CA:Ce _{0,005}	29
4.2 Difração de raios-X	31
4.3 Análise termogravimétrica	34
4.4 Radioluminescência.....	36
4.5 Termoluminescência	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1 Difração de raios-X do CaAl_2O_4.....	39
5.2 Análise termogravimétrica	42
5.3 Radioluminescência.....	44
5.3.1 Amostras CA:ND, CA:Ce _{0,001} e CA:Ce _{0,005}	44
5.4 Termoluminescência	47
5.4.1 Repetibilidade, reprodutibilidade, dose resposta e dose mínima detectável	49
5.4.2 T_M - T_{stop}	54
5.4.3 Desvanecimento (<i>Fading</i>)	56
5.4.4 Variação da taxa de aquecimento	59
6 CONCLUSÃO.....	62

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS	65

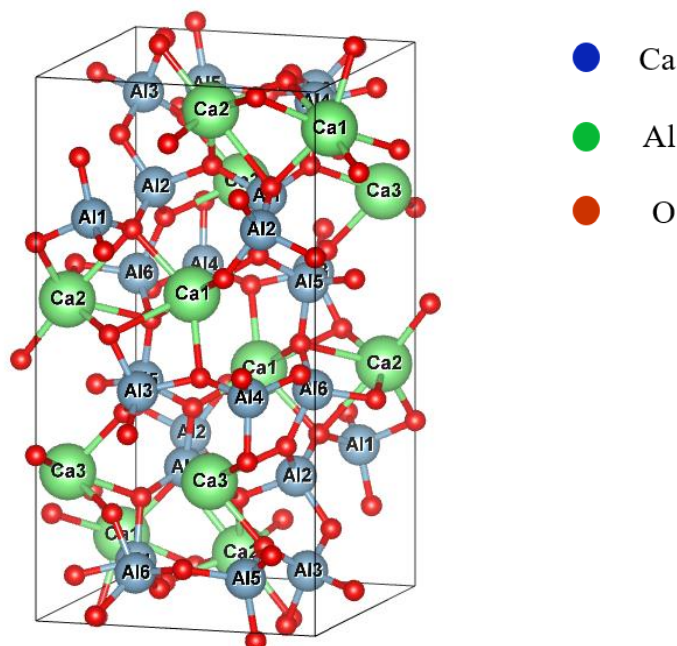
1 INTRODUÇÃO

1.1 Aluminato de cálcio (CaAl_2O_4)

O aluminato de cálcio (CaAl_2O_4) é um dos compostos mais amplamente utilizados dentre os aluminatos alcalino-terrosos. Esse material vem sendo aplicado há muito tempo na indústria de cimento e concreto, bem como em refratários e materiais cerâmicos, devido ao seu rápido endurecimento, excelente resistência ao ataque químico e resistência à abrasão (HEIKAL; RADWAN; AL-DUAIJ, 2015; MEDRI; MAZZOCCHI; BELLOSI, 2011). O CaAl_2O_4 tem recebido considerável atenção como material para aplicação de enxerto ósseo (implantes) devido à sua combinação única de propriedades físicas e mecânicas, bioativas e biocompatíveis (LOOF; ENGQVIST; AHNFELT, 2003). Além disso, o CaAl_2O_4 tem diversas aplicações no campo de cerâmicas ópticas e estruturais (RODRÍGUEZ; AGUILAR; AGHAYAN, 2012).

Quanto à estrutura cristalina, o aluminato de cálcio apresenta a possibilidade de formação em mais de uma fase, tais como a monoclinica, a hexagonal (JANÁKOVÁ *et al.*, 2007) e a ortorrômbica (MOORE; HONG-SANG, 1993). A fase monoclinica (Figura 1) apresenta três sítios de Ca^{2+} , cada um deles ocupam os sítios Ca1, Ca2 e Ca3 (GEDEKAR *et al.*, 2017). O sítio Ca1 é coordenado por nove átomos de oxigênio, que possuem distância média de 2,42 e 2,43 Å na ligação Ca-O. Os sítios (Ca2 e Ca3) são coordenados por seis átomos de oxigênio com distância média de 2,78 Å. (HÖLSÄ *et al.*, 2010). A fase hexagonal apresenta transição em 950 °C para a fase monoclinica. Essas duas estruturas, fases monoclinica e hexagonal, são caracterizadas por seis tetraedros ligados em forma de anel, cada tetraedro é composto de um íon de alumínio coordenado por quatro oxigênios, e o centro de cada anel comporta o íon alcalino-terroso (Ca^{2+}) (JANÁKOVÁ *et al.*, 2007).

Figura 1 - Estrutura monoclínica do CaAl_2O_4 .



Fonte: Elaborado pelo autor. Criada no *software* VESTA (MOMMA; IZUMI, 2022).

As cerâmicas de aluminato alcalino-terroso MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) são importantes materiais hospedeiros para aplicações em luminescência (MADHUKUMAR *et al.*, 2006). A introdução de íons trivalentes de terras raras (TR^{3+}) no sítio de Ca^{2+} cria vacâncias de cátions devido ao efeito de compensação de carga, paralelamente os íons de oxigênio suprimem os vazios dos ânions existentes (AITASALO *et al.*, 2004a).

As vacâncias de cálcio (V_{Ca}) podem ser defeitos importantes na criação de agregados com a vacância de oxigênio (V_{O}) e o íon $[\text{TR}_{\text{Ca}}]^+$. A V_{O} e TR^{3+} no sítio de Ca^{2+} são ambos carregados positivamente e podem armadilhar elétrons. No entanto, a V_{Ca} é carregada negativamente e pode armadilhar um buraco, bem como agregar com V_{O} e/ou $[\text{TR}_{\text{Ca}}]^+$. Porém, não há um senso comum sobre o papel dos íons TR^{3+} co-dopados no CaAl_2O_4 (ZHANG *et al.*, 2014).

1.2 Síntese do CaAl_2O_4

A síntese de combustão em solução é um método adequado para a síntese de materiais óxidos em nanoescala (SIDDIQUE *et al.*, 2022). É um processo relativamente simples e rápido (dura alguns minutos), que permite sintetizar uma variedade de materiais sem etapas intermediárias de decomposição. Este é um processo autossustentável e é iniciado em temperatura abaixo da temperatura de transformação de fase do material. Portanto, é uma técnica promissora para a síntese de cerâmicas de óxidos complexos, como no caso dos aluminatos (GEDEKAR *et al.*, 2017).

A síntese de combustão em solução apresenta algumas vantagens que a tornou conveniente para o desenvolvimento desta pesquisa. Alguns dos benefícios desse método são: (i) o custo-benefício, pois não é necessário o emprego de reagentes caros ou equipamentos tecnologicamente avançados; (ii) a possibilidade de produzir materiais em grandes quantidades; (iii) o desenvolvimento de grande variedade de materiais, pois a preparação da solução e realização da síntese não demandam tempos longos; e, (iv) a obtenção de produtos cristalinos e de alta pureza, dispensando a necessidade de tratamentos térmicos a temperaturas elevadas (SIDDIQUE *et al.*, 2022).

Algumas desvantagens que podem ser citadas é que no processo de combustão durante a síntese não é totalmente adiabático, portanto, o combustível nem sempre é totalmente oxidado na amostra resultante. Outro ponto é que a combustão geralmente é realizada em um forno mufla em temperaturas em torno de 500 °C; como a reação química é altamente explosiva envolvendo grande liberação de energia e grande produção de gases, é comum que após a síntese o forno fique sujo. Outro inconveniente desse método de síntese é devido a impossibilidade de observar a reação, pois para isso é necessário o uso de câmeras de

infravermelho e resistentes a altas temperaturas (DEGANELLO; TYAGI, 2018; VARMA *et al.*, 2016).

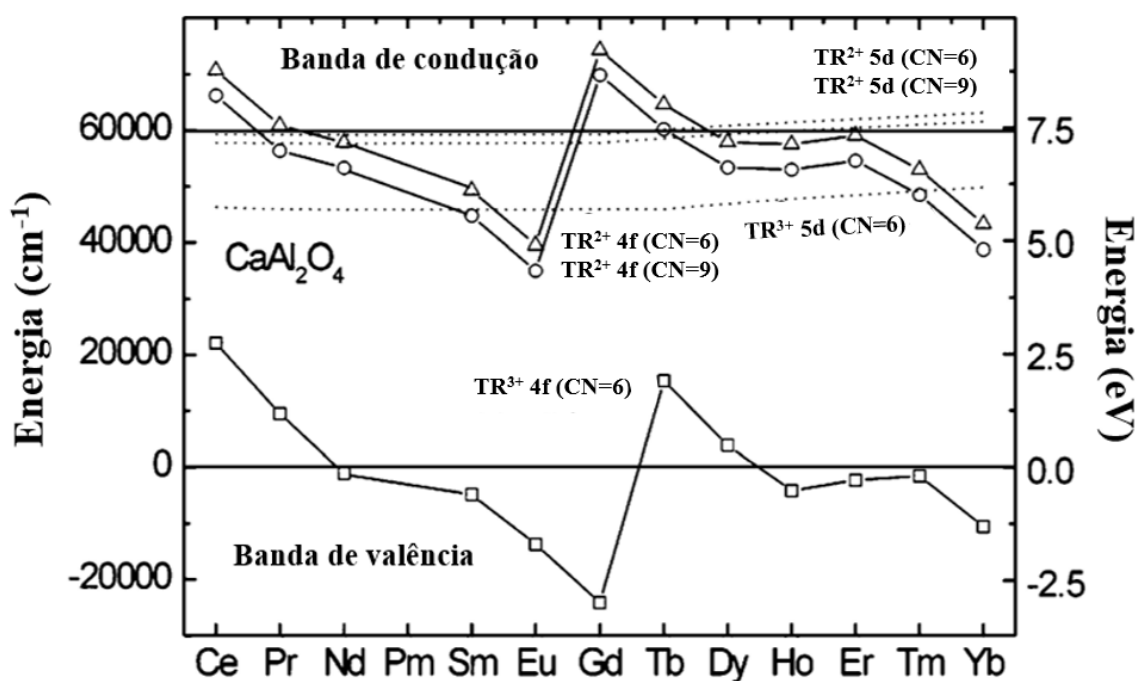
A síntese do CaAl_2O_4 (CA, onde C = CaO e A = Al_2O_3) sem formação de outras fases tem se mostrado como um obstáculo para diversos pesquisadores. O heptaluminato de dodecálcio conhecido como mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ou C_{12}A_7), o aluminato de tricálcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A), o dialuminato de cálcio (CaAl_4O_7 ou CA_2) e o hexa-aluminato de cálcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou CA_6) tem sido fases indesejadas formadas durante a síntese (AMER *et al.*, 2022; IFTEKHAR *et al.*, 2008; JEREBTISOV; MIKHAILOV, 2001; KAUR; KHANNA, 2022; MOHAMED; SHARP, 1997). No entanto, o trialuminato de pentacálcio ($\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ ou C_5A_3) é formado apenas em atmosfera controlada, sendo ela seca ou na presença de nitrogênio (IFTEKHAR *et al.*, 2008).

Os elementos terras (TR) são os elementos que compõem a série dos lantanídeos, (La ao Lu) incluindo o escândio (Sc) e ítrio (Y), os quais possuem valências TR^{2+} , TR^{3+} e TR^{4+} (SCHUYT, 2020). A síntese do CA como material luminescente envolve a inserção de íons, sendo mais comumente empregados os íons TR^{3+} , aos quais atuam como armadilhas ou modificam as armadilhas existentes na matriz do CA (AITASALO *et al.*, 2004b). Isso ocorre devido à configuração eletrônica externa dos TR^{3+} ($5s^2 5p^6 4f^n 5d^1 6s^2$) ter a camada 4f parcialmente preenchida (SHARMA *et al.*, 2018).

A Figura 2 mostra um modelo que avalia a capacidade dos íons TR^{3+} em atuarem como armadilhas de buracos e elétrons com base nas diferenças de energia entre o topo da banda de valência, o nível fundamental 4f dos íons TR^{3+} , e a parte inferior da banda de condução. A localização 4f do nível do fundamental os íons TR^{2+} influencia na atuação dos íons TR^{3+} como armadilha de elétrons. Na matriz CA, os íons TR^{3+} podem favorecer diferentes sítios de Ca^{2+} dependendo do tamanho, portanto os íons maiores (La^{3+} - Sm^{3+}) favorecem o sítio com nove

coordenações (Ca1), enquanto os íons menores influenciam os sítios com seis coordenações (Ca2 e Ca3) (AITASALO *et al.*, 2006).

Figura 2 - Esquema de nível de energia fundamental 4f e 5d dos íons TR^{3+} e TR^{2+} no $CaAl_2O_4$ estimados pelo método de Dorenbo.



Fonte: Adaptado de Aitasalo *et al.* (2006).

1.3 Dosimetria luminescente

A dosimetria por luminescência é o processo de quantificar a dose absorvida de radiação ionizante usando detectores que exibem luminescência (YUKIHARA *et al.*, 2022a). Materiais sintéticos são usados para a determinação da dose de radiação ionizante recebida no ambiente assim como em atividades médicas e industriais; com a vantagem de síntese controlada, composição química precisa, e apresentar altos níveis de reprodutibilidade (LALIC *et al.*, 2019). O desenvolvimento de um dosímetro funcional e de baixo custo é útil em diversas áreas, desde a radiologia até em viagens espaciais, ao avaliar a radiação em que os médicos e os

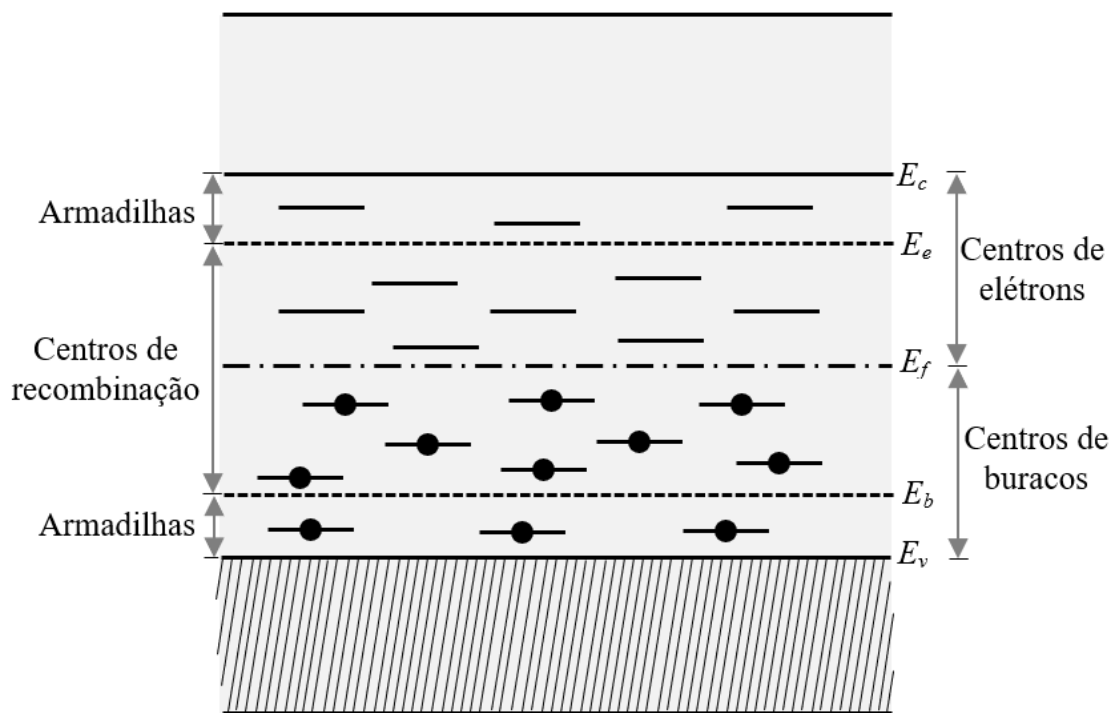
astronautas estão expostos (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011). Diante disso, diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo têm trabalhado no desenvolvimento de novos dosímetros com o uso de caracterizações luminescentes (YOSHIMURA; YUKIHARA, 2006). Além disso, para investigar os processos envolvidos em dosimetria luminescente é importante compreender bandas de energia do estado sólido.

Em geral, para semicondutores e isolantes, a exposição à radiação ionizante provoca a ionização dos elétrons presentes na banda de valência do material, e conseqüentemente na formação de um buraco, identificado como a ausência de carga negativa na banda de valência (YUKIHARA, 2001). O elétron ionizado na banda de valência é ejetado para a banda de condução do material, estado correspondente ao estado excitado da carga (MCKEEVER, 1985). Uma vez na banda de condução, após um determinado tempo de vida, os elétrons decaem para a banda de valência correspondente ao seu estado fundamental (CHEN; MCKEEVER, 1997). Entretanto, há a probabilidade dessas cargas (elétrons ou buracos) serem armadilhadas por um centro de armadilhamento ou de recombinação promovidos pelos defeitos presentes na estrutura eletrônica do material (MCKEEVER, 1985). Uma vez que uma determinada população de elétrons tenha sido armadilhada por uma armadilha de elétrons, as cargas permanecem em estados denominados metaestáveis por tempo indeterminado (FURETTA, 2003).

