

**ANÁLISE TERMOLUMINESCENTE DE COMPÓSITOS DE CaSO₄ ATIVADO
COM TERRAS RARAS**

D. O. Junot*; M. A. P. Chagas; D. N. Souza

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.
danilo.junot@hotmail.com; mchagasfisica@gmail.com; divanizi@ufs.br**Resumo**

Desde que a termoluminescência começou a ser aplicada à dosimetria das radiações ionizantes em 1940, diferentes materiais detectores têm sido propostos, sendo o CaSO₄ um dos mais usuais. A motivação deste trabalho foi produzir cristais de CaSO₄ dopados com elementos terras raras como o európio (Eu), o neodímio (Nd) e o túlio (Tm). Também foram produzidos cristais de CaSO₄:Ag. O interesse na produção desses materiais foi o de investigar outras metodologias de produção de materiais termoluminescentes. Os resultados obtidos mostram que o CaSO₄:Tm apresenta maior potencial para ser utilizado na dosimetria termoluminescente, pois, embora não sendo o mais intenso, o pico TL em 170°C pode servir como pico dosimétrico. Análises de linearidade mostraram que as respostas TL foram proporcionais às doses absorvidas.

Palavras-chave: dosimetria, termoluminescencia, dosímetro termoluminescente.

Abstract

Since the thermoluminescence started to be applied to the dosimetry of ionizing radiation in 1940 different materials detectors have been proposed, and one of the most common is CaSO₄. The motivation of this work was to produce crystals of CaSO₄ doped with rare earth elements such as europium (Eu), neodymium (Nd) and thulium (Tm). It was also produced crystals of CaSO₄:Ag. The interest in the production of these materials was to investigate other methods of production of thermoluminescent materials. The results show that the CaSO₄:Tm is more suitable for use in the thermoluminescent dosimetry. Although not the most intense peak, the peak at 170 °C could be a dosimetric peak. Analyses showed that all samples have a TL response proportional to the dose absorbed.

Key-words: dosimetry, thermoluminescence, thermoluminescent dosimeter.

1. Introdução

A termoluminescência começou a ser aplicada à dosimetria das radiações ionizantes em 1940, após o aumento do número de trabalhadores

expostos a esse tipo de radiação. Desde então, esforços no sentido de desenvolver novos tipos de dosímetros foram iniciados. Daniels, a partir de 1953, e Cameron, a partir de 1961, foram os pioneiros da dosimetria termoluminescente,

realizando diversas pesquisas sobre o uso de fluoreto de lítio, LiF, como dosímetro termoluminescente [1].

A dosimetria termoluminescente é amplamente utilizada na dosimetria in vivo, devido às suas inúmeras vantagens nesse tipo de monitoração, possibilitando inclusive avaliações de doses em órgãos críticos e em geometrias difíceis. Os detectores termoluminescentes são geralmente compostos de um único material e possuem tamanho pequeno, tornando a leitura do detector independente da distribuição angular da radiação. As maiores desvantagens dos dosímetros termoluminescentes são a demora na leitura do sinal e a perda do sinal após o processo de leitura [2,3].

Os elementos químicos pertencentes ao grupo das terras raras (TR) são muito empregados como dopantes do CaSO₄ para a produção de detectores termoluminescentes [4]. Yamashita et al. [5] desenvolveram um método eficiente e relativamente simples para dopar o CaSO₄ utilizando terras raras, método este que foi largamente utilizado e modificado por diversos pesquisadores.

Na atualidade, os principais materiais termoluminescentes utilizados são o CaSO₄ e o LiF, que podem ser dopados com Mg, Tm, Dy, Nd ou Ti.

A motivação deste trabalho foi produzir cristais de CaSO₄ dopados com elementos terras raras como o európio (Eu), o neodímio (Nd) e o túlio (Tm). Também foram produzidos cristais de CaSO₄:Ag. O interesse na produção desses materiais foi o de investigar outras metodologias de produção de materiais termoluminescentes à base de CaSO₄.

