



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO PARA  
PRODUÇÃO DE DETECTORES PLÁSTICOS CINTILADORES  
DE GRANDES DIMENSÕES**

**NELSON PEREIRA COSTA JUNIOR**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:  
Dra. Margarida Mizue Hamada**

**São Paulo  
1999**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO PARA  
PRODUÇÃO DE DETECTORES PLÁSTICOS CINTILADORES  
DE GRANDES DIMENSÕES.**

**NELSON PEREIRA COSTA JUNIOR**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do  
grau de Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear- Aplicações.**

**Orientadora:  
Dra. Margarida Mizue Hamada**

**SÃO PAULO  
1999**



0  
1  
2

3  
4  
5

"Somos matéria estelar que agora aponta para o espaço.

Somos os herdeiros de 40 mil gerações.

Os átomos que nos formam foram fabricados no interior quente das estrelas e, portanto, nossa existência e futuro estão ligados ao cosmo.

É possível que o universo seja habitado por seres inteligentes,  
mas não haverá humanos em outros lugares.

Somente aqui.

Não somos uma espécie em perigo,

somos uma espécie rara.

Na perspectiva cósmica,

cada um de nós é precioso.

Se alguém discorda de você, deixe-o viver.

Não encontrarás ninguém parecido em 100 bilhões de galáxias."

Carl Sagan

*A meus filhos,  
Sarah e Arthur;  
que no futuro  
vejam e vivam  
maravilhas jamais  
imaginadas.*

## **AGRADECIMENTOS**

*À Dra. Margarida Mizue Hamada, pela orientação, incentivo, dedicação e amizade.*

*A meus pais, razão da minha existência.*

*À minha esposa, pelo incentivo, companheirismo e principalmente pelas horas roubadas da família.*

*Ao Dr. Carlos Henrique de Mesquita pelo apoio, incentivo e pela ajuda indispensável no tratamento estatístico dos dados.*

*Ao Sr. Eduardo P. Araújo, por toda ajuda e, em especial, pela contribuição na obtenção de monômero de estireno purificado e na polimerização dos detectores plásticos cintiladores.*

*Ao Eng.º Wilson A. P. Calvo pelo apoio e contribuição na confecção dos moldes metálicos para polimerização.*

*Ao Sr. Fábio Eduardo da Costa, pela contribuição na obtenção das medidas específicas para avaliação dos detectores plásticos cintiladores.*

*Ao Eng.º José Mauro Vieira, coordenador da Supervisão de Desenvolvimento Experimental, pelo incentivo na realização deste trabalho.*

*Ao Sr. Eddy S. Pino, pela amizade, apoio e incentivo.*

*À todas as pessoas do Departamento de Engenharia e Aplicações na Indústria (TE) – IPEN, que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.*

*Às oficinas do IPEN, em especial ao Sr. José C. Sabino e ao Sr. Idacir Mantovani, pela construção dos moldes e usinagens dos detectores plásticos cintiladores.*

*Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – CNEN/SP, pela oportunidade de realizar este trabalho.*

*Ao CNPq, pela oportunidade e bolsa de estudo, as quais geraram uma valiosa contribuição para a realização deste trabalho.*

*À Divisão de Astrofísica do Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais – INPE, em especial ao Dr. Thyrso Villela Neto e ao Dr. Flávio D'Amico, pelo apoio, colaboração e por acreditarem no desenvolvimento da ciência.*

*E à todas as pessoas que, de alguma forma, participaram e colaboraram para o meu desenvolvimento pessoal durante a realização deste trabalho.*

## SUMÁRIO

	Página
<b>RESUMO</b>	viii
<b>ABSTRACT</b>	ix
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 <i>Interação das radiações eletromagnéticas com a matéria</i>	3
1.1.1 Efeito fotoelétrico	4
1.1.2 Efeito Compton	5
1.1.3 Produção de Pares	8
1.2 <i>Interação das partículas radioativas pesadas e/ou carregadas com a matéria</i>	11
1.3 <i>Detectores cintiladores</i>	13
1.4 <i>Cintiladores e o processo de cintilação</i>	15
1.4.1 A migração de energia na cadeia polimérica	17
1.4.2 O efeito "Quenching"	20
1.5 <i>O Estireno e o Poliestireno</i>	20
1.6 <i>Purificação do monômero de Estireno</i>	23
1.7 <i>Propósito do trabalho</i>	27
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	28
2.1 <i>Reagentes e materiais utilizados</i>	28
2.2 <i>Equipamentos utilizados</i>	30
2.3 <i>Procedimentos experimentais</i>	32
2.3.1 Purificação do monômero de Estireno	32
2.3.2 Preparação da solução cintiladora	34
2.3.3 Confecção de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões	35
2.3.3.1 Confecção de moldes metálicos	35



2.3.3.2	Preparação das superfícies das paredes dos moldes metálicos	36
2.3.4	Polimerização de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões	37
2.3.5	Usinagem e polimento do detector plástico cintilador	39
2.3.6	Caracterização do detector plástico cintilador	40
2.3.6.1	Determinação da densidade	40
2.3.6.2	Determinação da temperatura de amolecimento	40
2.3.6.3	Avaliação de impurezas no detector plástico cintilador	41
2.3.6.4	Ensaio óptico	41
2.3.6.5	Determinação de emissão de luminescência	42
2.3.6.6	Determinação de altura de pulso	43
2.3.6.7	Determinação de tempo de decaimento	44
2.3.7	Produção de detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões	46
2.3.7.1	Confecção dos moldes metálicos para polimerização de detector plástico cintilador de grandes dimensões	46
2.3.7.2	Preparação dos moldes metálicos para polimerização do detector plástico cintilador de grandes dimensões	49
2.3.7.3	Polimerização do detector plástico cintilador de grandes dimensões	50
2.3.7.4	Usinagem e polimento do detector plástico cintilador de grandes dimensões	51
2.3.7.5	Caracterização do detector plástico cintilador de grandes dimensões	52
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>53</b>
3.1	<i>Medidas de transmitância do monômero purificado</i>	53
3.2	<i>Estudo da cinética do tempo de início da polimerização</i>	56
3.3	<i>Análise dos valores de densidades</i>	58
3.4	<i>Avaliação da temperatura de amolecimento do detector plástico cintilador</i>	59
3.5	<i>Análise da concentração de impurezas no detector plástico cintilador</i>	59

3.6	<i>Transmitância dos detectores plásticos cintiladores confeccionados com diferentes concentrações de catalisador</i>	60
3.7	<i>Espectros de emissão de luminescência dos detectores plásticos cintiladores confeccionados com diferentes concentrações de catalisador</i>	62
3.8	<i>Altura de pulso dos detectores plásticos cintiladores</i>	63
3.9	<i>Tempo de decaimento de luminescência dos detectores plásticos cintiladores</i>	65
3.10	<i>Perda da qualidade óptica dos detectores plásticos cintiladores</i>	66
3.11	<i>Produção do detector plástico cintilador de grandes dimensões</i>	68
3.12	<i>Cinética de polimerização do detector plástico cintilador de grandes dimensões</i>	70
3.13	<i>Transmitância e emissão de luminescência do detector plástico cintilador de grandes dimensões</i>	71
3.14	<i>Altura de pulso dos detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões</i>	72
3.15	<i>Tempo de decaimento de luminescência do detector plástico cintilador de grandes dimensões</i>	74
<b>4</b>	<b>DISCUSSÃO</b>	75
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	87
	<b>APÊNDICE</b>	89
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	90

## LISTA DE FIGURAS

N.º da Figura	Legenda	Página
01	Ilustração da predominância dos efeitos de interação em função da energia e do número atômico (Z) do material absorvedor.	4
02	Coeficientes para atenuação de raios gama para detectores cintiladores inorgânico de NaI(Tl) e plástico cintilador NE102A.	10
03	Perda de energia em função da distância de penetração para partículas alfa.	12
04	Espectros de absorção e emissão óptica de um cintilador orgânico.	16
05	Ilustração das transformações de energia possíveis em moléculas excitadas por radiações ionizantes.	19
06	Substâncias químicas utilizadas na confecção dos detectores plásticos cintiladores, nos laboratórios do IPEN.	21
07	Ilustração de parte de uma cadeia de poliestireno e gráfico da eficiência na produção de luz em função do peso molecular de um polímero	22
08	Ilustração do sistema de destilação utilizado na purificação do monômero de estireno nos laboratórios do IPEN.	33
09	Ilustração do molde para polimerização de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.	36
10	Ilustração dos moldes lacrados contendo as soluções para a produção dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.	38
11	Diagrama do sistema eletrônico utilizado para medidas de comprimento de onda de luminescência máxima.	42
12	Diagrama do sistema utilizado para medidas de altura de pulso.	44
13	Diagrama do sistema eletrônico utilizado para medidas de tempo de decaimento.	45

14	Ilustração dos cortes de chapas e tubos de alumínio para confecção do molde para polimerização de detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões.	47
15	Ilustração do molde metálico em alumínio com serpentinas de condensação para polimerização de detector plástico cintilador de grandes dimensões, pelo sistema aberto.	48
16	Transmitâncias das amostras do monômero de estireno bruto e após cada destilação.	53
17	Transmitância, nos comprimentos de onda de 320 e 400nm, em função do número de destilações	55
18	Gráfico de absorbância no comprimento de onda de 320nm, para monômero de estireno, em função do número de destilações.	56
19	Curva de tempo de início de polimerização em função da concentração do catalisador.	57
20	Espectros de transmitâncias e luminescência e em função do comprimento de onda, dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.	61
21	Espectros de emissão de luminescência em função do comprimento de onda dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.	62
22	Estudo da altura de pulso relativa em função da concentração do catalisador para radiações alfa provenientes de $^{241}\text{Am}$ .	64
23	Estudo da altura de pulso relativa em função da concentração do catalisador para radiações gama provenientes de $^{137}\text{Cs}$ .	64
24	Tempo de decaimento de luminescência dos detectores plásticos cintiladores, de pequenas dimensões, em função da concentração do catalisador.	66
25	Perda de qualidade óptica, das amostras de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões, em função da concentração do catalisador.	68
26	Ilustração de um detector plástico cintilador de grandes dimensões produzido por polimerização com 0,01% de catalisador, em sistema aberto.	69

27	Curva de cinética de polimerização, de um detector plástico cintilador de grandes dimensões produzido por polimerização com 0,01% de catalisador, em sistema aberto.	70
28	Espectros de emissão máxima de luminescência e de transmitância de uma amostra do detector plástico cintilador de grandes dimensões, produzido por polimerização com 0,01% de catalisador em sistema aberto.	71
29	Estudo da altura de pulso relativa da amostra do detector plástico de grandes dimensões, produzido por polimerização com 0,01% de catalisador em sistema aberto, para radiações alfa provenientes de $^{241}\text{Am}$ .	72
30	Estudo da altura de pulso relativa, da amostra do detector plástico de grandes dimensões, produzido por polimerização com 0,01% de catalisador em sistema aberto, para radiações gama provenientes de $^{137}\text{Cs}$ .	73
31	Estudo de tempo de decaimento para amostra de detector plástico cintilador de grandes dimensões, produzido por polimerização com 0,01% de catalisador em sistema aberto.	74

## LISTA DE TABELAS

N.º da Tabela	Legenda	Página
01	Especificação da ASTM (proposta) para monômero de estireno.	24
02	Transmitância, nos comprimentos de onda 320 e 400nm, em função do número de destilações.	54
03	Densidade dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões obtidos com diferentes concentrações de catalisador.	58
04	Teor de impurezas encontradas nos plásticos cintiladores polimerizados em moldes de vidro, aço inoxidável e alumínio.	60
05	Tempo de decaimento de luminescência das amostras de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.	65
06	Perda de qualidade óptica das amostras de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões em função da concentração de catalisador.	67

**OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO  
PARA PRODUÇÃO DE DETECTORES PLÁSTICOS CINTILADORES  
DE GRANDES DIMENSÕES.**

**Nelson Pereira Costa Junior**

**RESUMO**

Foram desenvolvidos detectores plásticos cintiladores à partir da polimerização de estireno bi-distilado com os cintiladores 2,5-difeniloxazol (PPO) e 1,4-di-[2-(5-feniloxazolil)-benzeno] (POPOP) utilizando diferentes concentrações de catalisador 1,1-bis(terc-peroxibutil)ciclohexano, no intervalo de 0,008 e 1,0%. Para avaliar a influência do catalisador nos detectores plásticos cintiladores confeccionados, foram efetuadas medidas de densidade, temperatura de amolecimento, luminescência, transmitância, tempo de decaimento e rendimento de produção de luz pela excitação com radiações alfa e gama. Os resultados sugeriram que a concentração ideal de catalisador encontra-se no intervalo de 0,008 a 0,015%. A partir destes resultados, foram confeccionados 12 (doze) blocos detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões com a utilização de catalisador na concentração de 0,01%, comprovando a reprodutibilidade do processo otimizado. Os detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões produzidos serão aplicados no desenvolvimento de um telescópio imageador para rastreamento de radiações gama e X provenientes do cosmo.

**OPTIMIZATION OF THE POLYMERIZATION METHOD  
TO PRODUCE LARGE SCINTILLATOR  
PLASTIC DETECTORS.**

**Nelson Pereira Costa Junior**

**ABSTRACT**

Plastic scintillator detectors were developed by the polymerization of styrene monomer with PPO and POPOP solution, using 1-1Bis(terc-peroxibutil) ciclohexane catalyst ranging from 0.008 to 1.0%. The influence of the catalyst in the plastic scintillator quality was evaluated by measurements of density, annealing temperature, luminescence emission, transmittance, decay constant and light output for alpha and gamma rays. The results were compared carrying out the same measurements, using a plastic scintillator detector produced by thermal polymerization under vacuum without catalyst. The results indicated that the catalyst concentration can range from 0.008 to 0.015%. Based on these results, 12 large plastic scintillator detectors (1,200 x 190 x 290mm) were produced, using 0.01% of catalyst concentration, where the reproducibility of the optimized process were confirmed. These detectors are being used in the development of a telescope detector for the tracing of cosmic gamma and x-ray radiation.



## 1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos raios-X por W. Roentgen, no final do século XIX, inúmeros estudos têm sido realizados com o intuito de desenvolver sensores capazes de medir radiações ionizantes com precisão e exatidão, para aplicações nas diversas áreas que se beneficiam das radiações; tais como medicina, indústria e pesquisa<sup>13,30,31</sup>.

A radiação ionizante abrange amplo espectro de energia e variados tipos de interação com a matéria. Como consequência, cada detector tem o seu campo delimitado pelo tipo da radiação, do intervalo de energia, das características próprias da sua resposta física e da aplicação<sup>20, 30</sup>.

Os detectores cintiladores sólidos comumente utilizados nas medidas das radiações ionizantes são os cristais inorgânicos, cristais orgânicos e plásticos. Os detectores plásticos cintiladores foram propostos como sensores de radiação desde a década de 50<sup>2,3</sup>, e as suas principais vantagens dentre os cintiladores sólidos são: (a) não ser higroscópicos, (b) ter estabilidade térmica alta, (c) ter resistência mecânica elevada, (d) poder ser confeccionados no tamanho e na configuração geométrica desejada e (e) o baixo custo.

Essas características tornam os plásticos cintiladores materiais de fácil manuseio na usinagem, no transporte e na operação; além da possibilidade de

confeção dos detectores de grandes dimensões. Esses são utilizados em diferentes configurações de detectores de radiação, tais como: (a) detectores de grandes dimensões, (b) blindagens ativas (supressor Compton) e (c) detectores de corpo inteiro<sup>7,24</sup>.

Os detectores plásticos cintiladores são soluções sólidas obtidas pela adição de compostos orgânicos fluorescentes em matrizes poliméricas. As matrizes poliméricas mais adequadas são aquelas que possuem hidrocarbonetos aromáticos em suas moléculas como o poliestireno, o poliviniltolueno e copolímeros de metil-metacrilato e estireno<sup>1,5,8,18</sup>.

Dentre os compostos orgânicos fluorescentes, os solutos primários p-terfenil (p-TP); 2,5 difeniloxazol (PPO); 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxodiazol (PBD) e tetrafenilbutadiona (TPB) são os mais freqüentemente utilizados. Quanto aos solutos secundários, o 1,4-di-[2-(5-feniloxazolil)-benzeno] (POPOP), difenilestilbeno (DPS) e 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno (DPH) correspondem aos de maior uso<sup>1,25,49</sup>.

Encontram-se na literatura diferentes métodos de preparação de detectores plásticos cintiladores, a saber: (a) pela mistura de compostos fluorescentes nos polímeros fundidos, (b) polimerização do monômero em solução à baixa temperatura utilizando catalisador químico, (c) polimerização do monômero em solução à baixa temperatura sem catalisador químico, (d) polimerização do monômero em solução à alta temperatura sem catalisador

químico, (e) produção de co-polímeros dopados com as substâncias fluorescentes e (f) técnica de injeção em moldes<sup>3,20,25,26,54</sup>.

Detectores plásticos cintiladores de dimensões pequenas são produzidos rotineiramente no IPEN, pela polimerização termal do monômero à baixa pressão<sup>20</sup>, desde 1987. No entanto, para aplicações que requerem detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões, a sua fabricação pela técnica convencionalmente utilizada<sup>8,20</sup> apresentou dificuldades na fase de polimerização, necessitando de maiores estudos e aprimoramentos.

### **1.1 *Interação das radiações eletromagnéticas com a matéria***

Para compreender o funcionamento de um sistema de detecção e projetá-lo de modo adequado é necessário conhecer os processos de interação da radiação com a matéria.

Embora sejam conhecidos vários mecanismos de interação de radiação ionizante com a matéria<sup>11</sup>, somente três tipos desempenham processos verdadeiramente importantes na mensuração de radiação, sendo eles: (a) o efeito fotoelétrico, (b) o efeito Compton e (c) a produção de pares<sup>13,30,38</sup>. A probabilidade de ocorrência desses processos está relacionada com a energia do fóton incidente e com o número atômico (Z) do material absorvedor, como mostra a Figura 1.

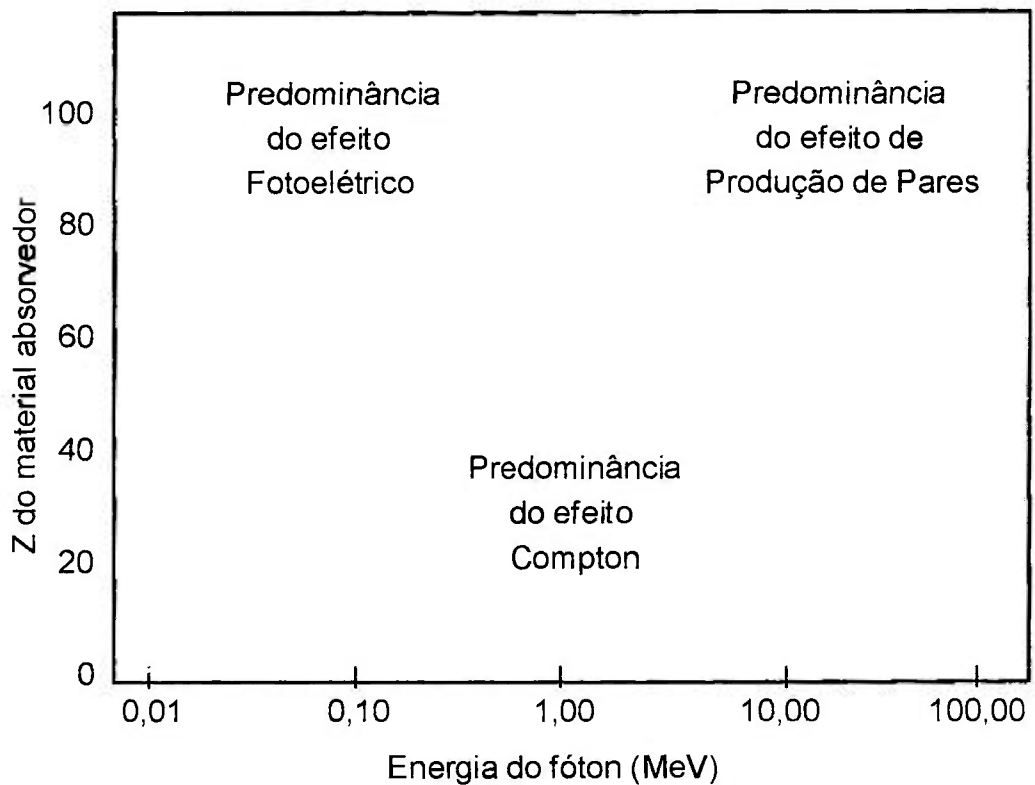


Figura 1 - Ilustração da predominância dos efeitos de interação da radiação em função da energia e do número atômico (Z) do material absorvedor. Figura modificada de Knoll<sup>30</sup>.

### 1.1.1 Efeito fotoelétrico

No efeito fotoelétrico toda energia do fóton incidente é transferida a um elétron orbital que, subseqüentemente, é ejetado da camada, sendo geralmente da camada K. Esse fotoelétron é ejetado com uma energia  $E_{fe}$  igual a diferença entre a energia do fóton incidente  $h\nu$  e a energia de ligação  $E_i$  do elétron, conforme a equação:

$$E_{fe} = h \nu - E_i \quad (1)$$

Em um segundo processo, ocorre o preenchimento da vacância eletrônica formada, acompanhada da emissão de um ou mais raios-X ou elétrons Auger. Esses são reabsorvidos devido as suas baixas energias gerando outros efeitos fotoelétricos. A energia total do fóton incidente é absorvida dentro do meio detector, provavelmente, devido ao seu pequeno alcance. No processo fotoelétrico, o coeficiente de absorção ( $\tau$ ) é estimado pela expressão<sup>32,48</sup>:

$$\tau \propto N.Z^5.(h\nu)^{-3.5} \quad (2)$$

onde  $N$  é o número de átomos por unidade de volume e  $Z$  o número atômico do absorvedor. O efeito fotoelétrico é predominante na interação de raios  $\gamma$  e X com energias baixas e em materiais de número atômico alto (elementos pesados)<sup>32</sup>.

### 1.1.2 Efeito Compton

O efeito Compton ocorre pela interação aleatória entre o fóton incidente e um elétron da órbita externa do material absorvedor, onde parte da energia do fóton é transferida a este elétron. É freqüentemente o mecanismo de interação predominante para energias  $h\nu$  médias, e pode ser tratado como um choque elástico entre o fóton e o elétron<sup>13,30</sup>.

