

ANÁLISE TERMOLUMINESCENTE E EXOELETRÔNICA DE DOSÍMETROS À BASE DE CASO₄

THERMOLUMINESCENCE AND EXOELECTRONIC EMISSION OF DOSIMETERS BASED ON CASO₄

Max Anderson Santos; Danilo Oliveira Junot²; Divanizia Nascimento Souza³

¹Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
maz_obb@hotmail.com

²Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
daniilo.junot@hotmail.com

³Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
divanizi@ufs.br

Resumo

Diferentes materiais detectores têm sido propostos na literatura para o emprego em dosimetria pessoal e ambiental. Detectores termoluminescentes têm larga utilização nesses procedimentos dosimétricos. A motivação deste trabalho foi produzir cristais de CaSO₄ dopados com elementos não usuais como o európio (Eu) e a prata (Ag). A termoluminescência e a emissão exoeletrônica termicamente estimulada dos novos materiais produzidos foram investigadas. As novas rotas de preparação dos dosímetros termoluminescentes mostraram-se viáveis, sendo a emissão do CaSO₄:Eu,Ag a mais intensa entre as preparações estudadas.

Palavras-chave: dosimetria, termoluminescência, dosímetro termoluminescente.

Abstract

Different materials have been proposed in the literature for use in personal and environmental dosimetry. Thermoluminescent detectors are widely used in these dosimetric procedures. The motivation for this work was to produce CaSO₄ crystals doped with unusual elements such as europium (Eu) and silver (Ag). The thermoluminescence and thermally stimulated exoelectronic emission of new materials produced were investigated. The new routes for the preparation of dosimeters proved to be viable, with the TL emission of CaSO₄:Eu,Ag the most intense among the samples studied.

Key-words: dosimetry, thermoluminescence, thermoluminescent dosimeter.

1. Introdução

A radiação ionizante pode interagir com o organismo de diversas formas, produzindo efeitos danosos ao corpo humano. Por outro lado, esses efeitos podem ser usados para o tratamento de doenças, como quando a radiação ionizante é utilizada para destruir tecidos neoplásicos, por exemplo. Essas radiações também são largamente utilizadas em radiodiagnóstico. Por isso, a necessidade de mensurar a quantidade de radiação a qual o organismo é exposto é essencial.

A dosimetria da radiação pode ser realizada de diversas maneiras, geralmente baseando-se nos efeitos provocados pela radiação em determinado material, como, por exemplo, a ionização de determinados gases, a mudança de coloração de certos cristais, o enegrecimento numa emulsão fotográfica, a variação da condutância em semicondutores, entre outros efeitos. Uma outra forma de detecção da radiação é usando-se materiais termoluminescentes, que são capazes de emitir luz quando aquecidos se forem anteriormente expostos à radiação ionizante (BITELLI, 2006).

A dosimetria termoluminescente é amplamente utilizada na dosimetria in vivo, devido às suas inúmeras vantagens nesse tipo de monitoração, possibilitando 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 e a perda do sinal após o processo de leitura (CAMPOS, 1998; OLIVEIRA, et al., 2009).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver novos detectores termoluminescentes à base de CaSO_4 .

2. Metodologia

Por meio de uma adaptação do método de Yamashita (1968,1971), foram produzidos cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag(NP)}$; misturando-se carbonato de cálcio (CaCO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o óxido do dopante. Com os cristais de granulação entre 75 e 150 μm foram feitas pastilhas adicionando-se 50% de massa de vidro comercial incolor em um lote e 66% em massa de Teflon em outro lote, 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/cm^2 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 ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), com doses de 0,1 a 1 Gy.

A preparação dos aglomerados de prata (NP) foi obtida através da rota de síntese chamada de método polioliol, que se baseia na redução de cátions Ag^+ em um poliálcool, neste caso o etileno glicol. Brust e Kiely, 2002, produziram amostras a partir de precursor metálico o nitrato de prata (AgNO_3), utilizando-se boro hidreto de sódio NaBH_4 como agente redutor e obtiveram partículas de prata em escala nanométrica. Considerou-se que os aglomerados são constituídos de nanopartículas a partir da análise do espectro de emissão fotoinduzida, conforme o relatado por Brust e Kiely.