2. Metodologia

Por meio de uma adaptação do método de Yamashita [5], foram produzidos cristais de CaSO₄:Eu, CaSO₄:Ag, CaSO₄:Nd e CaSO₄:Tm. O processo de produção baseou-se na mistura de carbonato de cálcio (CaCO₃) e do ácido sulfúrico (H₂SO₄), resultando na reação: CaCO₃ + H₂SO₄ → CaSO₄ + CO₂↑ + H₂O↑. Os dopantes (Eu₂O₃, Ag₂O₃, Nd₂O₃ e Tm₂O₃) são adicionados ao

carbonato de cálcio, antes do crescimento, na proporção de 0,1 mol% da massa do CaCO₃. Esse valor é obtido através de estequiometria. A mistura é então levada a um béquer e permanece num agitador magnético a 375 °C até que todo o ácido evapore e reste somente o sulfato de cálcio dopado, o que leva em torno de 24 horas. Posteriormente, é feita uma série de lavagens com água quente (100 °C) e fria (temperatura ambiente), de forma alternada, até que o pH das amostras esteja em torno de 7.

Após serem obtidos os cristais com pH ideal, é feita a granulometria utilizando-se um almofariz, um pistilo e peneiras. Os cristais são macerados e peneirados até serem obtidos grãos com espessura entre 75 e 150 µm. O pó resultante é então levado ao forno por 1h a 600 °C para calcinação. Após a calcinação foram feitas pastilhas adicionando-se 50% de massa de vidro comercial incolor, para melhorar a resistência, e álcool polivinílico (PVA) para melhorar o processo de aglutinação do material. As pastilhas produzidas foram submetidas a uma pressão uniaxial de 100 kg/cm² e sinterizadas a 600 °C por 6 h. Após a sinterização, as pastilhas apresentaram 1 mm de espessura e 6 mm de diâmetro e foram expostas a radiação beta (⁹⁰Sr+⁹⁰Y), com doses de 1 a 10 Gy.

As medidas da termoluminescência das amostras produzidas foram realizadas numa leitora home-made no LPCM-DFI/UFS. O equipamento é composto de um sistema que possibilita aquecimento controlado da amostra, de uma fotomultiplicadora que transforma o sinal luminoso em um sinal elétrico amplificado, e de um sistema de processamento e apresentação do sinal. A taxa de aquecimento e a intensidade de corrente estabelecida nas medidas de TL no equipamento leitor foram respectivamente 5°C/s e 1µA. As medidas (leituras) foram efetuadas a uma temperatura ambiente de 25°C.

Para observar o desvanecimento do sinal TL dos compósitos, foram realizadas leituras do sinal TL das amostras irradiadas com fonte de ⁹⁰Sr+⁹⁰Y depois dos seguintes intervalos de tempo: uma semana após a irradiação; 2 semanas após a irradiação; e 1 mês após a irradiação.

3. Resultados

O principal parâmetro de caracterização de um material termoluminescente é a sua curva de emissão característica. A curva de emissão é a curva que representa a intensidade de luz emitida

por um material TL em função da temperatura ou do tempo de aquecimento a que este material é submetido. Na Figura 1 são apresentadas curvas de emissão de dosímetros produzidos com $\text{CaSO}_4\text{:Ag}$, $\text{CaSO}_4\text{:Nd}$, $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$.