Nesse processo de interação, o fóton incidente é defletido em um ângulo  $\theta$  com relação à sua direção original de incidência sendo que, na colisão, o fóton transfere parte de sua energia para um elétron que se torna um *elétron de recuo* ou *elétron Compton*<sup>30</sup>, com energia igual àquela transferida e que depende diretamente do ângulo  $\theta$  de incidência<sup>27</sup>.

O cálculo da energia do fóton espalhado ( $h\nu'$ ) é determinada pela equação (3), a qual é derivada do princípio da conservação de energia e da quantidade de movimento<sup>3,13,30</sup>:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + (h\nu / m_0 c^2) \cdot (1 - \cos \theta)} \quad (3)$$

Onde:  $h\nu$  = energia do fóton incidente,  
 $h\nu'$  = energia do fóton espalhado,  
 $\theta$  = ângulo do fóton espalhado em relação à direção incidente,  
 $m_0$  = energia da massa de repouso do elétron (0,511MeV) e  
 $c$  = e velocidade da luz no vácuo.

A energia distribuída depende do ângulo  $\theta$  formado entre a direção original do fóton incidente e a sua direção após o espalhamento. Se o fóton espalhado não for reabsorvido no meio detector, somente o elétron Compton contribuirá para a produção de luz. A probabilidade de ocorrência do efeito Compton também está relacionada com a quantidade de elétrons disponíveis

como alvos de espalhamento, logo, esta probabilidade aumenta linearmente com o aumento do número atômico ( $Z$ ) do material absorvedor<sup>30,42</sup>. Nos detectores cintiladores orgânicos predomina a ocorrência do efeito Compton devido aos elementos químicos das cadeias poliméricas que os constituem, na sua grande maioria são átomos de Carbono ( $Z = 6$ ) e Hidrogênio ( $Z = 1$ )<sup>30,32,42</sup>.

O fóton espalhado, pelo efeito Compton, pode ser reabsorvido pelo detector pelos dois processos já conhecidos; o efeito fotoelétrico ou uma outra ocorrência do efeito Compton. Se ocorrer o efeito fotoelétrico, a energia total inicial do fóton incidente é absorvida dentro do detector e este evento contribuirá para a composição do fotopico. Contudo, a ocorrência do efeito Compton permite que uma fração da energia do fóton incidente escape do detector produzindo um sinal elétrico de menor amplitude. Se na região Compton de um determinado fotopico incidir outros fotopicos de baixa intensidade, esses ficarão *mascarados*<sup>32,36</sup>. Dessa forma, a espectrometria de raios gama ou X fica comprometida, tornando-se difícil a identificação de fotopicos. Uma forma de melhorar a interpretação dos fotopicos sobrepostos à região Compton é a utilização da técnica conhecida como *Supressão Compton*<sup>3,6,13, 27,30,42</sup>.

Esta técnica consiste na utilização de sistemas detectores constituídos por um detector principal envolvido por um outro de maior dimensão e com os sinais selecionados por um critério de anticoincidência<sup>23,32,36,37</sup>, no qual: (a) os sinais gerados simultaneamente nos dois detectores ou exclusivamente no detector secundário são rejeitados e (b) somente os sinais proveniente do detector principal são aceitos. No efeito Compton, uma fração  $f$  dos fótons perde

sua energia no detector principal e a fração restante,  $1-f$ , no detector secundário gerando sinais simultâneos. Como o sistema eletrônico rejeita esta situação, verifica-se uma diminuição da intensidade de contagem na região do Compton contínuo<sup>23,32,43</sup>.

### 1.1.3 Produção de pares

A produção de pares é possível quando a energia do fóton incidente exceder em duas vezes a energia da massa de repouso do elétron orbital ( $1,022\text{MeV}$ )<sup>2,13,30</sup>. Esse processo de interação é predominante para energias elevadas, mais favorável para elementos com número atômico elevado e é proporcional ao quadrado do número atômico ( $Z^2$ )<sup>3,13,17,30</sup>.

A produção de pares inicia com a absorção da energia do fóton incidente pelo campo coulombiano do núcleo do átomo que posteriormente emite um par elétron-pósitron. Todo o excesso de energia do fóton acima de  $1,02\text{MeV}$ , requerida para formar o par, é convertida em energia cinética,  $E_c = h\nu - 2m_0c^2$ , do pósitron e do elétron, onde  $2m_0c^2$  é a energia equivalente às massas de repouso do par. O pósitron é aniquilado, interagindo com outro elétron, após transmitir por colisões sua energia cinética ao meio. No processo de aniquilação, a massa do par se transforma em energia eletromagnética originando, como produtos secundários dessa interação, dois fótons com energia de  $0,511\text{MeV}$ , que são emitidos em sentidos opostos<sup>23,32</sup>.



Foram descritos até aqui, os principais processos de interação entre as radiações ionizantes e a matéria, cujos fenômenos são aleatórios e probabilísticos. A aleatoriedade dos processos está ligada a energia da radiação incidente, enquanto a probabilidade pode ser descrita como a ocorrência da interação por unidade de percurso na matéria<sup>30</sup>. A esta probabilidade dá-se o nome de **coeficiente de atenuação**.

A Figura 2 ilustra o comportamento dos coeficientes de atenuação de um detector plástico cintilador e de um cristal de NaI(Tl), em função da energia da radiação gama. Como se observa da figura, os coeficientes de atenuação do NaI(Tl) são maiores do que os do plástico cintilador, devido a diferença de densidade dos detectores\* e dos números atômicos (Z) \*\* dos elementos químicos constituintes.

---

\* densidades: NaI(Tl) = 3,67

NE102A : 1,032g/cm<sup>3</sup>

\*\* Z : Na = 11 e I = 53

NE102A : H = 1 e C = 6

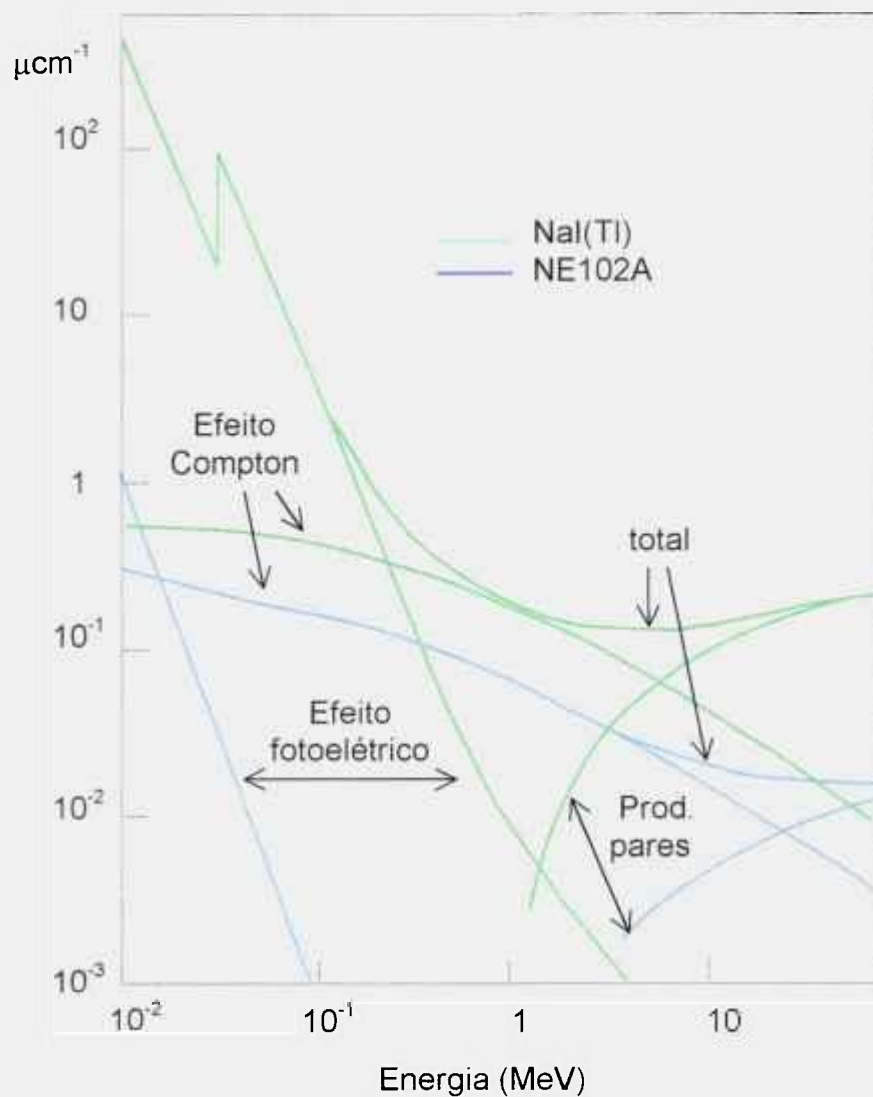


Figura 2 – Coeficientes para atenuação de raios gama para detectores cintiladores inorgânico de NaI(Tl) e plástico cintilador NE102A.

Figura modificada de Silva<sup>44</sup>.

## 1.2 Interação das partículas radioativas pesadas e/ou carregadas, com a matéria

Partículas pesadas e/ou carregadas, como as partículas  $\alpha$ , interagem com a matéria principalmente por meio de interações coulombianas decorrente de sua carga positiva e a carga negativa dos elétrons orbitais dos átomos do meio absorvedor<sup>30</sup>.

Essas partículas incidentes, em um cintilador, dissipam sua energia predominantemente por colisões inelásticas com os elétrons do átomo absorvedor, resultando na excitação e/ou ionização molecular<sup>2,3</sup>.

A trajetória de partículas pesadas e/ou carregadas, em cintiladores, é essencialmente em linha reta; exceto para uma eventual e rara colisão nuclear, onde ocorre um espalhamento da partícula<sup>3</sup>. A energia que é transferida aos elétrons nas colisões é cedida pela partícula, fazendo com que a velocidade dessa partícula sofra um decréscimo como resultado destas colisões<sup>30</sup>.

A energia máxima que uma partícula carregada de massa  $m$ , com energia cinética  $E$ , pode transferir para um elétron de massa  $m_0$ , em uma colisão simples é:  $\frac{4 \cdot E \cdot m_0}{m} \cong \frac{1}{500}$  da energia da partícula por núcleon<sup>30</sup>.

Como a distância de penetração (alcance) para partículas pesadas e/ou carregadas é muito pequena<sup>2,3,30</sup>, as interações ocorrem na superfície dos materiais absorvedores e esta característica da interação, principalmente em sólidos, é utilizada quando é necessário observar as interações em um volume pequeno do absorvedor. Essa característica é também utilizada para constatar se há extinção de fótons gerados pela excitação ou ionização de moléculas, como no caso dos detectores cintiladores.

A Figura 3 ilustra a perda de energia específica de partículas alfa em função da distância de penetração (alcance). Como se infere dessa figura, a partícula  $\alpha$  transfere com maior eficiência a sua energia no final de seu trajeto.



Figura 3 – Perda de energia em função da distância de penetração para partículas alfa. Figura modificada de Knoll<sup>30</sup>.

### 1.3 Detectores cintiladores

Um sistema detector plástico cintilador consiste basicamente da combinação de um sensor cintilador, um tubo fotomultiplicador e um circuito eletrônico associado para a detecção e mensuração de radiação ionizante<sup>13,30,40</sup>.

Os cintiladores são substâncias capazes de produzir luz quando a radiação ionizante dissipa sua energia em seu meio (absorvedor). Devido a pequena quantidade de luz produzida, é difícil quantificá-la diretamente, sendo necessário utilizar um dispositivo conhecido como tubo fotomultiplicador (ou fototubo), o qual converte inicialmente os fótons de luz em elétrons, para posterior amplificação deste número de elétrons gerados em um fator da ordem de  $10^6$ . Assim, na saída do fototubo, é gerada uma carga elétrica capaz de gerar um pulso elétrico com amplitude adequada para ulterior processamento eletrônico<sup>2,3,50</sup>.

Os cintiladores foram os primeiros detectores a serem utilizados na detecção de partículas radioativas em estudos de espalhamento de partículas alfa, efetuado por Rutherford, com um sólido cintilador de sulfeto de zinco dopado com prata (  $ZnS(Ag)$  ), em 1910<sup>48</sup>. No entanto, os detectores cintiladores passaram por um grande avanço tecnológico a partir da década de 40<sup>29</sup> e desde então tem sido utilizados para aplicações em diversas áreas<sup>12,26,47,54</sup>.

Os detectores cintiladores podem ser divididos em quatro grupos principais<sup>41,51,52</sup>.

- (a) Cristais inorgânicos (exemplos: NaI(Tl), CsI(Tl) e ZnS(Ag)),
- (b) Cristais orgânicos (exemplos: Antraceno e Transestilbeno),
- (c) Soluções cintiladoras: sólidas, líquidas ou gasosas e
- (d) Cintiladores gasosos

E em todos estes tipos de detectores cintiladores, as propriedades que devem ser consideradas em sua produção são<sup>2,3,30,33,39,42,45,47,49,53</sup>.

- (a) alta transparência à própria luz fluorescente,
- (b) tempo de decaimento de luminescência curto, da ordem de nanosegundos ( $\cong 10^{-9}$  segundos),
- (c) comprimento de onda de fluorescência concordante com a sensibilidade do tubo fotomultiplicador,
- (d) ausência de fosforescência notável em condições normais de trabalho e
- (e) possibilidade de confecção de blocos detectores grandes e na geometria desejada.

Os detectores cintiladores orgânicos atendem a estes quesitos. No entanto, esses detectores não são os mais indicados na espectroscopia de raios gama ou de raios-X devido a baixa resolução energética quando comparados com os cristais inorgânicos, que são preferidos na espectroscopia de raios gama

devido ao alto número atômico (Z) apresentado por seus elementos químicos constituintes<sup>8,14, 35, 37</sup>.

A baixa resolução energética dos cintiladores orgânicos é proveniente do baixo número atômico (Z) apresentado por seus principais elementos constituintes<sup>3,42</sup>; como já descrito no item 1.1.2. No entanto, quando a resolução não é importante, o detector plástico cintilador apresenta as seguintes vantagens sobre os cristais cintiladores: (a) não são higroscópicos, (b) têm estabilidade térmica alta, (c) têm resistência mecânica elevada, (d) são de fácil obtenção no tamanho e configuração geométrica desejados e (e) tem baixo custo de produção. Estas qualidades fazem do detector plástico cintilador uma alternativa bastante apreciável na área de detecção de radiação<sup>13,42</sup>. Por outro lado, a confecção de cristais inorgânicos de grandes dimensões, apresenta dificuldades na sua preparação, além de ser mais onerosa<sup>32</sup>. No Brasil ainda não existe laboratório com infra-estrutura para a fabricação de cristais inorgânicos de grandes dimensões.

#### **1.4 Cintiladores e o processo de cintilação**

Os compostos orgânicos fluorescentes (cintiladores) utilizados como dopantes dos plásticos devem ter a propriedade de receber e emitir energias de excitação com diferentes comprimentos de onda<sup>6,12, 28,35,41</sup>.

Os espectros de absorção e de emissão ópticas de solutos cintiladores possuem valores bastante distintos, o que possibilita a transformação das energias na região do ultravioleta em luz na região do visível<sup>4,23</sup>; conforme ilustra a Figura 4.

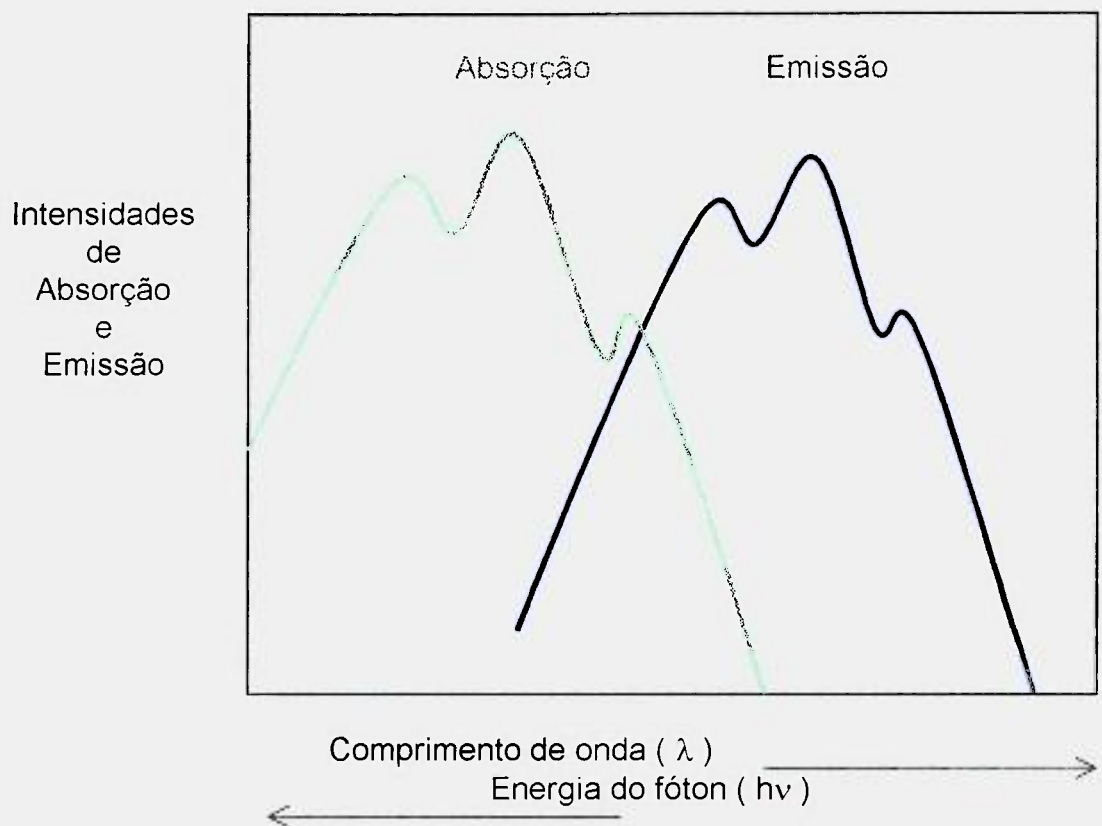


Figura 4 - Espectros de absorção e emissão óptica de um cintilador orgânico.

Figura modificada de Knoll<sup>30</sup>.



### 1.4.1 A migração de energia na cadeia polimérica

O processo de cintilação no detector plástico cintilador é produzido numa seqüência de eventos que inclui: (1) a cadeia polimérica, (2) o soluto primário PPO e (3) o soluto secundário POPOP. No detector, os anéis aromáticos são excitados predominantemente pela energia da radiação incidente devido a sua alta concentração, comparativamente aos solutos que representam menos de 1% da solução sólida. O principal processo responsável pela cintilação é o de excitação dos orbitais<sup>32,35</sup>.

O estado não excitado dos elétrons " $\pi$ ", principalmente das moléculas aromáticas, é denominado estado fundamental *singlete*,  $S_0$ . Quando estes elétrons são excitados por uma energia do meio, eles "saltam" de seus níveis orbitais e podem passar para estados de singletos mais elevados onde os spins continuam emparelhados ou podem ainda chegar a um estado *tripleto*, onde ocorre o desemparelhamento dos spins<sup>1,4</sup>. Os estados excitados singlete e tripleto existem até um nível máximo de energia, onde a partir daí ocorre a ionização da molécula<sup>35</sup>.

As moléculas da solução, do detector plástico cintilador, estão em constante movimento browniano e a transferência de energia é possível quando uma molécula excitada colide com uma outra não excitada transferindo sua energia, e assim sucessivamente. Quando uma molécula é excitada tende a se desexcitar e voltar a seu estado fundamental ou de equilíbrio.

A desexcitação ocorre por transferência de energia para uma molécula não excitada<sup>3,4</sup>. Essa transferência de energia pode ser justificada de três processos diferentes, a saber:

- (a) formação de dímeros,
- (b) difusão térmica ou
- (c) interação à distância entre dipolo-dipolo.

A transferência de energia ocorre no detector plástico cintilador até que toda energia disponível é transferida para uma molécula não excitada do soluto cintilador<sup>3,4</sup>.

O soluto cintilador que absorve esta energia é considerado o *cintilador primário*, nesse caso específico, o PPO. As moléculas de PPO são excitadas quando recebem a energia proveniente dos anéis benzênicos e a transforma em fótons de luz, com comprimento de onda ainda na região do ultravioleta, por processo de fluorescência. Esses fótons migram pela solução até encontrarem uma molécula do *cintilador secundário*, neste trabalho utilizou-se o POPOP.

A formação de dímeros e a interação dipolo-dipolo entre as moléculas de POPOP tem uma probabilidade quase nula de ocorrer devido a baixa concentração existente na solução. Assim, as moléculas de POPOP são excitadas, provavelmente, a partir dos fótons de luz produzidos pelo PPO por meio de *fotocaptura*<sup>4</sup>. A desexcitação das moléculas de POPOP ocorre também pelo processo de fluorescência, onde os fótons são emitidos com menor energia

e, conseqüentemente, com maior comprimento de onda, passando assim para a região da luz visível<sup>32,35</sup>. A Figura 5 ilustra as transformações de energia que ocorrem com as moléculas quando excitadas por radiações ionizantes.

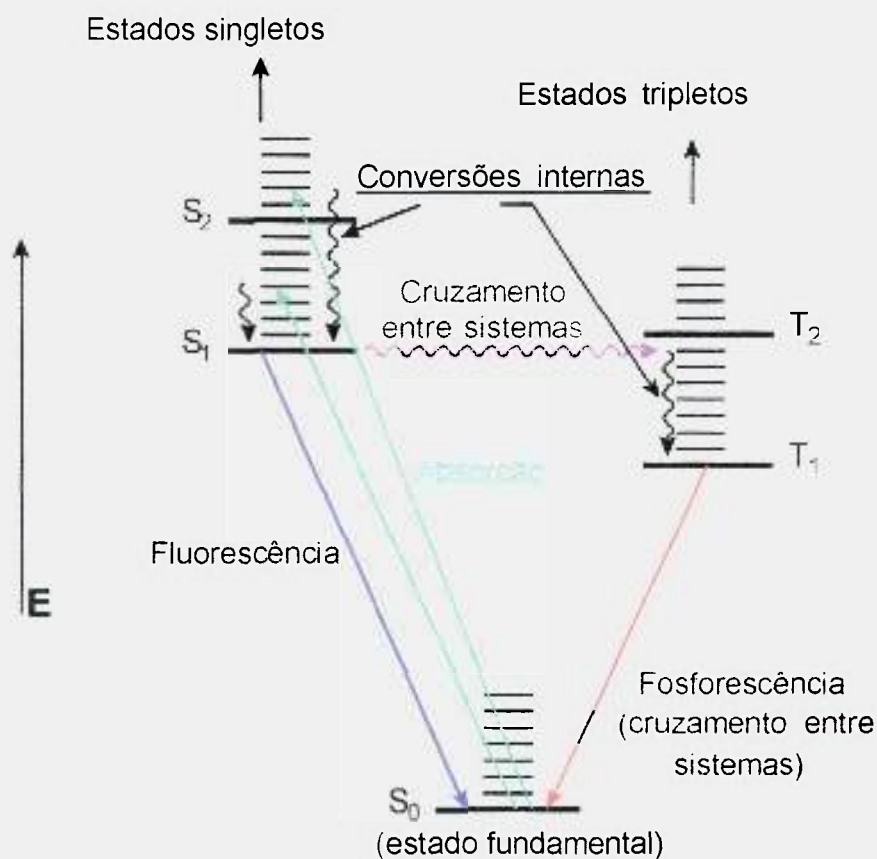


Figura 5 - Ilustração das transformações de energia possíveis em moléculas excitadas por radiações ionizantes. Figura modificada de Allinger<sup>1</sup>.

