

Análise da potencialidade de uso de compostos à base de $MgSO_4$ e MgB_4O_7 em monitoração de radiação beta

Analysis of potenciality for the use of compounds based on $MgSO_4$ and MgB_4O_7 for beta radiation monitoring

A. R. Cruz¹; D. N. Souza¹; L. F. Souza¹; D. F. Vasconcelos²

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Se, Brasil

²Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Se, Brasil

ariciacruz@hotmail.com

Os dosímetros termoluminescentes exercem um papel fundamental na medição de diversos tipos de radiações. Os sulfatos, como tipo de material dosimétrico, vem sendo utilizados por mais de 20 anos. O fósforo que tem sido investigado para a dosimetria é o sulfato de magnésio. O objetivo desse trabalho foi o de apresentar os resultados do desenvolvimento de dosímetros à base de sulfato de magnésio para a dosimetria beta (A literatura apresenta resultados para os materiais estimulados com radiação gama, Raios X, etc.). Os compostos analisados foram o $MgSO_4:Dy$, $MgSO_4:Tm$ e o $MgB_4O_7:Dy$. Amostras de $MgSO_4:Tm$ e $MgB_4O_7:Dy$ foram produzidas através de uma adaptação do método de crescimento de cristais descrito por Yamashita em 1971, e o $MgSO_4:Dy$ foi produzido através de um novo método chamado de recristalização, substituindo o ácido por água. Após a etapa de crescimento, os cristais foram submetidos a tratamentos térmicos a 900°C durante 5 horas para os sulfatos de magnésio e de 400°C durante duas horas para o tetraborato de magnésio, e em seguida, foram submetidos a irradiações com fonte beta $^{90}Sr+^{90}Y$, com doses de 1 a 40 Gy. Finalizando o processo, foram obtidas as curvas de resposta termoluminescente numa leitora termoluminescente Harshaw 3500. Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o material apresenta potencial para a medição de radiação beta. As curvas de emissão TL apresentaram picos de emissão entre 70°C e 350°C, que é uma faixa de temperatura adequada para dosimetria.

Palavras-chave: Dosimetria TL; sulfatos; radiação beta

The thermoluminescent dosimeters have a crucial paper in radiation measurement in these types of procedures. Sulfates, such as dosimetric material, has been used for more than 20 years. The phosphor which has been investigated for dosimetry is magnesium sulfate. The objective of this study was to present some results of development of dosimeters based on magnesium sulfate for beta dosimetry (The literature presents results for materials stimulated with gamma radiation, x-ray, etc.). The composites studied were : $MgSO_4:Dy$; $MgSO_4:Tm$ and $MgB_4O_7:Dy$. Samples of $MgSO_4:Tm$ and $MgB_4O_7:Dy$ were produced through an adaptation of the crystal growth method described by Yamashita in 1971, and the $MgSO_4:Dy$ was produced through a new method called recrystallization, replacing the acid with water. After the crystals growth, the materials suffer thermal treatment at 900 ° C for 5 hours for magnesium sulfate and 400 ° C for two hours for magnesium tetraborate, and then were submitted to irradiation with beta source $^{90}Sr + ^{90}Y$, with doses from 1 to 40 Gy. Finally, were obtained the thermoluminescent response curves. Through the results obtained, it can be concluded that the material presented has potential for measuring beta radiation. The TL emission curves presented emission peaks between 70 ° C and 350 ° C, which is a temperature range suitable for dosimetry.

Keywords: TL dosimetry; sulphates; beta radiation

1. INTRODUÇÃO

Pelo fato da radiação beta apresentar uma penetração muito limitada no tecido humano, ela encontra uma aplicação muito grande nos problemas de oftalmologia e dermatologia. Em geral, é usada a terapia de contato (Braquiterapia). Os núclídeos mais empregados são os que emitem radiação beta de alta energia. Os principais são ^{32}P e $^{90}Sr + ^{90}Y$; outros são ^{86}Rb , ^{90}Sr e ^{91}Y . Na maioria dos casos, são empregados feixes de radiação beta proveniente da série $^{90}Sr+^{90}Y$. O isótopo de ^{90}Sr decai transformando-se em ^{90}Y , num processo envolvendo emissão beta. A

radiação beta de ^{90}Sr é comparativamente baixa, com uma energia máxima de 0,65 MeV. O produto do decaimento ^{90}Y apresenta, por outro lado, uma radiação beta mais penetrante, com uma energia máxima de 2,23 MeV, que define a curva de dose em profundidade. A meia-vida longa de ^{90}Sr (27,7 anos) serve para contrabalançar a meia-vida curta de ^{90}Y (64 horas), que é encontrado em equilíbrio radioativo.

