



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho  
Brasil

Junot, D. O.; Chagas, M. A. P.; Souza, D. N.  
ANÁLISE TERMOLUMINESCENTE DE COMPÓSITOS DE CaSO<sub>4</sub> ATIVADO COM  
TERRAS RARAS

Eclética Química, vol. 38, 2013, pp. 90-94  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42955126019>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

**ANÁLISE TERMOLUMINESCENTE DE COMPÓSITOS DE CaSO<sub>4</sub> 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 CaSO<sub>4</sub> um dos mais usuais. A motivação deste trabalho foi produzir cristais de CaSO<sub>4</sub> dopados com elementos terras raras como o európio (Eu), o neodímio (Nd) e o túlio (Tm). Também foram produzidos cristais de CaSO<sub>4</sub>:Ag. O interesse na produção desses materiais foi o de investigar outras metodologias de produção de materiais termoluminescentes. Os resultados obtidos mostram que o CaSO<sub>4</sub>: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 CaSO<sub>4</sub>. The motivation of this work was to produce crystals of CaSO<sub>4</sub> doped with rare earth elements such as europium (Eu), neodymium (Nd) and thulium (Tm). It was also produced crystals of CaSO<sub>4</sub>:Ag. The interest in the production of these materials was to investigate other methods of production of thermoluminescent materials. The results show that the CaSO<sub>4</sub>: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 CaSO<sub>4</sub> para a produção de detectores termoluminescentes [4]. Yamashita et al. [5] desenvolveram um método eficiente e relativamente simples para dopar o CaSO<sub>4</sub> utilizando terras raras, método este que foi largamente utilizado e modificado por diversos pesquisadores.

Na atualidade, os principais materiais termoluminescentes utilizados são o CaSO<sub>4</sub> e o LiF, que podem ser dopados com Mg, Tm, Dy, Nd ou Ti.

A motivação deste trabalho foi produzir cristais de CaSO<sub>4</sub> dopados com elementos terras raras como o európio (Eu), o neodímio (Nd) e o túlio (Tm). Também foram produzidos cristais de CaSO<sub>4</sub>:Ag. O interesse na produção desses materiais foi o de investigar outras metodologias de produção de materiais termoluminescentes à base de CaSO<sub>4</sub>.

## 2. Metodologia

Por meio de uma adaptação do método de Yamashita [5], foram produzidos cristais de CaSO<sub>4</sub>:Eu, CaSO<sub>4</sub>:Ag, CaSO<sub>4</sub>:Nd e CaSO<sub>4</sub>:Tm. O processo de produção baseou-se na mistura de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), resultando na reação: CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → CaSO<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>↑ + H<sub>2</sub>O↑. Os dopantes (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são adicionados ao

carbonato de cálcio, antes do crescimento, na proporção de 0,1 mol% da massa do CaCO<sub>3</sub>. 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/cm<sup>2</sup> 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 (<sup>90</sup>Sr+<sup>90</sup>Y), com doses de 1 a 10 Gy.