### 1.4.2 O efeito “*Quenching*”

O monômero de estireno ultra puro é requerido para eliminar a probabilidade de ocorrência de um efeito conhecido como *quenching*, nos detectores de radiação<sup>20,32,42</sup>. O efeito *quenching* está diretamente relacionado com impurezas que possam existir no meio detector. Essas impurezas, quando contidas na matriz polimérica, recebem a energia transmitida através das cadeias e a utiliza em outras transformações físico-químicas indesejadas no processo de cintilação, pois comprometem a eficiência de cintilação dos detectores plásticos cintiladores, atenuando ou mesmo extinguindo feixes de fótons<sup>32,35,42</sup>.

A eficiência de cintilação pode ser descrita como a fração de energia da partícula, ou fóton incidente, que é convertida em fótons de luz com comprimento de onda compatibilizado com o fotosensor, neste caso especificamente um tubo fotomultiplicador. Logo, o efeito *quenching* compromete diretamente a eficiência de cintilação.

## 1.5 O Estireno e o Poliestireno

O etil-benzeno, comumente denominado estireno, é uma substância incolor que tem ponto de ebulição em 143°C e se polimeriza produzindo um sólido transparente. A polimerização do monômero de estireno ocorre pelo duplo entrelaçamento olefínico formado pelos meros gerados devido ao rompimento de

uma das ligações existentes nas duplas ligações covalentes da parte alquílica da molécula<sup>1,10,18</sup>. Após o rompimento das ligações e o rearranjo das moléculas formadas, obtém-se um sólido denominado poliestireno; que é um plástico termofixo<sup>18</sup>.

O poliestireno é utilizado como matriz polimérica na incorporação de compostos fluorescentes, como por exemplo PPO e POPOP, em suas cadeias tornando-se assim um detector plástico cintilador. As estruturas das substâncias utilizadas na confecção dos detectores plásticos cintiladores neste trabalho estão ilustradas na Figura 6.

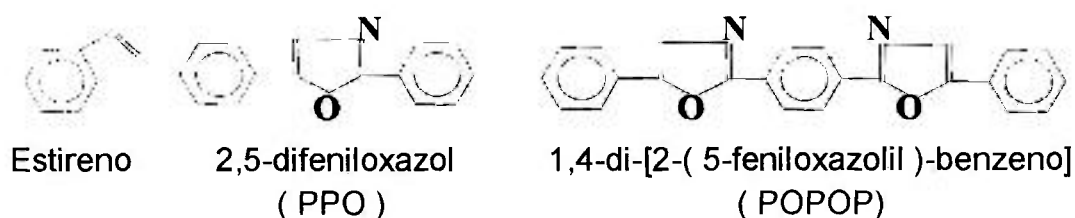


Figura 6 - Substâncias químicas utilizadas na confecção dos detectores plásticos cintiladores, nos laboratórios do IPEN.

Nos detectores plásticos cintiladores, as cadeias formadas na polimerização devem ser longas para favorecerem o processo de migração da energia<sup>42</sup>. Polímeros de massa molar baixa, produzidos a temperaturas elevadas, reduzem a produção de luz no detector e as propriedades mecânicas do polímero. Uma ilustração de parte da cadeia polimérica do poliestireno e o efeito da massa molar na eficiência de produção de luz são mostradas na Figura 7.

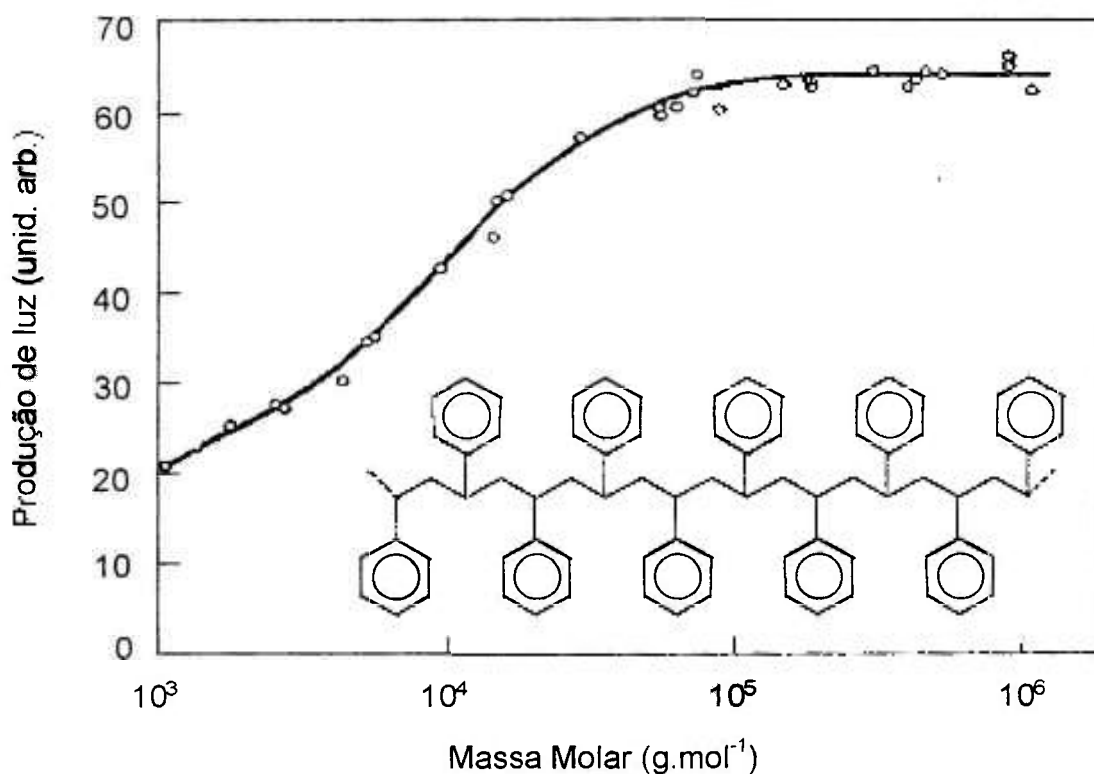


Figura 7 – Ilustração de parte de uma cadeia de poliestireno e gráfico da eficiência na produção de luz em função da massa molar de um polímero (dados obtidos por Funt e col.<sup>19</sup> para o poliviniltolueno).

Como pode ser observada na Figura 7, o rendimento da produção de luz está relacionado com o comprimento da cadeia<sup>2,3,19</sup>. Segundo Funt e col.<sup>19</sup> o tamanho da cadeia exerce um papel importante no processo de transferência de energia, ou seja, polímeros de massa molar baixa produzem detectores cintiladores de qualidade inferior.

Os anéis benzênicos são os responsáveis pela migração da energia através da molécula. A solução a ser polimerizada deve ser de grande pureza,

livre de inibidores, iniciadores, *catalisadores* e quaisquer outras partículas que possam interferir na migração da energia pelos anéis<sup>42</sup>.

Os compostos fluorescentes disponíveis no mercado tem o grau de pureza adequado para utilizações como cintiladores, não sendo necessário purificá-los. No entanto, o monômero de estireno comercial necessita de uma purificação prévia por não apresentar o grau de pureza desejado, como também, para remoção de inibidores, adicionados pelos fabricantes para evitar a polimerização do monômero durante a estocagem e o transporte.

### **1.6 Purificação do monômero de Estireno**

O monômero de estireno comercialmente disponível no mercado apresenta pureza aproximada de 99,5%. Os principais fabricantes utilizam a técnica de desidrogenação do etil-benzeno para produção de estireno, e a composição química típica do produto bruto é a seguinte<sup>9,22</sup>:

◇ Estireno:	38,5%
◇ Etil-benzeno:	57,0%
◇ Benzeno:	1,6%
◇ Tolueno:	2,6%
◇ "Highers":	0,25%

“Highers” são as substâncias formadas na desidrogenação do etilbenzeno, que possuem o ponto de ebulição acima de 165°C.

Especificações para o grau de pureza requerido para o monômero de estireno comercial não são uniformes entre os fabricantes. Uma tentativa de especificação está proposta como padrão pela “American Society for Testing and Materials” (ASTM) e é mostrada na tabela 1.

Tabela 1 - Especificação da ASTM (proposta) para monômero de estireno<sup>22</sup>.

CARACTERÍSTICAS	Grau 993	Grau 996
Pureza mínima (%)	99,3	99,6
Cor, APHA, escala de platinun-cobalt, máximo	20	10
Aldeídos, como benzaldeído, máximo (%)	0,02	0,02
Peróxidos, como peróxido hidrogenado, máximo (%)	0,01	0,01
Enxofre, máximo (%)	0,003	0,003
Polímero, máximo (%)	0,001	0,001
Inibidor, ppm	10 – 15*	10 – 15*

\* Ou como solicitado pelo usuário.

Na maioria das aplicações, essas pequenas impurezas não interferem nas propriedades do monômero, possibilitando a sua utilização direta. Entretanto, para aplicações especiais em que necessita-se de monômero ultra puro, faz-se necessária a remoção dessas impurezas (traços).



Amostras de alta pureza podem ser obtidas pela purificação adicional em laboratório, tomando-se as precauções e procedimentos necessários para evitar contaminações. Neste trabalho, a purificação foi realizada pela destilação a vácuo. Esta técnica é a mais apropriada por requerer baixas temperaturas e assim minimizar a formação de polímeros durante a purificação<sup>22</sup>.

O monômero de estireno é uma substância química reativa e, devido a incompatibilidade de diversos materiais com o estireno, o sistema de destilação deve ser inteiramente de vidro, evitando junções com materiais de borracha, cortiça e silicone.

Esse sistema ainda deve ser rigorosamente limpo. Um método de limpeza do material consiste em submeter todo equipamento de vidro ao tratamento térmico, com o intuito de eliminar resíduos orgânicos. Após o tratamento térmico, deve-se eliminar os resíduos inorgânicos com uma lavagem comum e enxaguá-lo com água deionizada. A operação de limpeza é completada pela passagem de ar quente no sistema<sup>22</sup>.

O sistema de aquecimento da destilação deve transmitir calor uniformemente ao monômero. Uma manta de aquecimento ou um banho térmico de glicerina são os mais indicados para evitar superaquecimentos localizados que provocam *bumping*. Para evitar o *bumping* na destilação, deve-se utilizar pequenas esferas de vidro dentro do balão de monômero, manter o aquecimento distribuído uniformemente e a profundidade do líquido no recipiente de destilação não deve ser excessiva.

A temperatura recomendada para o refrigerante utilizado na condensação do monômero é de  $\leq 10^{\circ}\text{C}$ . O líquido refrigerante deve passar primeiramente pelo condensador e depois na coluna que se liga ao balão de recebimento do monômero destilado, evitando refluxo. É importante também que este balão de recebimento fique acondicionado num banho de gelo para prevenir a formação de polímero<sup>22</sup>.

O monômero purificado, livre de inibidor, não deve permanecer em temperatura ambiente por mais de uma hora e sua estocagem à  $0^{\circ}\text{C}$  é considerada satisfatória. Do ponto de vista operacional, o principal problema na destilação do estireno é evitar a sua polimerização.

Isto é contornado mantendo-se a destilação à baixa temperatura e à baixa pressão, tomando-se como base a curva de pressão de vapor do monômero de estireno. A temperatura da destilação não deve exceder  $87^{\circ}\text{C}$  e resultados satisfatórios são obtidos operando entre 50 e 100 mmHg de pressão. Temperaturas baixas (aproximadamente  $0^{\circ}\text{C}$ ) são as mais ideais para evitar a formação de polímeros, contudo requerem um sistema de resfriamento de água. A temperatura deve ser rigorosamente controlada para evitar flutuações de pressão, e conseqüentemente *bumping*. Na obtenção de estireno ultra puro o manuseio é tão importante quanto a própria destilação<sup>22</sup>.

Deve-se evitar o contato entre o estireno destilado e o ar, para inibir a formação de peróxidos que se formam na presença de ar devido a reatividade do

monômero. É recomendada a utilização imediata do monômero destilado ou armazenamento à baixa temperatura (0°C) em recipientes selados.

O monômero de estireno ultra-puro é necessário na utilização como matriz polimérica dos compostos orgânicos fluorescentes para evitar o *quenching* e, conseqüentemente, obter uma eficiência alta na produção de luz do detector plástico cintilador.

### **1.7 Propósito do trabalho**

Otimizar o método de polimerização da solução do monômero de estireno dopada com os cintiladores orgânicos PPO e POPOP, para desenvolver e produzir detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões.

Para a otimização da metodologia foram avaliadas:

- (a) a eficiência da purificação do monômero estireno,
- (b) a influência das superfícies dos moldes metálicos no polímero e
- (c) a influência de catalisador químico nas características do detector plástico cintilador quanto à densidade, temperatura de amolecimento, luminescência, transmitância, tempo de decaimento e rendimento de produção de luz, pela excitação com radiação alfa e gama.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes e materiais utilizados

- ◇ Ácido clorídrico (HCl) - grau técnico - Merck
- ◇ Ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) - grau técnico - Merck
- ◇ Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) - grau técnico - Merck
- ◇ Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - grau técnico - Merck
- ◇ Desengraxante Enbond Z-72
- ◇ Etanol 95% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) P.A. - Merck
- ◇ Etileno glicol (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) - grau técnico - J.T.Baker.
- ◇ Monômero de estireno (H<sub>2</sub>CCHC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) - pureza 99,6% - Companhia Brasileira de Estireno
- ◇ Graxa de silicone de viscosidade de 0,5 McStokes - Dow Corning
- ◇ Hidróxido de sódio (NaOH) - grau técnico - Merck
- ◇ Nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) super seco - White Martins
- ◇ Nitrogênio líquido (N<sub>2</sub>) - White Martins
- ◇ Óleo térmico - Termoil
- ◇ Óxido de cromo III (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) P.A. - Vetec
- ◇ 1,1-bis(terc-peroxibutil)ciclohexano (TRIGONOX 22-C50) P.A. - Akzo
- ◇ 1,4-di[2-(5-feniloxazolil)benzeno] (POPOP) (C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) P.A. - Sigma Chemical Co.

- ◇ 2,5-difeniloxazol (PPO) (C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO) P.A. - Sigma Chemical Co.
- ◇ Baguetas de vidro - Vidrolex
- ◇ Balões de fundo redondo com capacidade de cinco litros - Pyrex®
- ◇ Béqueres de vidro com capacidade de cinco litros - Pyrex®
- ◇ Chapas de aço inoxidável AISI 304 de 2mm de espessura - Acesita
- ◇ Chapas de alumínio ASTM 1200 de 2mm de espessura - Alcan
- ◇ Condensador de vidro Pyrex com juntas esmerilhadas e com entradas para termômetro e manômetro utilizados na destilação a baixa pressão (Projetado no IPEN-CNEN/SP)
- ◇ Cubas térmicas
- ◇ Feltro para polimento, mod. nº 40-7308 - BuehlerLtd Ltd. U.S.A.
- ◇ Fita de teflon para vedação, 18mm x 50m - Firlon
- ◇ Funil de vidro grande com haste média - Vidrolex
- ◇ Mangueiras de polietileno - mod. poly-fio 44P, Detroit
- ◇ Mangueiras de naugênio - Naugem
- ◇ Ratoeiras de vidro pyrex, projetadas e fabricadas nas oficinas do IPEN
- ◇ Tubos de aço inox AISI 304 com 3/8" de diâmetro externo e 2mm parede - Acesita
- ◇ Tubos de alumínio ASTM 1200 com 3/8" de diâmetro externo e 2mm parede - Alcan.

## 2.2 Equipamentos utilizados

### a) Purificação do monômero de estireno

- ◇ Bomba de vácuo mecânica – mod. 07 - HF vácuo Indústria e Comércio Ltda
- ◇ Manta de aquecimento com controlador de temperatura, mod. Q.321.A.28/9  
Quimis Aparelhos Científicos Ltda
- ◇ Sistema de refrigeração, mod. RAI 015 ACE - Refriac – Refrigeração e Ar  
Condicionado Ltda
- ◇ Termômetros de mercúrio com escala de -10 à 110°C - Vidrolex
- ◇ Manômetro (escala 0 – 760mmHg) - Cellabras

### b) Fabricação dos moldes metálicos

- ◇ Máquina de solda TIG, mod. LTA.350 AC/DC - Esab-Oxiplasma

### c) Decapagem dos moldes metálicos

- ◇ Chapa de aquecimento, mod. 753-A - Fisatom
- ◇ Jato de areia, mod. BU 7570 - Blastibrás

### d) Preparação da solução cintiladora

- ◇ Balança Analítica, mod. H-14 - Metler
- ◇ Chapa de aquecimento, mod. Q.313.22 - Quimis Aparelhos Científicos Ltda

**e) Polimerização da solução cintiladora**

- ◇ Controlador de temperatura, mod. JD.13.A - JD
- ◇ Lacrador de tubos, mod. 932570 - QG Equipamentos
- ◇ Serpentinhas de aço inox e de cobre para resfriamento com tubos com de 3/8" diâmetro externo e 2 mm parede (Projetado e fabricado no IPEN)
- ◇ Termopar cromel-alumel tipo K - ECIL
- ◇ Termômetro eletrônico, mod. 2168<sup>A</sup> - Omega Engineering

**f) Desmoldamento do plástico cintilador**

- ◇ Tesoura elétrica, mod. 0601507134 - Robert Bosch

**g) Usinagem e polimento do plástico cintilador**

- ◇ Lixadeira oscilante, mod. LO 230 - Robert Bosch
- ◇ Politriz, mod. 87755 - Precision Scientific

**h) Caracterização do plástico cintilador**

- ◇ Amplificador , modelo 450 - Ortec
- ◇ Amplificador, modelo 474 - Ortec
- ◇ Analisador multicanal, mod. 918 - Ortec
- ◇ Bases para tubo fotomultiplicador mod. 265 - Ortec
- ◇ Conversor de tempo para amplitude mod. 437-A - Ortec
- ◇ Cronômetro mod. 776 - Ortec
- ◇ Discriminador de fração constante, mod. 463 - Ortec
- ◇ Espectrofotômetro UV-visível, mod. DMS 100 - Intralab

- ◇ Espectrômetro de fluorescência de Raios-X , modelo semi automático - Rigaku-Denki
- ◇ Monocromador, modelo FP550A - JASCL
- ◇ Pré-amplificador, modelo 276 - Ortec
- ◇ Tubo fotomultiplicador , modelo 329 - Hamamatsu
- ◇ Tubo fotomultiplicador modelo 8850 - RCA

### **2.3 Procedimentos experimentais**

O procedimento experimental para confecção do detector plástico cintilador consiste basicamente de:

- a) purificação do monômero de estireno,
- b) preparação da solução cintiladora e
- c) polimerização da solução.

#### **2.3.1 Purificação do monômero de Estireno**

O monômero de estireno foi previamente purificado por sucessivas destilações à baixa pressão (10mmHg) e a temperatura de 31°C<sup>20</sup>. A Figura 8 ilustra o sistema de destilação utilizado na purificação do monômero.





Figura 8 - Ilustração do sistema de destilação utilizado na purificação do monômero de estireno nos laboratórios do IPEN.

O sistema foi confeccionado inteiramente em vidro e foram utilizadas fitas de teflon para vedações das junções. Com o intuito de distribuir a temperatura uniformemente no monômero, uma manta de aquecimento com controlador de temperatura foi utilizada para acondicionar o recipiente de destilação (balão de fundo redondo de 5 litros).

O balão foi preenchido em aproximadamente 20% do seu volume com o monômero de estireno e bolinhas de vidro foram adicionadas para evitar o *bumping* durante a ebulição. A temperatura de destilação foi controlada em 31°C,

mantendo a pressão a 10 mmHg. A condensação do vapor foi realizada pela passagem no condensador de uma mistura aquosa de propileno glicol resfriada a 4°C. Esta temperatura foi obtida utilizando-se um sistema de refrigeração RAI 015 ACE da Refriac. O balão de recolhimento do monômero destilado foi acondicionado numa cuba térmica contendo cubos de gelo, para evitar a formação de polímeros.

Na saída do sistema de destilação, entre o braço lateral da alonga de recolha e a bomba de vácuo, foram incorporadas duas ratoeiras de refrigeração para proteger a bomba de vapores de estireno arrastados do monômero em destilação. Manteve-se essas ratoeiras mergulhadas em cubas térmicas, contendo nitrogênio líquido, para a condensação dos vapores presentes. A eficiência da destilação foi avaliada pela medidas de transmitância sendo que o monômero foi destilado sucessivamente até atingir a transmitância desejada.

### **2.3.2 Preparação da solução cintiladora**

A solução cintiladora foi preparada misturando 0,5% de PPO e 0,05% de POPOP, em peso, ao estireno previamente purificado e introduzida no molde adequado para subsequente polimerização.

A primeira etapa do trabalho foi otimizar o método de polimerização da solução cintiladora, confeccionando detectores plásticos cintiladores de

pequenas dimensões. Após a análise dos resultados obtidos, os detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões foram produzidos pelo método otimizado.

### **2.3.3 Confeção de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões**

Para otimização do método de polimerização utilizando catalisador químico foram primeiramente confeccionados plásticos cintiladores de pequenas dimensões com concentrações diferentes de catalisador. Esse estudo teve a finalidade de determinar a concentração de catalisador adequada para a polimerização da solução cintiladora, sem interferir nas suas características como detector de radiação.