Em contraste, com as indicações oftalmológicas para as irradiações empregando-se beta de contato nos problemas dermatológicos, os tumores a serem irradiados são, em geral, muito maiores e variáveis quanto à forma. Por isso, o aplicador tem que ser preparado individualmente para o caso em que o tumor todo é irradiado ao mesmo tempo devido às dificuldades práticas para a preparação de fontes moldadas para formas e tamanhos específicos, uma alternativa é usar um aplicador circular, pequeno, do tipo padrão, irradiando-se sucessivamente pequenos campos do tumor. Como a contaminação radioativa não pode ser completamente evitada, no caso de aplicadores moldados para os casos individuais, e os tais aplicadores não podem ser preparados de modo perfeito, somente os irradiadores betas de meia-vida curta, como ^{32}P (14 dias) e ^{90}Y (64 horas) podem ser usados como fontes radioativas juntamente com uso de dosímetros adequados próximos as áreas que sofrem riscos de contaminação [1].

Em geral, a dosimetria termoluminescente é uma técnica bem estabelecida para a atividade de monitoração individual para pessoas que são expostas a radiação ionizante. Atualmente, diversos materiais têm sido propostos para a dosimetria, sendo que os mais utilizados são o TLD-100 (LiF:Mg,Ti) e o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$. Outras dopagens do sulfato de cálcio, como, por exemplo, com terras raras, vêm sendo estudados por décadas, mas até agora apenas o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ têm sido empregados rotineiramente na dosimetria. Outros sulfatos têm sido investigados com o principal objetivo de se obter materiais dosimétricos de qualidades equivalentes ou ainda melhores [2-3-4-5-6].

O MgSO_4 é um fósforo que está sendo estudado mais recentemente, por possuir a estrutura química similar ao CaSO_4 e por apresentar grande sensibilidade termoluminescente (TL) à radiação [2-7]. Diversos autores estudaram as propriedades TL do material, como por exemplo, Morton *et al.* [7], que propuseram que o MgSO_4 pode ser um bom candidato para dosimetria por espectroscopia de ressonância de spin eletrônico, e verificaram também que o MgSO_4 é mais sensível à radiação que outros sulfatos de mesma massa. Luo e Zhang [2-6] afirmaram que a sensibilidade termoluminescente do sulfato de magnésio puro não é apropriada para a dosimetria das radiações. De acordo com esses autores, o MgSO_4 dopado na forma $\text{MgSO}_4\text{:Dy,P}$ ou $\text{MgSO}_4\text{:Dy,P,Cu}$ apresentam maior sensibilidade termoluminescente que o LiF:Mg,Ti, podendo ser utilizados para medidas de doses altas de radiação, como as empregadas na irradiação de alimentos, por exemplo. Outro material bastante estudado na dosimetria das radiações é o tetraborato, devido as suas características, tais como: alta sensibilidade às radiações X, beta e gama; curva de emissão termoluminescente (TL) simples (apresentando um único pico); boa equivalência com tecido. O MgB_4O_7 tem sido estudado para o desenvolvimento de detectores para dosimetria beta e para medidas de dose em procedimentos radioterápicos e de diagnóstico [8-9].

Com o intuito de desenvolver novos materiais termoluminescentes com magnésio para dosimetria beta, neste trabalho foram produzidas amostras de $\text{MgSO}_4\text{:Dy}$; $\text{MgSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ e foram analisadas as suas emissões TL, que é a melhor característica de um fósforo TL. Inicialmente foi estudado se os materiais propostos apresentam respostas termoluminescentes satisfatórias, com curvas de emissão com picos TL bem definidos, em temperaturas adequadas para uso dosimétrico. Assim, pretendeu-se verificar a resposta TL do material quando estimulado por radiação beta, já que na literatura não são encontrados muitos resultados referentes à irradiação desse material com beta.