A Figura 3 apresenta o diagrama de bandas de energia para um material isolante ou semicondutor contendo níveis de armadilhamento de elétrons e buracos. Os níveis de energia correspondem a um material isolante em equilíbrio na temperatura zero absoluto. E_c é a parte inferior da banda de condução e E_v é o topo da banda de valência. Os níveis abaixo da energia de Fermi (E_f) são cheios de elétrons, enquanto os níveis acima são vazios. O nível de profundidade das armadilhas de elétrons é representado por E_e e de buracos é representado por E_b . Esses níveis de profundidade representam uma demarcação entre as armadilhas e os centros

de recombinação, de tal forma que um centro de profundidade de energia E , onde $E < (E_e \text{ ou } E_b)$, será uma armadilha, enquanto se $E > (E_e \text{ ou } E_b)$, o local será um centro de recombinação (MCKEEVER, 1985).

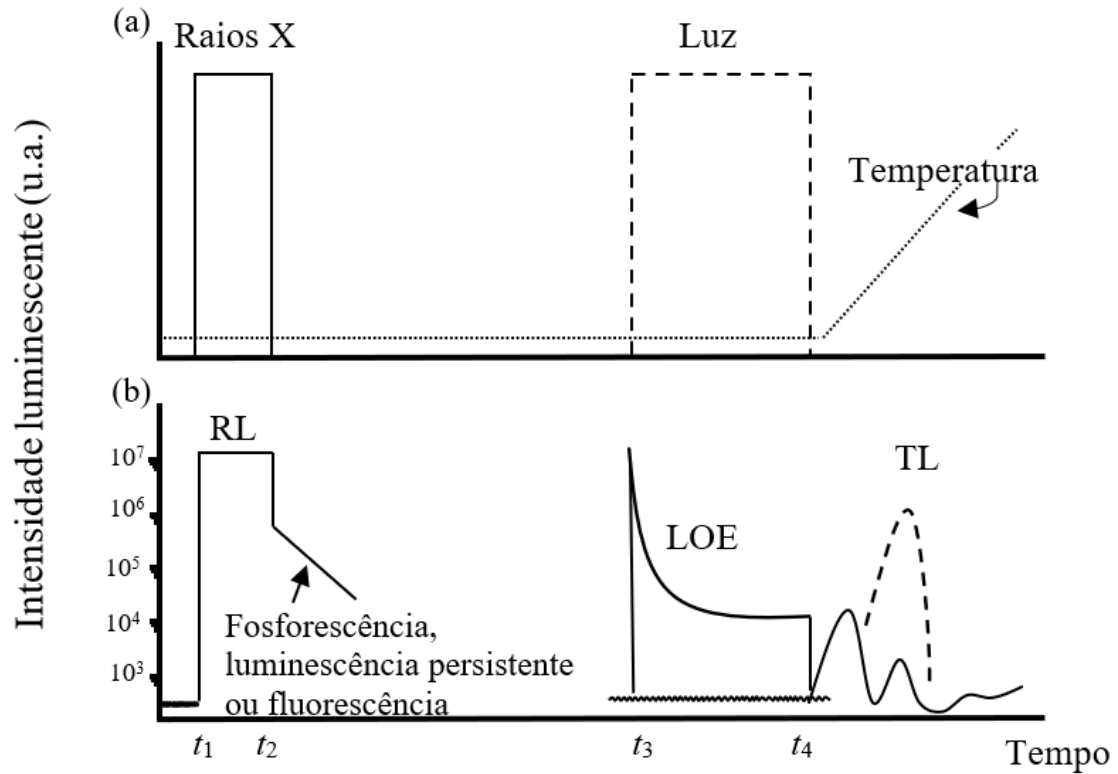
Figura 3 - Diagrama de bandas de energia para um material isolante ou semiconductor.



Fonte: Adaptado de McKeever (1985).

Os principais processos utilizados na estimulação para que ocorra a recombinação elétrons-buracos usam das técnicas de Luminescência Opticamente Estimada (LOE), e Termoluminescência (TL) que consistem, respectivamente, no estímulo realizado com luz e calor para liberar as armadilhas previamente irradiadas (YUKIHARA, 2001). Também é possível que ocorra a recombinação durante a estimulação com radiação ionizante, cujo processo é denominado Radioluminescência (RL) (FRANÇA; OLIVEIRA; BAFFA, 2019). Na Figura 4 é apresentado os processos luminescentes provenientes das técnicas de LOE, TL e RL.

Figura 4 - (a) Perfil dos estímulos a que um material RL/LOE/TL pode ser submetido (raios-X, luz e temperatura) e (b) intensidade luminosa emitida pelo material RL/LOE/TL durante cada estímulo.



Fonte: Adaptado de Yukihiro e McKeever (2011).

A técnica TL, por ser mais antiga, apresenta uma longa trajetória de sucesso, com diversas aplicações em dosimetria das radiações, especialmente na dosimetria pessoal (SOUZA; YAMAMOTO; D'ERRICO, 2014). O estímulo térmico no material, fornece energia suficiente para que a população de elétrons armadilhados sejam excitados novamente para a banda de condução, podendo então recombinar em um centro de recombinação e emitir luz, sendo este o processo termoluminescente.

A taxa de probabilidade de escape de uma armadilha (p) é dada Equação 1:

$$p = s \times \exp\left(-\frac{E}{k \times T}\right) \quad (1)$$

sendo s o fator de frequência associado a ordem de frequência de vibração da rede cristalina, E a energia de ativação associada a armadilha, k a constante de Boltzmann ($k = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$) e T a temperatura absoluta (YUKIHARA, 2001). Em geral, as curvas de emissões TL apresentam um aumento contínuo da intensidade em função da temperatura de aquecimento, até atingirem um pico de intensidade, correspondente ao esvaziamento de cargas da armadilha associada ao pico (YUKIHARA, 2001). Os picos termoluminescentes de cada material apresentam diferentes parâmetros cinéticos, como energia de ativação das armadilhas (E), fator de frequência (s), e ordem cinética do pico (b), que quando definidos, auxiliam na caracterização das armadilhas associadas ao pico termoluminescente em estudo (CHEN; MCKEEVER, 1997).

De acordo com a literatura (KALITA; WARY, 2016; SAMAT *et al.*, 2009), as seguintes características são consideradas desejáveis para se obter um bom dosímetro baseado em TL: (i) possuir uma boa sensibilidade para variações de doses entre 10^{-4} a 10^2 Gy, geralmente para a dosimetria pessoal e atuações na radioterapia; ter possibilidade de fabricação de um leitor pequeno e fácil de ser carregado; (ii) ser mecanicamente resistente para que não haja problemas no manuseio diário; ter baixo custo; (iii) ter dependências conhecidas para a resposta TL para os tipos e energias das radiações a serem trabalhadas; (iv) possuir independência na resposta para o tempo decorrido após a irradiação e a realização da leitura do sinal TL; (v) também é necessário que o material seja atóxico aos organismos vivos. Porém, nenhum material atende perfeitamente a todos esses requisitos, abrindo possibilidades para o uso de diversos tipos de materiais dosimétricos sendo utilizados com o auxílio de diferentes técnicas e para diferentes fins, possuindo vantagens e desvantagens uns em relação aos outros (KORTOV, 2007). Os materiais mais utilizados atualmente são crescidos artificialmente como fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio (LiF:Mg,Ti), óxido de alumínio dopado com carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$); e

cristais naturais como a fluorita (CaF_2) (YUKIHARA, 2001). A Figura 5 ilustra alguns dos principais dosímetros empregados na TL e OSL.

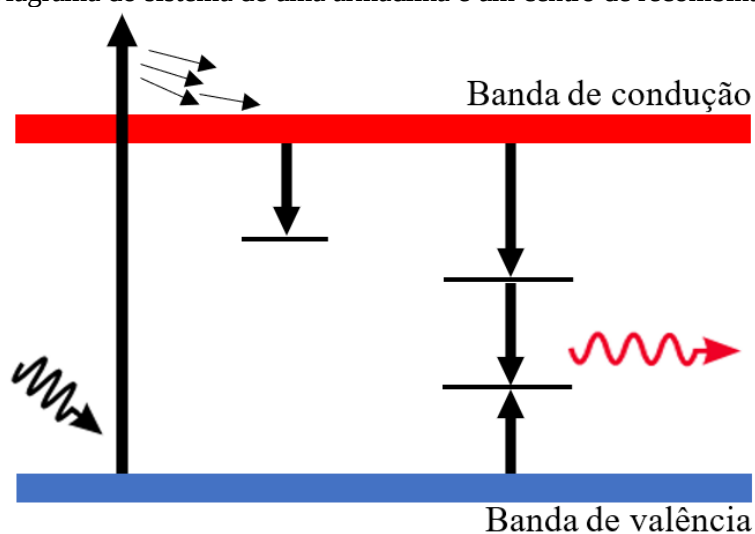
Figura 5 - Exemplos de alguns materiais utilizados como dosímetros em TL e OSL.



Fonte: Yukihiro *et al.* (2022b).

A radioluminescência (RL) é a produção de fótons a partir da interação da radiação ionizante com a matéria. É um termo amplo que abrange muitos fenômenos causados por diferentes efeitos, dentre eles estão a cintilação, radiação Cherenkov e a indução de fluorescência, fosforescência e luminescência persistente (KLEIN; SUN; PRATX, 2019). Na RL, a intensidade da luz emitida é proporcional à taxa de dose instantânea, portanto, a RL é útil no monitoramento ativo de doses de radiação ionizantes, ou seja, utilizada em material cintiladores. Para ocorrer a RL, as cargas livres induzidas por radiação ionizante (fotoelétrons + elétrons secundários) se recombinam diretamente através de algum centro luminescente. A Figura 6 ilustra esquematicamente um sistema de uma armadilha e um centro de recombinação que ocorre na RL (SCHUYT, 2020).

Figura 6 - Diagrama do sistema de uma armadilha e um centro de recombinação na RL.



Fonte: Adaptado de Schuyt (2020).

Devido os centros de recombinação observados em RL serem geralmente fotoluminescentes ativos, as espécies luminescentes responsáveis pela emissão de RL, também, podem ser identificadas via espectroscopia de fotoluminescência (PL) (SCHUYT, 2020). Portanto, a RL pode ser usada para a identificação de materiais cintiladores, que são materiais que tem a propriedade de absorver radiação ionizante e transformar a energia dessa radiação em luz, geralmente na região do visível (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

2 JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos, centros luminescentes do aluminato de cálcio dopado com terras raras têm sido extensivamente explorados, principalmente para aplicações em pós-luminescência e luminescência persistente (AITASALO *et al.*, 2003, 2004a, 2006; CHANG *et al.*, 2006; GOMES *et al.*, 2018; HÖLSÄ *et al.*, 2010; JANÁKOVÁ *et al.*, 2007; JIA; WANG; YEN, 2002; JIA *et al.*, 1999; KRISHNA *et al.*, 2014; LUO; YOUNG; HYUNG, 2019; NAKAUCHI; KAWAGUCHI; YANAGIDA, 2019; NARA; GOHAIN; GARTIA, 2021; NARA; ROBINDRO; GOHAIN, 2021; RUIZ-TORRES *et al.*, 2020; SINGH; GUNDU RAO; KIM, 2008; WIGLUSZ *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2014). No entanto, há poucos estudos sobre o CaAl_2O_4 dopado para aplicações em dosimetria (GARTIA *et al.*, 2020; MADHUKUMAR *et al.*, 2006; ZHAI *et al.*, 2020). O estudo de termoluminescência de baixa temperatura do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, TR^{3+} revelou vários grupos de íons TR^{3+} que têm efeitos bastante diferentes sobre a TL e a luminescência persistente (AITASALO *et al.*, 2006). Madhukumar *et al.* (2006) observou que a intensidade e sensibilidade TL do CaAl_2O_4 dopado com Ce^{3+} é quase três vezes maior do que quando dopado com Dy^{3+} ou Sm^{3+} . Recentemente, Gartia *et al.* (2020) reportou ter encontrado 3 picos TL no CaAl_2O_4 não dopado e Zhai *et al.* (2020) encontrou 1 pico TL para a amostra não tratada termicamente e 2 picos para a amostra tratada termicamente a 600°C por 2h. Madhukumar *et al.* (2006) reportou que as amostras de CaAl_2O_4 não dopadas não emitiam sinal TL. Tratando-se dos resultados RL para o $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nakauchi, Kawaguchi e Yanagida (2019) encontraram uma banda de emissão larga com pico em torno de 440 nm e outros picos fracos em torno de 600 nm, apontando a potencialidade desse material como um novo cintilador. Dentro desse contexto, observa-se que na literatura ainda não há um senso comum sobre as propriedades termoluminescentes do CaAl_2O_4 , assim como também é escasso e recente a investigação da RL desse material. Portanto, esse trabalho consistiu na

produção do aluminato de cálcio não dopado e dopado com Ce^{3+} pela síntese de combustão em solução (SCS); na caracterização estrutural dos pós dopados; e na caracterização TL e RL do material para verificar a viabilidade de uso em dosimetria.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto foi sintetizar o CaAl_2O_4 não-dopado e dopado com Ce^{3+} ; e investigar suas propriedades luminescentes por meio da termoluminescência.

Os objetivos específicos foram:

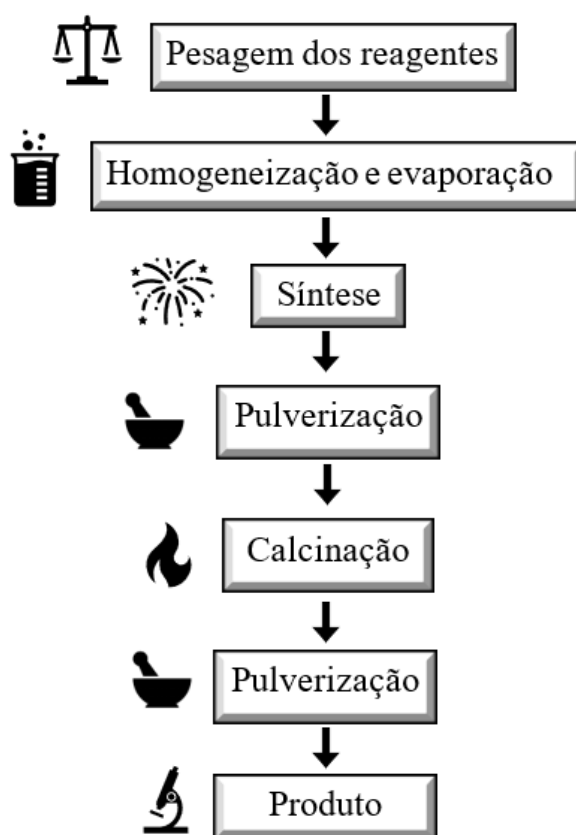
- i. Sintetizar nanopartículas de CaAl_2O_4 não dopado (CA:ND) e dopado com Ce^{3+} (CA:Ce) através da síntese de combustão em solução (SCS);
- ii. Caracterizar estruturalmente as amostras por meio de DRX;
- iii. Caracterizar termicamente as amostras por TG/DTG e DSC;
- iv. Investigar a resposta radioluminescente das amostras submetidas à radiação X;
- v. Investigar o efeito da radiação beta nas amostras por meio da TL;
- vi. Investigar a repetibilidade, reprodutibilidade, dose resposta, T_M - T_{stop} e o tempo de desvanecimento (*fading*) do sinal TL obtido para as amostras;
- vii. Investigar os parâmetros cinéticos das curvas TL das amostras estudadas;
- viii. Demonstrar o procedimento para a replicação do processo de produção do CaAl_2O_4 .

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese de combustão em solução do CaAl_2O_4

Os pós de CaAl_2O_4 foram produzidos pela técnica de combustão em solução. Os reagentes iniciais incluem nitrato de alumínio nonohidratado $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e nitrato de cálcio tetra hidratado $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ que atuam como agentes oxidantes. O nitrato de cério $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ forneceu os íons para a dopagem e a ureia $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ desempenha a função de combustível na reação (FUMO; MORELLI; SEGADÃES, 1996; GARTIA *et al.*, 2020; RAVINDRA; PUROHIT, 2015; RODRÍGUEZ; AGUILAR; AGHAYAN, 2012; ZHAI *et al.*, 2020). Os agentes oxidantes, dopante $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e ureia foram dissolvidos em água destilada (GARTIA *et al.*, 2020; ZHAI *et al.*, 2020). A solução foi mantida no agitador magnético, tempo de homogeneização, por diferentes intervalos de tempos para homogeneizar adequadamente e remover o excesso de água. Em seguida foi transferida para o forno mufla preaquecido a 500 °C e mantida sob aquecimento por 10 min. Após aproximadamente 2 min, a solução entra em combustão liberando energia, formando uma grande quantidade de gás e produzindo o material em uma etapa única. O material formado possui cor branca e aparência esponjosa. O produto final foi obtido após macerar, manualmente, o material em um cadinho de ágata (GARTIA *et al.*, 2020). A Figura 7 ilustra as etapas de forma simplificada da SCS.