#### **2.3.3.1 Confeção de moldes metálicos**

Para a preparação dessas amostras, moldes metálicos de pequenas dimensões foram confeccionados utilizando tubos de alumínio de diâmetro externo de 63mm, espessura da parede de 3mm e comprimento de 200mm, conforme ilustra a Figura 9.

As tampas dos moldes foram feitas utilizando chapas de alumínio com 2mm de espessura e, junto as tampas, foram soldados dois tubos de alumínio com diâmetro externo de 9mm, espessura de parede de 1,5mm e comprimento de 200mm, para o arraste do N<sub>2</sub> gasoso. Todas as partes foram soldadas por processo de solda TIG.

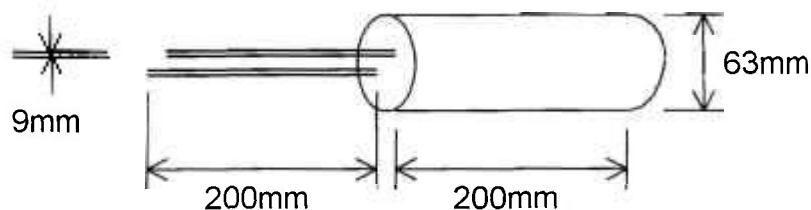


Figura 9 - Ilustração do molde para polimerização de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.

### 2.3.3.2 Preparação da superfície das paredes dos moldes metálicos

Para diminuir a reação do monômero de estireno com os metais do corpo do molde e facilitar o desmoldamento do detector plástico cintilador obtido após a polimerização da solução, as superfícies metálicas foram preparadas por processos de desengraxamento e decapagem.

Os procedimentos seguintes foram realizados:

- ◇ Polimento da superfície interna do molde com lixas de papel abrasivas com granulometria 280, apropriada para o tratamento da superfície,
- ◇ Preenchimento do molde com solução aquosa de NaOH 10%, e mantido por dez minutos em uma temperatura variando de 60 e 70°C,
- ◇ Enxágüe com água destilada,
- ◇ Preenchimento do molde com solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 50%, e mantido em temperatura ambiente por quinze minutos,
- ◇ Lavagens sucessivas do molde com água destilada, no mínimo três vezes, a temperatura ambiente e
- ◇ Enxágüe da superfície do molde com etanol, para completar a sua secagem.

#### **2.3.4 Polimerização de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões**

Em cada molde metálico foram colocados 400mL de solução cintiladora com diferentes concentrações de catalisador 1-1, bis (terc-peroxibutil) ciclohexano, a saber: (a) 1,0%, (b) 0,5%, (c) 0,25%, (d) 0,12%, (e) 0,06%, (f) 0,03%, (g) 0,015% e (h) 0,008%.

As concentrações de catalisador foram obtidas por diluições sucessivas, à partir de concentração de 1,0%. Para fins comparativos, uma amostra da mesma solução cintiladora foi polimerizada na ausência de

catalisador. A seguir, conectou-se uma mangueira em cada molde com o intuito de arrastar  $N_2$  gasoso para promover uma atmosfera inerte no processo de polimerização da solução. Os nove moldes foram emergidos em banho de óleo para aquecimento das soluções cintiladoras de forma homogênea. O processo de polimerização para aquecimento das soluções cintiladoras de forma homogênea. O processo de polimerização foi iniciado em temperatura ambiente. A temperatura do banho foi elevada gradativamente até atingir  $120^\circ\text{C}$ . A emissão de vapores orgânicos pelo tubo de escape de  $N_2$  indica o início da polimerização da solução contendo o catalisador. O tempo de início da emissão de gases variou em função da concentração do catalisador. A seguir, a temperatura foi reduzida para  $80^\circ\text{C}$ , os tubos dos moldes metálicos foram lacrados por esmagamento e essa temperatura foi mantida por uma semana. A Figura 10 ilustra os moldes metálicos lacrados .



Figura 10 - Ilustração dos moldes lacrados contendo as soluções para a produção dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.

Decorrida uma semana, a temperatura foi elevada para 110°C e mantida por doze horas para promover a cura do polímero. A cura de polímeros tem por finalidade a remoção de monômero residual que possa existir em meio ao polímero formado. A seguir a temperatura foi elevada para 120°C e mantida por uma hora, garantindo assim a cura completa do polímero. Após essa operação, a solução foi resfriada lentamente, à taxa de 10°C/hora até atingir a temperatura ambiente.

### **2.3.5 Usinagem e polimento do detector plástico cintilador**

Os detectores plásticos cintiladores produzidos foram usinados, em torno mecânico, nas dimensões de 25,4mm de diâmetro e 25,4mm de altura.

A usinagem foi feita lentamente evitando choques mecânicos capazes de produzir danos ao bloco plástico. Em seguida foram polidos com lixas de papel abrasivas com granulação apropriada, iniciando com granulometria 280 e diminuindo gradativamente a granulometria até 600 para eliminar eventuais ranhuras. Na etapa posterior foram polidos em uma politriz, utilizando feltro e uma solução aquosa de óxido de cromo III, grau P.A. (à 10%) como abrasivo.

### **2.3.6 Caracterização do detector plástico cintilador**

#### **2.3.6.1 Determinação de densidade**

As densidades dos blocos dos detectores plásticos cintiladores foram determinadas pela razão entre a massa de cada bloco e o seu volume.

A influência da concentração do catalisador na densidade do plástico cintilador foi avaliada por regressão linear. Adotou-se como critério de significância o valor da probabilidade “P” do coeficiente de correlação “r” ao nível de  $P \leq 0,05^{46}$ , sendo P a probabilidade de que  $n$  medidas de duas grandezas não-correlacionadas produzam um coeficiente de correlação, neste caso linear,  $r \geq r_0$ .

#### **2.3.6.2 Determinação da temperatura de amolecimento**

A temperatura de amolecimento dos detectores foi avaliada por imersão do bloco em banho de óleo de silicone.

A temperatura do óleo foi aumentada gradativamente e após cada equilíbrio térmico avaliou-se a dureza do plástico com uma espátula.



### **2.3.6.3 Avaliação de impurezas no detector plástico cintilador**

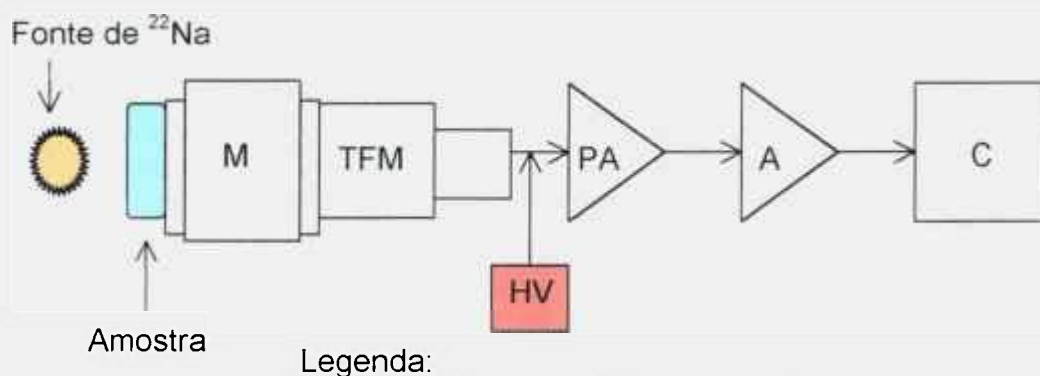
A presença de contaminantes nos detectores plásticos cintiladores produzidos (Al, Cu, S, Mn, Zn, Ni, Cr, Fe, P e S), provenientes dos moldes metálicos, foi avaliada por análise semiquantitativa por fluorescência de raios-X. Para isso foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X modelo semi-automático, marca Rigaku-Denki Co.

### **2.3.6.4 Ensaios ópticos**

As propriedades ópticas foram avaliadas por meio de medidas em amostras dos detectores plásticos cintiladores, com dimensões de 10 x 10 x 45mm (paralelepípedos), utilizando um Espectrofotômetro UV-visível, modelo DMS-100, marca INTRALAB. Nestas medidas, obteve-se a transmitância da amostra em função do comprimento de onda da radiação. As medidas foram efetuadas nos comprimentos de onda de 200 a 900nm. O comprimento do caminho óptico foi de 10mm.

### 2.3.6.5 Determinação de emissão de luminescência

O espectro de emissão de luminescência foi determinado de acordo com o diagrama representado na Figura 11. Posicionou-se uma fonte radioativa de  $^{22}\text{Na}$  (511keV) em frente de cada amostra dos detectores plásticos cintiladores acoplado na entrada do monocromador modelo FP550A. Os pulsos de luz monocromatizados, provenientes do detector, foram convertidos em impulsos elétricos por meio de um tubo fotomultiplicador Hamamatsu, modelo 329, acoplado opticamente na saída do monocromador. A eletrônica associada utilizada para a análise foi composta de um pré-amplificador ORTEC, modelo 276, um amplificador ORTEC, modelo 474 e um contador associado a um cronômetro ORTEC, modelo 776. A intensidade de luminescência foi determinada nos comprimentos de onda entre 200 e 800nm.



M	=	Monocromador
TFM	=	Tubo fotomultiplicador
PA	=	Pré-amplificador
A	=	Amplificador
C	=	Contador
HV	=	Fonte de alta tensão

Figura 11 - Diagrama do sistema eletrônico utilizado para medidas de comprimento de onda de luminescência máxima.

### 2.3.6.6 Determinação da altura de pulso

O rendimento de produção de luz foi avaliado pela comparação da altura de pulso com o detector plástico cintilador produzido pela polimerização: (a) com catalisador e (b) sem catalisador. Nesse experimento os detectores possuíam a geometria de 25,4mm de diâmetro x 25,4mm de altura (cilindros).

Para a medida de altura relativa de pulso, os detectores foram acoplados com graxa de silicone, ultra pura (Dow Corning 0,5 McStokes), a um tubo fotomultiplicador bi-alcalino, modelo 8850, marca RCA, conectado a um pré-amplificador modelo 276 da Ortec, como ilustra a Figura 12. Os sinais desse sistema foram introduzidos num amplificador modelo 450, marca Ortec. A altura de pulso foi determinada pela posição do pico de contagem máxima utilizando-se um analisador multicanal modelo 918 da Ortec.

A altura de pulso relativa foi expressa em termos fracionais, tomando-se o resultado dos detectores plásticos cintiladores polimerizados com catalisador como numerador e dos detectores confeccionados pela polimerização termal como denominador. As fontes radioativas utilizadas nas caracterizações foram de  $^{241}\text{Am}$  (5,5MeV) emissora alfa e de  $^{137}\text{Cs}$  (667keV) emissora gama.

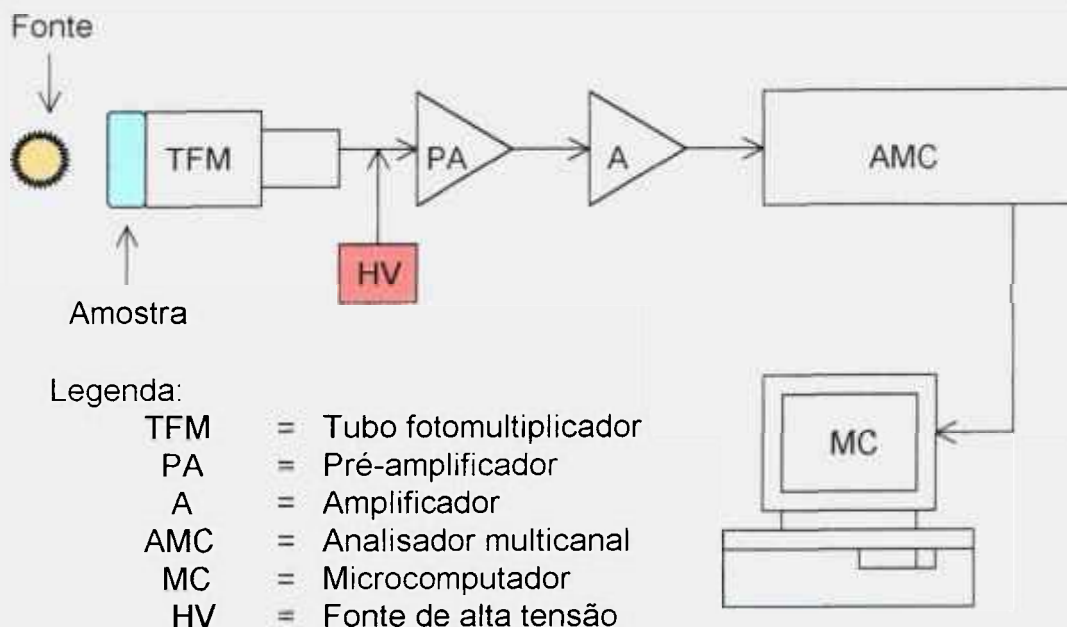


Figura 12 - Diagrama do sistema eletrônico utilizado para medidas de altura de pulso.

### 2.3.6.7 Determinação de tempo de decaimento

O tempo de decaimento de luminescência foi determinado pela técnica de contagem de único-fóton<sup>36</sup>, conforme esquema mostrado na Figura 13. Amostras dos detectores plásticos cintiladores foram colocadas na entrada da fenda do monocromador, modelo FP550, JASCL e excitadas com radiação gama de aniquilação proveniente de uma fonte de  $^{22}\text{Na}$  (511keV). Os fótons monocromatizados foram direcionados para um tubo fotomultiplicador Hamamatsu, modelo 329 dando origem a impulsos eletrônicos e submetidos a um retardo em tempo de  $1,1\mu\text{s}$  (modelo 416A da Ortec) a fim de compatibilizá-los em

tempo de análise com o sinal direto de um cintilador NE-102A acoplado a um tubo fotomultiplicador (modelo 8850, marca RCA), com a finalidade de gerar os sinais nos controles de tempo zero. Os sinais de tempo zero (NE-102A) e aqueles retardados (amostras) foram enviados ao módulo discriminador de fração constante (modelo 463 da Ortec), e distribuídos ao conversor de tempo para amplitude como sinal inicial e final, respectivamente. O analisador multicanal foi alimentado com pulsos do conversor e a curva de decaimento de luminescência foi determinada para um comprimento de onda de emissão conhecido.

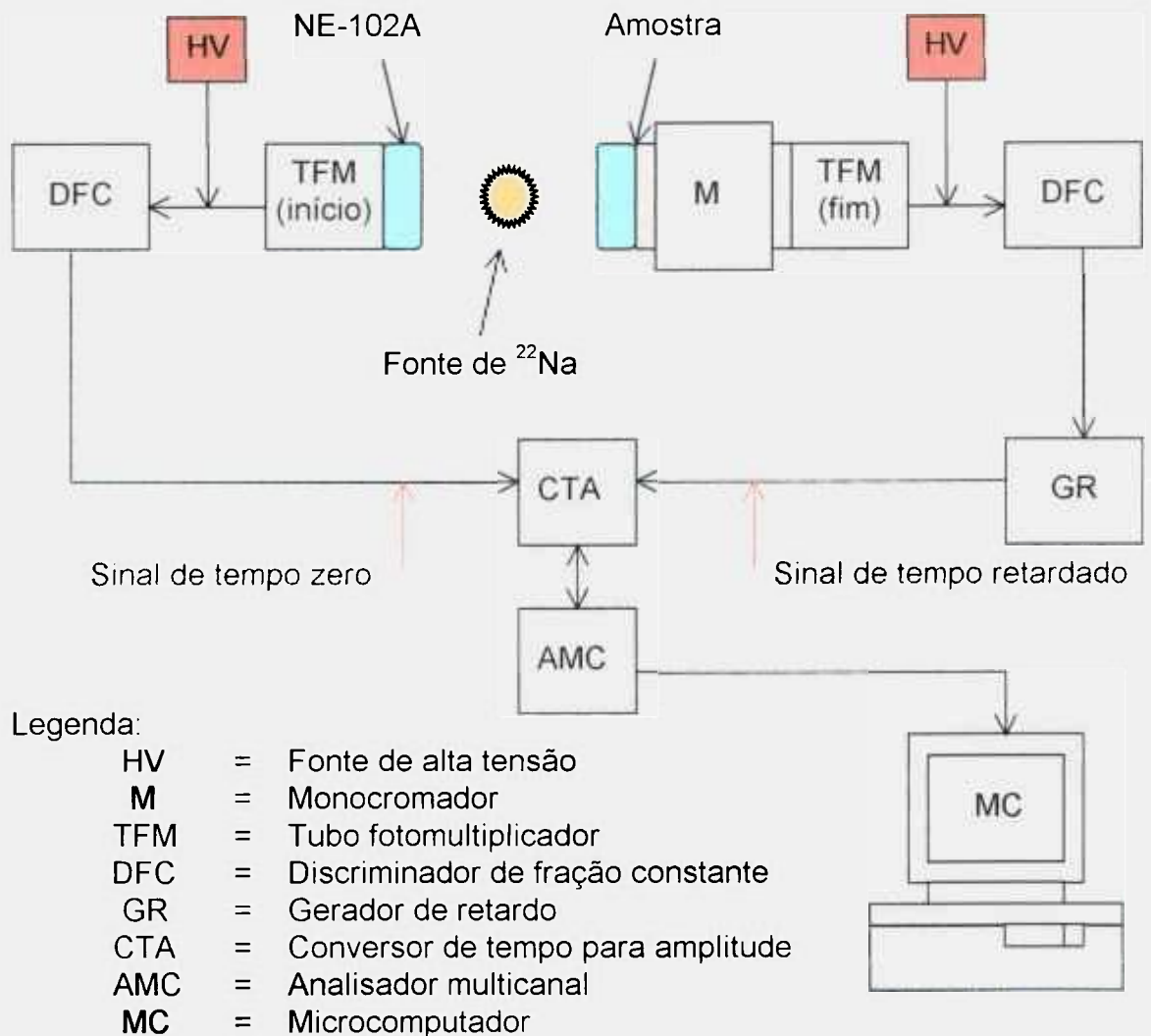


Figura 13 - Diagrama do sistema eletrônico utilizado para medidas de tempo de decaimento.

### **2.3.7 Produção de detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões**

Detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões foram confeccionados por duas técnicas de polimerização da solução cintiladora:

- 1) em sistema fechado, à baixa pressão utilizando molde em aço inoxidável e
- 2) em sistema aberto, utilizando catalisador na concentração de 0,01% (v:v) e molde em alumínio.

#### **2.3.7.1 Confeção dos moldes metálicos para polimerização de detector plástico cintilador de grandes dimensões**

Moldes metálicos de grandes dimensões foram confeccionados, utilizando chapas de alumínio ou de aço inoxidável para sistema fechado, cortadas nas dimensões ilustradas na Figura 14.

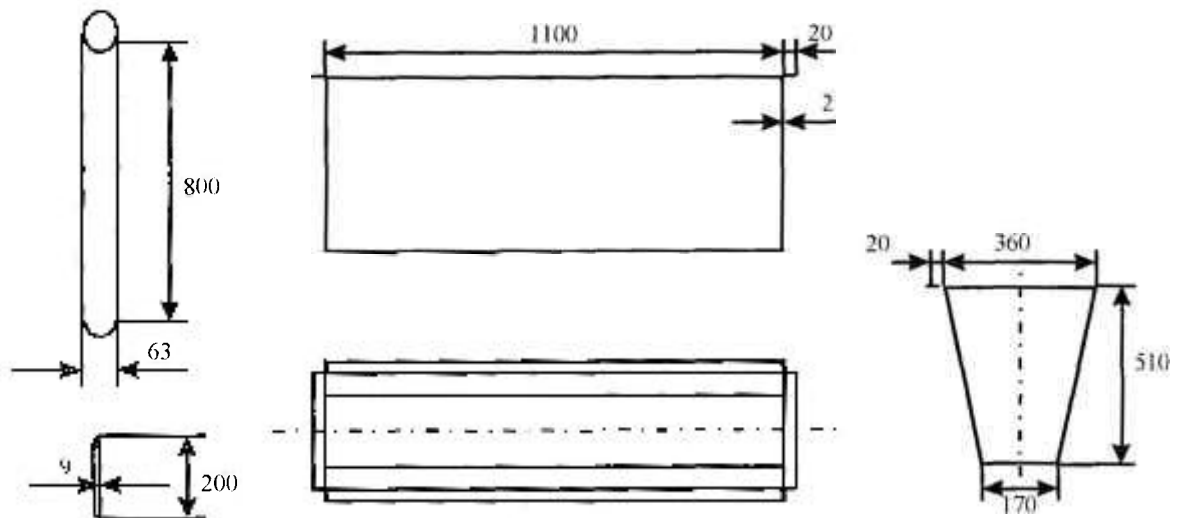


Figura 14 - Ilustração dos cortes de chapas e tubos de alumínio para confecção dos moldes para polimerização de detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões.

Para a polimerização pela técnica termal à baixa pressão em sistema fechado, foi utilizado molde de aço inoxidável padrão AISI 304 de 3000 x 1200mm, com espessura de 3,2mm. O molde em aço inoxidável é recomendado para sistemas fechados devido a reação de polimerização do estireno ser altamente exotérmica e necessitar de maior resistência mecânica<sup>7</sup>. Todas as partes foram soldadas por processo TIG<sup>7</sup>. Um tubo de aço inoxidável com diâmetro externo de 9mm, espessura de 1,5mm e altura de 200mm foi soldado na tampa do molde para possibilitar a desoxigenação, por congelamento e descongelamento a vácuo, da solução cintiladora em nitrogênio líquido. Esse tubo é subsequentemente selado por esmagamento.

Para a polimerização da solução cintiladora, induzida pelo catalisador, em sistema aberto, utilizou-se o molde de alumínio padrão ASTM 1200 de 3000 x 1200mm, com espessura de 2mm. Nesse molde foi instalado um sistema de condensação para evitar perdas excessivas do estireno durante o processo de polimerização. O condensador foi construído com um tubo de diâmetro externo de 63mm, parede de 3mm e altura de 800mm, soldado na tampa do molde e enrolado com tubo de cobre de  $\phi = 5\text{mm}$  (serpentina). Um outro tubo, com diâmetro externo de 9mm, espessura de 1,5mm e altura de 200mm, foi introduzido com a finalidade de manter o meio inerte pelo arraste de  $\text{N}_2$  gasoso. Essa montagem é mostrada na Figura 15.



Figura 15 - Ilustração do molde metálico em alumínio com serpentinas de condensação para polimerização de detector plástico cintilador de grandes dimensões, pelo sistema aberto.