2. MATERIAIS E METODOLOGIA

Todos os materiais termoluminescentes descritos nesse trabalho foram produzidos no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (DFI/UFS).

O primeiro lote de material ($\text{MgSO}_4:\text{Tm}$) foi preparado por meio de uma adaptação do método de crescimento de cristal de Yamashita, o qual foi descrito por Campos [10]. No processo de produção, inicialmente, o óxido de magnésio MgO (6 g) e o óxido de túlio Tm_2O_3 (9,4 mg) tiveram as suas massas medidas em uma balança analítica; em seguida, os compostos foram colocados em um béquer juntamente com 100 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e misturados com bastão de vidro, a reação obtida é a descrita na equação 1.



O composto foi secado sob agitação magnética a uma temperatura de 370°C . Depois da secagem, os cristais foram lavados com álcool etílico para eliminar a acidez residual até atingirem pH 5,0. Para evaporação do álcool os cristais foram secados em placa de aquecimento a 80°C . O pó foi novamente homogeneizado em um almofariz.

Para a produção das pastilhas foi acrescentado ao fósforo álcool polivinílico (PVA) para melhorar a aglutinação do material ainda na forma de pó. O pó foi submetido a uma pressão uniaxial de 100 kg/cm^2 para obtenção de pastilhas que apresentaram espessura de 1 mm e diâmetro igual a 6 mm após sinterizadas. As pastilhas foram submetidas a uma temperatura de 600°C por 6 horas em forno de atmosfera aberta, sendo, em seguida, resfriadas lentamente até atingirem a temperatura ambiente.

O sulfato de magnésio dopado com disprósio foi produzido através de uma rota diferenciada, com a substituição do ácido sulfúrico pela água. O material foi preparado a partir da adição de 70 ml de água destilada em 12,3 g de sulfato de magnésio heptahidratado e 10 mg de óxido de disprósio. A mistura foi homogeneizada e seca a uma temperatura de 100°C . Depois de secos, foi feita a separação granulométrica do material com peneiras com abertura de $75 \mu\text{m}$, que é a granulação ideal para fazer os materiais dosimétricos [9]. Para a preparação das pastilhas de $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$, vidro moído (20% da massa do $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$), foi adicionado ao material. O vidro foi incorporado no material para aumentar a resistência mecânica das pastilhas após a sinterização. A prensagem e o formato das pastilhas são semelhantes às descritas anteriormente. As pastilhas foram sinterizadas em temperatura de 900°C durante duas horas. A Figura 1 apresenta doze pastilhas de $\text{MgSO}_4:\text{Dy}+\text{vidro}$ após sinterizadas.

O fósforo $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, também foi produzido por crescimento de cristal. Para a preparação dos materiais foram utilizados os reagentes MgO (óxido de magnésio), H_3BO_3 (Ácido bórico), água destilada, Tm_2O_3 e HNO_3 (ácido nítrico). O processo de seleção do pó foi semelhante ao descrito anteriormente para os outros fósforos. Logo em seguida, foram feitas as pastilhas, com as mesmas espessuras e diâmetros das demais. Ao final da preparação, o tetraborato passou por um tratamento térmico de 400°C durante duas horas.



Figura 1: $\text{MgSO}_4:\text{Dy}+\text{vidro}$, as pastilhas possuem 6 mm de diâmetro e 1mm de espessura.

