

OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE PLÁSTICOS CINTILADORES UTILIZANDO CATALISADORES QUÍMICOS

Nelson Pereira Costa Jr., Fábio Eduardo da Costa, Carlos Henrique Mesquita e Margarida Mizue Hamada

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

Foram desenvolvidos detectores plásticos cintiladores utilizando diferentes concentrações de catalisador, 1-1,Bis(terc-peroxibutil)ciclohexano, no intervalo de 0,008 a 0,5%. Para avaliar a influência do catalisador nos plásticos cintiladores confeccionados, foram efetuadas medidas de luminescência, transmitância, tempo de decaimento e rendimento de produção de luz pela excitação com radiação alfa e gama. Estes resultados foram comparados com o plástico cintilador convencionalmente produzido pela polimerização termal a baixa pressão. Os resultados estudados sugerem que a concentração ideal do catalisador encontra-se no intervalo entre 0,008 a 0,1%.

I INTRODUÇÃO

Os cintiladores orgânicos foram propostos como detectores de radiação nucleares na década de 50 e podem ser divididos em três classes: cristais, plásticos e líquidos[1,2]. No desenvolvimento de detectores de radiação as propriedades mais importantes que devem ser consideradas são [2,3] :

1. alta transparência à própria luz fluorescente;
2. tempo de decaimento de luminescência curto, da ordem de nanosegundos (10^{-9} seg);
3. comprimento de onda de fluorescência concordante com a eficiência quântica do sensor,
4. ausência de fosforescência notável em condições normais de trabalho e
5. possibilidade de confecções de blocos detectores grandes e transparente na geometria desejada.

Os cintiladores orgânicos atendem a todos esses quesitos. Apresentam vantagens e desvantagens comparados aos detectores cintiladores inorgânicos. A desvantagem mais marcante dos detectores cintiladores orgânicos é a baixa capacidade de resolução energética quando comparada a dos cristais inorgânicos de NaI(Tl) e CsI(Tl). Portanto, os detectores cintiladores orgânicos não são os mais apropriados aos estudos de espectrometria γ ou de raios X. A baixa resolução é devida ao fato dos elementos orgânicos conterem basicamente o Hidrogênio ($Z=1$) e o Carbono ($Z=6$), elementos de número atômico baixo. No entanto, a confecção de cristais inorgânicos de grande volume apresenta inúmeras dificuldades na sua

preparação, além de ser mais onerosa [2,4,5]. No Brasil ainda não existe laboratório com estrutura para a fabricação de cristais de grande volume.

As vantagens do plástico cintilador sobre os demais cintiladores referem-se : (a) à não ser higroscópico, (b) à alta estabilidade térmica, (c) à elevada resistência mecânica, (d) à facilidade de obtenção no tamanho e configuração geométrica desejados e (e) ao baixo custo de produção [4,5,6] .

Os plásticos cintiladores são soluções sólidas obtidas pela adição de compostos orgânicos fluorescentes em matrizes poliméricas. Os polímeros mais adequados são aqueles que possuem hidrocarbonetos aromáticos nas suas moléculas, como poliestireno, poliviniltolueno e copolímeros de metil-metacrilato e estireno. Dentre os compostos fluorescentes utilizam-se como solutos primários: p-terfenil (P-TP); 2,5 difeniloxazol (PPO); 2-(4-bifenilil)-5fenil-1,3,4-oxodiazol (PBD); tetrafenilbutadiona (TPB) e como solutos secundários: 1,4-di-(2-(5-feniloxazolil)-benzeno (POPOP), difenilestilbeno (DPS) e 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno (DPH) [2,7].

Atualmente, detectores plásticos cintiladores de pequeno volume (12 litros) são produzidos rotineiramente no IPEN pela polimerização termal de monômero a baixa pressão [4]. No entanto, para aplicações que requerem plásticos cintiladores de grandes volumes, a sua fabricação pela técnica convencionalmente utilizada [4,6,9], apresenta dificuldades na fase de polimerização, necessitando de

maiores estudos e aprimoramentos.

Neste trabalho descreve-se procedimentos de otimização da técnica de confecção de plásticos cintiladores utilizando catalisador químico e a influência de catalisador nas características do plástico quanto a transmitância, espectro de luminescência, produção de luz e tempo de decaimento.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

O monômero de estireno foi previamente purificado pela destilação à baixa pressão à 31°C. A eficiência de destilação foi determinada pela avaliação espectrofotométrica, utilizando-se um espectrofotômetro Cary modelo 118. Os plásticos cintiladores foram produzidos pela polimerização de monômero estireno, misturados com 0,5% e 0,05% em peso de PPO e POPOP, respectivamente. A polimerização foi induzida por:

(a) elevação termal. O molde contendo a solução cintiladora foi imerso em banho termostatzado inicialmente a 25°C, aumentando gradativamente a temperatura até atingir 90°C em um período de 30 dias. O produto é mantido a 90°C por mais 20 dias, seguido de uma elevação rápida de temperatura de até 180°C e resfriamento lenta à taxa de 1°C/hora.