3. Resultados

A Figura 1 mostra as curvas típicas TSEE das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag(NP)}$, todas com adição de Teflon. Pode-se observar uma região onde há emissão de elétrons compreendida entre 100 °C e 200 °C, com pico de emissão máxima em torno de 160 °C para todas as amostras. Entretanto, os compósitos co-dopados com prata apresentaram um leve aumento de intensidade, enquanto que os co-dopados com nanopartículas de prata apresentaram um acréscimo de cerca de quatro vezes no sinal TSEE quando comparado com o sinal do sulfato de cálcio apenas dopado com európio. Este é um forte indício de que as nanopartículas de prata alteram de certa forma a rede cristalina do material, proporcionando novas armadilhas a serem ocupadas pelos elétrons.

O mesmo comportamento foi encontrado analisando-se as curvas de TSEE dos compósitos produzidos com adição de vidro. Como pode ser observado na Figura 2, as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu, Ag}$ apresentaram um sinal mais intenso que as amostras apenas dopadas com európio e as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag(NP)}$ apresentaram um sinal de TSEE cerca de 5 vezes mais intenso que o sinal das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$. Entretanto, nos compósitos contendo vidro, a emissão se deu entre 150 °C e 225 °C, sendo o máximo em 190 °C para todas as amostras. Estas amostras apresentaram um sinal cerca de 10 vezes mais intenso que as amostras com Teflon. Considerando que as pastilhas com vidro possuem apenas duas vezes mais quantidade em massa de compostos, pode-se afirmar que os compósitos com vidro possuem uma melhor razão de intensidade por massa.

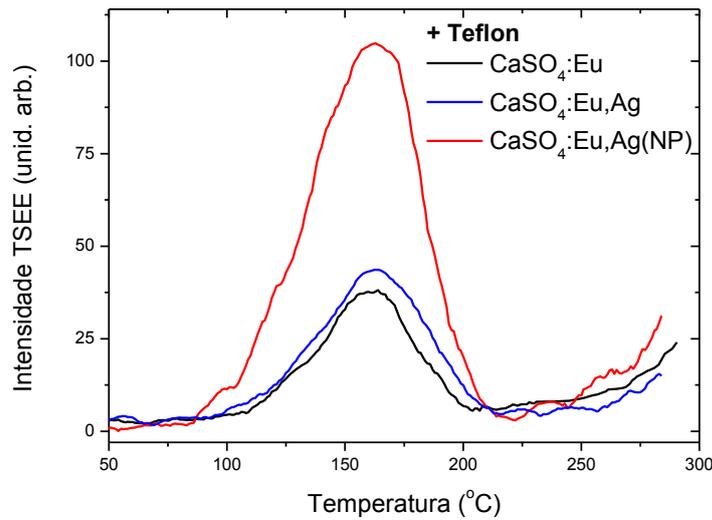


Figura 1 - Curva TSEE típica das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}+\text{Teflon}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}+\text{Teflon}$ $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag(NP)}+\text{Teflon}$.