Logo após a preparação dos materiais e seus respectivos tratamentos térmicos pré-irradiação, as pastilhas estavam prontas para serem excitadas com a radiação ionizante beta do tipo aplicador dermatológico (Figura 2). As amostras foram irradiadas a uma distância de 0,5 cm da fonte. O equipamento utilizado para as medidas de termoluminescência foi uma leitora HARSHAW 3500, empregando-se taxa de aquecimento de 10°C/s. As medidas foram feitas em temperatura ambiente, cerca de 25°C. Todas as medidas foram realizadas 1 hora após as respectivas irradiações. Após as medidas de termoluminescência, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 300°C durante 1 hora com a finalidade de devolver aos fósforos as condições existentes antes da sua primeira irradiação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 apresenta a emissão TL de pastilhas de $\text{MgSO}_4:\text{Tm}$ irradiadas com diferentes doses. Luo e Zhang apresentaram as curvas de emissões TL do $\text{MgSO}_4:\text{Tm}$ [6], que foi produzido através do método descrito por Yamashita *et al* [11]. Na emissão TL apresentada pelos autores são observados três picos, com o pico principal em 250°C. Na Figura 2 observamos que a curva TL apresenta um comportamento similar a do fósforo utilizado pelos autores descritos acima. Com um pico principal em aproximadamente 250°C, podemos concluir que a forma da emissão TL do material não depende do tipo de irradiação, pois os materiais propostos pelos autores foram irradiados com gama. A curva de emissão TL do $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ +vidro, irradiado com três diferentes doses é apresentada na Figura 3.

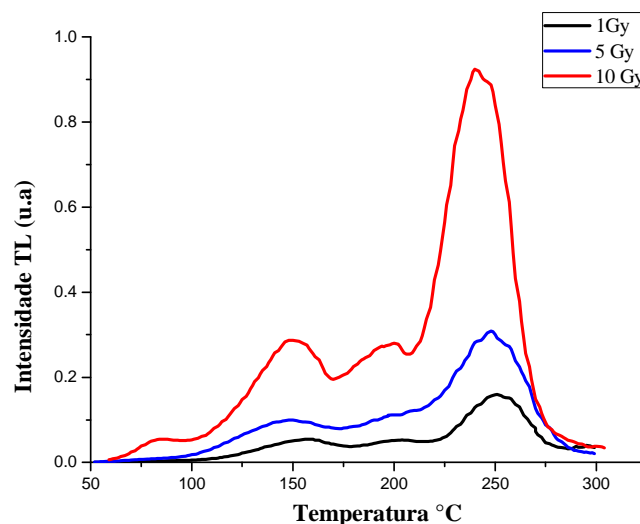


Figura 2: Curva típica de emissão TL, para o $\text{MgSO}_4:\text{Tm}$

As curvas de emissões TL apresentam um pico intenso em aproximadamente 225°C. Os materiais apresentam picos bem definidos em temperaturas ideais para a dosimetria termoluminescente. A Figura 4 mostra resultados das primeiras análises TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, onde se observa um gráfico com um único pico de emissão TL bastante intenso. Uma das características mais marcantes do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ é a presença de um único pico em aproximadamente 200°C e é de grande relevância para a facilidade de interpretação do gráfico, como já foi descrito na literatura [8-9]. A leitura TL é uma medida indireta. O ciclo completo da medida TL envolve diversas fontes de erros tais como, condições ambientais, o próprio equipamento TL, fluxo de gás na hora da medida, estrutura mecânica do dosímetro TL (pode haver desgaste da pastilha durante as medidas) isso tudo pode contribuir no deslocamento do pico TL como é observado na , as fontes de erro que ocorrem durante uma medida TL pode ser visualizado na figura 5.

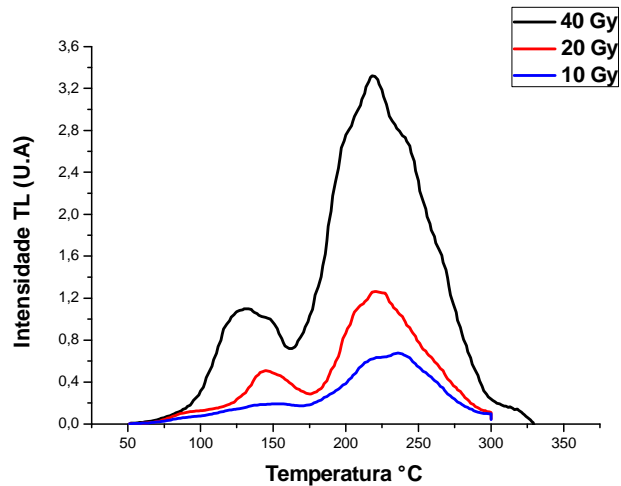


Figura 3: Emissão típica de TL de pastilhas de $MgSO_4:Dy$ +vidro (20%) sinterizados a $900^\circ C$ por 2 horas, com diferentes doses.