Figura 7 - Diagrama esquemático das etapas da SCS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a síntese das amostras, os reagentes foram empregados em proporção estequiométrica e possuem grau de pureza para análise (PA) conforme mostrado na Tabela 1.

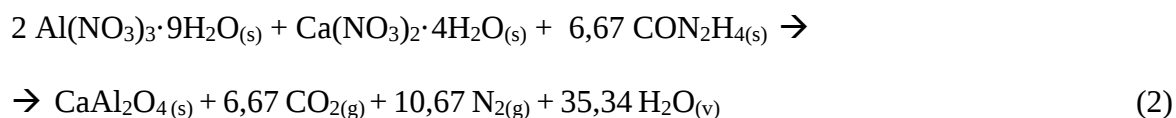
Tabela 1 - Informações sobre os reagentes empregados.

Nome do reagente	Fórmula química	MM (g/mol)	Pureza
Nitrato de alumínio nonohidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13	$\geq 98\%$
Nitrato de cálcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236,15	$\geq 99\%$
Nitrato de cério III hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434,20	99,9%
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06	99,0%

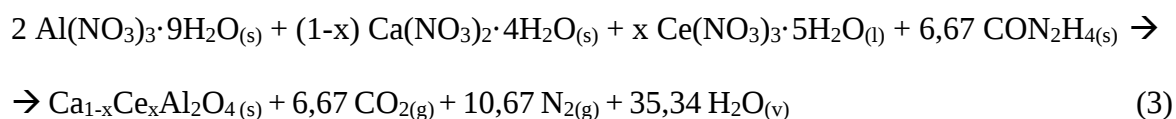
Fonte: Elaborado pelo autor.
 Legenda: MM = massa molecular.

O cálculo para a produção das amostras obedeceu às equações estequiométricas (Equações 2 e 3).

I. Amostra não dopada (CA:ND)



II. Amostra dopada Ce (CA:Ce_x)



Onde x é o coeficiente molar da dopagem de Ce³⁺, para a dopagem de 0,1% (x = 0,001) e na dopagem de 0,5% (x = 0,005).

O tempo de homogeneização para a obtenção do CA é um parâmetro que varia largamente entre diversos pesquisadores, por exemplo, (SALAH *et al.*, 2023) reportou utilizar 60 min, enquanto (ZHAI *et al.*, 2020) relatou deixar a solução descansando por 1 dia. Baseado nessa grande variação de tempo, neste trabalho foi adotado o tempo de homogeneização de 100 min.

4.1.1 Procedimento da produção das amostras CA:ND, CA:Ce_{0,001} e CA:Ce_{0,005}

As amostras CA:ND (amostra não dopada), CA:Ce_{0,001} (dopada com 0,1% mol de Ce³⁺) e CA:Ce_{0,005} (dopada com 0,5% mol de Ce³⁺) foram produzidas como mostrado na Tabela 2. Os reagentes foram adicionados em um béquer de 100 ml de volume e diluídos em 10 ml de

água destilada. A dopagem foi feita com uma solução padrão de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 0,025 M de concentração de molar, de modo que foram realizadas as substituições de 0,1% e 0,5% em mol de íons de Ce^{3+} nos sítios do Ca^{2+} . Com o agitador magnético estabilizado em 170 °C, as amostras foram colocadas para homogeneização sob agitação de 500 rpm por 100 min. Após o tempo de homogeneização, as amostras foram transferidas para os cadinhos de 150 ml e inseridos no forno mufla pré-aquecido a 500 °C onde permaneceram por 10 min (tempo de síntese). As amostras foram divididas em 6 lotes. Uma fração de cada amostra permaneceu sem passar por tratamento térmico e ficou identificada como não calcinada (_NC). As demais frações foram calcinadas nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C por 2 h e foram nomeadas com o valor da temperatura de calcinação (_600, _700, _800, _900 e _1000), respectivamente. O processo de calcinação ocorreu em atmosfera ambiente.

Tabela 2 - Produção das amostras CA:ND, CA:Ce_{0,001} e CA:Ce_{0,005}.

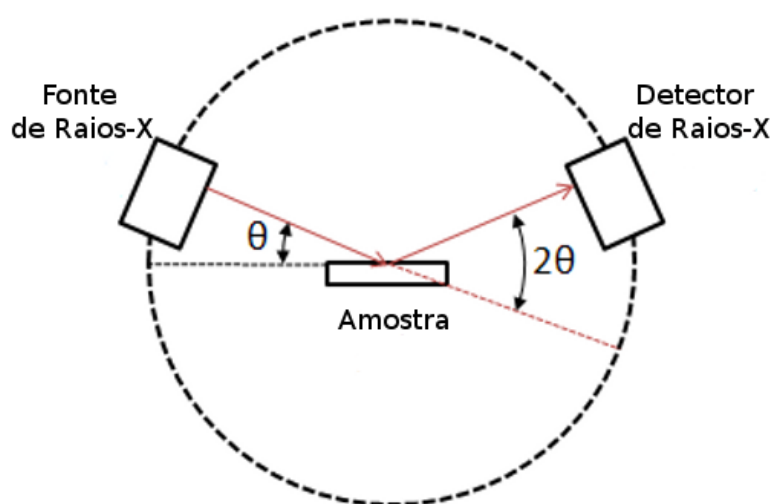
Identificação das amostras			
Reagentes/ Condições experimentais	CA:ND	CA:Ce_{0,001}	CA:Ce_{0,005}
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (g)	14,093	14,082	14,050
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O (g)	4,373	4,37	4,336
CO(NH ₂) ₂ (g)	7,608	7,605	7,573
Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O (ml)	0	0,760	3,790
H ₂ O (ml)	10	10	10
Tempo de homogeneização (min)	100	100	100
Tempo de síntese (min)	10	10	10

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Difração de raios-X

O fenômeno da difração acontece quando uma onda atravessa obstáculos da magnitude do seu comprimento de onda (CALLISTER, 2007). Os materiais cristalinos são constituídos por sequências de planos de átomos cujos espaçamentos são da ordem do comprimento de onda dos raios-X (10^{-13} a 10^{-8}), de modo que quando um cristal é irradiado com raios-X, uma parte do feixe atravessa um plano e a outra é refletida. O processo é, então, repetido em um intervalo angular para que seja feita uma varredura nos planos cristalinos do material conforme mostrado na Figura 8 (FONSECA FILHO; LOPES, 2013). Quando há interferência construtiva entre as ondas refletidas, um difratograma a caracteriza como um pico de alta intensidade em relação ao ângulo (2θ) e pode ser comparado com o de outros materiais conhecidos a partir de banco de dados como *Crystallography Open Database* (COD) ou *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDF).

Figura 8 - Exemplo simplificado de uma análise de difratometria.



Fonte: Fonseca Filho e Lopes (2013).

Para a determinação das fases e dos tamanhos de cristalitos, por DRX, foi utilizada a técnica do método do pó no difratômetro Panalytical – EMPYREAN equipado com ânodo fixo e operado a 45 kV e 40 mA, com detector sensível a luz. Os dados foram coletados usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) entre o intervalo de 10 a 70° de 2θ a um passo angular de 0,02° para determinar as fases presentes. A identificação da composição de fases das amostras foi conduzida no *software* X’Pert HighScore Plus, versão 3.0.0 (11/01/2009 utilizando os bancos de dados PDF2 do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) e *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Os parâmetros usados na identificação foram fixados conforme a sequência abaixo:

- i. Determinação do Fundo: foi usado o fator de granularidade de 20, mas o fundo não foi subtraído dos dados. O formato da curva do fundo serviu como referência para a identificação de ruído.
 - ii. Emprego da função Remoção K- α_2 : foi usada para eliminar parte dos dados de varredura durante o ensaio de difratometria. Pois parte destes dados se originam do comprimento de onda K- α_2 quando não é usado o monocromador de feixe incidente.
- Os parâmetros usados nesta estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros usados na determinação de remoção do $K-\alpha_2$.**Remoção do $K-\alpha_2$**

Condição	Definição dos parâmetros
Material do ânodo	Cu
Comprimento de onda $K-\alpha_1$ [Å]	1,540589
Comprimento de onda $K-\alpha_2$ [Å]	1,544426
Comprimento de onda $K\alpha$ [Å]	1,541874
Método	Rachinger
Relação da intensidade $K-\alpha_2 / K-\alpha_1$	0,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

- iii. Determinação do Pesquisa por picos: nesta etapa é identificado todos os picos dentro do limite de significância mínima. Na Tabela 4 são mostrados todos os parâmetros empregados nesta função.

Tabela 4 - Parâmetros usados na determinação da pesquisa por picos.

Pesquisa por picos

Condição	Parâmetros definidos
Significância mínima	2,00
Largura mínima da ponta [$^{\circ}2\theta$.]	0,01
Largura máxima da ponta [$^{\circ}2\theta$.]	1,00
Largura da base do pico [$^{\circ}2\theta$.]	2,00
Método	Máximo do pico suavizado
Experimento	Pesquisa 1

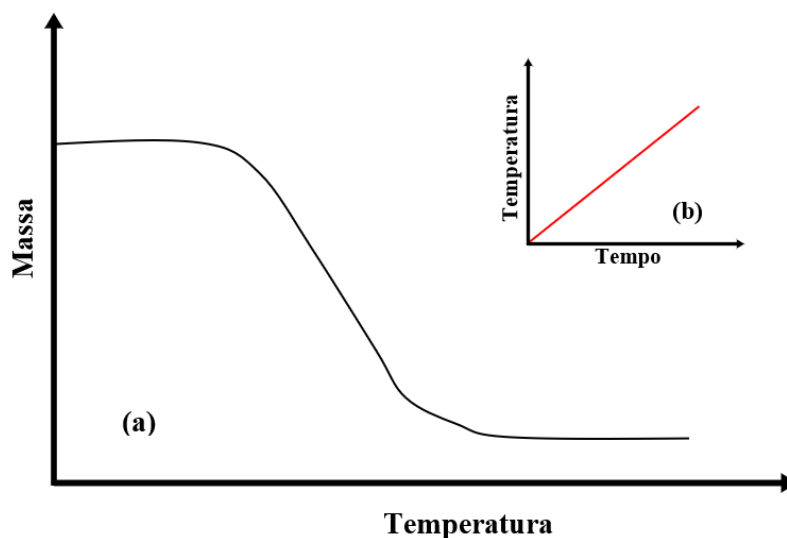
Fonte: Elaborado pelo autor.

- iv. Determinação do Pesquisa por pares: nesta etapa é possível avaliar e comparar os picos referentes aos principais candidatos encontrados pelo *software*.

4.3 Análise termogravimétrica

A análise térmica é o estudo da relação entre uma propriedade de uma amostra e sua temperatura, enquanto ela é aquecida ou resfriada controladamente. A termogravimetria (TG), ou também chamada análise termogravimétrica (TGA), é uma técnica que mede a massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo. As curvas de TG apresentam desníveis correspondentes às variações de massa sofridas pela amostra, a qual possibilitam a obtenção de dados que podem ser utilizados para quantificação da amostra (Figura 9). As curvas de termogravimetria derivada (DTG) indicam com exatidão, as temperaturas referentes ao início e fim em que a velocidade de reação é máxima. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que nem sempre são claramente distinguidos nas curvas TG. As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas (IONASHIRO; GIOLITO, 2004).

Figura 9 - (a) Exemplo simplificado de uma curva TG e (b) Taxa de aquecimento constante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que envolve a medição da diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, em relação à temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma taxa de aquecimento controlado. Essa técnica permite o acompanhamento dos efeitos térmicos associados a alterações físicas ou químicas da amostra, como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações como desidratação, dissociação, decomposição, oxido-redução, entre outras, capazes de causar variações térmicas. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição geram efeitos exotérmicos (HATAKEYAMA; ZHENHAI, 1998).

Para as análises de TG/DTG e DSC foi utilizado o analisador térmico simultâneo modelo STA 449 F3 Júpiter da marca NETZSCH. As medidas foram realizadas em temperaturas de 30°C a 1200°C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, a amostra foi

armazenada um cadinho aberto de alumina (85 μ L) em atmosfera de ar sintético inerte (O_2 e N_2) e vazão de 100 mL/min. A massa da amostra analisada foi de 11,24 mg.

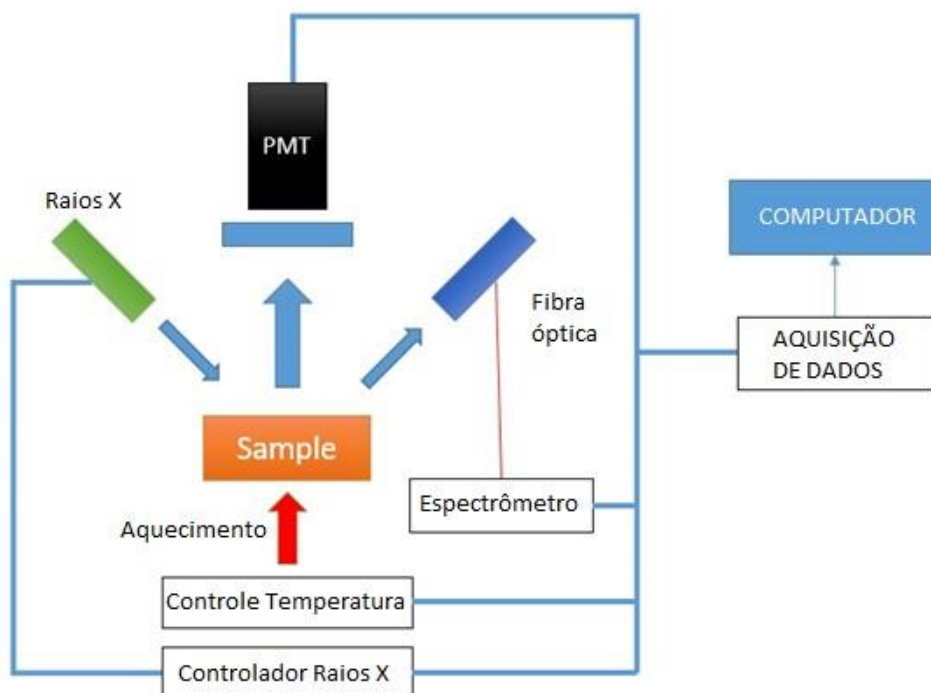
4.4 Radioluminescência

A radioluminescência (RL) é uma ferramenta importante para o estudo dos mecanismos de luminescência. Quando a energia de excitação é fornecida por raios-X ou radiações nucleares como α , β , e raios gama, a luminescência resultante é a RL (FRANÇA; OLIVEIRA; BAFFA, 2019; PAGONIS *et al.*, 2009; SUNTA, 2015-; YUKIHARA; MCKEEVER, 2011). Como a técnica se baseia na recombinação que ocorre durante a estimulação com radiação ionizante (FRANÇA; OLIVEIRA; BAFFA, 2019), é possível identificar quais comprimentos de onda são emitidos pela amostra, e assim, analisar quais centros de defeitos são responsáveis pela luminescência do material. Embora ainda não seja considerada uma técnica dosimétrica estabelecida, há a possibilidade de ser usada em dosimetria em tempo real, e o uso dessa técnica dá a oportunidade de desenvolver novos materiais radioluminescentes para essa aplicação (FRANÇA; OLIVEIRA; BAFFA, 2019).

Para irradiar as amostras, um tubo de raios-X (Moxtek 50 kV Cabled) alimentado, controlado e monitorado por um controlador padrão (FTC-200) foi usado. Além disso, um espectrômetro (Ocean Optics, FLAME-S-XR1-ES), faixa 200-1050 nm, com fibra óptica de 1000 μ m (QP1000-2-UV-VIS), 2 m, foi usado para identificar o comprimento de onda da luz emitida (Figura 10).

Os parâmetros usados para a aquisição dos espectros RL das amostras foram: tensão 40 kV, corrente 40 mA e tempo de integração de 20 s.

Figura 10 - Fluxograma esquemático do sistema de espectroscopia TL/RL.



Fonte: Adaptado de Park *et al.* (2018).

4.5 Termoluminescência

Os defeitos pontuais presentes nos cristais criam níveis de energia, chamados de armadilhas, na banda proibida que podem receber elétrons ou buracos e servir como centro de recombinação de cargas liberadas (PAGONIS, 2022; TOMAZ FILHO, 2010). A radiação ionizante pode fazer com que os elétrons da banda de valência migrem para a banda de condução, deixando um buraco que se move livremente pela banda de valência. Durante a migração, ambos podem ser armadilhados na banda proibida. Com o aquecimento do cristal, é fornecido energia suficiente para que elétrons ou buracos escapem das armadilhas, voltando para sua respectiva banda e posteriormente serem recombinados ou rearmadilhados. No processo de recombinação, ocorre a liberação de energia na forma de luz. Esse fenômeno é chamado de termoluminescência (TL) (MCKEEVER, 1985; TOMAZ FILHO, 2010).