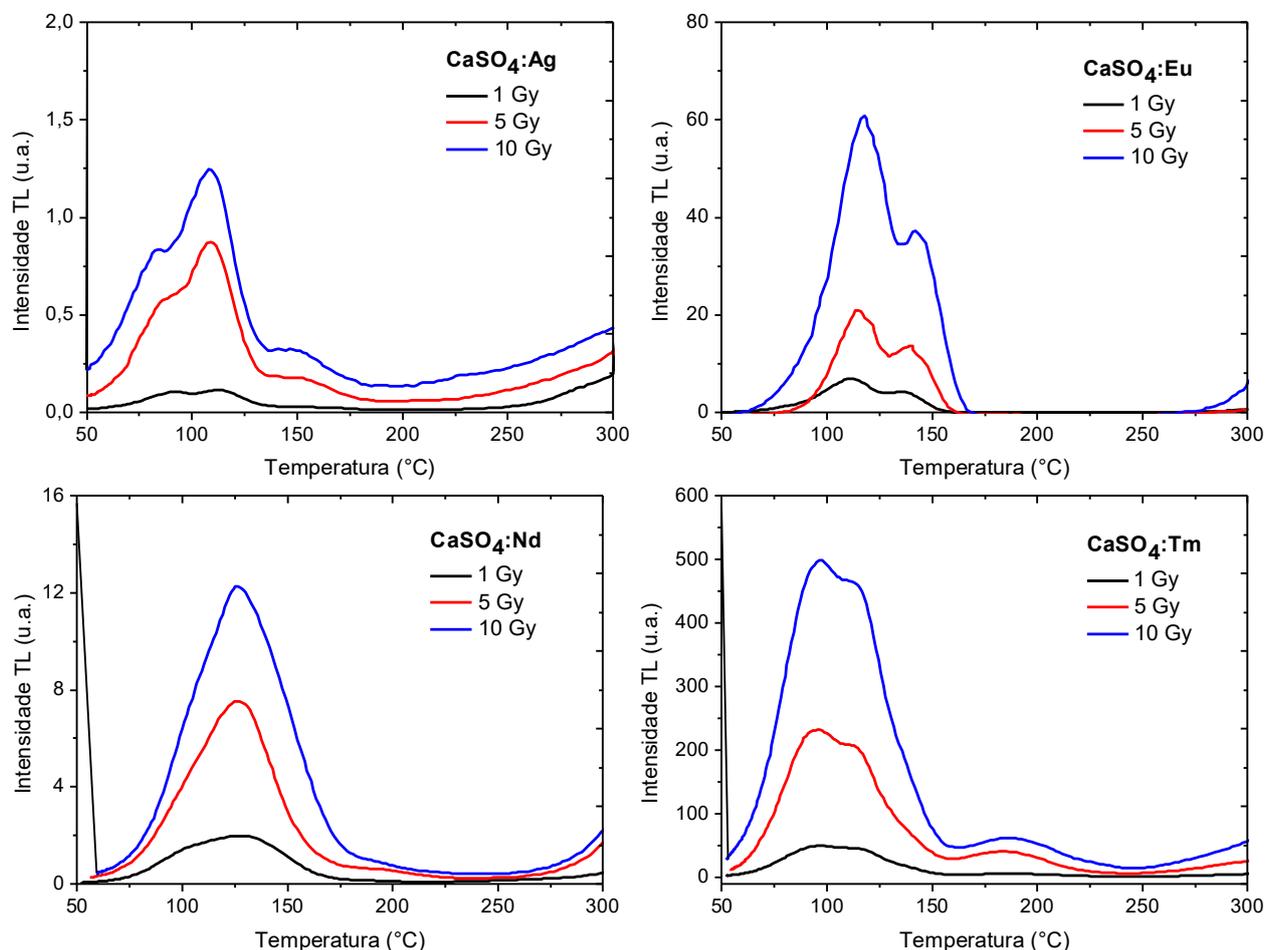
As medidas da termoluminescência das amostras produzidas foram realizadas numa leitora home-made no LPCM-DFI/UFS. O equipamento é composto de um sistema que possibilita aquecimento controlado da amostra, de uma fotomultiplicadora que transforma o sinal luminoso em um sinal elétrico amplificado, e de 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 <sup>90</sup>Sr+<sup>90</sup>Y 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  $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ .

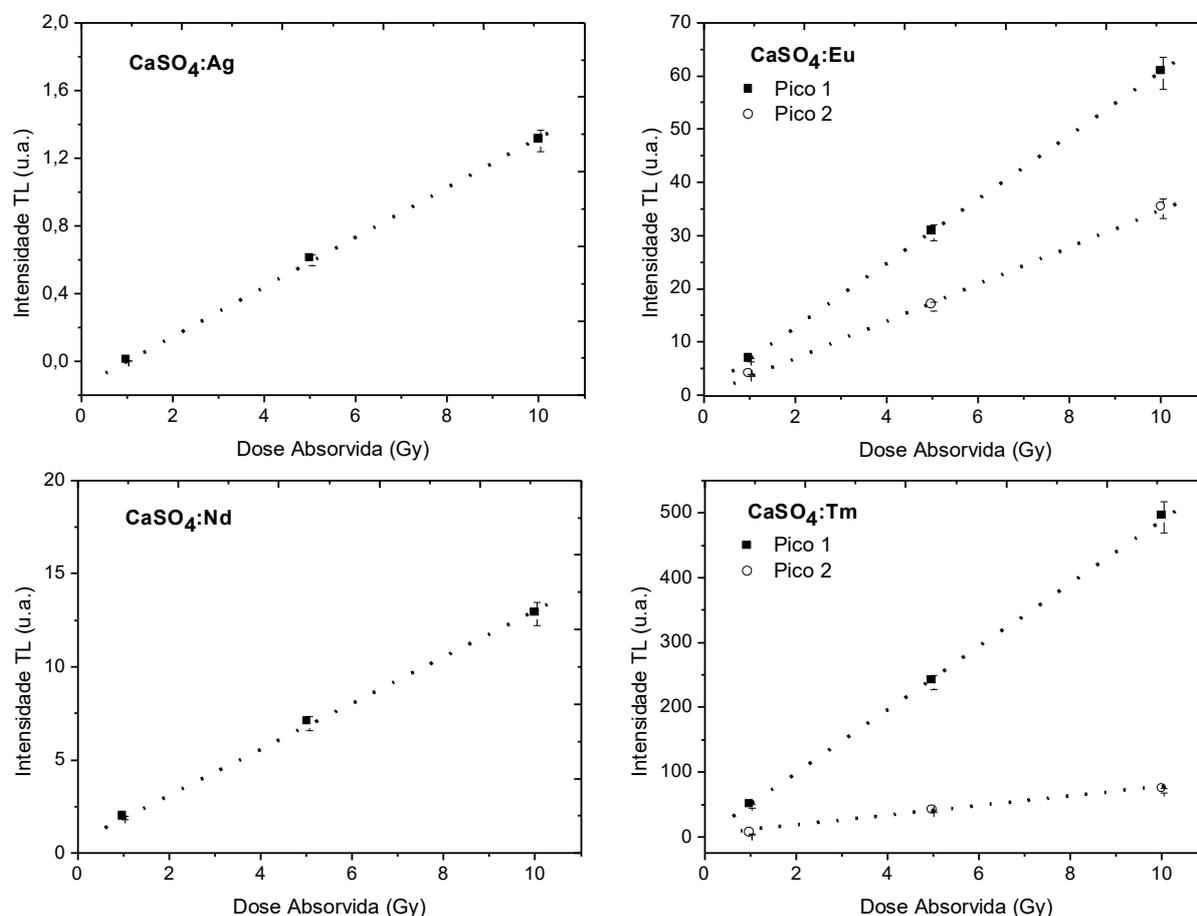


**Figura 1:** Emissão TL do  $\text{CaSO}_4$  com diferentes dopantes, após irradiação com 1 Gy, 5 Gy e 10 Gy ( $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ ).

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  $\text{CaSO}_4$  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	$0,11 \pm 0,01$	$90 \pm 5$	$99 \pm 5$	$99 \pm 5$	$99 \pm 5$
	110	$0,10 \pm 0,01$	$37 \pm 5$	$95 \pm 5$	$99 \pm 5$	$99 \pm 5$
$\text{CaSO}_4:\text{Eu}$	120	$10,5 \pm 0,53$	$60 \pm 5$	$90 \pm 5$	$96 \pm 5$	$99 \pm 5$
	150	$9,33 \pm 0,47$	$30 \pm 5$	$50 \pm 5$	$58 \pm 5$	$77 \pm 5$
$\text{CaSO}_4:\text{Nd}$	130	$0,37 \pm 0,02$	$56 \pm 5$	$72 \pm 5$	$83 \pm 5$	$86 \pm 5$
$\text{CaSO}_4:\text{Tm}$	100	$49,89 \pm 2,34$	$90 \pm 5$	$96 \pm 5$	$99 \pm 5$	$99 \pm 5$
	120	$46,82 \pm 2,34$	$48 \pm 5$	$84 \pm 5$	$92 \pm 5$	$95 \pm 5$
	170	$6,77 \pm 0,34$	$6 \pm 5$	$10 \pm 5$	$18 \pm 5$	$28 \pm 5$

#### 4. Conclusões

Embora materiais à base de  $\text{CaSO}_4$  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  $170^\circ\text{C}$  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.