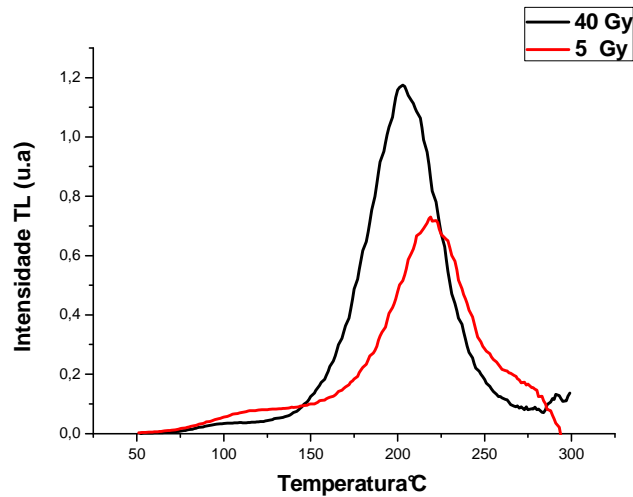


Figura 4: Emissão típica de TL de pastilhas de $MgB_4O_7:Dy$ sinterizados a $400^\circ C$ por 2 horas, irradiadas com beta.

A Figura 6 mostra a resposta TL em função do tamanho dos grãos, verifica-se que as pastilhas contendo grãos com diâmetro menor que $75 \mu m$ apresentam uma sensibilidade TL diferente dos grãos maiores que $75 \mu m$. As pastilhas produzidas com grãos maiores apresentaram também maior sensibilidade (Figura 5), como já foi observado por Szabó [9]. A partir do resultado obtido, todas as outras pastilhas foram feitas grãos maiores que $75 \mu m$. As pastilhas empregadas foram as de $MgSO_4:Dy$ +vidro irradiadas com 40 Gy.

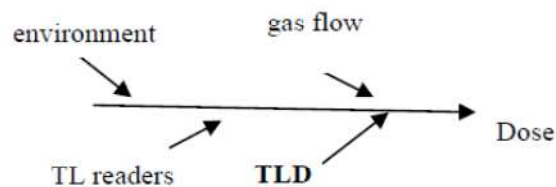


Figura 5: As fontes de erros relacionadas com uma medida de dose TL. Cada fonte de erro pode ser subdividido em outros erros mais detalhados.

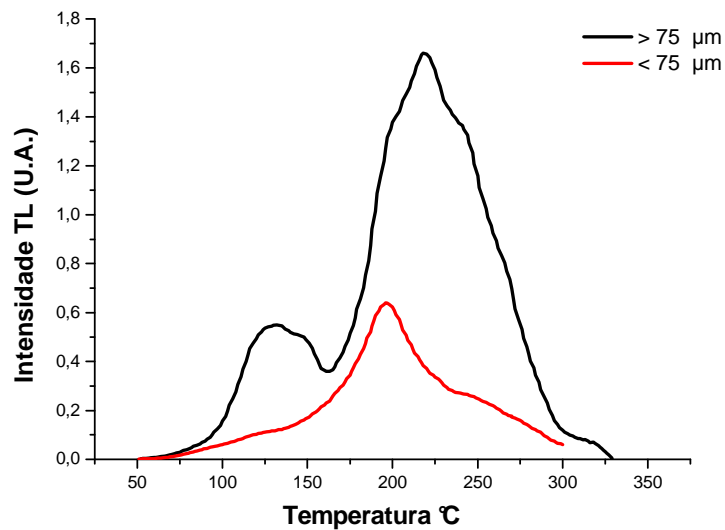


Figura 6: Comparação das emissões TL do $\text{MgSO}_4\text{:Dy+vidro}$ com diferentes granulações . O material foi irradiado com 40 Gy.