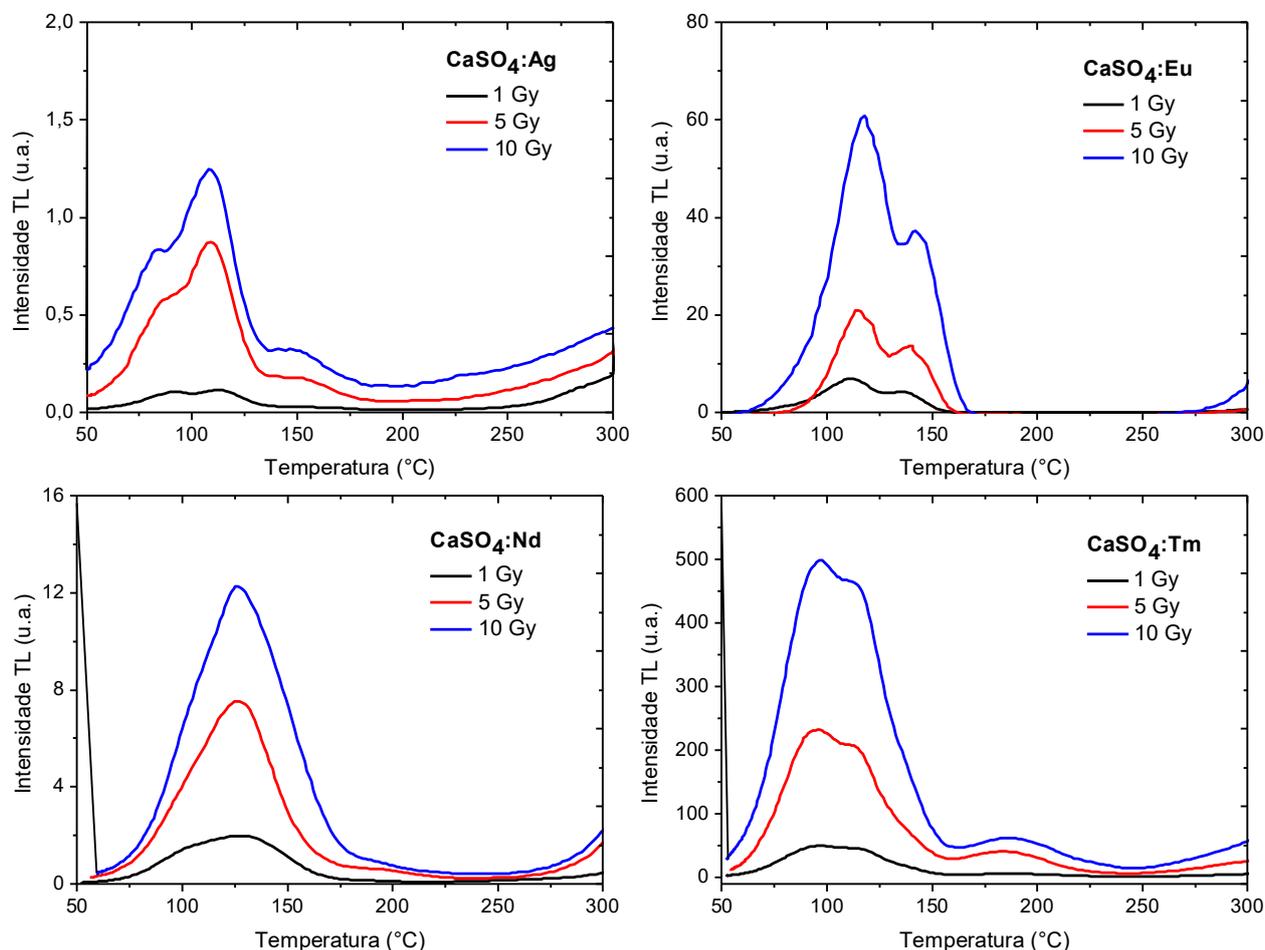


Figura 1: Emissão TL do CaSO_4 com diferentes dopantes, após irradiação com 1 Gy, 5 Gy e 10 Gy ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$).

Outra característica muito importante de um dosímetro é o seu desvanecimento com o tempo. O desvanecimento é a perda espontânea do sinal termoluminescente do dosímetro [6]. Como os dosímetros termoluminescentes (TLDs) são detectores passivos, é necessário que seu desvanecimento seja mínimo. A tabela 1 mostra o decaimento do sinal TL das amostras produzida.