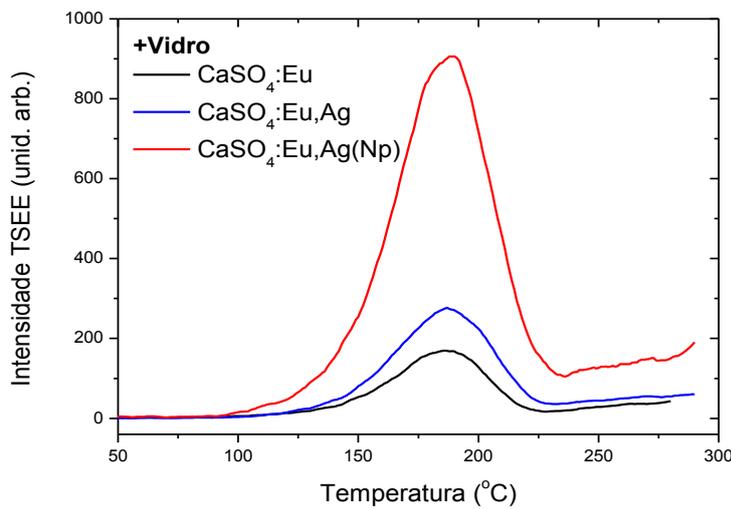


Figura 2 - Curva TSEE típica das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}+\text{vidro}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}+\text{vidro}$ $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag(NP)}+\text{vidro}$.

A Figura 3 mostra as curvas de emissão características dos compósitos preparados com adição de teflon, após serem irradiados com 0,2 Gy pela fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. Pode-se observar que todos os compósitos apresentam intensidades TL entre 120 °C e 190 °C, compreendendo dois picos quase que sobrepostos: um em 140 °C e outro em 165 °C. Da mesma forma que observado nas análises de TSEE desses materiais, as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag(NP)}$ apresentaram uma intensidade TL cerca de 4 vezes maior que as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$, sendo o sinal TL das co-dopadas com prata ligeiramente maior que o sinal das apenas dopadas com európio. Isto

sugere, novamente, que as nanopartículas de prata devem estar alterando a matriz cristalina do material, criando novos defeitos e armadilhas para os elétrons.

Os compósitos com adição de vidro apresentaram curvas de emissão TL características com dois picos bem resolvidos, um em 160 °C e outro em 200 °C, como pode ser observado na Figura 4. As leituras foram realizadas após irradiação de 0,2 Gy com fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. O deslocamento dos picos TL pra temperaturas maiores ocorrido nas pastilhas com vidro pode ser explicado pela maior quantidade em massa dos fósforos presentes nessas pastilhas. Novamente, a intensidade TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}(\text{NP})$ foi cerca de 5 vezes maior que as intensidades das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}$.

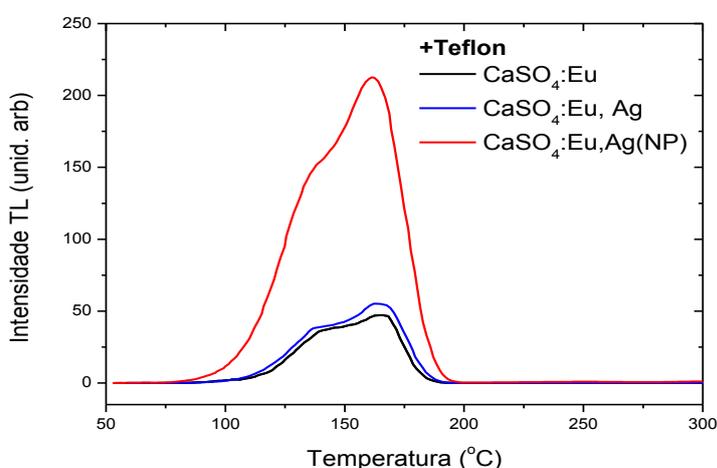


Figura 3 - Curva de emissão TL típica das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ +Teflon, $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}$ +Teflon e $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}(\text{NP})$ +Teflon.

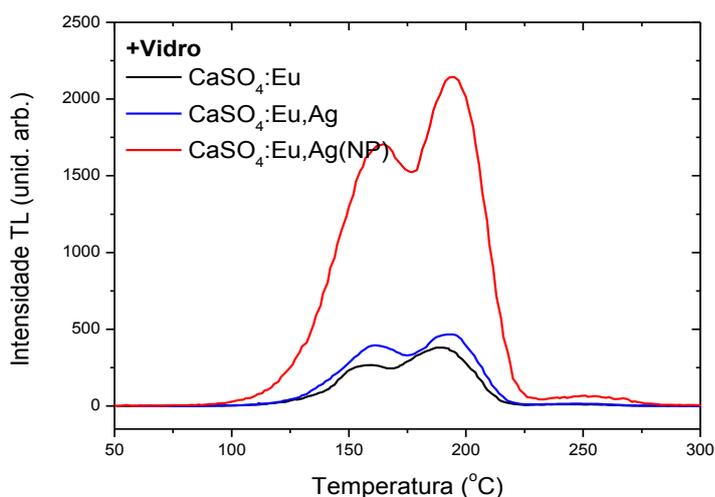


Figura 4 - Curva de emissão TL típica das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ +vidro, $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}$ +vidro e $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}(\text{NP})$ +vidro.