As medidas de TL foram realizadas com leitor comercial produzido pelo Laboratório Nacional Risø (modelo DA-20). Foi usado o filtro Hoya U-340 (espessura de 7,5 mm; janela de transmissão dentro de 290-370 nm) sem máscara. As irradiações ocorreram utilizando uma fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ incorporada no equipamento Risø, com taxa de dose 10 mGy/s, em temperatura ambiente.

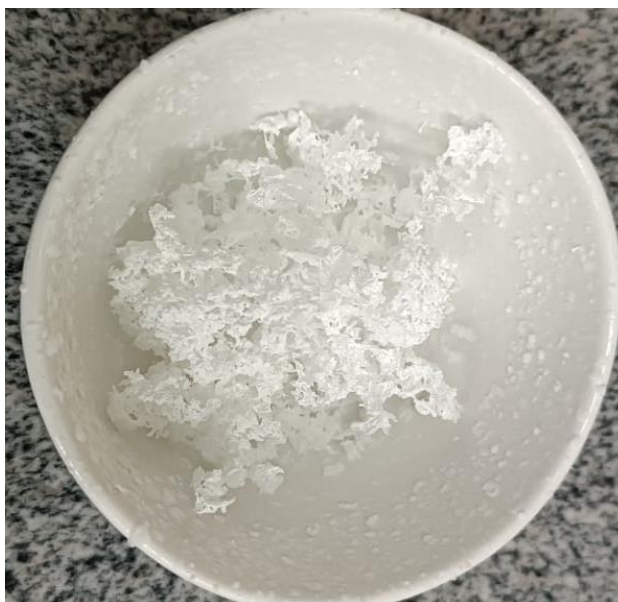
A investigação da variação dos resultados em função do dispositivo de medição (repetibilidade) foi realizada por meio de ciclos de medição utilizando a mesma amostra. Após a leitura do sinal TL, a amostra foi tratada termicamente para o esvaziamento de eventuais armadilhas ainda ocupadas. O ciclo irradiação, leitura e tratamento foi repetido com 10 amostras, de forma a determinar a reprodutibilidade da resposta luminescente do material, dada pelo coeficiente de variação percentual (desvio padrão do sinal TL/média das medições de cada amostra).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de raios-X do CaAl_2O_4

Na Figura 11 é mostrada a amostra CA:Ce logo após ser sintetizada. O CA:Ce apresenta uma textura esponjosa e cor branca, essas características são devidas ao uso da ureia como combustível. A formação dos poros no CA:Ce é causada, principalmente, pela liberação de gases que ocorrem durante a reação de combustão (DEGANELLO; TYAGI, 2018).

Figura 11 - Amostra CA:Ce obtida pelo método da SCS.

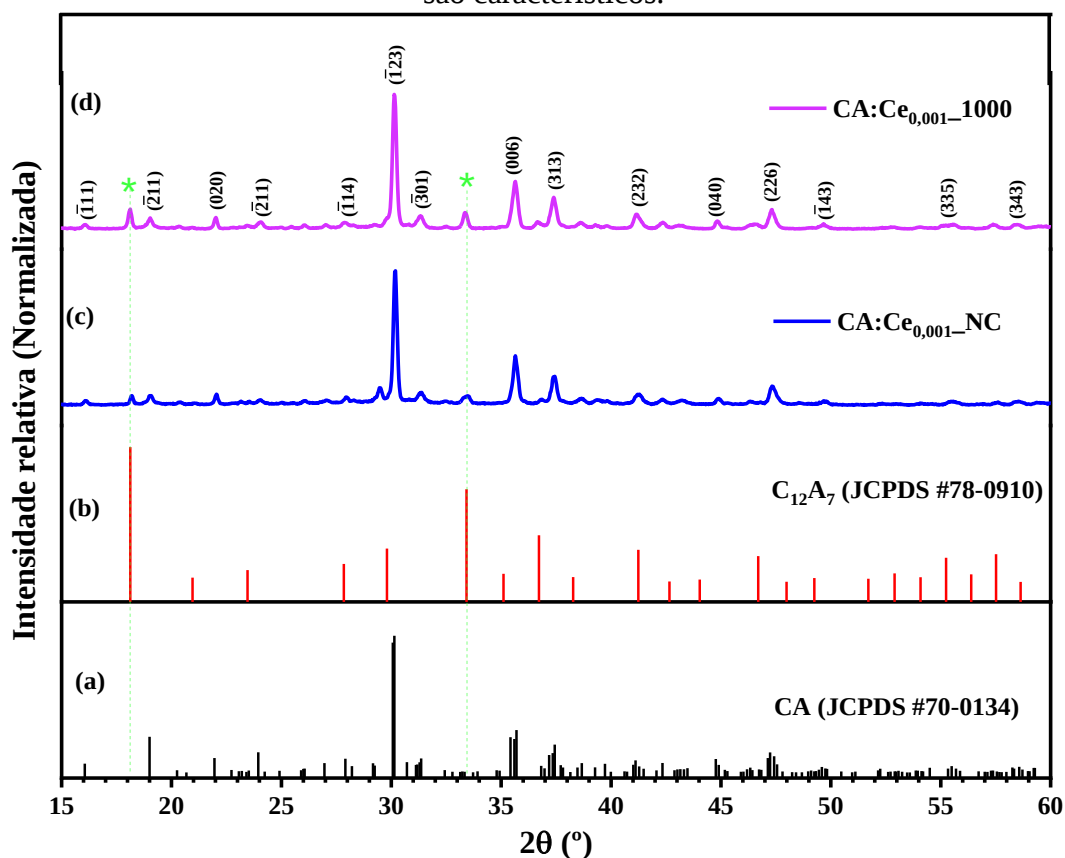


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 12(a) é mostrado o difratograma padrão da fase monoclinica do CA (JCPDF #70-0134) e estão identificados neste os principais picos característicos do CA. A Figura 12(b) mostra o difratograma da fase cúbica C_{12}A_7 (JCPDF #78-0910) que foi identificada como fase espúria. Nas Figura 12(c) e Figura 12(d) são comparados os difratogramas das amostras sintetizadas CA:Ce_{0,001}_NC e CA:Ce_{0,001}_1000, respectivamente. É possível notar que ambas as amostras foram formadas com alta cristalinidade, e que também não foram observadas fases

de óxidos de cério, indicando que o Ce^{3+} substituiu adequadamente o Ca^{2+} na matriz de CA (SHASHIKALA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2014). No entanto, foi observado dois picos de baixa intensidade em $18,1^\circ$ e $33,3^\circ$ característicos da fase C_{12}A_7 (KAUR; KHANNA, 2022; KURAJICA; MANDIC; SIPUSIC, 2011; SÁNCHEZ; ALMEIDA; SOUSA, 2023). Desse modo, foi identificado a formação de 98% da fase monoclinica de CA e apenas 2% de C_{12}A_7 como fase indesejada.

Figura 12- Padrão das reflexões: dos picos das fases do: (a) CA (JCPDS #70-0134); (b) C_{12}A_7 (JCPDS #78-0910), (c) $\text{CA:Ce}_{0,001}\text{-NC}$ e (d) $\text{CA:Ce}_{0,001}\text{-1000}$. Os picos identificados como *são característicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O tamanho médio do cristalito (D) foi calculado pela equação de Scherrer (Equação 4). Onde, β é a largura à meia altura dos picos em radianos (do inglês FWHM, *full width at half maximum*), λ é o comprimento de onda dos raios-X ($1,54056 \text{ \AA}$), k é uma constante igual a 0,90

que depende da estrutura do material e θ é o ângulo de Bragg (KHORSAND ZAK *et al.*, 2011; SHASHIKALA *et al.*, 2019).

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

O tamanho dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer aplicado aos principais picos. Os dados usados no cálculo do D estão apresentados nas Tabela 5 e Tabela 6. O diâmetro médio dos cristalitos das amostras CA:Ce_{0,001}_NC e CA:Ce_{0,001}_1000 foi de 44 nm e 37 nm, respectivamente, que estão próximos com os diâmetros encontrados de 42 nm (GARTIA *et al.*, 2020) e de 35 nm (KAUR; KHANNA, 2022). De acordo com (RODRÍGUEZ; AGUILAR; AGHAYAN, 2012), o tratamento térmico influencia o crescimento dos grãos. No entanto, o tamanho dos cristalitos da amostra CA:Ce_{0,001}_1000 que foi calcinada a 1000 °C teve uma redução média de tamanho. Esta estabilidade é devido a temperatura de formação de cristalização do CA ser em 1350 °C, ou seja, a temperatura de calcinação está abaixo da temperatura que pode causar modificações na estrutura cristalina do material.

Tabela 5 - Cálculo do diâmetro das partículas de CA:Ce_{0,001}_NC.

Pico	2 θ (°)	θ (radiano)	β (°)	β (radiano)	$\beta \cos \theta$	D (nm)
1	22,032	0,1923	0,156	0,00272	0,00267	52
2	30,157	0,2632	0,187	0,00326	0,00315	44
3	35,631	0,3109	0,156	0,00272	0,00259	53
4	37,386	0,3263	0,156	0,00272	0,00258	54
5	41,208	0,3596	0,374	0,00653	0,00611	23
6	47,303	0,4128	0,218	0,00380	0,00349	40
Diâmetro médio						44

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Cálculo do diâmetro das partículas de CA:Ce_{0,001}_1000.

Pico	2 Θ (°)	Θ (radiano)	β (°)	β (radiano)	$\beta \cos \Theta$	D (nm)
1	21,997	0,1920	0,187	0,00326	0,00320	43
2	30,125	0,2629	0,218	0,00380	0,00367	38
3	35,627	0,3109	0,312	0,00545	0,00518	27
4	37,375	0,3262	0,156	0,00272	0,00258	54
5	41,140	0,3590	0,250	0,00436	0,00409	34
6	47,292	0,4127	0,312	0,00545	0,00499	28
Diâmetro médio						37

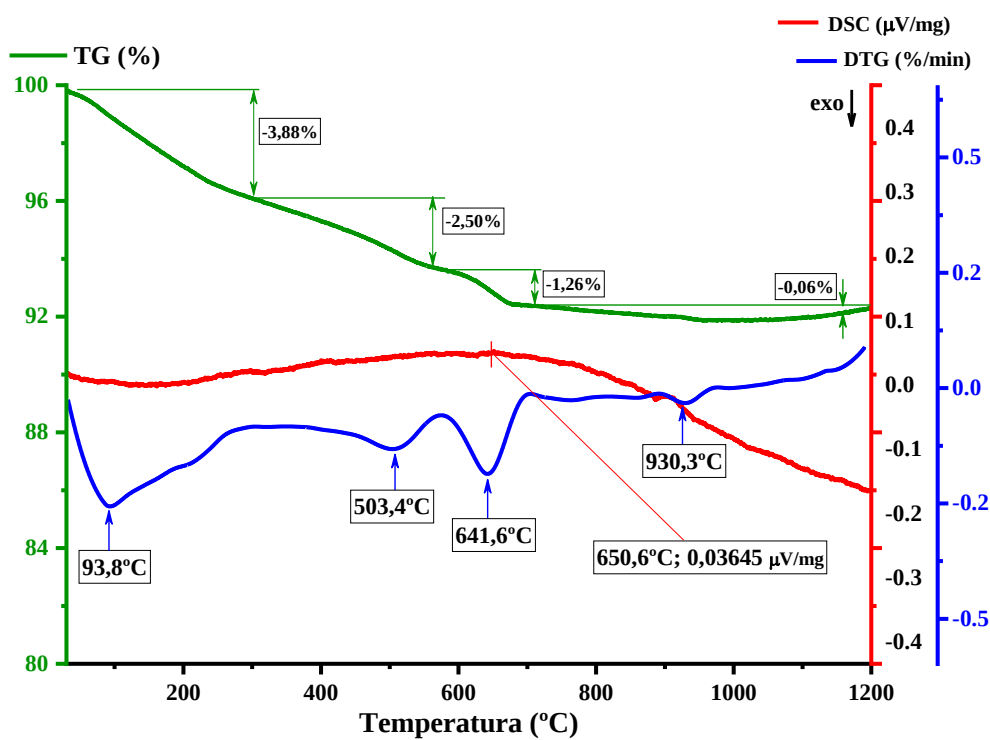
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Análise termogravimétrica

A Figura 13 mostra as curvas TG/DTG e DSC obtidas da amostra CA:Ce_{0,001}. A curva TG evidencia quatro perdas de massas durante o aquecimento enquanto a curva DTG mostra o intervalo de temperatura em que o evento ocorreu. Vale ressaltar que os picos largos da curva de DTG estão relacionados as quantidades de eventos que ocorreram naquela faixa de temperatura. A primeira perda de massa de 3,88% (30 – 230 °C) pode estar associada a eliminação de água presente na amostra. As perdas de massas de 2,50% (230 – 590 °C) e 1,26% (590 – 700 °C) estão possivelmente relacionadas as decomposições dos nitratos de alumínio e cálcio, formando os óxidos de alumínio e cálcio, respectivamente, e a liberação simultânea de óxido nitroso (AMER *et al.*, 2022). A última perda de massa de 0,06% (700 – 1200 °C) é possivelmente causada pela decomposição de alguma fração amorfa formada durante a combustão (IANOŞ, 2018). Devido a essa pequena perda de massa, o material se mostra termicamente estável após os 700 °C, e a massa residual foi de 92,3%.

Na curva DSC é possível observar um único pico endotérmico de $0,03645 \mu\text{V}/\text{mg}$ centrado em 650°C . Por se tratar de um pico largo ($100 - 900^\circ\text{C}$) e de baixa energia, ele pode estar relacionado a eliminação de água e as reações de decomposição dos nitratos que ocorreram nesse mesmo intervalo de temperatura. Nenhuma mudança de fase foi observada, e isso é devido o CA ter a temperatura de formação de 1350°C . Essa temperatura é atingida apenas durante a combustão da síntese e dura poucos segundos.

Figura 13 - Curvas de TG/DTG e DSC para amostra CA:Ce_{0,001}.



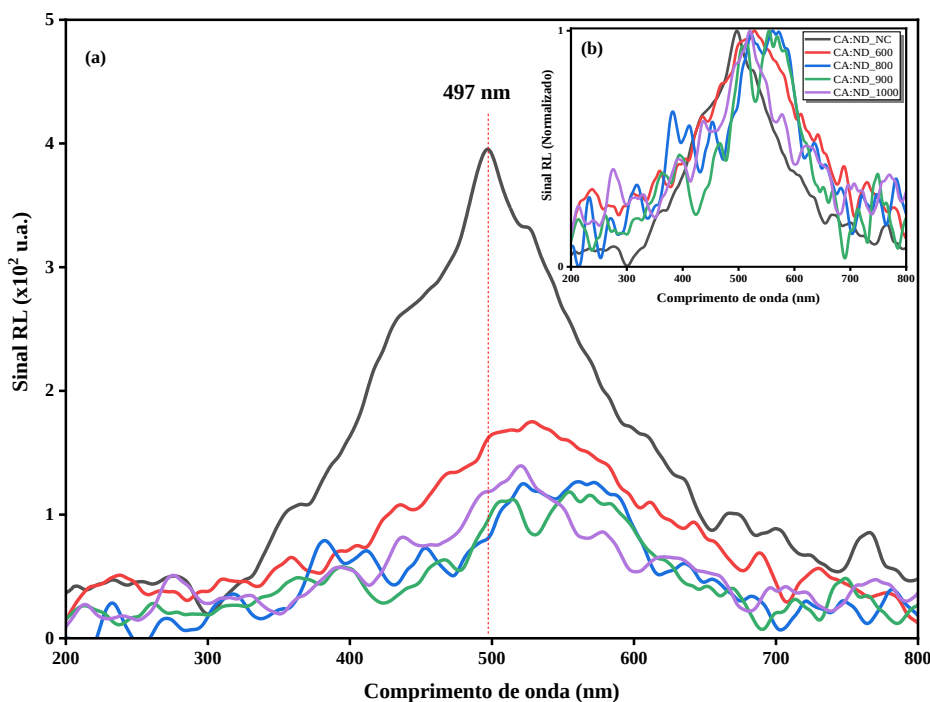
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Radioluminescência

5.3.1 Amostras CA:ND, CA:Ce_{0,001} e CA:Ce_{0,005}

A Figura 14(a) mostra a banda de emissão das amostras CA:ND não calcinada e calcinadas em temperaturas de 600, 800, 900 e 1000 °C. A matriz de CA:ND apresentou uma banda de emissão larga e relativamente baixa em 497 nm, essa emissão pode ser causada por defeitos intrínsecos, como os por vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina (ZHAI *et al.*, 2020). Na Figura 14(b) são mostradas as curvas normalizadas da amostra CA:ND e é possível notar que em todas as temperaturas de calcinação a amostra produziu o sinal RL.

