

112104 74

**PREPARAÇÃO DE SULFATO DE CALCIO TERMOLUMINESCENTE
ATIVADO COM DISPRÓSIO OU TÚLIO**

MICHELLE GUENIN e MARCELO MIGUEL P. CAMPAÑA

PUBLICAÇÃO IEA N.º 322
Janeiro — 1974

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

PREPARAÇÃO DE SULFATO DE CÁLCIO TERMOLUMINESCENTE ATIVADO COM DISPRÓSIO OU TÚLIO (*)

Michelle Guenin () e Marcelo Miguel P. Campaña (***)**

**Coordenadoria de Ciência e Tecnologia de Materiais
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 322
Janeiro - 1974**

-
- (*) Trabalho realizado com a subvenção da Organização de Estados Americanos e Comissão Nacional de Energia Nuclear - "Programa Ações de Reforço" - Projeto "Produção de Dosímetros termoluminescentes.
- (**) Institut National des Sciences Appliquées - Department de Physique (Metalurgie) - 20, Avenue Albert Einstein - 69 - Villeurbanne - FRANÇA
- (***) Escuela Politécnica Nacional - Apartado 2759 - Quito, Equador
-

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

PREPARAÇÃO DE SULFATO DE CÁLCIO TERMOLUMINESCENTE ATIVADO COM DISPRÓSIO OU TÚLIO (*)

Michelle Guenin (**) e Marcelo Miguel P. Campaña (***)

RESUMO

Sulfato de cálcio dosimétrico, dopado com Disprósio ou Túlio foi obtido partindo de sulfato de cálcio e ácido sulfúrico, adicionando quantidades apropriadas de óxido de disprósio ou sulfato de túlio. No primeiro estágio foi obtido pó muito fino e foi necessário uma recristalização para obter granulações convenientes para dosimetria.

O material obtido foi examinado quanto à emissão TL. A sua sensibilidade é comparável a daquele produzido por Harshaw Chemical Co.

Introdução

Dentre os materiais que exibem termoluminescência, os fósforos baseados no sulfato de cálcio vem sendo estudados há algum tempo.

O mais conhecido é o sulfato de cálcio dopado com manganês (1 - 5), mas, devido à baixa temperatura do seu pico de emissão, há um decaimento espontâneo do mesmo a temperatura ambiente. Esta grande instabilidade restringe suas aplicações práticas.

Outro fósforo sintético, o $\text{CaSO}_4:\text{Sm}$ foi desenvolvido por PETER⁽⁶⁾ e BJÄRNGÅRD⁽⁷⁾. YAMASHITA e seus colaboradores⁽⁸⁾ fizeram um estudo extensivo do sulfato de cálcio dopado com terras raras; desse estudo resultaram dois novos fósforos úteis: o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$, cujas propriedades termoluminescentes são adequadas à dosimetria (curvas de emissão excelentes, boa capacidade de armazenamento e alta sensibilidade).

O presente trabalho descreve o método de produção de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, evaporando, sob pressão reduzida ou sob pressão normal, soluções de sulfato de cálcio em ácido sulfúrico.

Materiais iniciais

Para inclusão de impurezas ativadoras foram usados compostos de terras raras com pureza de 99,9%. Todos os materiais iniciais, de qualidade de reagentes analíticos, foram testados para se verificar a presença ou não de contaminação orgânica, que iriam produzir manchas de cor cinza no produto final. A água utilizada como parte da preparação e, também, para as lavagens finais dos vasos era triplamente destilada.

Técnica

Os recipientes de vidro foram limpos por uma imersão, durante poucos minutos, na mistura sulfocrônica, seguida de repetidas lavagens com água simples, dupla e triplamente destilada. Não foi utilizada espátula de metal, e evitamos qualquer contacto dos reagentes com

metais.

No caso da reação ser processada a vácuo, foi evitado o uso de graxas nas junções do sistema.

A evaporação de H_2SO_4 a pressão normal foi feita numa capela com bom sistema de exaustão.

Dispositivos

O dispositivo usado para realizar a evaporação sob pressão reduzida consiste de um sistema constituído de pyrex.

Um vaso esférico de dois litros, com três saídas, é usado para a preparação de 200 g de produto e, é munido de um aquecimento regulável.

Um dos pescoços do frasco contém um termômetro e fornece a temperatura dos reagentes. Num outro pescoço há um tubo capilar. O pescoço central liga-se a um condensador de água gelada.

A água condensada ou o ácido sulfúrico é coletada num receptor; o pH e o volume destilado são medidos de tempo em tempo. Um sistema de torneiras de vidro permite a evacuação do receptor sem perda do vácuo. Um tubo em Y faz conexão a um manômetro e a uma bomba de vácuo.