### **2.3.7.2 Preparação dos moldes metálicos para polimerização do detector plástico cintilador de grandes dimensões**

As superfícies dos molde em alumínio foram tratadas pelo mesmo procedimento descrito no item 2.3.3.2.

As superfícies do molde em aço inoxidável foram tratadas pelo procedimento de desengraxamento e decapagem seguindo a metodologia abaixo:

- ◇ Enchimento do molde com desengraxante Enbond Z-72 e mantido à 80°C, por vinte minutos,
- ◇ Enchimento do molde com solução aquosa de HCl, 50%, e mantido à 80°C, por quinze minutos,
- ◇ Enchimento do molde com solução ácida composta por 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5% de HNO<sub>3</sub> e 75% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, e mantido à 80°C, por quinze minutos,
- ◇ Lavagem sucessiva do molde com água destilada, no mínimo três vezes, a temperatura ambiente e
- ◇ Enxágüe da superfície do molde com etanol, para completar a sua secagem.

### **2.3.7.3 Polimerização do detector plástico cintilador de grandes dimensões**

- (a) Polimerização da solução com catalisador por processo termal, em atmosfera de  $N_2$ .

Setenta litros de solução cintiladora contendo 7mL (0,01%) de catalisador (concentração adotada como ideal) foram introduzidos em molde de alumínio, com auxílio de um funil de vidro, pelo tubo de diâmetro maior. Um espaço de 15% do volume interno foi mantido vazio para efeito de expansão dos gases durante o processo de polimerização. O molde foi imerso em banho de óleo termostaticado, inicialmente a temperatura ambiente e, por meio de uma mangueira conectada ao tubo menor do molde, um fluxo de  $N_2$  gasoso, 25L/h foi mantido durante a polimerização. Para a condensação dos vapores orgânicos, água corrente foi circulada através da serpentina constantemente.

A temperatura foi elevada gradativamente até 120°C e a partir desta etapa procedeu-se também como descrito no item 2.3.4. Para controlar a temperatura da reação de polimerização foram instalados termopares tipo K (Cromel-Alumel) no interior do molde.

- (b) Polimerização da solução por processo termal, à baixa pressão e sem catalisador:

Setenta litros de solução cintiladora foram introduzidas no molde de aço inox. Conectou-se uma bomba de vácuo no tubo menor, com auxílio de mangueira, para desgaseificação. A desgaseificação consistiu de 3 etapas de congelamento com nitrogênio líquido N<sub>2</sub> e descongelamento da solução cintiladora, a vácuo constante ( $1,0 \times 10^{-2}$  mmHg).

A seguir o molde foi selado, utilizando o lacrador de tubos, e imerso em um banho de óleo termostatizado inicialmente à 25°C. A temperatura foi aumentada gradativamente (3°C/dia) até atingir 90°C e mantida por vinte dias. Posteriormente, foi elevada rapidamente até 180°C e resfriada lentamente (1°C/hora) até atingir a temperatura ambiente.

#### **2.3.7.4 Usinagem e polimento do detector plástico cintilador de grandes dimensões**

A usinagem e polimento para caracterização dos detectores foram realizados com os mesmos procedimentos descritos no item 2.3.5 (detectores de pequenas dimensões).

### **2.3.7.5 Caracterização dos detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões**

Os detectores de grandes dimensões foram caracterizados nas mesmas condições e procedimentos descritos no item 2.3.6 para detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Medidas de transmitância do monômero purificado

A Figura 16 apresenta as medidas de transmitância, nos comprimentos de onda de 250 à 550nm, das amostras do monômero estireno comercial armazenado em um tambor metálico de 200 litros durante 6 meses e após cada destilação.

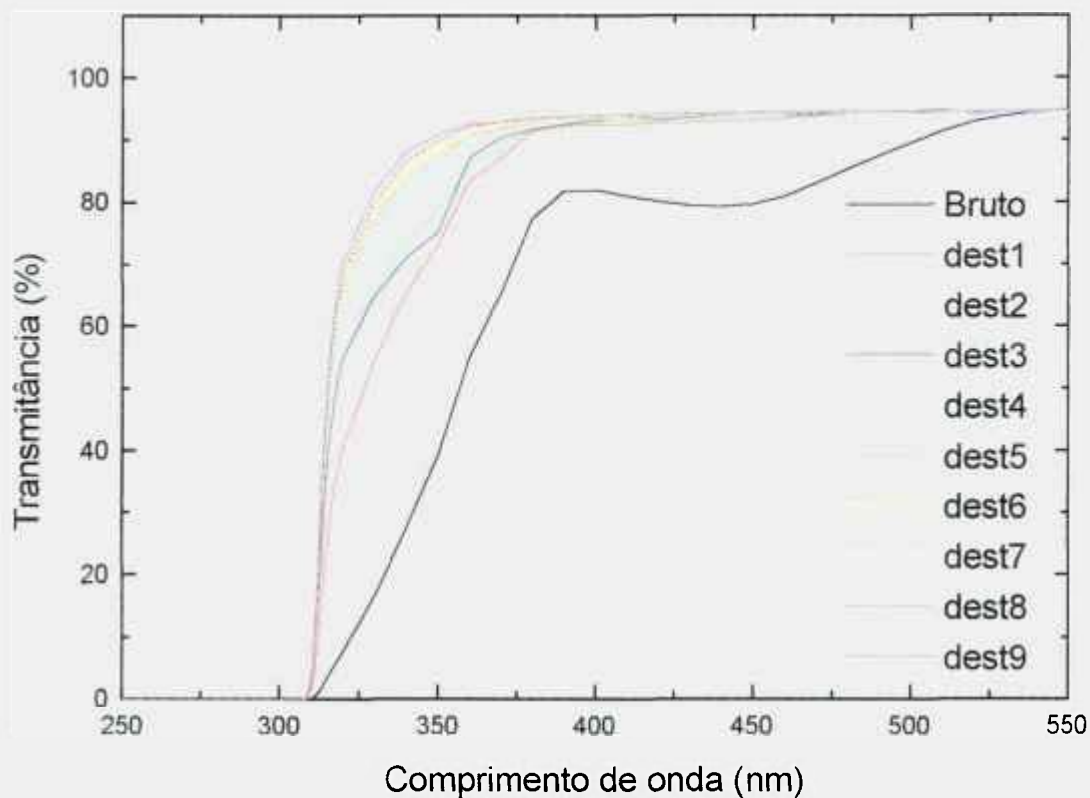


Figura 16 - Transmitâncias das amostras do monômero de estireno bruto e após cada destilação.

A Tabela 2 e a Figura 17 apresentam os resultados de transmitância obtidos, nos comprimentos de onda de 320 e 400nm, para o monômero de estireno em função do número de destilações.

Tabela 2 – Transmitância, nos comprimentos de onda 320 e 400nm, em função do número de destilações.

Número de Destilações	Transmitância (320nm)	Transmitância (400nm)
0	7,79	68,98
1	40,66	82,29
2	54,99	90,55
3	60,11	93,06
4	64,39	93,29
5	66,56	93,60
6	67,71	93,74
7	68,64	93,48
8	69,35	93,05
9	70,41	93,92

As Figuras 16 e 17 mostram que, na região espectral de 400nm, após duas destilações o monômero apresentou transmitâncias acima de 90%, satisfazendo a condição necessária para a aplicação na confecção de detectores plásticos cintiladores.

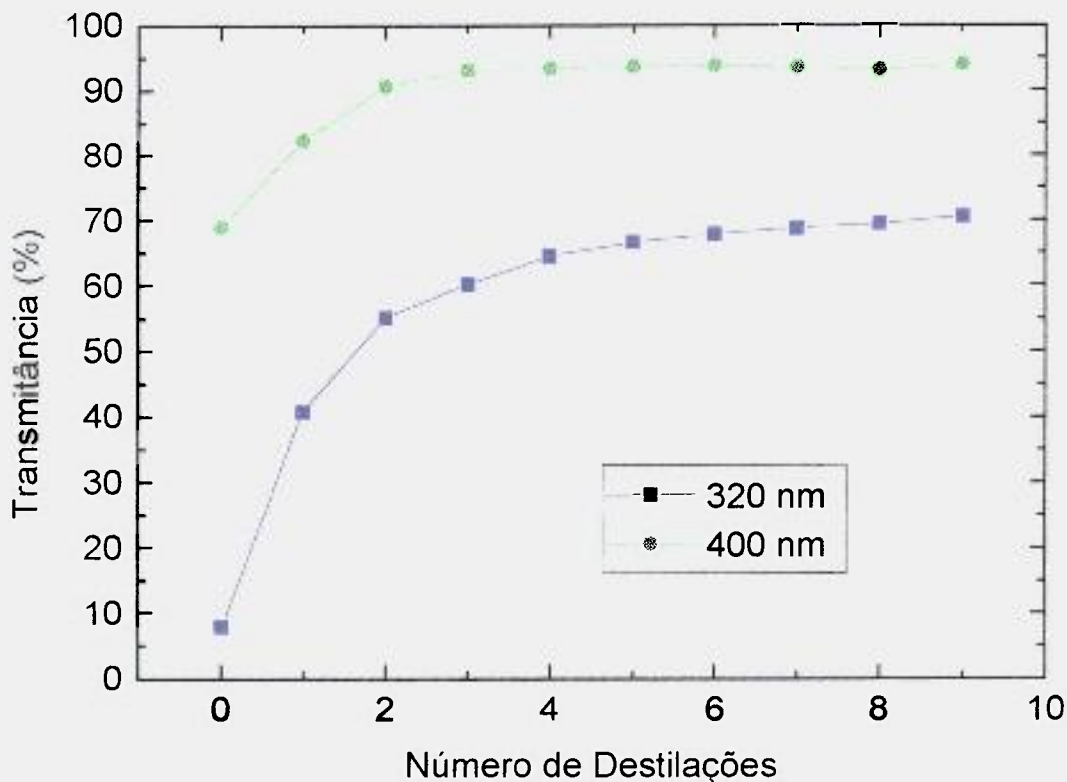


Figura 17 – Transmitância, nos comprimentos de onda de 320 e 400nm, em função do número de destilações.

A eficiência de destilação foi avaliada pelas medidas de absorbância no comprimento de onda de 320nm. Na figura 18 são apresentados os valores de absorbância obtidos no comprimento de onda de 320nm para o monômero de estireno em função do número de destilações. Como se observa dessa figura, a absorbância diminui a cada destilação realizada, indicando a eficiência do sistema de purificação.

A melhoria da pureza do monômero de estireno pode ser previsto por uma função bi-exponencial, onde  $n$  é o n.º de destilações:

$$\text{Pureza (n)} = 0,793e^{-1,98n} + 0,26e^{-0,12n}$$

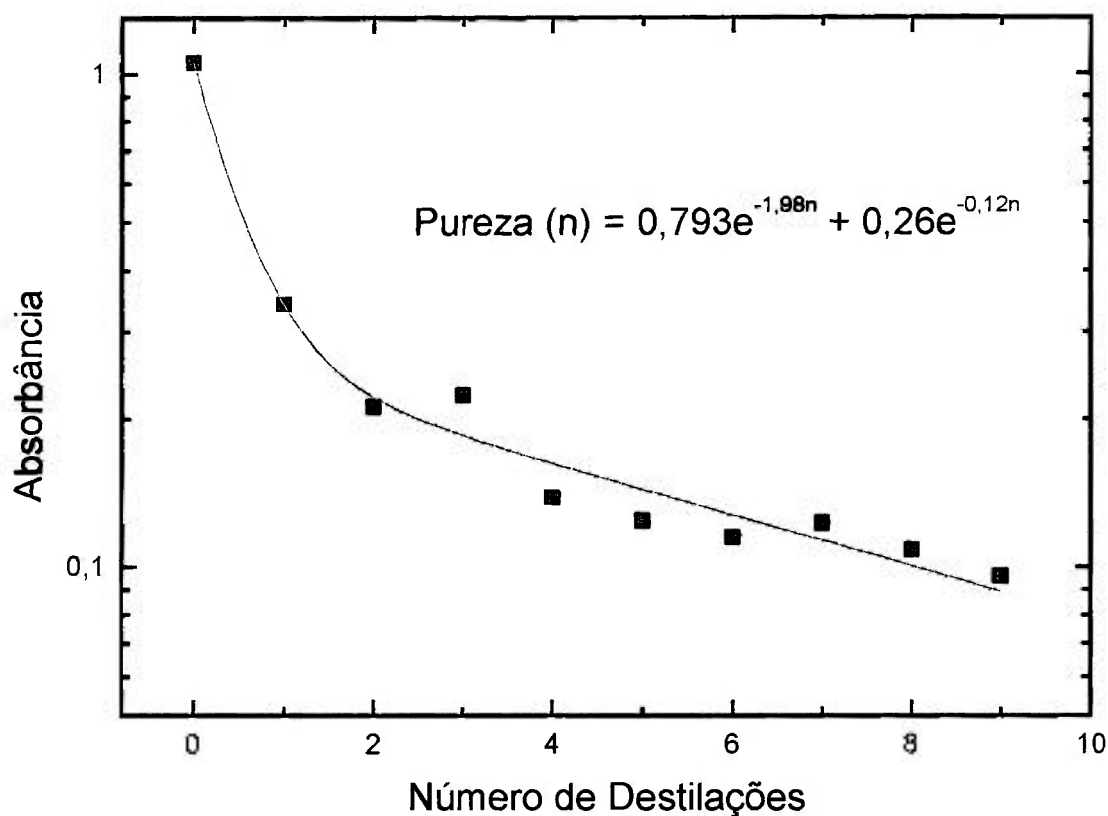


Figura 18 - Gráfico de absorvância no comprimento de onda de 320nm, para monômero de estireno, em função do número de destilações.

### 3.2 Estudo da cinética do tempo de início da polimerização

A Figura 19 mostra a relação entre a concentração do catalisador químico e o tempo de início do processo de polimerização. Como se observa



dessa figura, o aumento da concentração do catalisador acelera o início da polimerização.

O tempo inicial de polimerização, determinado pelo programa ANACOMP<sup>34</sup>, pode ser previsto pela seguinte função, onde  $c$  é a concentração de catalisador:

$$\text{Tempo (h)} = 74,26e^{-0,64C} - 2,76e^{-3,14C} + 220,31$$

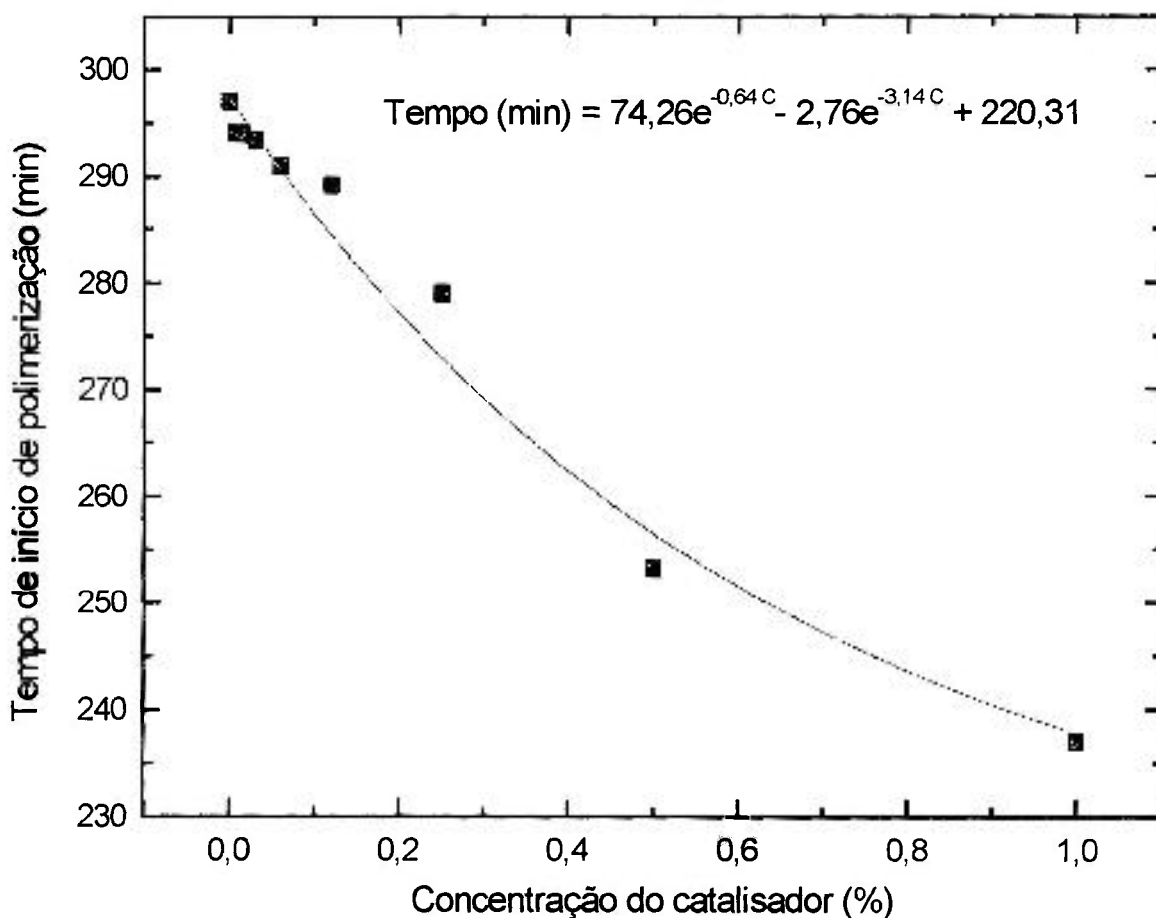


Figura 19 - Curva de tempo de início de polimerização em função da concentração do catalisador.

### 3.3 Análise dos valores de densidades

A Tabela 3 ilustra os valores de densidade obtidos para os detectores plásticos cintiladores confeccionados com diferentes concentrações de catalisador e sem o catalisador. Não foi verificada correlação significativa ( $P=0,21999$ ) entre a densidade do detector plástico cintilador e a concentração do catalisador utilizado no processo de polimerização.

As densidades dos detectores confeccionados mostraram um valor médio de  $1,04 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ .

Tabela 3 - Densidades dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões obtidos com diferentes concentrações de catalisador.

Concentração (%)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
0,0	1,046
0,008	1,051
0,015	1,032
0,03	1,052
0,06	1,049
0,12	1,049
0,25	1,029
0,5	1,034
1,0	1,033

### **3.4 Avaliação da temperatura de amolecimento do detector plástico cintilador**

A temperatura de deformação foi de aproximadamente 83°C para todos os detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões, indicando que a utilização do catalisador no processo de polimerização não interfere na temperatura de amolecimento do poliestireno.

### **3.5 Análise da concentração de impurezas no detector plástico cintilador**

Os resultados de análise por fluorescência de raios-X dos prováveis contaminantes provenientes dos moldes metálicos encontram-se na Tabela 4.

Os elementos Cu, Si, Mn, Zn, Ni, Cr, Fe, P e S, embora detectados encontram-se em concentrações que estão abaixo da sensibilidade do método. Por outro lado, não foram detectados traços de alumínio nos detectores plásticos cintiladores produzidos.

Tabela 4 - Teor de impurezas encontrados nos plásticos cintiladores polimerizados em moldes de vidro, aço inoxidável e alumínio.

Elemento	Teor (%)		
	Vidro	Aço Inoxidável	Alumínio
Al	nd	nd	nd
Si	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Fe	< 0,005	< 0,005	< 0,005
I	< 0,005	< 0,005	< 0,005
S	< 0,005	< 0,005	< 0,005
P	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cu	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Zn	< 0,005	< 0,005	< 0,005
F	< 0,005	< 0,005	< 0,005

nd = não detectado

### **3.6 Transmissão dos detectores plásticos cintiladores confeccionados com diferentes concentrações de catalisador**

A Figura 20 mostra os espectros de transmissão dos detectores plásticos cintiladores confeccionados com diferentes concentrações de

catalisador e um espectro típico de luminescência em função do comprimento de onda.

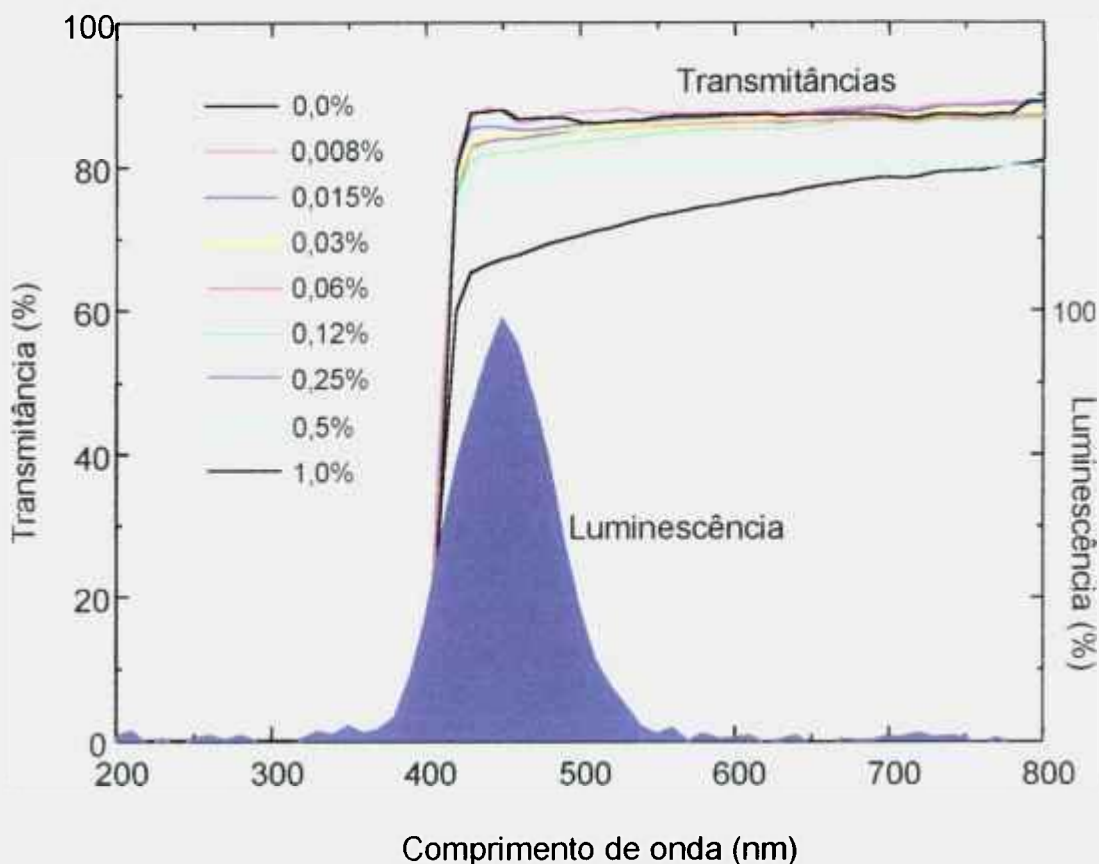


Figura 20 – Espectros de transmitâncias e luminescência em função do comprimento de onda, dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.