Figura 14 - (a) Emissão radioluminescente de CA:ND, não calcinado (NC) e calcinado nas temperaturas de 600, 800, 900 e 1000 °C e (b) Curvas RL normalizadas pelo sinal mais intenso.

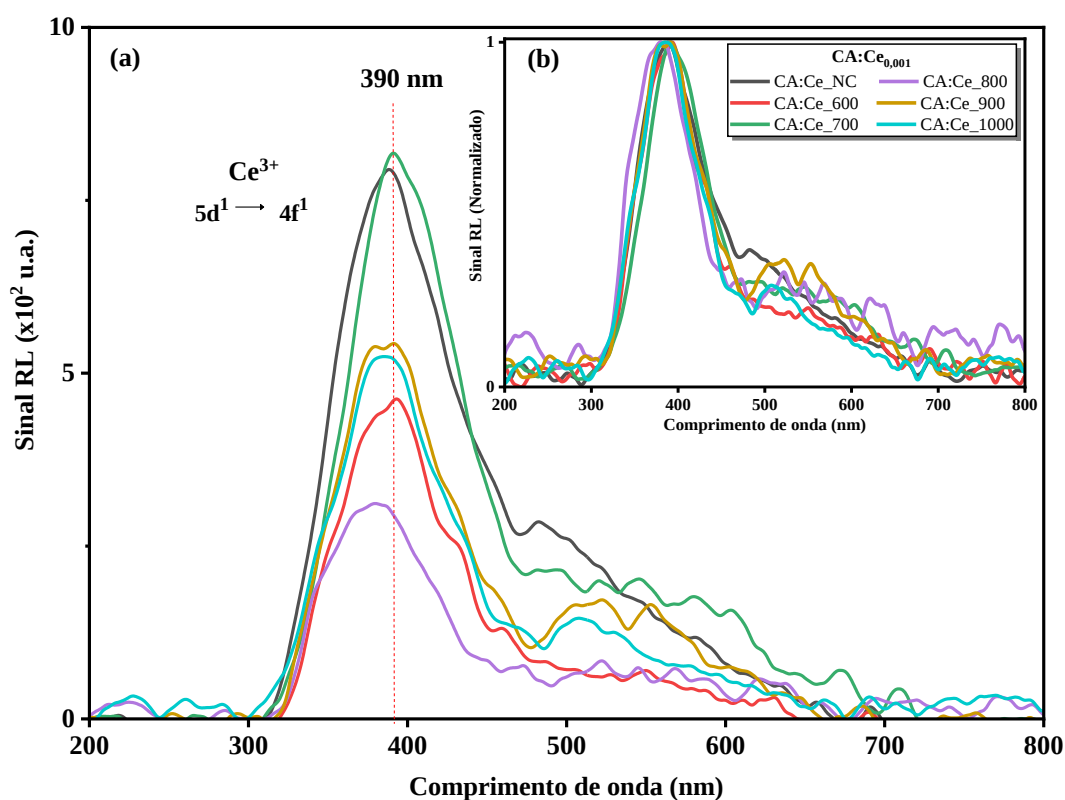


Fonte: Elaborado pelo autor.

Em contrapartida, as amostras de CA:Ce_{0,001} (Figura 15(a)) e CA:Ce_{0,005} (Figura 16(a)) apresentaram uma forte banda de emissão entre 390 e 400 nm, respectivamente. A emissão nas

amostras de CA:Ce é causada pela transição $5d^1 \rightarrow 4f^1$ do Ce^{3+} na estrutura cristalina, onde ocorre a transição do estado excitado ($5d^1$) para o estado fundamental ($4f^1$). O espectro de excitação resulta de uma soma de transição para todos os níveis $5d$ de Ce^{3+} divididos por campo de cristal nos três sítios do Ca^{2+} . A transição nos níveis $5d^1 \rightarrow 4f^1$ ($^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$) de Ce^{3+} (SHARMA; MALIK, 2011) é dipolo elétrico permitido e é várias ordens de magnitude mais forte do que a transição intra-configuracional $4f$ (JIA; MELTZER; YEN, 2002). Os resultados encontrados estão de acordo com os apresentados por (JIA; MELTZER; YEN, 2002) sob irradiação UV e por (SUN *et al.*, 2017) irradiação X.

Figura 15 - (a) Emissão radioluminescente do CA:Ce_{0,001} não calcinado (NC) e calcinado nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C e (b) Curvas RL normalizadas pelo sinal mais intenso.

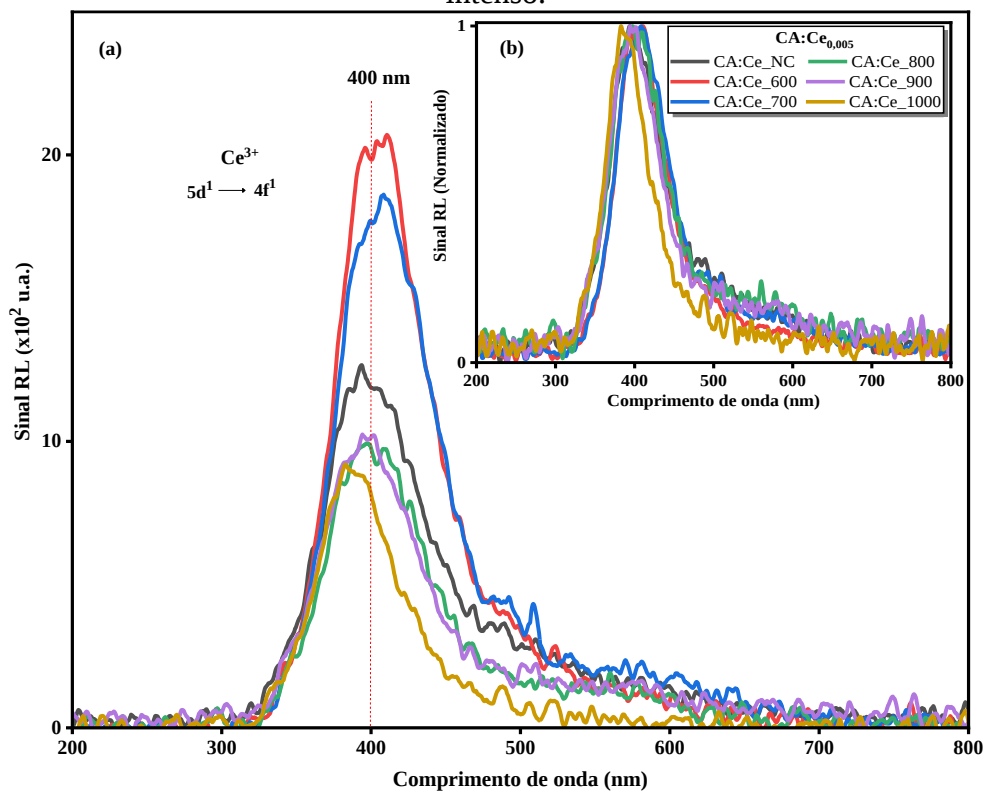


Ainda para a amostra CA:Ce é possível notar que a intensidade emitida foi diferente para cada temperatura de calcinação. Portanto, a temperatura a qual o tratamento térmico é

realizado tem influência na intensidade de emissão (KAUR; KHANNA, 2022), no entanto a posição do pico permanece constante. A variação, em grande escala, na intensidade de emissão evidencia que a densidade populacional de defeitos no CA:Ce pode ser efetivamente ajustada pela temperatura de calcinação. Desta forma, o tratamento térmico pode reestruturar os defeitos na rede cristalina do CA:Ce, gerando novos tipos de defeitos e eliminando certos tipos de defeitos previamente existentes (ZHAI *et al.*, 2020).

Comparando os dois casos de dopagem, 0,1% mol de Ce^{3+} (Figura 15) e 0,5% mol de Ce^{3+} (Figura 16), nota-se que a amostra CA:Ce_{0,005} teve o sinal RL duas vezes mais intenso do que a amostra CA:Ce_{0,001} e que houve um pequeno deslocamento na posição do pico máximo. No entanto, a variação relativa da intensidade do sinal RL das amostras após calcinadas pode estar relacionada com as duas bandas de emissão do Ce^{3+} e a auto absorção dos íons de Ce^{3+} na matriz do CA. A emissão devida à transição $5d-^2F_{5/2}$ de um íon de Ce^{3+} pode ser reabsorvida por outro íon e sua reemissão é novamente redistribuída pelas bandas $5d-^2F_{5/2}$ e $5d-^2F_{7/2}$, resultando na proporção geral das intensidades de emissão relaxando para o nível $^2F_{5/2}$ e o nível $^2F_{7/2}$ diminuirá com o aumento da temperatura. Além disso, a auto absorção também pode contribuir parcialmente para a redução da intensidade do sinal a medida que aumenta a temperatura (ZHONG *et al.*, 2009).

Figura 16 - (a) Emissão radioluminescente do CA:Ce_{0,005} não calcinado (NC) e calcinado nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C e (b) Curvas RL normalizadas pelo sinal mais intenso.

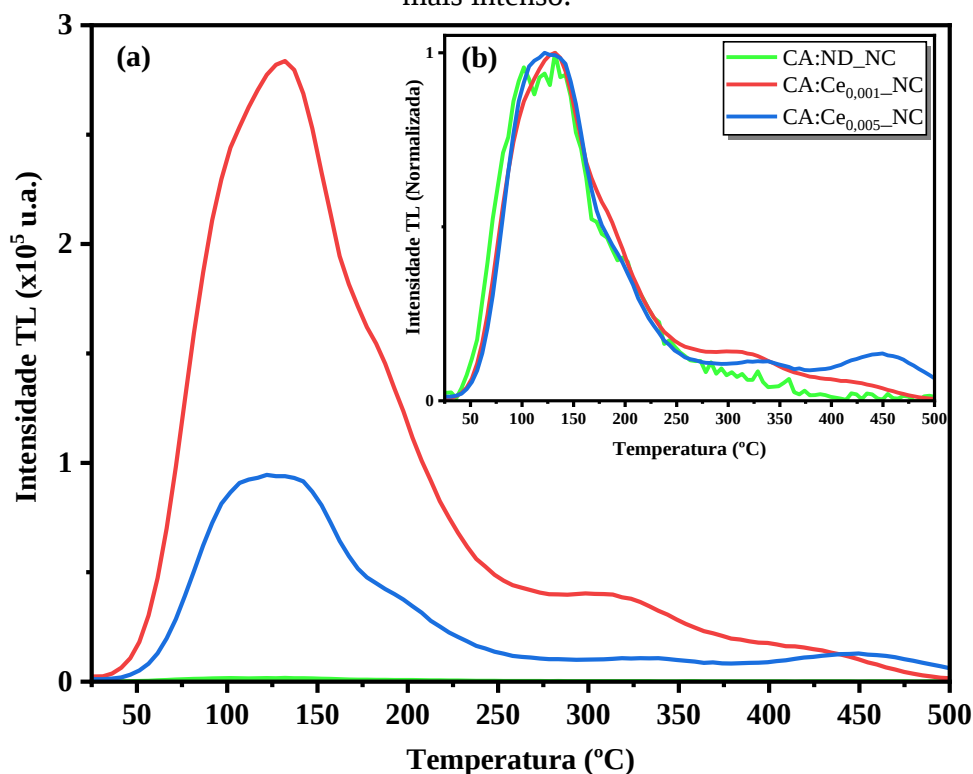


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 Termoluminescência

A Figura 17 mostra as curvas TL das amostras não calcinadas CA:ND_NC e dopadas CA:Ce_{0,001}_NC e CA:Ce_{0,005}_NC. É possível observar que a amostra CA:ND_NC apresentou sinal TL de baixa intensidade quando comparado aos sinais das amostras dopadas. A amostra dopada com 0,1% de Ce³⁺ (CA:Ce_{0,001}) apresentou o sinal mais intenso.

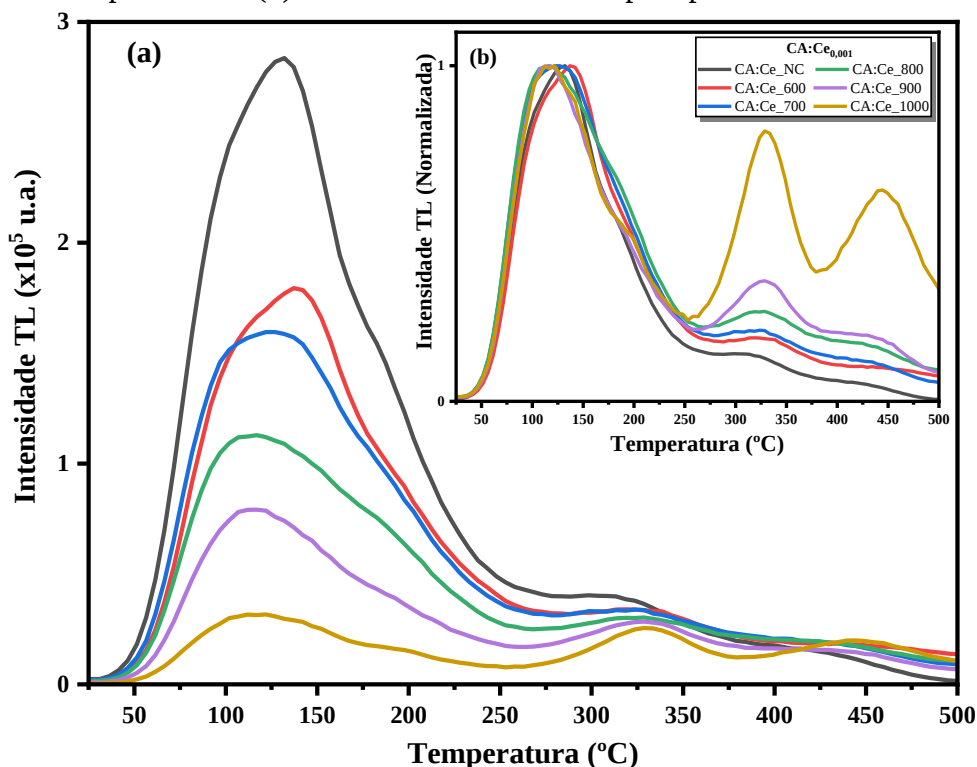
Figura 17 - (a) Curva TL das amostras não calcinadas e (b) Curvas TL normalizadas pelo pico mais intenso.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante dos resultados supramencionados, a amostra CA:Ce_{0,001}_1000, dopada com 0,1% Ce³⁺ foi escolhida para a caracterização dos parâmetros TL. A Figura 18(a) mostra as curvas TL, onde é possível observar que à medida que aumenta a temperatura de calcinação, o sinal dos picos reduz enquanto ocorre a formação de novas armadilhas em temperaturas mais elevadas (Figura 18(b)). Em todos os testes foi analisado 10 mg de amostra irradiada com 0,5 Gy e a taxa de aquecimento foi de 5 °C/s. As leituras TL ocorreram 2 min após as amostras serem irradiadas.

Figura 18 - (a) Curvas TL para amostras CA:Ce_{0,001} não calcinada e calcinada em diferentes temperaturas e (b) Curvas TL normalizadas pelo pico mais intenso.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.1 Repetibilidade, reprodutibilidade, dose resposta e dose mínima detectável

I. *Repetibilidade*

A repetibilidade é uma das características desejáveis de um dosímetro, pois avalia para uma mesma amostra, a partir do mesmo procedimento, a mesma dose, o mesmo sistema de leitura, bem como o mesmo local, a variação entre as medidas realizadas (SILVA et al., 2019).

A verificação do teste de repetibilidade é feita a partir do cálculo da porcentagem do coeficiente de variação (C.V.) descrito pela Equação 5. Nesse sentido, o C.V. de um material para fins de aplicação comercial deve apresentar um valor baixo, geralmente, menor do que 5%, dependendo da área de aplicação e da sensibilidade exigida (FURETTA, 2003).