(b) utilização de catalisador químico, 1-1,Bis(terc-peroxibutil) ciclohexano (TRIGONOX 22-C50) da Akzo Ltda, nas concentrações de 0,008; 0,015; 0,032; 0,063; 0,125; 0,25 e 0,5%. Após um ou dois dias obteve-se um produto sólido, entretanto, estes foram mantidos a temperatura de 80°C durante uma semana, seguido de um aquecimento a 120°C, com o intuito de diminuir o monômero residual. A seguir, realizou-se o resfriamento lentamente para evitar a formação de bolhas e tensão interna. As oito amostras de plásticos cintiladores foram usinadas e devidamente polidas nas mesmas dimensões.

O comprimento de onda de luminescência máxima foi determinado por meio de um monocromador modelo FP550A, marca JASCL. Uma fonte radioativa de ^{22}Na foi posicionada em frente ao plástico cintilador acoplado na entrada do monocromador. Os pulsos de luz monocromatizada, provenientes do cintilador, foram convertidos em impulsos elétricos por meio de uma fotomultiplicadora Hamamatsu, modelo 329, acoplada opticamente na saída do monocromador. A eletrônica associada utilizada para a análise foi composta de um pre-amplificador ORTEC, mod. 276, um amplificador ORTEC, mod. 474 e um contador associado a um cronômetro ORTEC, mod. 776. A intensidade de luminescência foi determinada nos comprimentos de onda entre 300nm a 800nm.

As medidas de transmitância foram realizadas, utilizando um Espectrofotômetro UV-visível, modelo DMS-100, da INTRALAB. Nestas medidas, obtêm-se a transmitância da amostra em função de comprimento de onda da radiação. Foram efetuadas as medidas no comprimento de onda de 300 a 900nm, e o comprimento

do caminho óptico foi de 10mm.

O rendimento de produção de luz foi avaliado para os plásticos cintiladores confeccionados com catalisadores, pela comparação da sua altura de pulso com o plástico produzido pela polimerização termal, sem a utilização do catalisador. Para a medida de altura relativa de pulso, acoplou-se estes detectores com graxa de silicone ultra pura (Dow Corning 0,5 McStokes) a uma fotomultiplicadora bi-alkalina, modelo 8850, marca RCA, conectada a um pré-amplificador modelo 276 da Ortec. O sinal desse sistema foi injetado em um amplificador modelo 450, marca Ortec. A altura de pulso foi avaliada pela posição do pico de contagem máxima utilizando um analisador multicanal modelo 918 da Ortec. A altura de pulso relativa foi expressa em termos fracionais, tomando-se o resultado dos plásticos cintiladores polimerizados com o catalisador químico como numerador e o plástico confeccionado pela polimerização termal como denominador.

O tempo de decaimento de luminescência dos cristais foi medido pela técnica de contagem de um único fóton, conforme esquema da Fig. 1. Cada cristal será colocado na entrada da fenda do monocromador e irradiado com radiação gama de aniquilação proveniente da fonte de ^{22}Na , de 511keV. Os fótons monocromatizados detectados com uma fotomultiplicadora Hamamatsu, modelo 329 sofreram um retardo em tempo da ordem de 1,1 μs , a fim de compatibilizá-lo em tempo de análise com o sinal do cintilador. Os raios gama de aniquilação de 511keV da fonte de ^{22}Na foram detectados com um plástico cintilador NE102A acoplado a uma fotomultiplicadora modelo 8850, marca RCA, com a finalidade de gerar os sinais nos controles de tempo zero. Os sinais de tempo zero e aqueles retardados foram enviados ao discriminador de fração constante, e distribuídos ao conversor de tempo para amplitude como sinal inicial e final, respectivamente. O analisador multicanal foi alimentado com pulsos gerados no conversor e a curva de decaimento de luminescência foi alimentado a um comprimento de onda de emissão conhecido. A Fig. 1 mostra o diagrama dos módulos eletrônicos utilizados para estudar o tempo de decaimento da luminescência.