Quando a evaporação é feita a pressão normal, é necessário um banho de areia para manter constante a temperatura do beaker de reação.

Descrição de duas experiências típicas

a. Evaporação sob pressão reduzida

Os materiais iniciais usados para a preparação de 300 g de $CaSO_4 \cdot Tm$ com uma dopagem de 0,1 mol % podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1

H_2O tri destilada900 ml
H_2SO_4 CARLO ERBA 96% reagente analítico175 ml
$CaCO_3$ BAKER reagente analítico250 g
$Tm_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ 99,99% ALFA INORGANICS963 mg

O sulfato de túlio foi dissolvido em 250 ml de H_2O . A quantidade acima de H_2SO_4 concentrado foi adicionada a 375 ml de H_2O e, esfriado até a temperatura ambiente. A quantidade indicada de $CaCO_3$ foi adicionada ao frasco esférico, bem como a água restante. Finalmente o ácido diluído foi introduzido no vaso da reação. A mistura foi bem agitada e posta em repouso durante uma noite, antes da aplicação do calor e do vácuo.

Depois da evaporação da água e do ácido sulfúrico, o produto é recolhido e colocado num beaker de três litros, sobre uma chapa quente e agitado com um bastão de vidro até que a evolução de SO_3 tivesse cessado.

b. Evaporação sob pressão normal

Os materiais iniciais usados para a preparação de 8 g de $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ com uma dopagem de 0,08 mole % podem ser vistos na tabela 2.

Tabela 2

H_2SO_4 CARLO ERBA 96% reagente analítico	100 ml
CaCO_3 BAKER	6 g
Dy_2O_3 99,9% ALFA INORGANICS	8,9 mg

100 ml de ácido sulfúrico são colocados num beaker e se adiciona pouco a pouco o carbonato de cálcio até saturação. Logo em seguida, aquece-se a solução a 100°C e continua-se adicionando o carbonato de cálcio. Se, quando se aumenta a temperatura até 300°C aparecer opacidade na solução, deve-se adicionar um pouco mais de ácido sulfúrico.

A mistura é evaporada até ficar seca, do contrário, os cristais obtidos, podem conter na sua estrutura cristalina, moléculas de ácido sulfúrico.

Devido à agitação, o produto obtido na evaporação sob pressão reduzida é um pó fino. No segundo caso se obtém cristais de tamanho maior.

Os produtos foram recozidos em cadinhos de quartzo durante 2 horas a 700°C .

Testes de irradiação para termoluminescência

Diferentes irradiações foram realizadas com a bomba de ^{137}Cs do Departamento de Biologia do Instituto de Biociências da U. S. P.

As curvas de emissão T. L. típicas para as duas preparações estão apresentadas na Fig. 1.

A figura 2 representa área integrada sob a curva de emissão para

CaSO_4 , Tm 0,1% mol
 CaSO_4 , Dy 0,08% mol
 CaSO_4 , Dy Harshaw

em função da exposição.

Esses resultados mostram que os $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ por nós obtidos, possuem uma boa sensibilidade comparável com a do $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ produzido pela Harshaw Chemical Co.

ABSTRACT

Dosimetry grade CaSO_4 doped with Dy or Tm was added prepared using calcium sulfate and sulfuric acid, to which an appropriate amount of Dy_2O_3 or $\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3$. Vibrations during evaporation preclude formation of grains larger than 10 microns. A still evaporation produced crystals about 1 mm in diameter.

The thermoluminescence of calcium sulfate thus obtained was examined. Its sensitivity is comparable to that made by Harshaw Chemical Co.

RÉSUMÉ

Du sulfate de calcium dosimétrique, activé avec Dy ou Tm a été obtenu en utilisant une solution du sulfate de calcium, acide sulfurique et une quantité appropriée d'oxyde de dysprosium ou du sulfate de thulium. Pendant l'évaporation de la solution les vibrations doivent être évitées pour obtenir le CaSO_4 : Dy avec une taille de grains supérieure à 10 microns.

Des cristaux d'environ 1 mm de diamètre ont été réalisés.

L'examen de la thermoluminescence de matériaux obtenu a montré une sensibilité comparable à celle du sulfate de calcium produit par Harshaw Chemical Co.