Observando-se as figuras 2 e 3, pode-se observar que a emissão TL do $\text{MgSO}_4\text{:Tm}$ foram mais intensos que o do $\text{MgSO}_4\text{:Dy}$. De acordo com Luo e Zhang [6], dentro os espectro de emissão dos fósforos $\text{MgSO}_4\text{:Dy}$, $\text{MgSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{MgSO}_4\text{:Dy,Mn}$, a luminescência do material dopado com Tm é mais intensa, como se observou no presente trabalho .

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho pode-se observar, a partir das curvas de emissões, que os três materiais propostos apresentam potencialidade para a dosimetria beta. O material feito pela substituição do ácido pela água apresentou uma maior sensibilidade TL. Deve-se investir nessa rota de produção nos próximos trabalhos, devido aos seus benefícios tais como, facilidade e rapidez de produção, pois em 24 h o material está pronto, já com o ácido é necessário no mínimo dois dias para a secagem no composto. Além disso, a rota com água possibilita o barateamento de custos, sendo ainda menos degradante para o meio ambiente, pois o ácido emite gases indesejáveis e necessita de muito cuidado para a manipulação. Todas as curvas termoluminescentes apresentadas apresentam concordância com as respectivas doses absorvidas.

-
1. CALDAS, L.V.E. Alguns métodos de calibração e de dosimetria da radiação beta. 1980. Tese (Doutorado)- Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
 2. LUO, D.L., ZHANG, C.X., LEUNG, P.L. Investigation of ESR, TL and positron annihilation in gamma-ray irradiated magnesium sulphate. *J. Phys.D-Appl. Phys.*v.31 (7), p. 906-912 (1998).
 3. ZHANG, C.X.; LEUNG, P.L.; TANG, Q., LUO, D.L., STOKES, M.J.; Spectral comparison of MgSO_4 doped with Dy, Mn, P, and Cu. *J. Phys.D-Appl. Phys.* v. 34 (10), p. 1533-1539 (2001).
 4. ZHANG, C.X., TANG, Q., LUO, D.L., QIU, Z.R., LEUNG, P.L., STOKES, M.J. Investigation of the TL mechanism and defect structure in MgSO_4 doped with Eu and Mn, P impurities. *Radiat. Meas.* v. 35 (2), p. 161-166 (2002).
 5. ZHANG,C.X.,TANG,Q.,LUO,D.L.,QIU,Z.R.,LEUNG,P.L.,STOKES, M.J. Thermoluminescence of MgSO_4 doped with Eu and P impurities. *Radiat. Prot. Dos.*, 100, p. 407-411(2002).
 6. ZHANG, C.X., TANG, Q., LUO, D.L., QIU, Z.R., LEUNG, P.L., STOKES, M.J. Emission spectra of $\text{MgSO}_4\text{: Dy}$, $\text{MgSO}_4\text{: Tm}$ and $\text{MgSO}_4\text{: Dy, Mn}$ phosphors. *Radiat. Meas.* v.32 pp. 123-128, (2000).

-
7. MORTON, J.R.; AHLERS, F.J.; SCHNEIDER, C.C.J. ESR Dosimetry with Magnesium Sulphate. *Radiat. Prot. Dos.* V.47, p.263-266 (1993).
 8. C.M.H. DRISCOLL; S.J. MUNDY; J.J.M.ELIOT. Sensitivity and Fading Characteristics of Thermoluminescent Magnesium Borate. *Radiat. Prot. Dosimetry.* v. 1, pp. 135-137.
 9. SZABÓ, P. P.; PRADHAN, A.S. fc CHANDRA, B. Some Dosimetric Parameters of MgB₄O₇: Dy Sintered Pellets and CaSO₄: Dy Teflon Discs - A Comparative Study, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* , pp.415-417 (1984).
 10. CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *Cerâm.*, p.144(1998).
 11. YAMASHITA, T., NADA, N., ONISHI, H., KITAMURA, S, "Calcium sulphate phosphor activated by rare earth". *In Second International Conference on Luminescence Dosimetry* (1968).