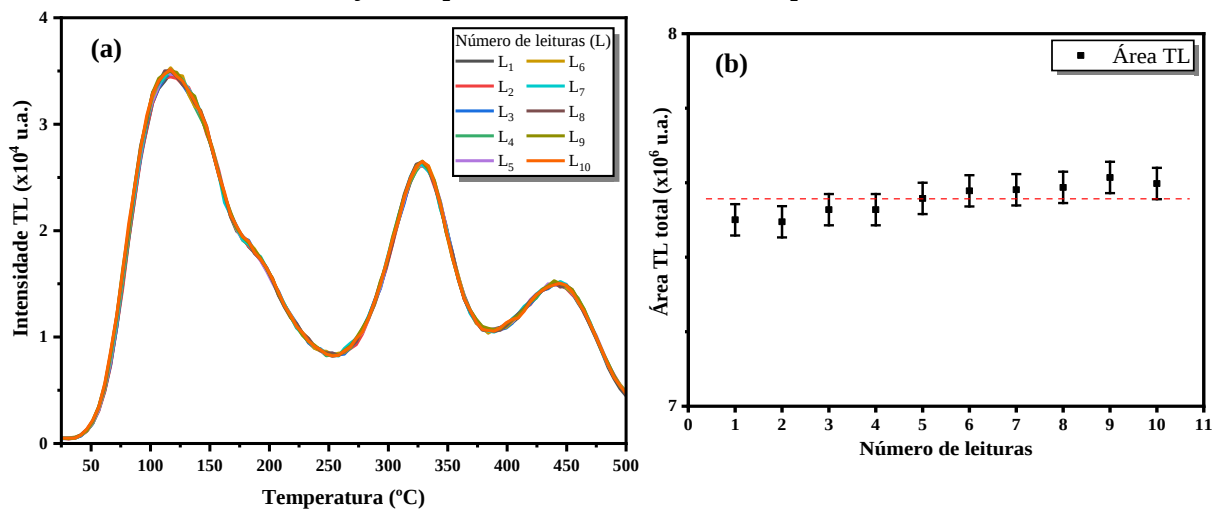
$$C.V. = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

(5)

Onde $\bar{x}$ é a média das integrais das curvas TL, σ o desvio padrão e C.V. o coeficiente de variação. O C.V. da amostra foi de 0,55%, o que mostra pouca variação entre as 10 medidas realizadas.

Na Figura 19(a) estão apresentadas as curvas de intensidade TL das 10 leituras realizadas, onde pode notar a repetibilidade do sinal pela sobreposição das curvas. Na Figura 19(b) estão mostradas as áreas das integrais dessas curvas em referência a média destas integrais, de modo a visualizar a dispersão dos valores obtidos. Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos pelo teste de repetibilidade da amostra CA:Ce_{0,001}_1000.

Figura 19 - (a) Repetibilidade da amostra CA:Ce_{0,001}_1000 para 10 leituras e (b) Cálculo área onde a linha tracejada representa a média das áreas para todas as leituras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Dados da repetibilidade da amostra CA:Ce _{0,001} _1000.			
	$\bar{x}$	σ	C.V. (%)
Dados	7,56·10 ⁶	0,042·10 ⁶	0,55

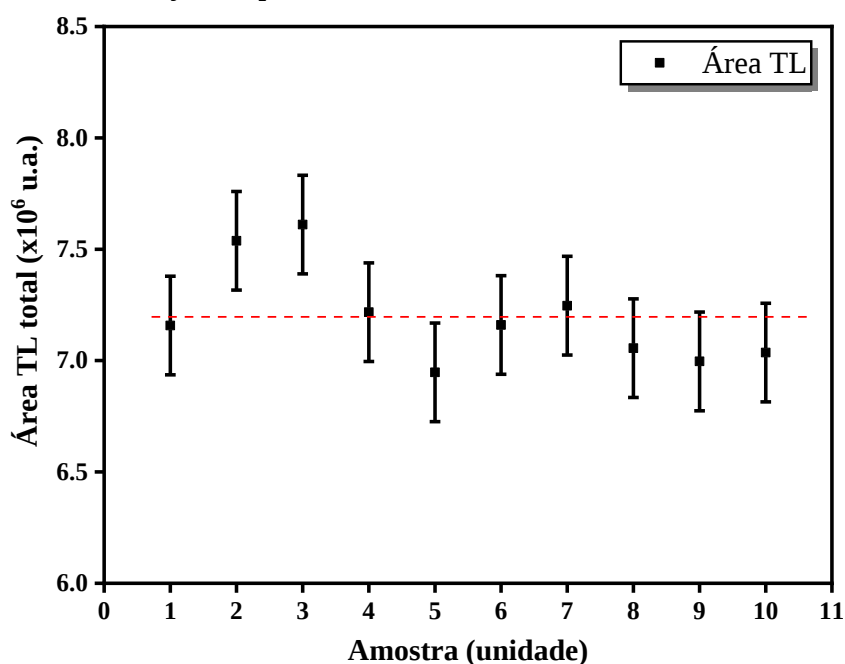
Fonte: Elaborado pelo autor.

II. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade é uma das características importantes na produção de dosímetros comerciais, pois ela é o teste que analisa o desvio entre o lote de amostras quando medidas sob as mesmas condições experimentais.

O C.V. obtido para 10 amostras foi de 3,08% e a variação entre as integrais obtidas de cada curva em referência a média das áreas (Tabela 8) indicada pela linha tracejada, pode ser visualizada na Figura 20. Foram testadas 10 amostras de CA:Ce_{0,001}_1000 irradiadas com 0,5 Gy e os resultados estão mostrados na Tabela 8.

Figura 20 - Teste de reprodutibilidade utilizando 10 amostras CA:Ce_{0,001}_1000; a linha tracejada representa a média das áreas das leituras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Dados da reprodutibilidade da amostra CA:Ce_{0,001}_1000.

	$\bar{x}$	σ	C.V. (%)
Dados	$7,20 \cdot 10^6$	$0,22 \cdot 10^6$	3,08

Fonte: Elaborado pelo autor.

III. Dose resposta

Uma característica desejável em um detector de radiação é a linearidade da resposta (OKUNO e YOSHIMURA, 2010), no caso dos detectores luminescentes, entre a luz emitida pelo material e a dose absorvida (CHEN; MCKEEVER, 1997). Para isso, primeiramente a amostra foi aquecida até 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/s, com o intuito de fazer uma limpeza do sinal residual. Em seguida a amostra foi submetida a uma dose (beta) de 0,1 Gy e posteriormente aquecida, a uma taxa de 5 °C/s, até 500 °C para assim ser obtida uma curva TL para a respectiva dose. Deste modo, intercalando as medidas de TL com a limpeza do sinal residual, foram feitas outras 10 medidas aumentando a dose, de modo que ao final fossem obtidas nove curvas TL correspondentes a doses entre 0,1 Gy e 3,0 Gy.

As curvas de TL da amostra CA:Ce_{0,001}_1000 são apresentadas na Figura 21. Na Figura 22 é mostrado o ajuste linear dos picos identificados como I (115 °C), II (185 °C), III (330 °C) e IV (440 °C) e todos apresentam coeficiente de linearidade $R^2 \sim 0,99$, indicando que a amostra possui linearidade na faixa de irradiação investigada.

Figura 21 - Dose resposta da amostra CA:Ce_{0,001}_1000 de 0,1 a 3 Gy.

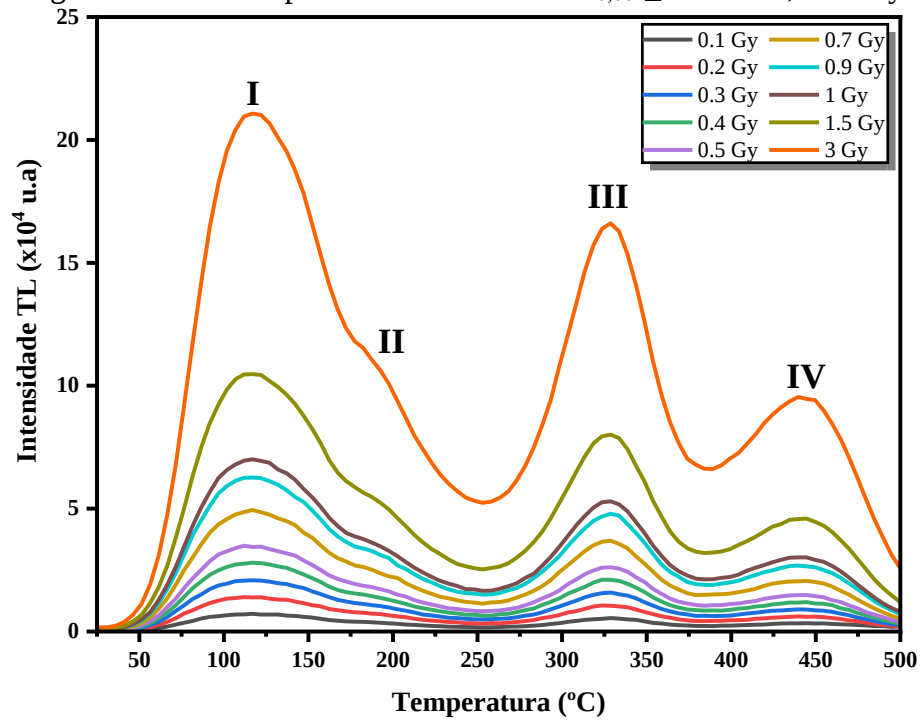
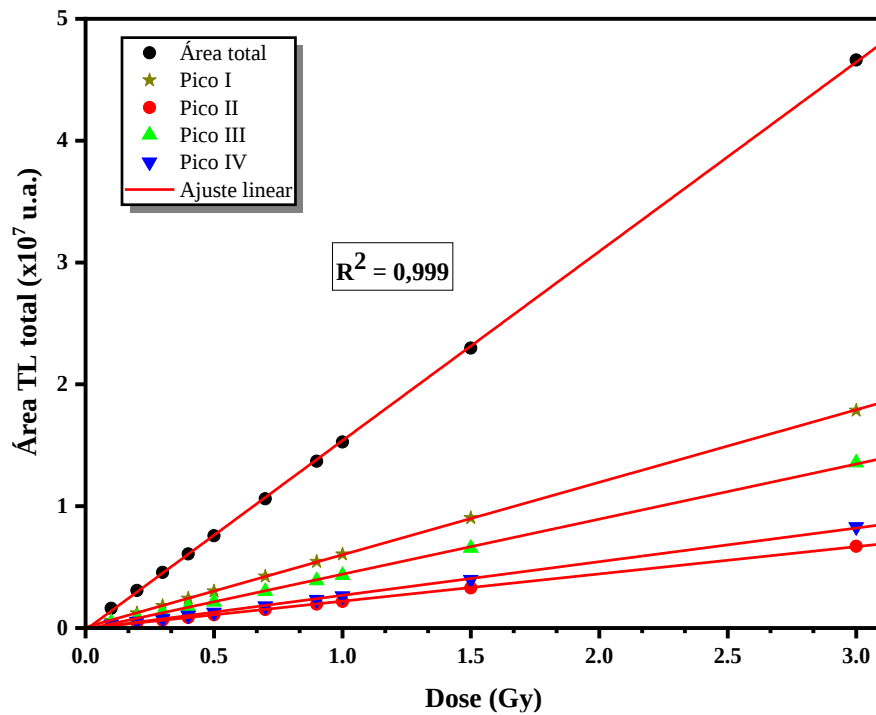


Figura 22 - Linearidade da dose resposta da amostra CA:Ce_{0,001}_1000 de 0,1 a 3 Gy.



IV. Dose mínima detectável

A dose mínima detectável (DMD) é um parâmetro importante na avaliação de um material para aplicação em dosimetria, pois estima a dose de detecção mais baixa ou limite (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995). Esse parâmetro é estimado pela Equação 5 (OBERHOHER; SCHARMANN, 1981).

$$DMD = (\bar{B} + 3\sigma_{\bar{B}}) \cdot f_c \quad (5)$$

Onde, DMD é a dose mínima detectável, $\bar{B}$ é o sinal de fundo médio TL das amostras não irradiadas; $\sigma_{\bar{B}}$ é o desvio padrão de medições das amostras não irradiadas; e, f_c é o fator de calibração obtido a partir do inverso da inclinação da curva da resposta de dose total.

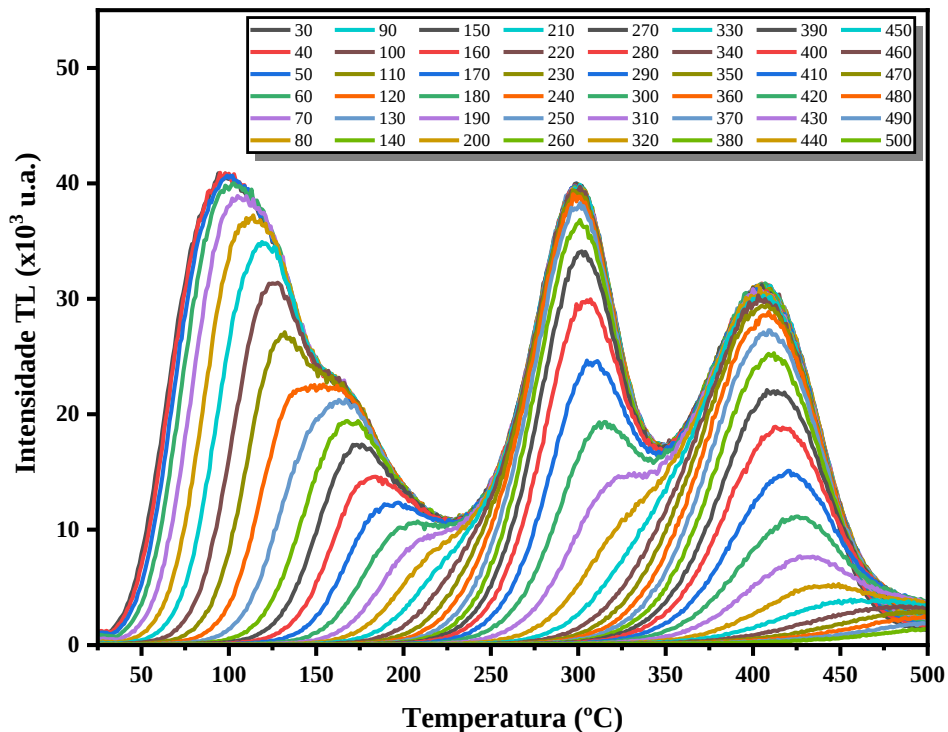
A DMD encontrada para a amostra foi de 118 μGy . Esse valor sugere a possibilidade de aplicação do material em áreas como dosimetria pessoal e médica.

5.4.2 T_M - T_{stop}

Para verificar a quantidade de picos presentes na curva TL da amostra e a ordem cinética, foi utilizado o método T_M - T_{stop} , proposto por McKeever (1980). O método em questão se baseia no esvaziamento parcial das armadilhas antes de uma medição, aquecendo a amostra a uma determinada temperatura T_{stop} . Esta característica, relacionada à probabilidade de recombinação e rearmadilhamento, é descrita por valores entre 1 e 2. De maneira qualitativa, para $b = 1$ (primeira ordem) a probabilidade de recombinação é muito maior que a probabilidade de rearmadilhamento, enquanto para $b = 2$ (segunda ordem) estas probabilidades são iguais (MCKEEVER, 2022). Como discutido anteriormente, é esperado que picos que obedeçam a uma cinética de primeira ordem não apresentem alteração no valor de T_M . Como consequência,

então, em um gráfico de T_M - T_{stop} espera-se que os picos de primeira ordem sejam identificados por “platôs”, e que um pico cuja posição não se mantenha constante possui uma outra ordem cinética. Assim, sempre após uma limpeza (aquecimento) para garantir a eliminação de qualquer sinal TL residual, a amostra foi exposta à uma dose de 3 Gy, aquecida até um determinado T_{stop} e, após resfriar à temperatura ambiente, foi feita uma medida TL até 500 °C (Figura 23). Mantendo sempre a taxa de aquecimento em 1 °C/s. A partir disso, foi construído um gráfico T_M - T_{stop} a partir dos valores de T_M verificados em cada medida TL realizada. Ainda que seja possível através deste método identificar a posição dos picos e averiguar a existência de picos de cinética de primeira e de segunda ordem, ainda não é possível obter outros fatores como energia de (E) e fator de frequência (s) por exemplo.

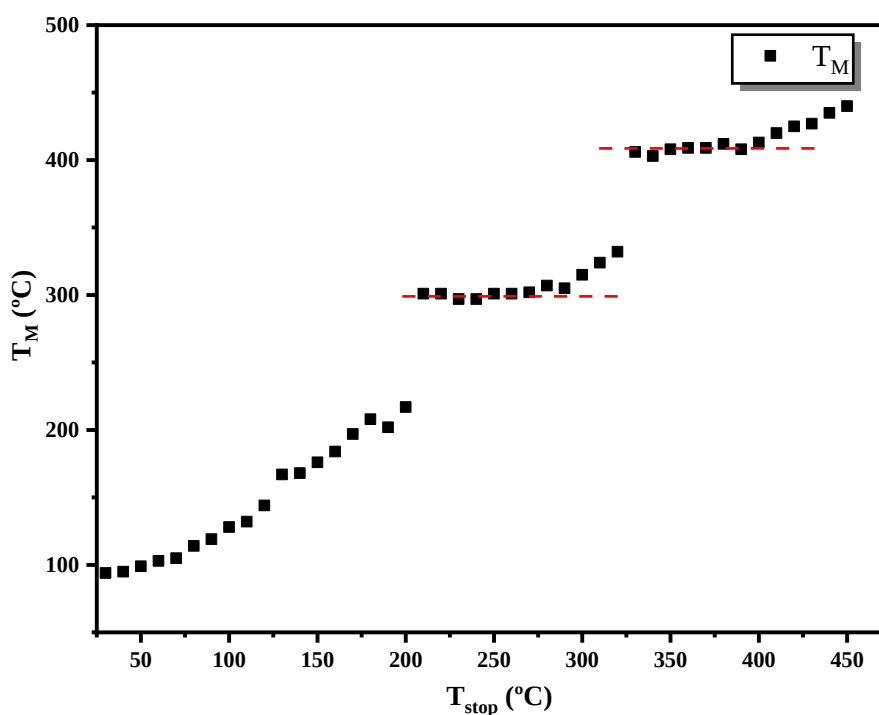
Figura 23 - Curva TL para amostra CA:Ce_{0,001}_1000 após o pré-aquecimento até a temperatura T_{stop} , indicada no quadro em °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 24 nota-se que nas regiões acima de ~ 250 °C, os picos apresentam um comportamento aproximadamente constante, apresentando pequenas variações para temperaturas mais elevadas. Deste modo é possível presumir que os picos em questão são de segunda ordem. Por outro lado, os valores de T_M correspondentes à região abaixo de ~ 250 °C apresentam um deslocamento para valores mais altos, comportamento não comum a picos de primeira ordem (MCKEEVER, 1985). Assim, por meio do método T_M-T_{stop} , percebe-se que o pico de maior intensidade (~ 115 °C) trata-se de uma sobreposição de picos de segunda ou (MCKEEVER, 1980) ou de uma distribuição de energia (YUKIHARA *et al.*, 2022b).