As curvas de emissão TL das pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Ag}$ irradiadas com fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) exibem dois picos nas temperaturas de 70 °C e 110 °C. Entretanto, o pico centrado em 70 °C se desvanece em apenas 24 h e após uma semana não é possível notar nenhum pico termoluminescente. As pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Nd}$ apresentaram um único pico em 130 °C com desvanecimento de 72% em uma semana. As pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ apresentaram dois picos nas temperaturas de 120 °C e 150 °C, com desvanecimentos de 90% e 50% em uma semana, respectivamente. As pastilhas de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ apresentaram três picos nas temperaturas 100 °C, 120 °C e 190 °C. O pico em 100 °C apresentou-se bastante intenso imediatamente após a irradiação, como pode ser observado na Figura 1, mas com decaimento de 99% após uma semana. O pico em 120 °C apresentou um desvanecimento de 84% após uma semana, enquanto que o pico termoluminescente em 190 °C, embora seis vezes menos intenso, apresentou um desvanecimento de apenas 10%. Apenas os picos termoluminescentes do $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e do $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ não apresentaram desvanecimento total após 1 mês.

As análises de linearidade dos dosímetros termoluminescentes são feitas através das curvas de calibração. As curvas de calibração são calculadas através da dose depositada e da área sob a curva de emissão TL. Para cada dose absorvida deve haver um valor de área correspondente. A área sob a curva de emissão TL é designada resposta TL do dosímetro. A Figura 2 mostra curvas de calibração para os diferentes materiais estudados, assegurando a linearidade dos dosímetros.