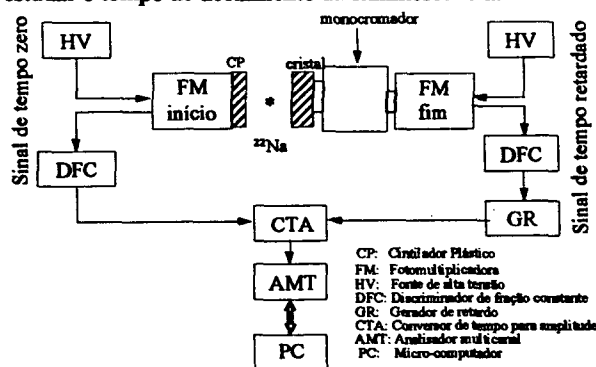


Figura 1: Diagrama do Sistema para Medida de Tempo de Decaimento de Luminescência.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 2 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 pode ser previsto pela função :

$$\text{Tempo (h)} = 1.53e^{-1.27C} - 0.059e^{-32.6C} + 3.51 \quad (1)$$

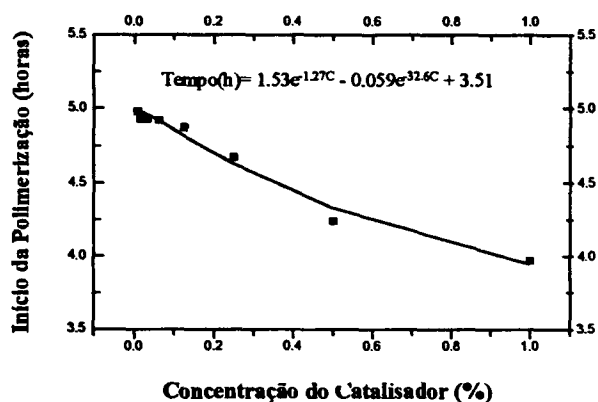


Figura 2. Curva de Tempo de Início de Polimerização em Função da Concentração do Catalisador.

A Fig. 3 mostra os espectros de luminescência e transmitância em função do comprimento de onda. Não houve diferenças significativas nos espectros de luminescência entre os plásticos preparados com diferentes concentrações de catalisador. O comprimento de emissão máxima de luminescência foi de 450nm. A transmissão óptica no intervalo de luminescência foi aproximadamente 85%. No intervalo de 380 a 400nm foram observadas transmitância de 80% para os plásticos confeccionados nas concentrações de 0,008 e 0,1%, enquanto os demais apresentaram 50%. Para comprimento de onda abaixo de 380nm, a transmitância caiu ao nível de zero. Estes resultados evidenciam a existência de uma adequada sobreposição entre a capacidade de transmitância do cristal e a sua região de luminescência em plásticos cintiladores polimerizados com 0,01 a 0,5% em volume de catalisador químico.

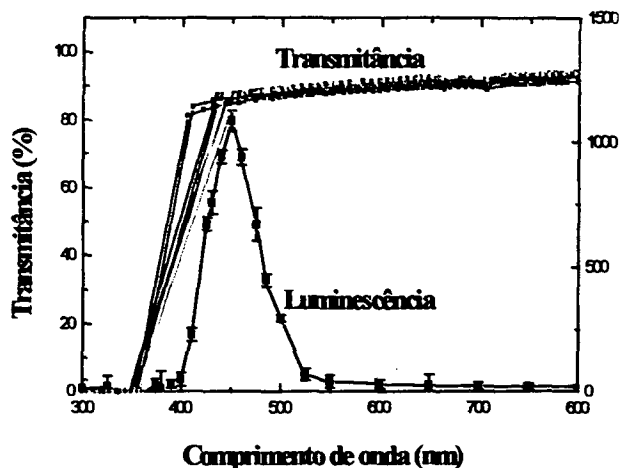


Figura 3. Espectros de Luminescência e Transmitância em Função do Comprimento de Onda dos Plásticos Cintiladores Preparados com o Catalisador nas Concentrações de: \blacktriangle 0%, \blacklozenge 0,008%; \blacktriangle 0,015%; \blacklozenge 0,032%; \blacklozenge 0,063%; \blacklozenge 0,125%; \blacklozenge 0,25% e \blacklozenge 0,5%.

As Figs. 4 e 5 ilustram os espectros de alfa e gama típicos obtidos para as radiações alfa de ^{241}Am (5,64keV) e gama de ^{137}Cs (667keV), respectivamente. O rendimento de produção de luz avaliado pela comparação da altura de pulso dos plásticos cintiladores em função da concentração do catalisador estão representados na Fig. 6. Como se observa, os plásticos cintiladores polimerizados com concentrações de catalisadores na faixa de 0,001 a 0,5%, não apresentam diferenças nos valores de altura de pulso obtidos para a radiação alfa. Para as medidas com radiação gama, os valores de altura de pulso diminuem em função da concentração do catalisador.