O comprimento de emissão máxima de luminescência foi de 450nm. No intervalo de 400 a 450nm foram observadas transmitâncias de 85% para os plásticos confeccionados nas concentrações de catalisador de 0,008 e 0,015%. Por outro lado, observou-se uma perda de transmitância gradativa em função da concentração, atingindo 65% para o detector polymerizado com 1,0% de

catalisador. Para comprimento de onda abaixo de 400nm, a transmitância caiu ao nível de zero.

### 3.7 Espectros de emissão de luminescência dos detectores plásticos cintiladores confeccionados com diferentes concentrações de catalisador

A Figura 21 mostra os espectros de luminescência entre os detectores polimerizados com diferentes concentrações de catalisador.

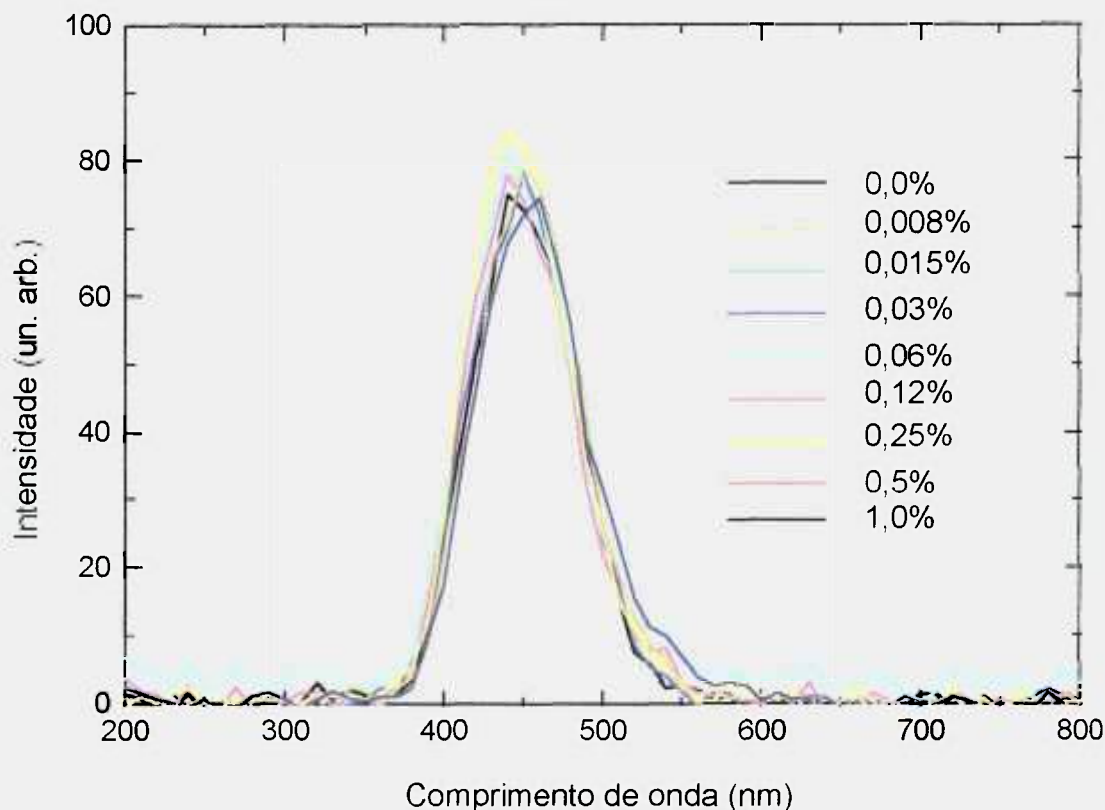


Figura 21 - Espectros de emissão de luminescência em função do comprimento de onda dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.

Não foram observadas diferenças significativas nos espectros de emissão máxima de luminescência dos detectores plásticos cintiladores polimerizados com diferentes concentrações de catalisador. Todas as amostras, como esperado, geraram espectros com picos próximos a 450nm de comprimento de onda.

### **3.8 *Altura de pulso dos detectores plásticos cintiladores***

As Figuras 22 e 23 ilustram as medidas de altura de pulso para a radiação alfa proveniente de uma fonte de  $^{241}\text{Am}$  e para radiação gama proveniente de uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , respectivamente.

O rendimento de produção de luz foi avaliado pela comparação da altura de pulso dos detectores em função da concentração do catalisador. Não foram observadas diferenças significativas nos espectros de altura de pulso dos detectores polimerizados com diferentes concentrações de catalisador quando excitados com radiação alfa.

Similarmente, os detectores polimerizados com concentrações até 0,015% não apresentaram diferenças significativas de altura de pulso quando excitados com radiação gama. Contudo, acima desse valor, houve diminuição da altura de pulso em função do aumento da concentração de catalisador.

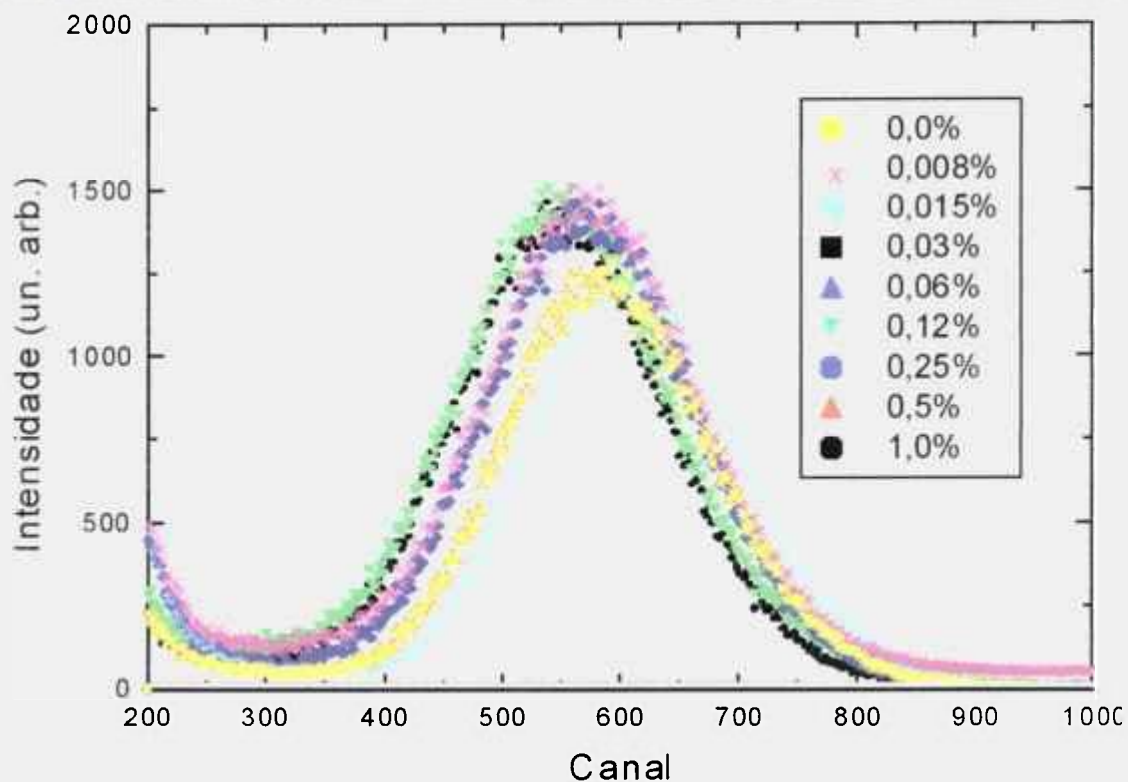


Figura 22 - Estudo da altura de pulso relativa em função da concentração do catalisador para radiações alfa provenientes de  $^{241}\text{Am}$ .

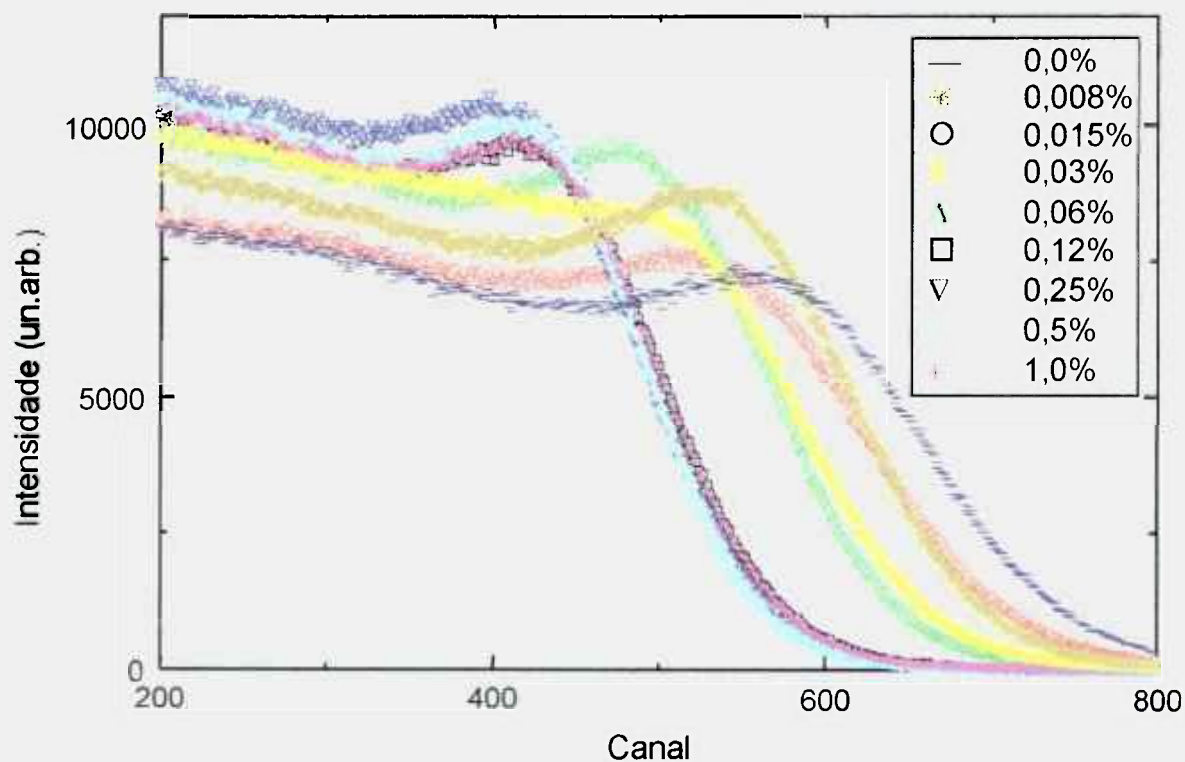


Figura 23 - Estudo da altura de pulso relativa em função da concentração do catalisador para radiações gama provenientes de  $^{137}\text{Cs}$ .



### 3.9 Tempo de decaimento de luminescência dos detectores plásticos cintiladores

Os valores de tempo de decaimento de luminescência em função da concentração do catalisador são mostrados na Tabela 5 e estão representados na Figura 24. Não foram observadas diferenças significativas nos valores de tempo de decaimento pelo uso do catalisador nas concentrações de 0,008 a 1,0%.

Tabela 5 - Tempo de decaimento de luminescência das amostras de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões.

Concentração (%)	Tempo de decaimento (ns)
0,0	2,78 ± 0,09
0,008	3,17 ± 0,01
0,015	3,37 ± 0,18
0,03	3,07 ± 0,09
0,06	3,00 ± 0,09
0,12	2,88 ± 0,07
0,25	3,35 ± 0,11
0,5	2,90 ± 0,12
1,0	3,22 ± 0,05

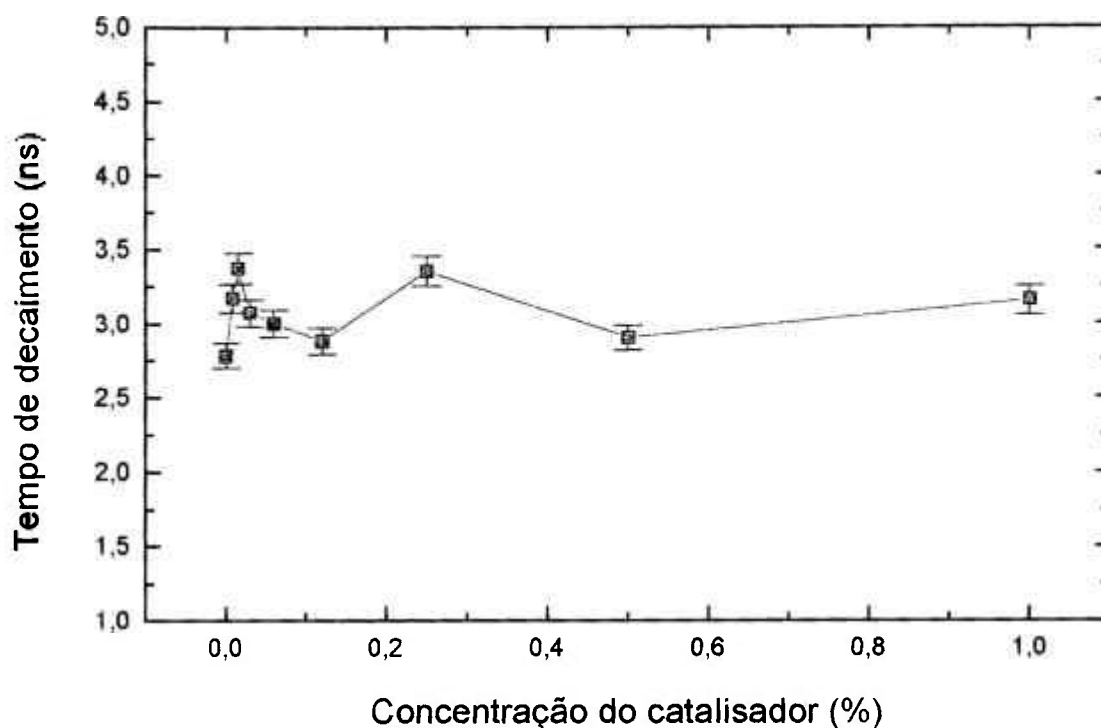


Figura 24 - Tempo de decaimento de luminescência dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões em função da concentração do catalisador.

### 3.10 *Perda da qualidade óptica dos detectores plásticos cintiladores*

A Tabela 6 e a Figura 25 mostram a perda da qualidade óptica dos detectores plásticos cintiladores, ou seja, a perda de transmitância e altura de pulso das amostras de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões em função da concentração do catalisador utilizado na polimerização.

A perda de qualidade da transmitância e da altura de pulso foi normalizada como Perda Fracional (PF), sendo  $PF = (X_o - X_c)/X_c$ , sendo  $X_o$  a medida de Transmitância (T) ou altura de pulso (canal) do detector plástico cintilador confeccionado convencionalmente sem a utilização do catalisador e  $X_c$  daqueles confeccionados, em sistema aberto, utilizando o catalisador.

Como pode ser observado, as perdas de qualidade óptica para detectores plásticos cintiladores polimerizados com concentrações acima de 0,015% são bastante consideráveis.

Tabela 6 – Perda de qualidade óptica dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões em função da concentração do catalisador.

Concentração (%)	Transmitância ( T ) $\frac{T_o - T_c}{T_o}$	Altura de Pulso $\frac{\text{Canal o} - \text{Canal c}}{\text{Canal o}}$
0,000	0,000	0,000
0,008	0,006(-)	0,054
0,015	0,023	0,054
0,031	0,042	0,087
0,062	0,042	0,151
0,125	0,070	0,253
0,250	0,088	0,256
0,500	0,112	0,282
1,000	0,242	0,283

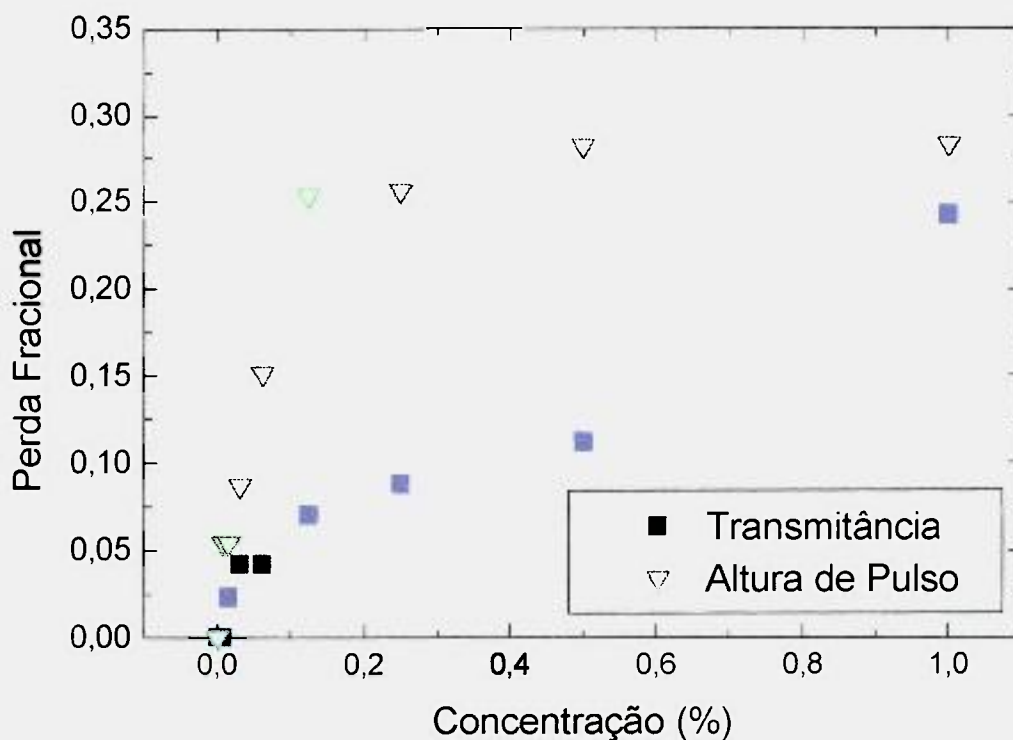


Figura 25 - Perda da qualidade óptica, das amostras de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões, em função da concentração de catalisador .

### 3.11 *Produção do detector plástico cintilador de grandes dimensões*

De acordo com os resultados da otimização, iniciou-se a produção do detector plástico cintilador de grandes dimensões utilizando o processo de polimerização por sistema aberto, com concentração de catalisador de 0,01%; concentração que se encontra na faixa de 0,008 à 0,015% necessária para que o catalisador não comprometa a qualidade óptica do detector. No total, foram

produzidos 12 blocos de detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões, apresentando boa reprodutibilidade por essa metodologia, sendo estes no formato trapezoidal e com as seguintes dimensões:

- ◇ altura = 190mm,
- ◇ base maior = 290mm,
- ◇ base menor = 190mm e
- ◇ comprimento = 1.200mm.

A Figura 26 mostra um dos blocos dos detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões obtido, junto a outros detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões rotineiramente produzidos.



Figura 26 - Ilustração de um detector plástico cintilador de grandes dimensões produzido por polimerização com 0,01% de catalisador, em sistema aberto.

### 3.12 Cinética de polimerização do detector plástico cintilador de grandes dimensões

A Figura 27 ilustra a cinética de polimerização e a temperatura de ativação da polimerização de setenta litros de solução cintiladora pelo uso do catalisador à 0,01%.

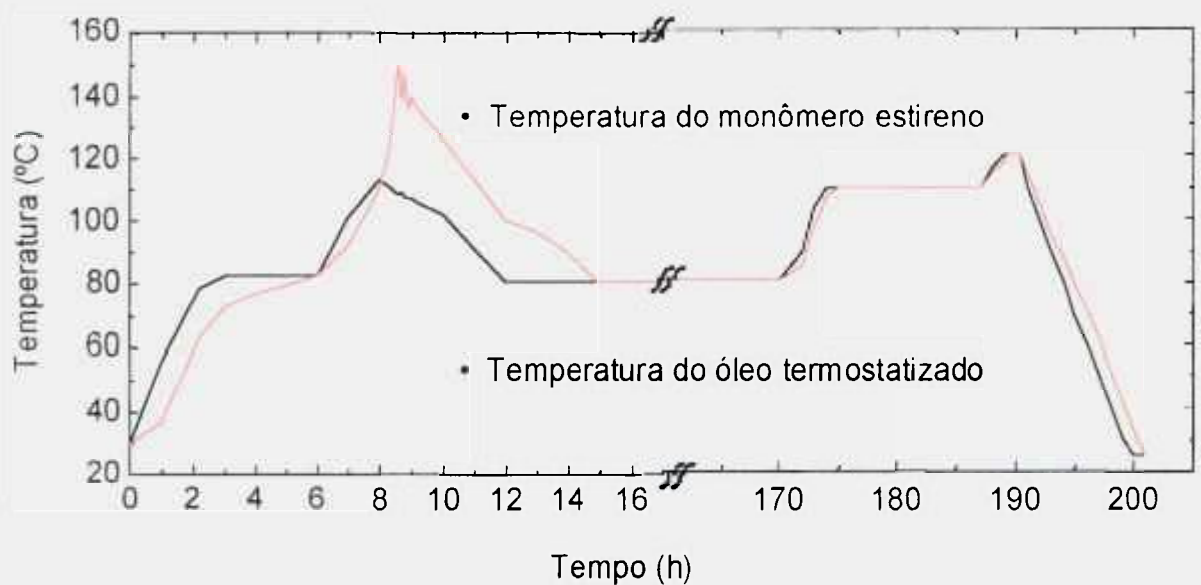


Figura 27 - Curva da cinética de polimerização, de um detector plástico cintilador de grandes dimensões produzido por polimerização com 0,01% de catalisador, em sistema aberto.

### 3.13 Transmissão e emissão de luminescência do detector plástico cintilador de grandes dimensões

A Figura 28 apresenta os espectros de transmissão e emissão de luminescência das amostras do detector plástico cintilador de grandes dimensões, cortados e polidos nas mesmas dimensões dos detectores de pequenas dimensões.