Comparando as curvas TL das pastilhas de vidro com as das pastilhas de Teflon, podemos observar que as com vidro possuem uma intensidade TL cerca de 10 vezes maior. Isto nos leva a comprovar que a relação intensidade luminescente/massa é maior nas pastilhas de vidro, como já foi observado nas análises de TSEE. Dessa forma, o vidro está de alguma maneira ainda não descoberta, intensificando o sinal TL das amostras.

As figuras 5 e 6 apresentam as curvas de calibração das amostras com teflon e com vidro, respectivamente, para doses de 0,1 Gy a 1 Gy, depositadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). Pode-se observar que a resposta termoluminescente dos compósitos produzidos apresentam-se lineares nessa faixa de dose.

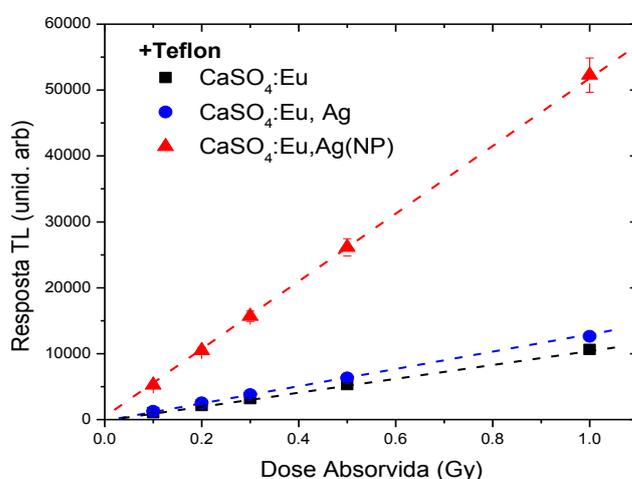


Figura 5 - Curvas de calibração das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}+\text{Teflon}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}+\text{Teflon}$ $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag(NP)}+\text{Teflon}$ num intervalo de 0,1 Gy a 1,0 Gy.

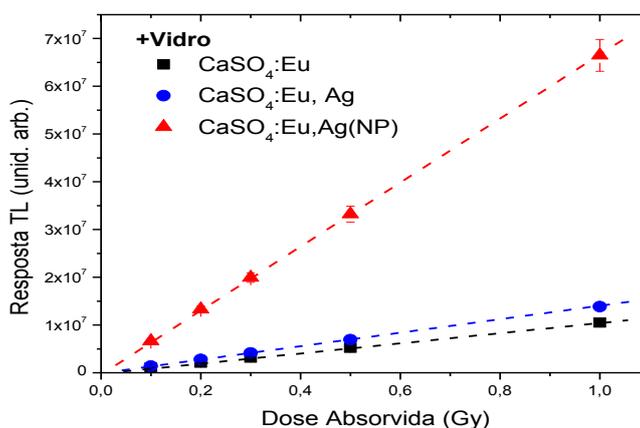


Figura 6 - Curvas de calibração das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}+\text{vidro}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}+\text{vidro}$ $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag(NP)}+\text{vidro}$ num intervalo de 0,1 Gy a 1,0 Gy.