Figura 24 - T_M em função de T_{stop} para amostra CA:Ce_{0,001}_1000.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.3 Desvanecimento (*Fading*)

Como parte da investigação do CA:Ce_{0,001}_1000 enquanto potencial material dosimétrico, é necessário analisar a perda do sinal TL do material em função da passagem do

tempo. A avaliação do desvanecimento (*fading*) do sinal é feita comparando a área da curva de uma leitura feita imediatamente após a exposição e da amostra armazenada por um período, ambas irradiadas com a mesma dose.

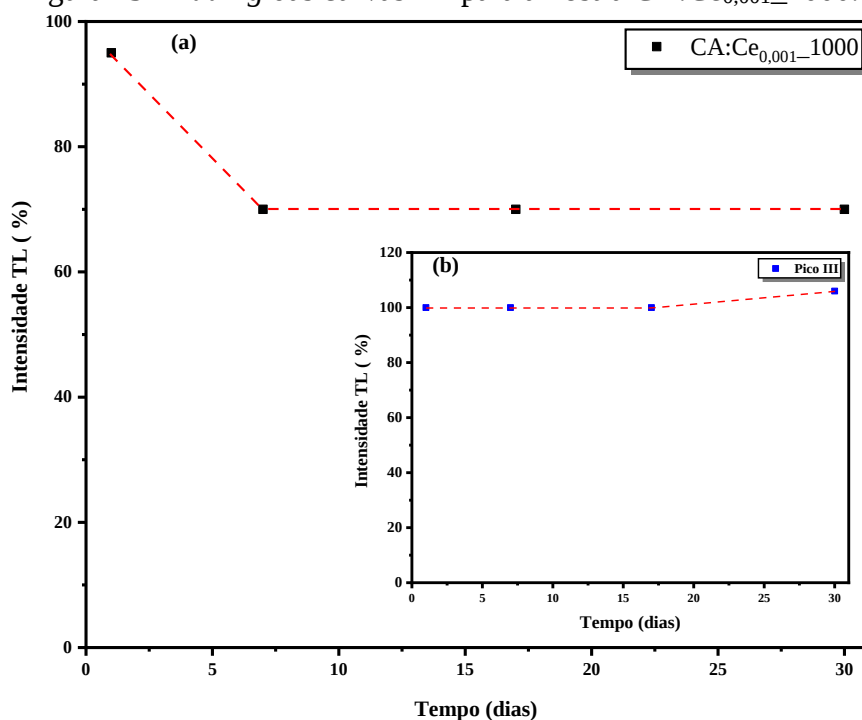
O CA:Ce_{0,001}_1000 foi exposto à 0,5 Gy de radiação beta e armazenado em um ambiente termicamente estável, na ausência de luz, a fim de evitar qualquer perda de sinal induzido por estimulação térmica ou óptica. A amostra foi armazenada por 4 períodos diferentes, sendo eles 1, 7, 17 e 30 dias, e só então foi realizada a medida TL, ou seja, foi possível estudar o *fading* do sinal de maneira espontânea, após os períodos mencionados, comparando com uma medida realizada imediatamente após a exposição à radiação beta.

Na Figura 25 pode ser observado o *fading* da amostra. A Figura 25(a) é mostrado o *fading* da curva TL total, ou seja, todos os picos foram contabilizados no cálculo. No dia 1, a amostra perdeu apenas 5% do sinal total, enquanto que entre os dias 7 e 30, o sinal remanescente permaneceu estável.

Na Figura 25(b) foi calculado o *fading* do pico III, cujo as características de estabilidade do sinal foram superiores aos demais picos, apesar de apresentar o comportamento anômalo para o intervalo de 30 dias, a qual teve um aumento de sinal de 6%. O fenômeno chamado de *fading* anômalo é causado pela recuperação do sinal residual do material. Essa anomalia pode ser causada pelo esvaziamento e migração das armadilhas rasas para armadilhas profundas e da migração de armadilhas profundas para armadilhas rasas (PRABHU *et al.*, 2021). No entanto, o pico III não apresentou perda do sinal inicial nos primeiros 17 dias. Pequenas oscilações nas curvas dos *fadings*, também, podem ser causadas por flutuações do equipamento de medição durante a aquisição das curvas TL (FURETTA; WENG, 1998; FURETTA, 2003). A Tabela 9 mostra os dados descritos acima no cálculo do *fading*.

No trabalho Yukihara *et al.* (2013) foi observado que o óxido de alumínio-ítrio dopado com cério e itérbio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Yb}$) apresentou um comportamento semelhante ao da amostra CA:Ce_{0,001}_1000, ao qual os autores concluíram que possivelmente houve o tunelamento entre o Yb^{2+} em um centro de armadilha e o do Ce^{4+} em um centro de recombinação (YUKIHARA *et al.*, 2013).

Figura 25 - *Fading* das curvas TL para amostra CA:Ce_{0,001}_1000.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 - Dados do *fading* da amostra de CA:Ce_{0,001}_1000 e do pico III ao longo de 30 dias.

Tempo (dia)	<i>Fading</i> (%)	
	CA:Ce _{0,001} _1000	Pico III
0	100	100
1	95	100
7	70	100
17	70	100
30	70	106

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.4 Variação da taxa de aquecimento

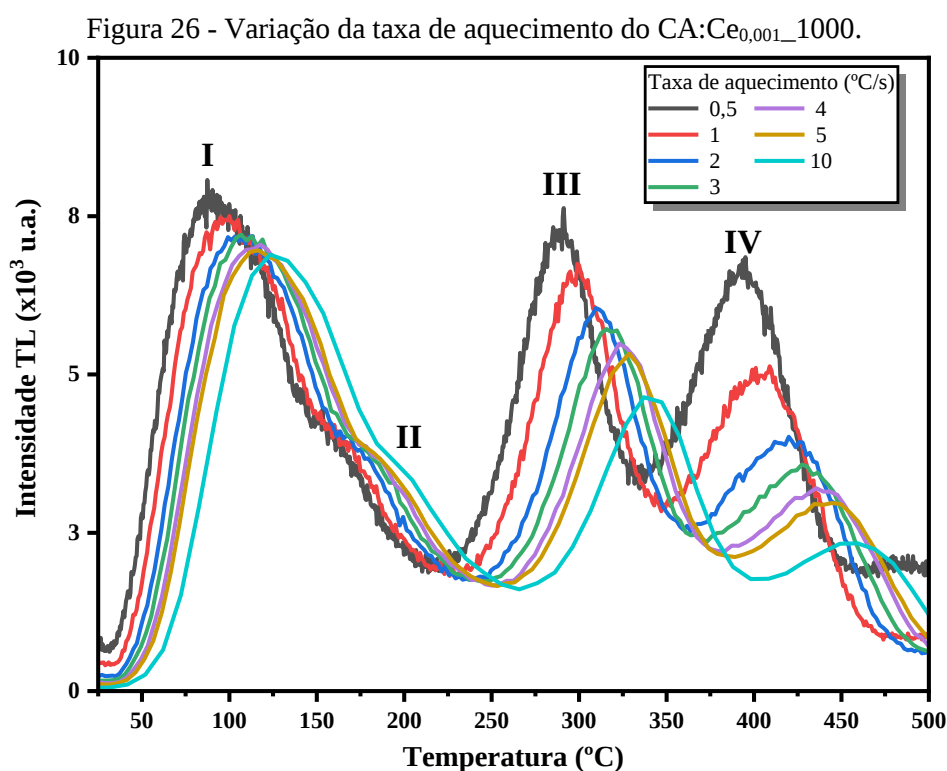
A variação da taxa de aquecimento (VHR, do inglês *Variable Heating Rate*) é um método que tem sido extensivamente utilizado para extrair os parâmetros cinéticos, como E e s , de uma curva uma TL. O método consiste na variação da taxa de aquecimento em uma mesma amostra a qual ocorre, geralmente, o deslocamento dos picos TL para temperaturas mais elevadas à medida que aumenta a VHR (BOS, 2017).

Com a relação da curva do $\ln(T_M^2/\beta)$ versus $1/kT_M$ mostrada na Equação 6 é possível obter a inclinação e a interceptação da reta que são usados para o cálculo dos valores de E e s , respectivamente (MCKEEVER, 2022).

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) \quad (6)$$

Na Figura 26 é mostrada as curvas experimentais da VHR da amostra CA:Ce_{0,001}_1000. Os gráficos foram obtidos com as taxas de aquecimento de 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 e 10 °C/s e a amostra

foi exposta à 0,5 Gy de radiação beta. Como mencionado, as alturas máximas dos picos foram descoladas para temperaturas mais elevadas com o aumento da VHR e isso ocorre por dois principais motivos: (i) há o aumento na probabilidade de escape e, portanto, uma maior taxa de recombinação, levando ao aumento no número de fótons emitido; e (ii) há diminuição do número de portadores de carga disponíveis para recombinação (BOS, 2017).

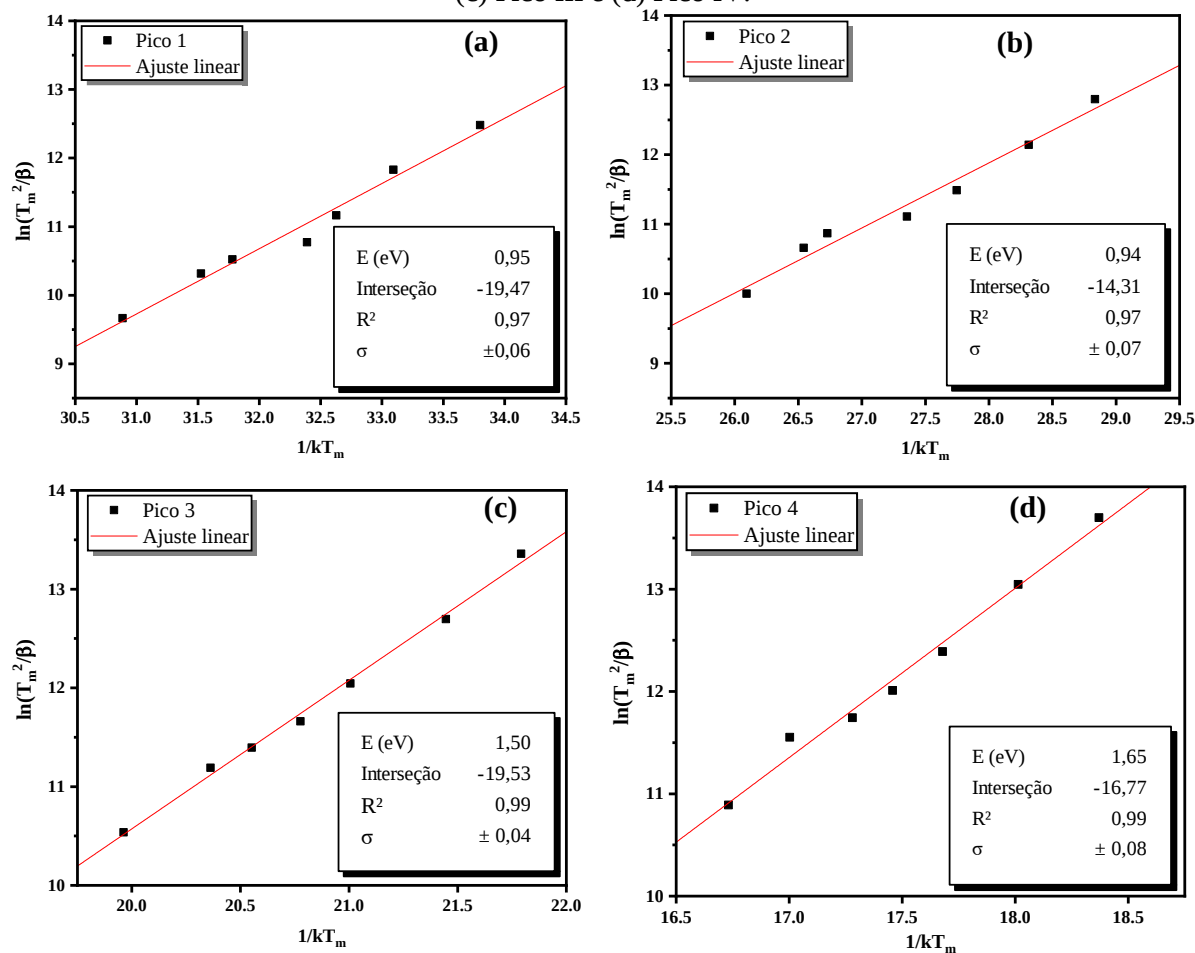


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 27 estão mostrados os resultados dos parâmetros E 0,95; 0,94; 1,50 e 1,65 eV associado aos picos I, II, III e IV, respectivamente. O método VHR não é tão apropriado nos casos em que ocorre a sobreposição de picos ou quando estão muito próximos (GARTIA *et al.*, 2020). Os picos III e IV (Figura 27(c,d)) apresentaram os valores de E mais precisos, sendo ambos estimados com $R^2 \sim 0,99$. Uma possível explicação seria por estarem localizados em

temperaturas elevadas ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Na Tabela 10 estão mostrados de forma resumida os valores de E e s estimados pela Equação 6.

Figura 27 - Dados obtidos a partir das temperaturas máximas do método VHR: (a) Pico I; (b) Pico II; (c) Pico III e (d) Pico IV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 - Dados parâmetros cinéticos obtidos a partir das temperaturas máximas.

Pico	E (eV)	s (s ⁻¹)
I	$0,95 \pm 0,06$	$(8,03 \pm 1,18) \cdot 10^{11}$
II	$0,94 \pm 0,07$	$(5,24 \pm 0,74) \cdot 10^9$
III	$1,50 \pm 0,04$	$(9,07 \pm 0,66) \cdot 10^{11}$
IV	$1,65 \pm 0,08$	$(1,04 \pm 0,11) \cdot 10^{11}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

O aluminato de cálcio foi produzido por meio da técnica de síntese de combustão em solução com alta cristalinidade conforme foi demonstrado pela difratometria de raios-X. No entanto, foi observado a formação de um pico de baixa intensidade referente a uma fase espúria. Na análise de termogravimetria foi confirmado a estabilidade térmica da amostra a partir de 700 °C.

As amostras de aluminato de cálcio não dopado apresentaram uma banda larga de sinal radioluminescente em torno de 497 nm, no entanto a intensidade é relativamente baixa quando comparada com a das amostras dopadas. Esse sinal pode ter sido causado pela formação de vacâncias de oxigênio durante a combustão. Nos casos das amostras dopadas com 0,1% e 0,5% mol Ce^{3+} foram identificados sinais radioluminescentes em todas as amostras em torno de 400 nm. As intensidades desses sinais foram influenciadas pelas temperaturas de calcinação. Foi observado que as amostras com dopagem de 0,5% apresentaram sinais mais intensos do que as dopadas com 0,1%; e que a amostra calcinada em 600 °C teve o sinal radioluminescente intensificado. Mas no caso das amostras calcinadas nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C, os sinais radioluminescentes diminuíram, mas permaneceram aproximadamente constantes em ambas as dopagens.

Nos resultados de termoluminescência, a amostra não dopada apresentou sinal de baixa intensidade quando comparado aos sinais das amostras dopadas. A amostra dopada com 0,1% mol apresentou sinal 3 vezes mais intenso do que para a amostra dopada com 0,5%. A amostra dopada com 0,1% mol teve o formato das curvas termoluminescentes modificado em função do aumento da temperatura de calcinação, como foi o caso da amostra calcinada a 1000 °C (CA:Ce_{0,001}_1000).