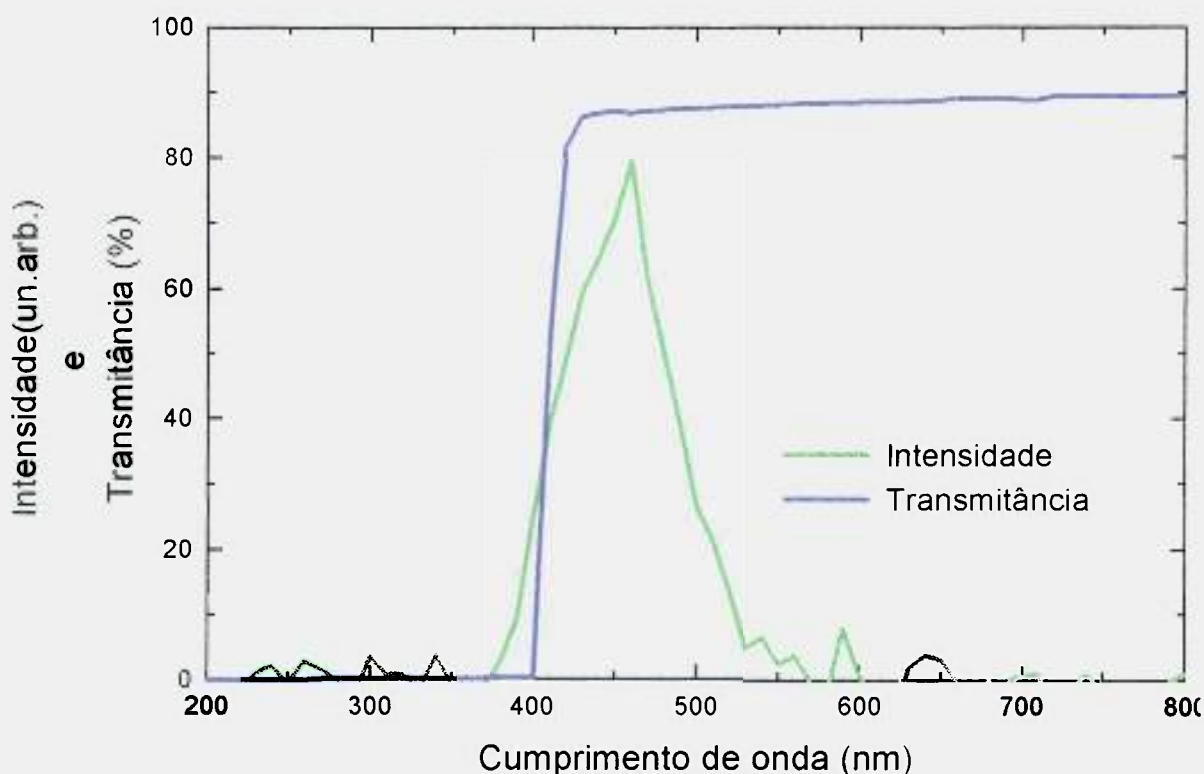


Figura 28 - Espectros de emissão máxima de luminescência e de transmissão de uma amostra do detector plástico cintilador de grandes dimensões, produzido por polimerização com 0,01% de catalisador em sistema aberto.

### 3.14 *Altura de pulso dos detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões*

A Figura 29 mostra o espectro de altura de pulso, do detector plástico de grandes dimensões, para a radiação alfa de  $^{241}\text{Am}$ , enquanto a Figura 30 ilustra o espectro de altura de pulso obtido para a radiação gama de uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$ .

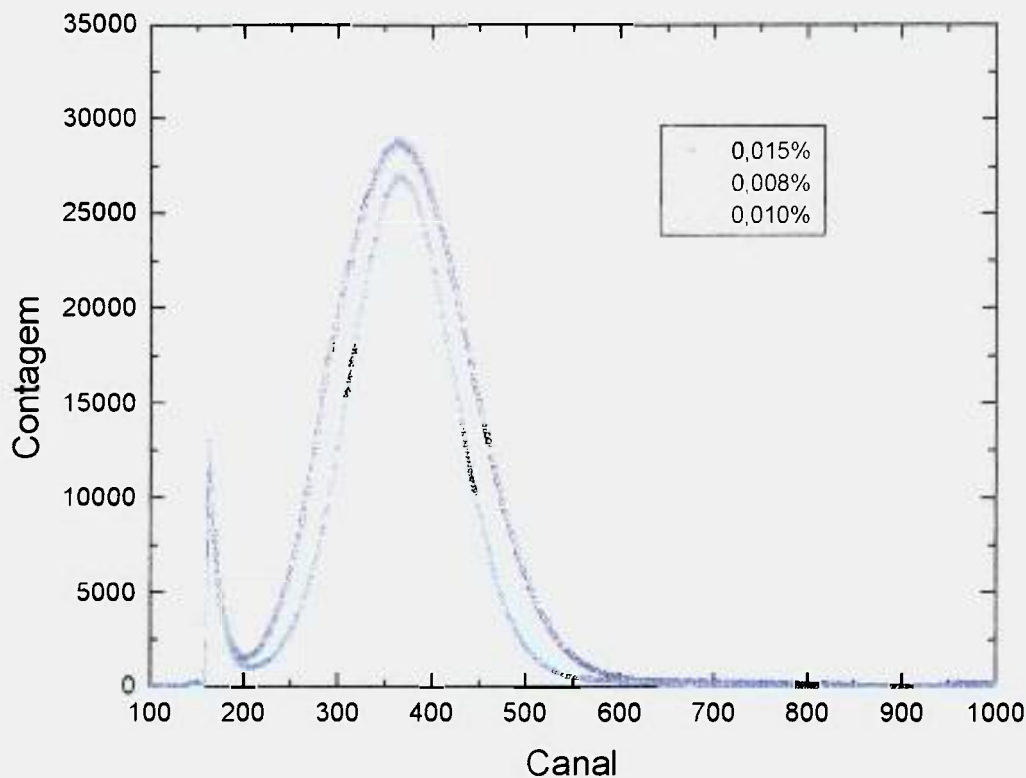


Figura 29 - Estudo da altura de pulso relativa, da amostra do detector plástico cintilador de grandes dimensões, produzido por polimerização com 0,01% de catalisador, em sistema aberto, para radiações alfa provenientes de  $^{241}\text{Am}$ .



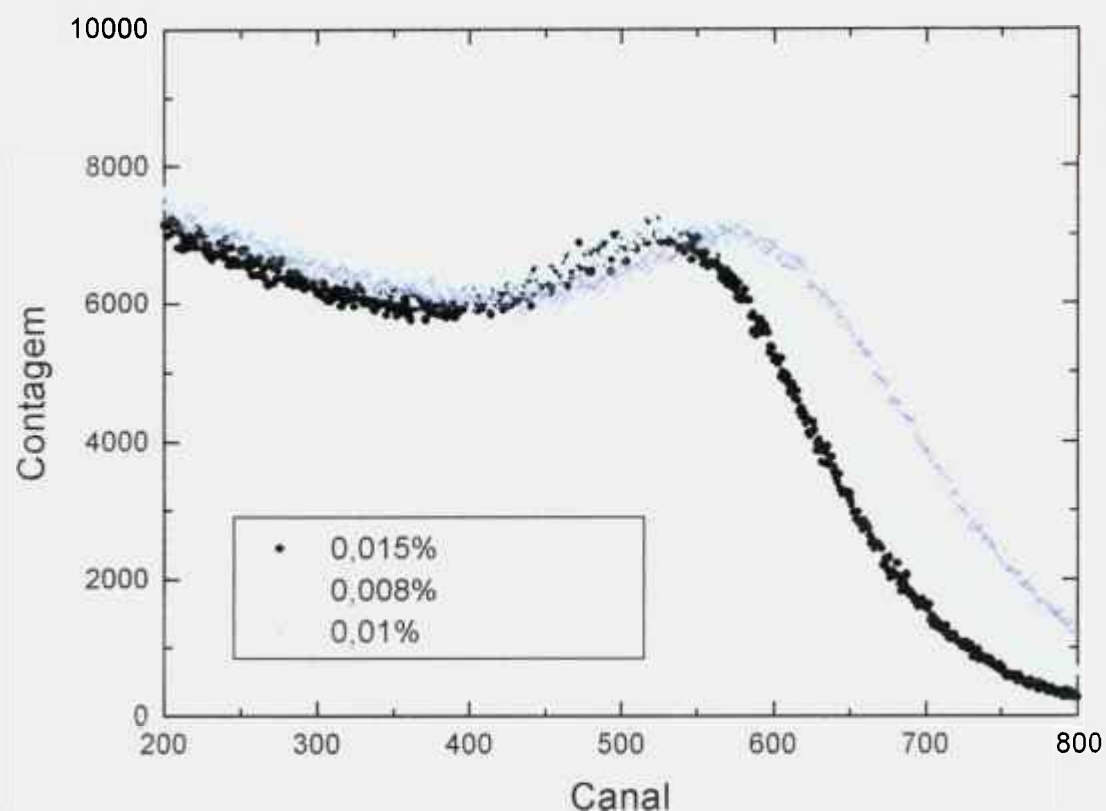


Figura 30 - Estudo da altura de pulso relativa de amostra do detector plástico cintilador de grandes dimensões, produzido por polimerização com 0,01% de catalisador em sistema aberto, para radiações gama provenientes de  $^{137}\text{Cs}$ .

Não houve diferenças significativas entre os espectros de altura de pulso dos detectores de pequenas dimensões e o espectro gerado pelo detector plástico cintilador de grandes dimensões.

### 3.15 *Tempo de decaimento de luminescência do detector plástico de grandes dimensões*

A Figura 31 ilustra a curva de decaimento de luminescência, do detector plástico cintilador de grandes dimensões, determinada pela técnica de contagem de um único fóton. O valor do tempo de decaimento efetivo foi de 2.5ns, compatível com os valores encontrados em literatura.

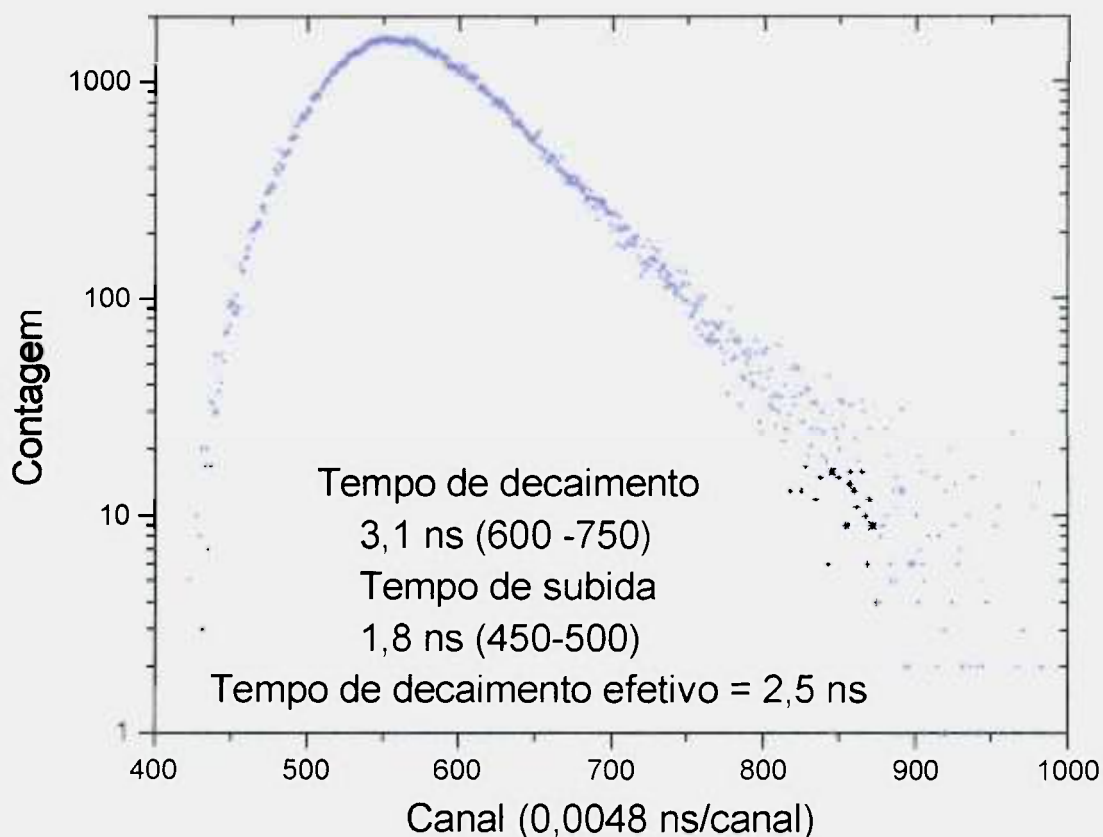


Figura 31 - Estudo de tempo de decaimento para amostra do detector plástico cintilador de grandes dimensões, produzido por polimerização com 0,01% de catalisador em sistema aberto.

#### 4 DISCUSSÃO

Os detectores plásticos cintiladores não são apropriados para os estudos de espectrometria gama ou raios-X devido a sua baixa capacidade de resolução energética comparada com os cristais inorgânicos<sup>42</sup>. Por ser constituído basicamente de Hidrogênio ( $Z=1$ ) e o Carbono ( $Z=6$ ), ambos de número atômico baixo, o detector plástico cintilador oferece pouca capacidade de resolução, pois nele predominam as interações do tipo Compton (Figura 1).

Para aplicações onde a resolução não seja importante, plásticos cintiladores são utilizados quando se deseja um detector com: (1) alta resistência mecânica, (2) baixo custo de produção e (3) diferentes tamanhos e formatos. Dentre esses itens, as principais vantagens dos detectores plásticos cintiladores, comparados aos cristais cintiladores, são: (a) a facilidade de obtê-los em grandes dimensões e (b) a sua obtenção em diversos formatos<sup>24</sup>. Detectores de grandes dimensões são requeridos para aplicações na proteção radiológica e segurança nuclear, na construção de detectores portais, para monitoração de saída de pessoas e veículos de laboratórios e prédios de instalações nucleares e radiativas. Esses equipamentos monitoram o nível de radioatividade das pessoas e materiais que saem dessas áreas, evitando a saída de contaminações radioativas para fora dos ambientes controlados. São utilizados, também, nos detectores para monitoração de usinas de lixos radioativos e nos contadores de corpo inteiro<sup>23,24</sup>.

A Supressão Compton é outra importante aplicação para os detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões. Nesse caso é usado como blindagem ativa para reduzir a contribuição da radiação de fundo proveniente da radiação cósmica, dos radionuclídeos naturais e artificiais.

Desde 1987 já foram descritas, no IPEN, técnicas para a produção do detector plástico cintilador em pequenas dimensões, isto é, com até aproximadamente 15cm de diâmetro por 15cm de altura<sup>20</sup>. Entretanto, para o desenvolvimento de detectores plásticos cintiladores com grandes dimensões foi necessário elaborar estudos e aprimoramentos na tecnologia de purificação da matéria prima, construção de moldes e no processo de polimerização.

O monômero de estireno, utilizado como matéria prima para obtenção da matriz polimérica do detector, é adquirido comercialmente com pureza aproximada de 99,5%. A impureza é devida aos resíduos remanescentes da produção e ao inibidor p-terc-butilcatecol adicionado pelo fabricante para evitar a polimerização durante o transporte e a estocagem. Portanto, uma purificação prévia do monômero de estireno comercial deve ser realizada a fim de eliminar a impureza e inibir o efeito "*quenching*", produzido pelos inibidores e outras partículas que possam interferir na imigração da energia da radiação nos anéis aromáticos do poliestireno, e assim melhorar a estabilidade e eficiência do detector de radiação.

Para detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões, a purificação do monômero estireno é feita com produto recém adquirido, o qual é

normalmente armazenado em frascos de polipropileno de 4 litros. No entanto, para a confecção de detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões, o estireno foi adquirido armazenado em tambores metálicos de 200 litros. Para evitar o arraste das impurezas na purificação, a destilação deve ser realizada lentamente. Como consequência, o monômero de estireno ficava estocado por um longo período, ocasionando a formação de mais impurezas devido a: (a) alta reatividade do monômero estireno em superfícies metálicas e (b) pela formação de peróxidos orgânicos produzidos pela reação do estireno com o oxigênio do ar. Com o decorrer do tempo, observou-se no estireno uma coloração amarelada que se torna mais intensa quanto maior o período de estocagem, sendo que o estireno recém produzido é incolor<sup>22</sup>.

Um controle rigoroso da eficiência de purificação foi realizado pelas medidas de absorvância, a 320nm, imediatamente a cada destilação (Figuras 16 e 17). Para esse estudo, foram realizados nove destilações sucessivas. A eficiência do processo de purificação pela destilação à uma pressão de 10 mmHg à 31°C pode ser comprovada pela redução da absorvância do monômero de estireno em função do número de destilações realizadas.

Após a primeira destilação, observou-se uma diminuição significativa na absorvância do monômero, comparada às destilações posteriores. A remoção das impurezas do monômero utilizado, estocado durante 6 meses, pôde ser prevista por uma função bi-exponencial, onde  $n$  é o número de destilações:

$$\text{Pureza}(n) = 0,793e^{-1,98n} + 0,26e^{-0,12n}$$

Esses resultados indicam a existência de dois grupos de impurezas, sendo que um grupo é removido mais rapidamente que o outro. O primeiro grupo sugere ser proveniente das impurezas formadas durante a estocagem, desde que no estireno recém adquirido não foi observada esse componente de remoção.

As medidas de transmitância foram realizadas em cada amostra de monômero, imediatamente após a destilação. O espectro de emissão luminosa do detector plástico cintilador encontra-se na faixa de comprimento de onda de 400 a 500nm, com pico de emissão máxima a 450nm (Figura 21). Assim, foram utilizados para a produção dos detectores plásticos cintiladores, os monômeros que apresentavam transmitância superior a 90%, no comprimento de onda de 400 a 500nm (Figura 17 e Tabela 1). O número de destilações requerido variou com a procedência e o tempo de estocagem do monômero.

Como já descrito anteriormente, os monômeros de estireno são altamente reativos, portanto na confecção dos moldes para a polimerização da solução cintiladora a escolha do material deve ser adequada. Para polimerização dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões são utilizados vidros pyrex. No entanto, em função da reação de polimerização ser altamente exotérmica e provocar variações de pressões internas no molde de até 1170mbar a 150°C<sup>9</sup>, o vidro não é adequado para fabricação dos detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões. Portanto, é recomendada a utilização de moldes metálicos na confecção de detectores de grandes dimensões.

Inicialmente, utilizou-se os mesmos procedimentos da confecção de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões, a saber: polimerização à baixa pressão em sistema fechado no molde de aço inox. No entanto, a sua confecção para grandes dimensões por aquela metodologia apresentou dificuldade de reprodução na polimerização da solução de monômero, apresentando bolhas e trincas no detector plástico cintilador. Devido a reação de polimerização altamente exotérmica e produzindo altos gradientes de temperatura, em sistema fechado, é requerido moldes reforçados de chapas mais resistentes, elevando o seu custo. Optou-se, assim, por utilizar moldes em aço inoxidável por ser o único metal estável ao monômero de estireno<sup>10</sup>. No entanto, verificou-se dificuldades na desmoldagem do detector plástico cintilador obtido, provocando trincas na remoção do detector.

Moldes em alumínio foram utilizados como alternativa. Apesar da reatividade do alumínio ao monômero estireno, os contaminantes metálicos encontrados nas amostras de plásticos cintiladores polimerizados em moldes de alumínio avaliados por Fluorescência de Raios-X (Tabela 4), estão abaixo da sensibilidade da técnica de análise (<0,005%), e portanto, não afetando a qualidade do detector. Nesta análise não foram encontrados traços de alumínio ou elementos químicos provenientes do moldes de chapas de alumínio cujas concentrações possam comprometer a qualidade óptica dos detectores.

Além da facilidade de desmoldagem, o molde em alumínio tem custo que é cerca de cinco vezes menor que o de aço inoxidável (US\$ 100 e US\$ 500, respectivamente).

Aliada a dificuldade de reprodutibilidade na produção do detector plástico cintilador de grandes dimensões, a técnica de polimerização termal à baixa pressão requer um tempo longo de polimerização, de aproximadamente 60 dias. Em razão das dificuldades tecnológicas e de custo, otimizou-se a técnica de confecção de detectores plásticos cintiladores utilizando catalisador químico, para polimerização da solução cintiladora, e molde de alumínio em sistema aberto.

O tempo inicial de polimerização pode ser reduzido com a utilização de catalisadores químicos. Inicialmente, foram preparadas amostras de detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões produzidos com o catalisador 1-1,Bis(terc-peroxibutil)ciclohexano, com concentrações "C" variando de 0,008 a 1%. Pelos resultados obtidos (Figura 19), pode-se prever o tempo inicial de polimerização pela função:

$$\text{Tempo (min)} = 74,26e^{-64C} - 2,76e^{-3,14C} + 220,31.$$

Quanto maior a concentração do catalisador menor foi o tempo requerido para iniciar a polimerização. No entanto, é sabido que a presença de traços de catalisador químico, inibidor ou qualquer impureza na cadeia polimérica provoca o efeito *quenching*, comprometendo a qualidade óptica do detector plástico cintilador para seu uso como detector de radiação. Para tanto, a concentração ideal do catalisador e os diversos parâmetros físico-químicos e ópticos dos detectores foram estudados, a saber: densidade, temperatura de amolecimento, transmitância, emissão de luminescência, altura de pulso e tempo de decaimento.



Para fins de comparação, as mesmas medidas foram realizadas para os detectores plásticos cintiladores confeccionados convencionalmente, ou seja, sem a utilização do catalisador químico, cujos resultados comparativos serão discutidos a seguir.

A utilização do catalisador, em concentrações de até 1%, não influenciou na densidade (Tabela 3) e na temperatura de amolecimento do detector plástico cintilador, sugerindo que não houve modificações na constituição das cadeias poliméricas. No entanto, observou-se uma redução na transmitância para detectores plásticos cintiladores polimerizados com concentrações acima de 0,015% (Figura 16 e 17). A partir dessa concentração, a transmitância do detector foi reduzida em função do aumento da concentração do catalisador. A susceptibilidade maior do detector plástico cintilador para concentrações mais altas de catalisador pode ser atribuída a quantidade de peróxidos formados na matriz polimérica do detector. Durante a reação de polimerização, são formados radicais livres na molécula do polímero, os quais podem se ligar à átomos de oxigênio proveniente do catalisador químico, formando peróxidos na cadeia do poliestireno. Quanto maior a concentração do catalisador na reação, maior a formação dos produtos de oxigenação. Dessa forma, os peróxidos, por ser um forte agente *quenching*, provoca a perda da transmitância óptica no detector plástico cintilador<sup>2,3</sup>.