Foram realizadas análises de desvanecimento apenas nas amostras contendo vidro, uma vez que, até o momento, tais análises ainda não foram possíveis nas amostras com Teflon. Para observar o desvanecimento do sinal TL dos compósitos, foram realizadas leituras do sinal TL das amostras logo após a irradiação com fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, uma semana após a irradiação, 2 semanas após a irradiação e 1 mês após a irradiação. A tabela 1 mostra o decaimento do sinal TL das amostras produzidas. Pode-se observar que os compósitos de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}+\text{vidro}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}+\text{vidro}$ perdem mais de 50% de seus sinais TL em 15 dias. Por outro lado, os compósitos de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}(\text{NP})+\text{vidro}$, apresentaram-se mais satisfatórios pois sua perda de sinal TL é de 45% em 1 mês.

Tabela 1- Resposta TL dos compósitos produzidos após irradiados com radiação beta.

Material	Temp Pico TL (°C)	Int. TL (unid. arb.)	Decaimento em 24h (%)	Decaimento em 7 dias (%)	Decaimento em 15 dias (%)	Decaimento em 30 dias (%)
$\text{CaSO}_4:\text{Eu}$	160	266 ± 13	72 ± 5	91 ± 5	96 ± 5	99 ± 5
	190	386 ± 19	53 ± 5	77 ± 5	85 ± 5	89 ± 5
$\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$	165	405 ± 20	45 ± 5	56 ± 5	68 ± 5	84 ± 5
	195	470 ± 23	30 ± 5	47 ± 5	58 ± 5	77 ± 5
$\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}(\text{NP})$	165	1694 ± 84	30 ± 5	42 ± 5	51 ± 5	66 ± 5
	195	2149 ± 107	18 ± 5	29 ± 5	37 ± 5	45 ± 5

4. Conclusões

Os procedimentos de proteção radiológica atualmente aceitos visam reduzir a exposição associada a práticas que utilizam radiações ionizantes, tanto para os trabalhadores expostos como para o ambiente. Por isso, é importante utilizar detectores de alta sensibilidade na dosimetria pessoal e ambiental.

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 mostraram que as amostras com base em $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ analisadas neste trabalho apresentam emissões TL e TSEE mais intensas do que aquelas baseadas em $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ e com menor decaimento dos sinais. Este aumento foi muito significativo quando a prata

foi incorporada como co-dopante na forma de nanopartículas. O aumento da intensidade das emissões pode trazer grandes vantagens na resposta destes materiais para a dose absorvida de radiações ionizantes.

A incorporação de vidro comercial incolor e teflon aos fósforos mostrou-se adequada para a produção de dosímetros na forma de pastilhas. No entanto, o vidro se revelou mais adequado, pois as pastilhas contendo vidro têm respostas TL e TSEE mais intensas que as pastilhas com teflon.

Referências

BAKSHI, A.K., PRADHAN, A.S. Batch-to-batch variation in the TL glow peaks and sensitivity in the production of CaSO₄:Dy TLD phosphor **Radiation Protection Dosimetry**, v. 107, p. 281-286, 2003.

BITELLI, T. **Física e Dosimetria das Radiações**. 2ª Ed. São Paulo. Ed. Atheneu, 2006.

BRUST, M., KIELY, C.J., 2002. Some Recent Advances in Nanostructure Preparation from Gold and Silver Particles: A Short Topical Review. **Colloids Surf. A**, 202, 175-186.

CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâmica**, v. 44, p. 244-251, 1998.

MASSILLON, J.L. G., GAMBOA-DEBUEN, M.E. BRANDAN, J. Onset of supralinear response in TLD-100 exposed to ⁶⁰Co gamma-rays. **Journal of Physics. D: Applied. Physics**, v. 39, p. 262-268, 2006.

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.

SOUZA, D.N.; RIBEIRO, D. R. S.; [MAIA, A. F.](#) ; [BALDOCHI, S. L.](#) ; [CALDAS, L V E](#) . Applicability of Pure LiF in Dosimetry. **Radiation Measurements**^{JCR}, v. 43, p. 1132-1134, 2008.

YANG, J.S., KIM, J.L., KIM, D.Y., SHANG L. Y. Development of a TL detector for neutron measurement by CaSO₄:Dy phosphors. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 110, p. 301-304, 2004.

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.