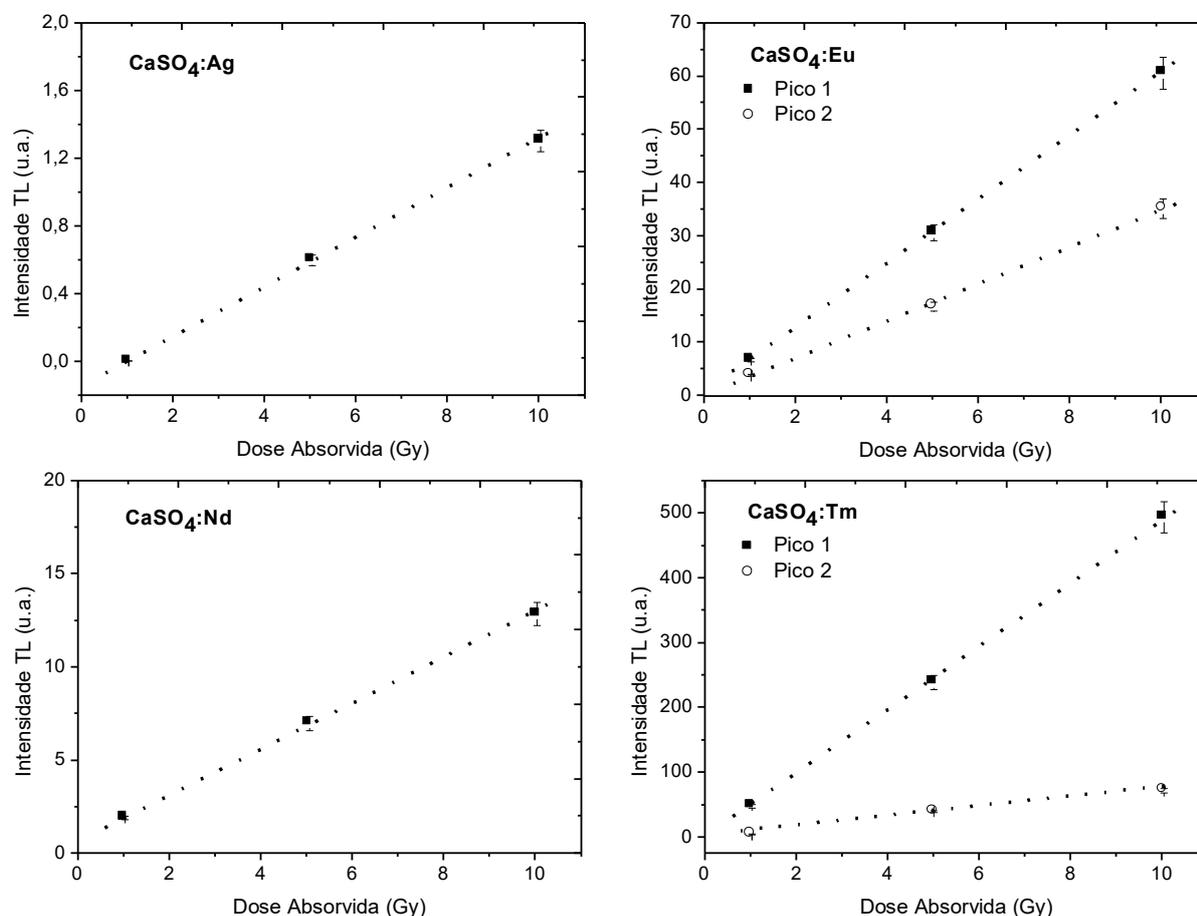


Figura 2: Resposta TL do CaSO_4 com diferentes dopantes em função da dose absorvida de radiação beta ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$).

Tabela 1: Percentual de desvanecimento dos picos TL das diferentes amostras produzidas

Material	Temp Pico TL (°C)	Int. TL (u.a.)	Decaimento em 24h (%)	Decaimento em 7 dias (%)	Decaimento em 15 dias (%)	Decaimento em 30 dias (%)
$\text{CaSO}_4:\text{Ag}$	70	$0,11 \pm 0,01$	90 ± 5	99 ± 5	99 ± 5	99 ± 5
	110	$0,10 \pm 0,01$	37 ± 5	95 ± 5	99 ± 5	99 ± 5
$\text{CaSO}_4:\text{Eu}$	120	$10,5 \pm 0,53$	60 ± 5	90 ± 5	96 ± 5	99 ± 5
	150	$9,33 \pm 0,47$	30 ± 5	50 ± 5	58 ± 5	77 ± 5
$\text{CaSO}_4:\text{Nd}$	130	$0,37 \pm 0,02$	56 ± 5	72 ± 5	83 ± 5	86 ± 5
$\text{CaSO}_4:\text{Tm}$	100	$49,89 \pm 2,34$	90 ± 5	96 ± 5	99 ± 5	99 ± 5
	120	$46,82 \pm 2,34$	48 ± 5	84 ± 5	92 ± 5	95 ± 5
	170	$6,77 \pm 0,34$	6 ± 5	10 ± 5	18 ± 5	28 ± 5

4. Conclusões

Embora materiais à base de CaSO_4 sejam muito utilizados em aplicações dosimétricas, é importante a continuidade de pesquisas sobre incorporação de novos tipo de dopantes à base, tal como os elementos aqui empregados, a fim de se buscar melhorar a sensibilidade e a resposta TL do material.

Os resultados obtidos mostram que o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ apresenta maior potencial para ser utilizado na dosimetria termoluminescente, pois, embora não sendo o mais intenso, o pico TL em 170°C pode servir como pico dosimétrico. Entretanto, para dosimetria pessoal, ainda é necessário buscar meios de melhorar a intensidade do sinal TL e minimizar o desvanescimento do material.

Devido ao seu baixo custo, os detectores descritos poderão ser utilizados em atividades de ensino como um complemento dos laboratórios didáticos.

Referências

- [1] McKEEVER, S. W. S. Thermoluminescence of solids. London: Cambridge, 1985.
- [2] CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *Cerâmica*, v. 44, p. 244-251, 1998.
- [3] OLIVEIRA, J.P, DA ROSA, L.A.R., BATISTA, D.V.S., BARDELLA, L.H., CARVALHO, A.R. Avaliação da dose no reto em pacientes submetidas a braquiterapia de alta taxa de dose para o tratamento do câncer do colo uterino. *Radiologia Brasileira*, v. 12, p. 83-88, 2009.
- [4] KÁSA, I., CHOBOLA R., MELL P. SZAKÁCS AND KEREKES A. Preparation and Investigation of Thermoluminescence Properties of $\text{CaSO}_4:\text{Tm,Cu}$. *Radiation Protection Dosimetry* v. 123, p. 32-35, 2007.
- [5] YAMASHITA, T., NADA, N.; ONISHI, H; KITAMURA, S.; Calcium sulphate phosphor activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. *Health Phys.* v,21, p.295–300, 1971.
- [6] McKEEVER, S.W.S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. Thermoluminescent dosimetry materials: properties and uses. Kent: Nuclear Technology Publishing, 1995.