Similarmente, os detectores plásticos cintiladores confeccionados com concentrações até 0,015% não apresentaram diferenças significativas nos resultados de altura de pulso, quando excitados com a radiação gama.

Acima dessas concentrações, houve uma diminuição da altura de pulso em função do aumento da concentração do catalisador químico (Figuras 22 e 23). A perda de qualidade foi maior para os resultados de altura de pulso, comparada aqueles obtidos nas medidas de transmitância. Como discutido acima, peróxidos podem ser produzidos durante a polimerização com catalisador químico, o qual atua como agente *quenching*. Conseqüentemente, a presença do peróxido no cadeia polimérica reduz a produção de luz (altura de pulso), ocasionada pela diminuição da transmitância. Outra hipótese poderia ser devido as modificações na estrutura química dos cintiladores, provocada durante a polimerização pelo excesso de catalisador químico, tornando-os incapazes de reemitirem os fótons de luz no comprimento de onda capturada<sup>21</sup>.

Por outro lado, não foram observadas diferenças significativas nos resultados de altura de pulso, quando os detectores foram excitados com radiação alfa (Figura 22), bem como na posição dos picos de emissão máxima de luminescência (Figura 21). Esses resultados sugerem que a perda da qualidade dos detectores plásticos cintiladores é devida ao efeito *quenching* provocada pela formação dos peróxidos na matriz polimérica. Nas medidas com a fonte alfa, o efeito *quenching*, é desprezível, pois a interação com a radiação ocorre somente na superfície do detector.

A ausência de deslocamento ou aparecimento de pico de emissão de luminescência em comprimento de onda diferente do esperado (450nm) nos seus espectros, bem como os resultados similares de altura de pulso (Figura 22),

indicam que não ocorreram modificações nas propriedades dos cintiladores, pois os fótons de luz não foram reemitidos em comprimento de onda diferente.

Uma das principais vantagens dos detectores plásticos cintiladores é o seu tempo de decaimento de luminescência curto, ao redor de  $2\text{ns}$ <sup>3,25</sup>. O tempo de decaimento curto viabiliza a utilização do detector plástico cintilador nos estudos temporais rápidos como aqueles da estrutura de decaimento realizados na física nuclear. Para fontes mais intensas, o detector com tempo de decaimento curto diminui a probabilidade da ocorrência de sobreposição de sinais, reduzindo o tempo morto nas medidas.

O valor experimental do tempo de decaimento da luminescência do detector produzido foi de  $2,5 \pm 0,02\text{ns}$ , estando compatível com os encontrados na literatura<sup>3,25</sup>. É conhecido que, a presença de impurezas, provenientes da adição de catalisadores químicos, aceleradores ou desmoldantes tendem a aumentar o tempo de decaimento de luminescência nos cintiladores<sup>2,42</sup>. No entanto, nas concentrações de 0,008 a 1,0%, a presença do catalisador não interfere nos valores de tempo de decaimento pelo uso do catalisador (Figura 24).

A avaliação realizada, comparando diversas características físico-químicas e ópticas dos detectores plásticos cintiladores confeccionados convencionalmente e aqueles polimerizados com diferentes concentrações de catalisador, mostrou que em concentrações menores que 0,015%, do catalisador 1-1,Bis(terc-peroxibutil)ciclohexano, não comprometem a qualidade óptica do

detector plástico cintilador. Por praticidade na preparação, adotou-se o valor de 0,01% de concentração.

A partir dos resultados obtidos, 12 blocos de detectores plásticos cintiladores, nas dimensões de 1.200mm de comprimento x 190mm de altura x 290mm de base maior e 190mm de base menor, foram produzidos pela polimerização da solução cintiladora com 0,01% do catalisador em sistema aberto, utilizando moldes em alumínio (Figura15).

A utilização do catalisador na concentração de 0,01%, reduziu o tempo de polimerização da solução cintiladora para 8 dias, contra os 60 dias necessários para polimerização da mesma solução pela metodologia convencional, a saber: em sistema fechado, sem utilização do catalisador. A curva da cinética de polimerização (Figura 27) comprova a exotermia do monômero estireno. O ponto de ebulição máximo foi atingido à 153°C após 8h de aquecimento gradual, mantendo a temperatura de aquecimento (banho de óleo) à 110°C. Um acompanhamento rigoroso do controle de temperatura, entre o óleo termostaticado e o monômero de estireno, deve ser feito, principalmente, durante o início da polimerização em virtude da alta liberação de calor no rompimento das ligações das moléculas do estireno, ocorrendo a sobreposição da curva do estireno à curva do óleo (Figura 27). A reação de polimerização não deve exceder temperaturas acima de 160°C. Em temperaturas altas são produzidos polímeros com baixa massa molecular<sup>9</sup>, diminuindo a eficiência do processo de transferência de energia<sup>3</sup>. Dessa forma, para obter polímeros de cadeia longa e, conseqüentemente, detectores plásticos cintiladores com produção de luz

adequada deve-se evitar polimerizar a solução cintiladora em altas temperaturas<sup>3,19</sup>.

A massa molar do plástico cintilador de grandes dimensões produzido foi de 387.000g/mol, determinada pela técnica de cromatografia por permeação a gel, cujo resultado foi gentilmente cedido pela Indústria Kurarau Ltd., Japão. Para que o tamanho da cadeia polimérica não interfira no processo de transferência de energia, e conseqüentemente na qualidade do detector, o plástico cintilador deve ter massa molar acima de 100.000g/mol<sup>2,3,19</sup>. Abaixo deste valor, a eficiência da produção de luz é comprometida direta e proporcionalmente pelo tamanho da cadeia<sup>2,3</sup>. Portanto, o tamanho de cadeia do plástico cintilador desenvolvido nesse trabalho está de acordo com a especificação requerida para atuar como um bom detector.

Todos os detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões produzidos, pela metodologia descrita no item 2.3.7.3 (a), apresentaram reprodução na polimerização e características semelhantes aos produzidos com catalisador em concentrações abaixo de 0,015% (Figuras 28, 29, 30 e 31), os quais apresentaram qualidades similares aos descritos na literatura<sup>3,17,23,24,25</sup>.

Os detectores plásticos cintiladores foram produzidos nas dimensões de 1.200mm de comprimento x 190mm de altura x 290mm de base maior e 190mm de base menor para atender a uma solicitação da Divisão de Astrofísica do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE<sup>15,16</sup>, os quais serão utilizados

como Supressor Compton na construção de um telescópio imageador de raios-X e raios gama (A-1). O sistema de detecção desse telescópio, desenvolvido no INPE, é constituído de um detector principal, sendo dois cristais cintiladores inorgânicos de NaI(Tl) de 41cm de diâmetro e 5cm de espessura numa configuração conhecida como câmara de Anger, e de um segundo grupo detector composto pelos doze módulos de detector plástico cintilador de grandes dimensões<sup>15</sup>. O uso de detectores plásticos cintiladores como Supressor Compton tem como finalidade minimizar o ruído de fundo, no experimento, por meio de uma blindagem lateral, contra fótons e partículas carregadas.

Segundo D'Amico<sup>15</sup> a aquisição dos módulos detectores plásticos cintiladores no mercado internacional, nas dimensões requeridas e formatos especiais, oneraria um custo total de cerca de US\$ 35.000,00. O custo final para a produção desses detectores nos laboratórios do IPEN foi estimado em US\$ 10.000,00, o que aponta uma considerável melhoria na relação custo-benefício e ainda permitiu a obtenção do domínio da tecnologia na produção de detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões.

## 5 CONCLUSÕES

◇ A destilação do monômero de estireno à uma pressão de 10mmHg e à 31°C mostrou ser eficiente para remoção de impurezas traços e inibidor presentes no estireno comercial.

◇ A utilização do molde de alumínio não comprometeu a qualidade do detector plástico cintilador e apresentou facilidade na desmoldagem. Não foram detectados traços de alumínio ou elementos químicos provenientes do molde de alumínio na amostra do detector plástico cintilador, por análise de fluorescência de raios-X.

◇ Os detectores plásticos cintiladores produzidos com diferentes concentrações do catalisador 1-1,Bis(terc-peroxibutil)ciclohexano, variando de 0,008 a 1%, não apresentaram diferenças significativas nos resultados de densidade, ponto de amolecimento, espectro de luminescência e tempo de decaimento, indicando que esses parâmetros não são afetados pela presença do catalisador nessa faixa de concentração.

◇ Concentrações acima de 0,015% de catalisador ocasionam redução na transmitância do detector plástico cintilador.

◇ Para excitação com radiação gama, houve uma diminuição da altura de pulso (produção de luz) dos detectores plásticos cintiladores polimerizados com concentrações acima de 0,015% e quando excitados com radiação alfa, não apresentaram diferenças significativas nos resultados de altura de pulso.

◇ A concentração ideal do catalisador para polimerização do plástico cintilador deve estar abaixo de (aproximadamente) 0,015%.

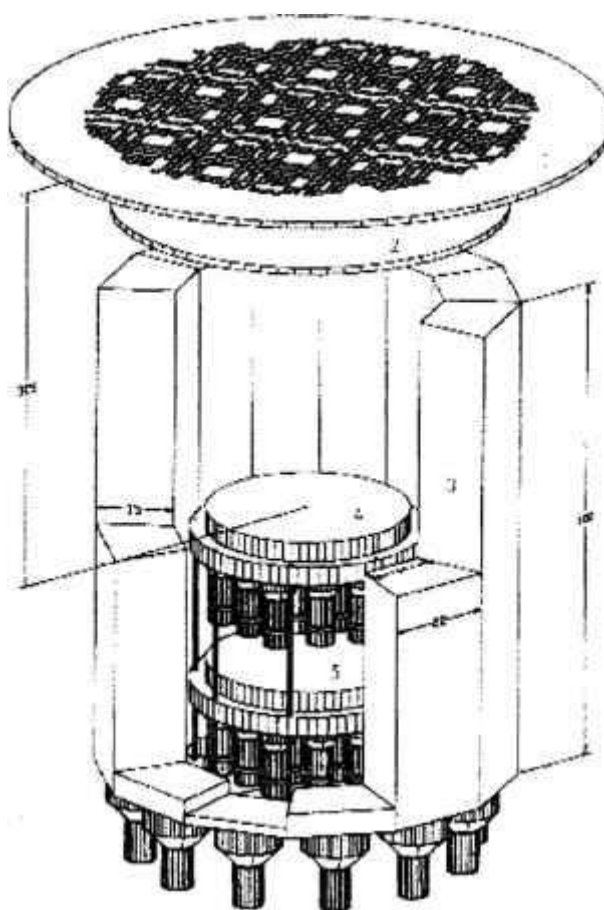
◇ O detector plástico cintilador de grandes dimensões produzido pela polimerização termal, utilizando catalisador com concentração à 0,01%, em sistema aberto, apresentou reprodutibilidade na polimerização e características semelhantes à dos detectores plásticos cintiladores de pequenas dimensões produzidos rotineiramente, sem utilização de catalisador.

◇ Os resultados de caracterização do detector plástico cintilador de grandes dimensões (densidade, temperatura de amolecimento, transmitância, luminescência, produção de luz e tempo de decaimento) e a análise custo-benefício da produção permitem comprovar a validade da técnica de fabricação dos detectores plásticos cintiladores utilizando catalisador químico, em sistema aberto, sem comprometer a qualidade do detector.



## APÊNDICE

Ilustração da aplicação dos doze detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões, utilizados como Supressores Compton no Projeto MASCO desenvolvido pela Divisão de Astrofísica do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais<sup>15</sup>.



- Legenda:
- 1 – Máscara codificada,
  - 2 – Cintilador orgânico frontal,
  - 3 – Cintilador orgânico lateral,
  - 4 – DSP e
  - 5 – Detector de NaI(Tl) secundário.

Figura A-1 - Esquema do módulo de detecção do telescópio MASCO<sup>15</sup>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DE JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBE, N. A.; ESTEVENS, C. L. **Organic chemistry**. New York, N.Y.: Worth Publishers, 1976.
- 2 - BIRKS, J.B. **Scintillation counters**. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 1953.
- 3 - BIRKS, J.B. **The theory and practice of scintillation counters**. London, G.B.: Pergamon Press, 1967.
- 4 - BRANSOME JR. , E. D. **The current status of liquid scintillation counting**. New York, N.Y.: Grune & Stratton, 1970.
- 5 - BUCK, W. L.; SWANK, R. K. Preparation and performance of efficient plastic scintillators. **Nucleonics**, vol 11, p.48-53, 1953.
- 6 - BYRNE, A. P.; DRACOULIS, G. D. Monte carlo calculations for asymemetric NaI(Tl) and BGO compton supression shields **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A**, v. 234, p.281-287, 1985.
- 7 - CALVO, W. A. P.; VIEIRA, J. M.; RELA, P. R.; BRUZINGA, W. A.; ARAUJO, E. P.; COSTA JR., N. P.; HAMADA, M. M. Desenvolvimento de molde metálico para a fabricação de plástico cintilador de grande volume. In: 4º. ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, Agosto, 18-22, 1997, Poços de Caldas - MG - Brasil - p.124
- 8 - COSTA JR., N. P.; COSTA, F. E. DA; MESQUITA, C. H.; HAMADA, M. M. Otimização da metodologia de fabricação de plásticos cintiladores utilizando catalisadores químicos. - In: 4º. ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, Agosto, 18-22, 1997, Poços de Caldas - MG Brasil - p.122

- 9- COULTER, K.E.; KEHDE, H.; HISCOCK, B.F. Styrene and Related Monomers. In: ***Vinyl and Diene Monomers***. Edward C. Leonard Ed. Illinois, p.479-576, 1971.
- 10 - COWIE, J. M. G. ***Polymers: chemistry & physics of modern materials***. Glasgow, UK: Blackie Academic & Profesional, 1994.
- 11 - DAVISSON, C.M. Interaction of gamma radiations with matter. In: SIEGBAHN, K. ***Alpha, Beta and Gamma ray Spectroscopy***. Amsterdam, North Holland Publishing Company, vol.1, chap.II, p.37-78, 1965.
- 12 - DE, A.; DASGUPTA, S. S.; SEN, D. Time dispersion in large plastic scintillation neutron detectors. ***IEEE Trans. Nucl. Sci.***, vol. 40, nº. 5, p. 1329-1332, 1993.
- 13 - DELANEY, C. F. G.; FINCH, E.C. ***Radiation detectors*** - Oxford, N.Y.: Oxford Science , 1992.
- 14 - DESCHAMPS, Y.; HOURNY, E.; KAKIGI, S.; REIDE, F.; YUASA, T. A study of a large plastic scintillation fast neutron detector ***Nucl. Instrum. Methods***, vol. 155, p. 135-143, 1978.
- 15 - D'AMICO, F. Desenvolvimento dos sistemas detector e de imageamento do telescópio MASCO. São José dos Campos: 1997. Tese (Doutoramento) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, MCT, 1997.
- 16 - D'AMICO, F., HAMADA, M. M.; MESQUITA, C. H.; VIEIRA, J. M.; COSTA JR., N. P.; VILLELA, T.; BRAGA, J. Development of large volume organic scintillators for use in the Masco telescope. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A***, vol. 422, p.139-143, 1999.
- 17 - EVANS, R. D. ***Atomic nucleus*** New York, N.Y.: Krieger, 1982.

- 18 - FLECK, R. **Plásticos - su estudo científico y tecnológico** Barcelona, Editorial Gustavo Gili, [s.d]
- 19 - FUNT, B.L.; HETHERLINGTON, A. The influence of chain length on the luminescent out put of plastic scintillators Int. **J. Appl. Radiat. Isot.** Vol.4. p.189 –192, 1953.
- 20 - HAMADA, M. M.; MESQUITA, C. H. **Preparação de detectores plásticos cintiladores e caracterização dos parâmetros físico-químicos** São Paulo: 1988. (IPEN-Pub-216)
- 21 - HAMADA, M. M.; RELA, P.R.; COSTA, F.E. and MESQUITA, C. H. Radiation damage studies on the optical and mechanical properties of plastic scintillators. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.** vol.422, p. 148-154, 1999.
- 22 - HODGES, K.; MCLEAN, J. In: SNELL, F. D.; ETTRE, L. S. **Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis**, v. 18: Silicon to Thiofene. New York, N.Y.: Interscience, 1973.
- 23 - HORROCKS, D. L.; PENG, C. T. **Organic scintillators and liquid scintillation counting** New York, N.Y.: Academic Press, 1971.
- 24 - HURBULT, C.R. Plastic Scintillators. **A Survey Trans. Am. Nucl. Soc.** vol. 50, p.20-22, 1985
- 25 - INAGAKI, T.; TAKASHIMA, R. New types of plastic scintillators **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.** vol. 201, p.511-17, 1982.
- 26 - KAMOM, T.; KONDO, K.; YAMASHITA, A.; SHIMIZU, T.; NODULMAN, L. A New scintillator and wavelenght shifer **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.** vol.213, p. 261-269, 1983.
- 27 - KAPLAN, I. **Nuclear physics**. Mass., Addison-Wesley, 1978.

- 28 - KLEINKNECHT, K. **Detectors for particle radiation** - Cambridge, N.Y.: Cambridge University Press, 1987.
- 29 - KNOLL, G. F. In: International conference, hundred years of X-rays and radioactivity. Mumbai, India, 1996.
- 30 - KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurements** New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1989.
- 31 - MAFRA, O. Y. **Técnicas e medidas nucleares**. São Paulo, S.P.: Edgard Blucher, 1973.
- 32 - MARTINI, E. Desenvolvimento de um detector de corpo inteiro com supressão Compton para pequenos animais. São Paulo: 1997. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN – CNEN – 1997.
- 33 - MATVEEVA, E. N.; PANEBRATSEV, YU. A.; RIKHVITSKY, S. V.; STAVINSKY, V. S.; ZHIL'TSOVA, L. YA. Measurement of timing properties of the fluorescence fast component from plastic scintillators. **Nucl. Instrum. Methods**, vol. 179, p.277-281, 1981.
- 34 - MESQUITA, C. H. **Manual do programa AnaComp - Análise Compartmental Versão 4.1**, São Paulo: 1997, IPEN/CNEN-USP
- 35 - MESQUITA, C. H. **Soluções cintiladoras - Apontamentos relativos a física, instrumentação, metodologia e aplicações práticas**. São Paulo: 1980. (IPEN-Pub-2)
- 36 - MICHAELIAN, K.; MENCHACA-ROCHA, A.; BELMONT-MORENO, E. Scintillation response of nuclear particle detectors **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A**, vol. 356, p. 297-303, 1995.

- 37 - O'RIELLY, G. V.; KOLB, N. R.; PYWELL, R. E. The response of plastic scintillator to protons and deuterons **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A**, vol 368, p. 745-749, 1996.
- 38 - PEREIRA, M. DA C. C. Desenvolvimento de Caracterização do Cristal Cintilador de CsI(Tl) utilizado como Detector de Radiação. São Paulo: 1997. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN – 1997.
- 39 - POULET, M.; SANTRONI, A. An air light guide, plastic scintillation counter **Nucl. Instrum. Methods**. vol. 148, p. 359-362, 1978.
- 40 - SAINT-GOBAIN/NORTON INDUSTRIAL CERAMICS CORPORATION, Bicron: A History of Service and Innovation, Newbury, Ohio: [1992] catalog of scintillation material, 1993.
- 41 - SANGSTER, R. C.; IRVINE JR., J. W. Study of organic scintillators. **J. Chem. Phys.** vol. 24, p.670-715, 1956.
- 42 - SCHRAM, E. **Organic scintillation detectors**. New York, N.Y.: Elsevier Publishing Co., 1963.
- 43 - SEVER, Y. ; LIPPERT, J. A Compton-rejection germanium spectrometer **Nucl. Instrum. Methods**, vol. 33, p.347-348, 1965.
- 44 - SILVA, J.C.P. Estudo da Geometria Paraboesférica na Resolução em Energia em Espectrometria Gama: 1997. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE.
- 45 - SIPP, B.; MIEHE, J. A. Fluorescence self-absorption effect and time resolution in scintillator counters. **Nucl. Instrum. Methods**, vol. 114, p. 255-262, 1974.

- 46 - SNEDECOR, G. W.; COCHRAN, W. G. **Statistical Methods** – Ames, Yowa State University, 1972.
- 47 - TEH, K. M.; SHAPIRA, D.; BURKS, B. L.; VARNER, R. L.; BLANKENSHIP, J. L.; LUDWIG, E. J.; FAUBER, R. E.; MAGUIRE, C. F. Some properties of slow plastic scintillators. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A**, vol. 254, p. 600-603, 1987.
- 48 - TSOULFANIDIS, N. **Measurement and detection of radiation**, New York, N.Y.: Harper Row, 1983.
- 49 - WALCKER, J. K. Characteristics of plastic scintillators in use a large area particle detectors. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.** vol. 68, p.131-134, 1969.
- 50 - WALTER, G.; COCHE, A. Mesure de la composante lente de l'emission de lumiere dans les scintillateurs organiques; application a la discrimination des particules selon leur pouvoir ionisant. **Nucl. Instrum. Methods**, vol. 23, p. 147-151, 1963.
- 51 - WEBER, M. J.; BLISS, M.; GRAIG, R. A.; SUNBERG, D. S. Scintillators and aplications. **Radiat. Eff. Defects Solids**, vol. 134, p.23-29, 1995.
- 52-WILKINSON, D. H. **Ionization chambers and counters**. New York, N.Y.:1950.
- 53 - XIAO, B., LEE, S.; HAGEL, K.; HADDAD, F.; LI, J.; LOU, Y.; MDEIWAYEH, N.; TEZKRATT, R.; WADA, R.; UTLEY, D.; NATOWITZ, J. B. Production and thickness determination of thin plastic scintillator foils. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A**, vol. 355, p. 258-260, 1995.
- 54 - YOSHIMURA, Y.; INAGAKI, T.; MORIOTO, T.; SUGAI, I.; KURIKI, M.; SHIRAI, R.; GOTO, M.; YAMASHINA, T. Plastic scintillator produced by the injection-molding technique. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.** 1998. (in press)