Bibliografia

1. M. W. HOFFMANN, - Ann. Phys. Chem. 60, 269, 1897
2. K. WATANABE - Phys. Rev. 83, 785, 1951
3. R. TOUSEY, K. WATANABE and D. PURCELL - Phys. Rev. 83, 792, 1951
4. Z. D. SPURNY - Kernenergie 5, 611, 1962
5. B. BJÄRNGÅRD - Rev. Scie. Instrum. 33, 1129, 1962
6. H. PETER - Atomkernenergie 5, 453, 1960
7. B. BJÄRNGÅRD - Aktiebolaget - Atomenergi, Rept AE-167 Stockholm 1964
8. T. YAMASHITA, N. NADA, H. ONISHI and S. KITAMURA, Proc. 2nd int. conf. lum. Dosimetry. Gatlinburg, 1968 page 4.

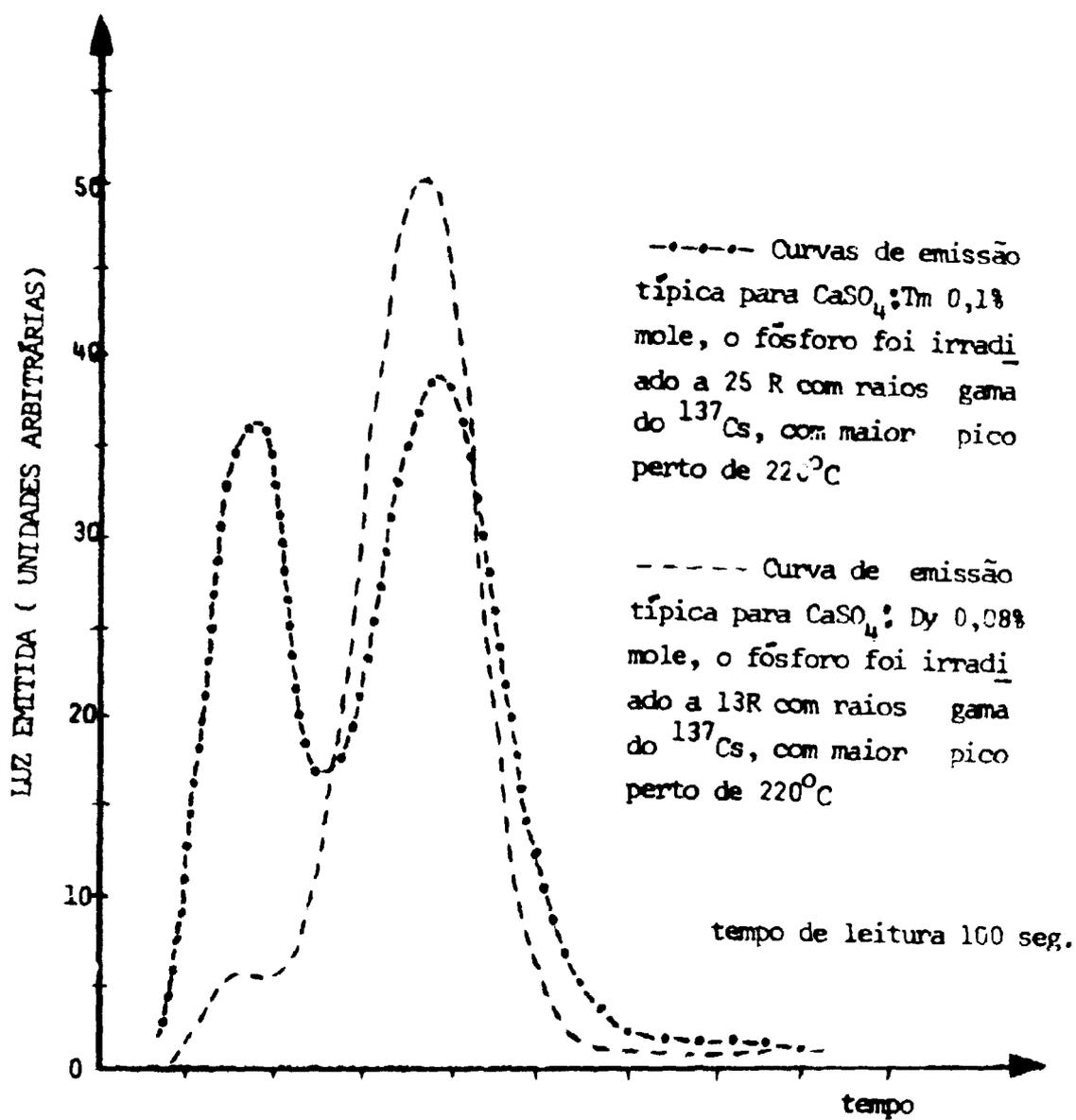


Fig. 2