Os resultados das medidas de termoluminescência para a amostra CA:Ce_{0,001}_1000 apresentaram alta confiabilidade no teste de repetibilidade com o valor de variabilidade de 0,55% e a reprodutibilidade foi estimada em 3,08%. A dose resposta foi avaliada no intervalo de irradiação de 0,1 a 3 Gy; nessa faixa de dose foi encontrado $R^2 \sim 0,99$ e isso demonstra a linearidade da resposta. No T_M-T_{stop} foi demonstrado que os picos da amostra possuem comportamentos de segunda ordem e ordem geral, pois não apresentaram a formação de platôs. No *fading* foi observado uma perda de 30% do sinal no período de 30 dias, no entanto, a avaliação do *fading* do pico III mostrou que ele permaneceu estável. Os parâmetros cinéticos foram investigados por meio da técnica de variação da taxa de aquecimento, assim foram definidos 4 picos (I, II, III e IV) e calculado os valores das energias de ativação e o fator de frequência.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Além dos resultados apresentados nesta pesquisa, há ainda uma variedade de parâmetros que podem ser investigados para a produção do CA puro, dopado e codopado. Alguns desses parâmetros podem ser:

- i. Variação da concentração do dopante e correlação com outro(s) codopante(s);
- ii. Relação da quantidade e do tipo de combustível versus os reagentes oxidantes;
- iii. Combinação de diferentes combustíveis, tais como ureia, glicose, glicina e outros;
- iv. Variação das temperaturas de síntese e de calcinação;
- v. Relação da concentração iônica da solução, ou seja, variar a quantidade de água;
- vi. Variação de escala e a influência na formação dos defeitos;
- vii. Variação dos tipos de radiações utilizadas, tais como UV-visível, raios gamas, e nêutrons;
- viii. Utilização de outras técnicas de caracterização luminescente, tais como luminescência opticamente estimulada e termoluminescência.

REFERÊNCIAS

- AITASALO, T. *et al.* Annihilation of the persistent luminescence of $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ by Sm^{3+} co-doping. **Radiation Measurements**, [s. l.], v. 38, n. 4–6, p. 515–518, 2004a.
- AITASALO, T. *et al.* Low temperature thermoluminescence properties of Eu^{2+} and R^{3+} doped CaAl_2O_4 . **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 380, n. 1–2, p. 4–8, 2004b.
- AITASALO, T. *et al.* Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 171, p. 114–122, 2003.
- AITASALO, T. *et al.* Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 110, p. 4589–4598, 2006.
- AMER, A. A. *et al.* Synthesis and characterization of some calcium aluminate phases from nano-size starting materials. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [s. l.], v. 61, n. 2, p. 98–106, 2022.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. [S. l.]: Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- BOS, Adrie J.J. Thermoluminescence as a research tool to investigate luminescence mechanisms. **Materials**, [s. l.], v. 10, n. 12, 2017.
- BØTTER-JENSEN, Lars. LUMINESCENCE TECHNIQUES : INSTRUMENTATION AND METHODS. **Radiation Measurements**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 749–768, 1998.
- CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: An introduction**. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons., 2007.
- CHANG, C *et al.* Luminescence of long-lasting $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ phosphor by co-precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 98, p. 509–513, 2006.
- CHEN, R; MCKEEVER, S W S. **Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena**. [S. l.]: WORLD SCIENTIFIC, 1997.
- DEGANELLO, F; TYAGI, A. K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, [s. l.], v. 64, n. 2, p. 23–61, 2018.
- FONSECA FILHO, H D; LOPES, G A C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 31–45, 2013.

FRANÇA, L. V. S.; OLIVEIRA, L. C.; BAFFA, O. Development of a thermoluminescence and radioluminescence integrated spectrometer. **Measurement**, [s. l.], v. 134, p. 492–499, 2019.

FUMO, D A; MORELLI, M R; SEGADÃES, A M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 31, n. 10, p. 1243–1255, 1996.

FURETTA, Claudio. **Handbook of Thermoluminescence**. [S. l.]: WORLD SCIENTIFIC, 2003.

FURETTA, C.; WENG, Pao-Shan. **THEORY OF THERMOLUMINESCENCE**. London: WORLD SCIENTIFIC, 1998.

GARTIA, R. K. *et al.* Determination of thermoluminescence parameters in nanocrystalline CaAl_2O_4 . **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 219, p. 116867, 2020.

GEDEKAR, K A *et al.* d–f luminescence of Ce^{3+} and Eu^{2+} ions in BaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 and CaAl_2O_4 phosphors. **Journal of Advanced Ceramics**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 341–350, 2017.

GOMES, M A *et al.* Effects of X-ray irradiation on the $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ conversion in CaAl_2O_4 : phosphors. **Optical Materials**, [s. l.], v. 75, p. 122–126, 2018.

HATAKEYAMA, T; ZHENHAI, L. **Handbook of Thermal Analysis**. England: John Wiley & Sons Ltd, 1998.

HEIKAL, M.; RADWAN, M. M.; AL-DUAIJ, O. K. Physico-mechanical characteristics and durability of calcium aluminate blended cement subject to different aggressive media. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 78, p. 379–385, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.033>.

HÖLSÄ, J. *et al.* Valence and environment of rare earth ions in $\text{CaAlCaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, R^{3+} persistent luminescence materials. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s. l.], v. 65, n. 4, p. 301–305, 2010.

IANOŞ, Robert. Key-role of the recipe formulation in the solution combustion synthesis of monocalcium aluminate, CaAl_2O_4 . **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 17, p. 21908–21913, 2018.

IFTEKHAR, S. *et al.* Phase formation of CaAl_2O_4 from $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 747–756, 2008.

IONASHIRO, M; GIOLITO, I. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: GIZ Editorial, 2004.

JANÁKOVÁ, S. *et al.* Preparation and structural investigations of sol – gel derived Eu^{3+} - doped CaAl_2O_4 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 68, p. 1147–1151, 2007.

JEREBTISOV, D. A.; MIKHAILOV, G. G. Phase diagram of the CaO-Al₂O₃ system. **Ceramics International**, [s. l.], v. 27, p. 25–28, 2001.

JIA, W. *et al.* Crystal growth and characterization of Eu²⁺, Dy³⁺ : SrAl₂O₄ and Eu²⁺, Nd³⁺ : CaAl₂O₄ by the LHPG method. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 200, p. 179–184, 1999.

JIA, D.; MELTZER, R. S.; YEN, W. M. Green phosphorescence of CaAl₂O₄:Tb³⁺,Ce³⁺ through persistence energy transfer. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 80, n. 9, p. 1535, 2002.

JIA, D.; WANG, Xiao-jun; YEN, W. M. Electron traps in Tm³⁺ -doped CaAl₂O₄. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 363, p. 241–244, 2002.

KALITA, J M; WARY, G. **Thermoluminescence properties of minerals and their application**. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016.

KAUR, P; KHANNA, A. Blue afterglow in Eu²⁺ doped CaAl₂O₄ by electron irradiation. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 276, p. 115569, 2022.

KHORSAND ZAK, A. *et al.* X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 251–256, 2011.

KLEIN, J. S.; SUN, C.; PRATX, G. Radioluminescence in biomedicine: physics, applications, and models. **Physics in Medicine & Biology**, [s. l.], v. 64, n. 4, p. 04TR01, 2019.

KORTOV, V. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends. **Radiation Measurements**, [s. l.], v. 42, n. 4–5, p. 576–581, 2007.

KRISHNA, R. H. *et al.* Combustion synthesis approach for spectral tuning of Eu doped CaAl₂O₄ phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 589, p. 596–603, 2014.

KURAJICA, S.; MANDIC, V.; SIPUSIC, J. Thermal evolution of calcium aluminate gel obtained from aluminium sec-butoxide chelated with ethyl acetoacetate. **Journal of Ceramic Science and Technology**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 15–22, 2011.

LALIC, S. S. *et al.* New dosimetric materials for applications in medical physics. **Revista Brasileira de Física Médica**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 10, 2019.

LOOF, J; ENGQVIST, N; AHNFELT, N.-O. Mechanical properties of a permanent dental restorative material based on calcium aluminate. **J Mater Sci: Mater Med**, [s. l.], v. 14, p. 1033–1037, 2003.

LUO, X.; YOUNG, J.; HYUNG, S. Aerosol synthesis and luminescent properties of CaAl₂O₄: Eu³⁺, Nd³⁺ down-conversion phosphor particles for enhanced light harvesting of dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, [s. l.], v. 178, p. 173–180, 2019.

MADHUKUMAR, K. *et al.* Thermoluminescence dosimetry of rare earth doped calcium aluminate phosphors. **Bulletin of Materials Science**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 119–122, 2006.

MCKEEVER, S. W. S. **A Course in Luminescence Measurements and Analyses for Radiation Dosimetry**. Chichester -Inglaterra: John Wiley & Sons, 2022.

MCKEEVER, S. W. S. On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curves: Resolution into individual peaks. **Physica Status Solidi (a)**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 331–340, 1980.

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

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

MEDRI, V; MAZZOCCHI, M; BELLOSI, A. Doped calcium-aluminium-phosphate cements for biomedical applications. **J Mater Sci: Mater Med**, [s. l.], v. 22, p. 229–236, 2011.

MOHAMED, B. M.; SHARP, J. H. Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate, CaAl_2O_4 . **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 7, n. 8, p. 1595–1599, 1997.

MOMMA, K.; IZUMI, F. **VESTA**. Versão 3.5.8. [S. l.], 2022. 1 software.

MOORE, R. E.; HONG-SANG, R. Chemical Synthesis of Monocalcium Aluminate Powders. **BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR.**, [s. l.], v. 32, p. 369–376, 1993.

NAKAUCHI, D.; KAWAGUCHI, N.; YANAGIDA, T. Luminescence and Scintillation Properties of Eu-doped CaAl_2O_4 Bulk Crystals. **Sensors and Materials**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 1249–1255, 2019.

NARA, M.; GOHAIN, A.; GARTIA, R. K. Thermoluminescence studies of Tm doped nanocrystalline Calcium Aluminate (CaAl_2O_4 : Tm^{3+}). **Optik**, [s. l.], v. 228, p. 166151, 2021.

NARA, M.; ROBINDRO, L.; GOHAIN, A. Effects of doping concentration on thermoluminescence parameters of CaAl_2O_4 : Re^{3+} ($\text{Re}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) prepared by combustion method. **Radiation Physics and Chemistry**, [s. l.], v. 188, p. 109631, 2021.

OBERHOHER, M.; SCHARMANN, A. **Applied Thermoluminescence Dosimetry**. [S. l.]: CRC Press, 1981.

PAGONIS, Vasilis. Luminescence Signal Analysis Using Python. **Luminescence Signal Analysis Using Python**, [s. l.], 2022.

PAGONIS, V *et al.* Radioluminescence in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ – analytical and numerical. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**, [s. l.], n. June 2014, p. 9pp, 2009.

PARK, C Y *et al.* An Integrated System for radioluminescence, thermoluminescence and optically stimulated luminescence measurements. **Journal of Radiation Protection and Research**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 160–169, 2018.

PRABHU, N. S. *et al.* An examination of the radiation-induced defects and thermoluminescence characteristics of Sm_2O_3 doped $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{LiF} - \text{B}_2\text{O}_3$ glass system for γ -dosimetry application. **Optical Materials**, [s. l.], v. 118, p. 111252, 2021.

RAVINDRA, G.; PUROHIT, M. G. K. Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Spinel Using Solution Combustion Method. **International Journal for Scientific Research & Development**, [s. l.], v. 3, n. 06, p. 452–458, 2015.

RODRÍGUEZ, M. A.; AGUILAR, C. L.; AGHAYAN, M. A. Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl_2O_4 . **Ceramics International**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 395–399, 2012.

RUIZ-TORRES, R *et al.* Effect of thermal treatment on luminescence properties of long persistent CaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} synthesized by combustion method. **Optical Materials**, [s. l.], v. 101, p. 109763, 2020.

SALAH, A. *et al.* Synthesis and thermoluminescence studies of beta particle irradiated CaAl_2O_4 . **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 253, n. August 2022, p. 119461, 2023.

SAMAT, S. B. *et al.* Malaysian participation in the IAEA/WHO postal TLD and postal ionisation chamber intercomparison programmes: analysis of results obtained during 1985-2008. **Radiation Protection Dosimetry**, [s. l.], v. 133, n. 3, p. 186–191, 2009.

SÁNCHEZ, F. A. L.; ALMEIDA, W. L.; SOUSA, V. C. An investigation of fuel precursors and calcination temperature to obtain mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) powders by solution combustion synthesis. **Ceramics International**, [s. l.], n. December 2022, p. 1–8, 2023.

SCHUYT, Joseph. **The Effect of Ionising Radiation on the Luminescence Properties of Fluoroperovskites**. 2020. 204 f. - Victoria University of Wellington, [s. l.], 2020.

SHARMA, V. *et al.* Combustion synthesis and characterization of blue long lasting phosphor CaAl_2O_4 : Eu^{3+} , Dy^{3+} and its novel application in latent fingerprint and lip mark detection. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 535, p. 149–156, 2018.

SHARMA, S. K.; MALIK, M. M. Single step synthesis of Ce^{3+} doped CaAl_2O_4 and CaAl_4O_7 systems. **Materials Letters**, [s. l.], v. 65, n. 10, p. 1451–1453, 2011.

SHASHIKALA, B.S. *et al.* Rational design of bi-functional RE^{3+} (RE = Tb, Ce) and alkali metals ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) co-doped CaAl_2O_4 nanophosphors for solid state lighting and advanced forensic applications. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 115, p. 88–97, 2019.

SIDDIQUE, F. *et al.* Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts. **Nanoscale**, [s. l.], v. 14, n. 33, p. 11806–11868, 2022.

SILVA, C. A. E.; DIAS, F. S.; AUGUSTO, T. Confiabilidade metrológica de dosímetros de referência em um laboratório de calibração. *In:* , 2019. **Congresso Brasileiro de Metrologia das Radiações Ionizantes**. [S. l.: s. n.], 2019. p. 1–8.

SINGH, V.; GUNDU RAO, T. K.; KIM, D. K. Characterization, photoluminescence and correlation between thermoluminescence and ESR of combustion synthesized $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Sm}^{3+}$ material. **Radiation Measurements**, [s. l.], v. 43, n. 7, p. 1198–1203, 2008.

SOUZA, S.; YAMAMOTO, T; D'ERRICO, F. Estado da arte em dosimetria do estado sólido. *In:* , 2014, Gramado. **International Joint Conference RADIO 2014**. Gramado: [s. n.], 2014.

SUN, Xin-Yuan *et al.* Fast Ce^{3+} -activated borosilicate glass scintillators prepared in air atmosphere. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, p. 3401–3404, 2017.

SUNTA, C. M. **Unraveling Thermoluminescence**. New Delhi: Springer India, 2015-. ISSN 0144-8420.(Springer Series in Materials Science). v. 202

TOMAZ FILHO, Luiz. **Estudo de propriedades de luminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor da pumpelita e de sua correlação com defeitos pontuais**. 2010. - Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

VARMA, A. *et al.* Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 116, n. 23, p. 14493–14586, 2016.

WIGLUSZ, R J *et al.* Tuning luminescence properties of Eu^{3+} doped CaAl_2O_4 nanophosphores with Na^+ co-doping. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 133, p. 102–109, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.12.039>.

YOSHIMURA, E M; YUKIHARA, E G. Optically stimulated luminescence of magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel. **Radiation Measurements**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 163–169, 2006.

YU, Yuan *et al.* Structural characterization and optical properties of long-lasting chemical co-precipitation. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 652–657, 2017. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60959-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60959-1).

YUKIHARA, E G. **Desvendando a cor e a termoluminescência do topázio: um estudo dos defeitos e processos termicamente e opticamente estimulados no cristal natural**. 2001. 380 f. - Tese (Doutorado em Física Nuclear) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

YUKIHARA, E. G. *et al.* Luminescence dosimetry. **Nature Reviews Methods Primers**, [s. l.], v. 2, n. 26, p. 1–21, 2022a.

YUKIHARA, E. G. *et al.* Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 133, p. 203–210, 2013.

YUKIHARA, E. G. *et al.* The quest for new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials: Needs, strategies and pitfalls. **Radiation Measurements**, [s. l.], v. 158, p. 106846, 2022b.

YUKIHARA, E G; MCKEEVER, S W S. **Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications**. West Sussex: UK: John Wiley and Sons, 2011.

ZHAI, B. *et al.* Annealing temperature dependent photoluminescence and afterglow of undoped CaAl_2O_4 . **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 821, n. 3, p. 153563, 2020.

ZHANG, B *et al.* Long persistent and optically stimulated luminescence behaviors of calcium aluminates with different trap filling processes. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 217, p. 136–141, 2014.

ZHONG, Jiuping *et al.* Radioluminescence properties of Ce^{3+} -activated $\text{MGd}(\text{PO}_3)_4$ (M = Li, Na, K, Cs). **Optical Materials**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 378–381, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2009.09.006>.