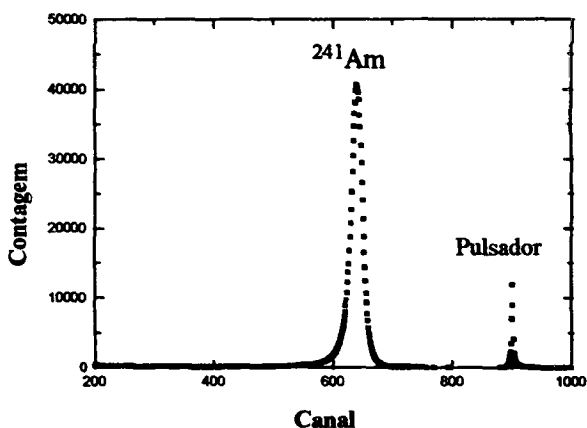


Figura 4. Espectro Típico da Radiação Alfa do ^{241}Am .

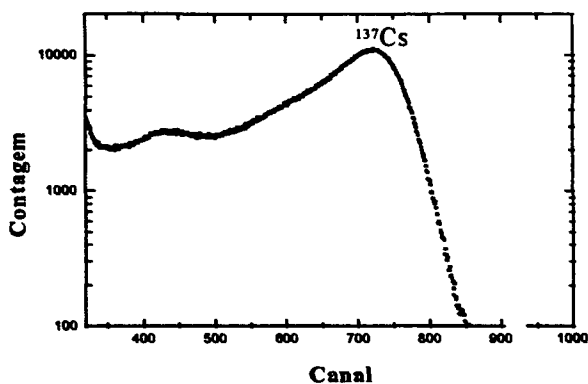


Figura 5. Espectro Típico de Radiação Gama do ^{137}Cs .

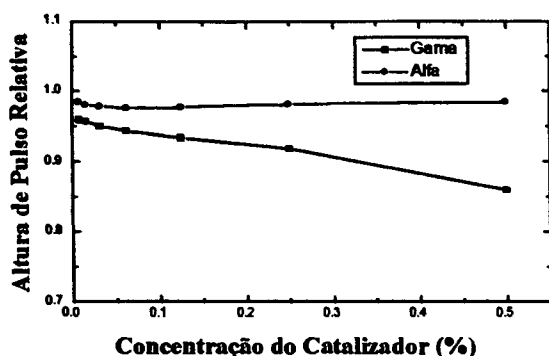


Figura 6. Altura de Pulso Relativa em Função da Concentração do Catalisador.

Os tempos de decaimento de luminescência em função da concentração do catalisador estão apresentados na Tabela 1 e representados na Fig. 7. A presença de impurezas, provenientes da adição de catalisadores químicos, aceleradores ou desmoldantes tendem a aumentar o tempo de decaimento de luminescência nos cintiladores [2,10], no entanto, neste trabalho não foram observadas diferenças significativas nos valores de tempo de decaimento pelo uso do catalisador Trigonox 22-C50 nas concentrações de 0,008 a 0,5%.

Tabela 1. Tempo de Decaimento de Luminescência dos Plásticos Cintiladores Confeccionados com Diferentes Concentrações de Catalisador.

Concentração (%)	Tempo de Decaimento (ns)
0,000	2,78 ± 0,09
0,008	3,17 ± 0,01
0,016	3,37 ± 0,18
0,032	3,07 ± 0,09
0,063	3,00 ± 0,09
0,125	2,88 ± 0,07
0,250	3,35 ± 0,11
0,500	2,90 ± 0,12

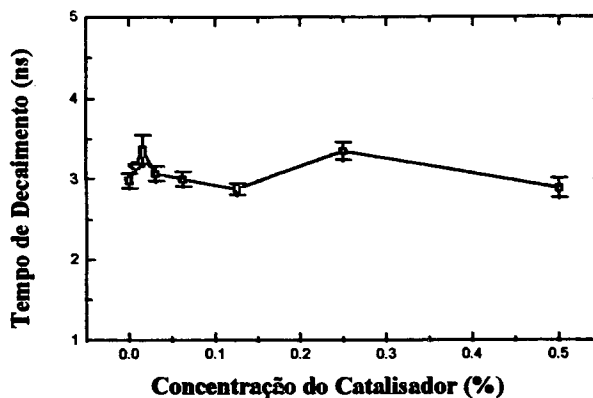


Figura 7. Tempo de Decaimento de Luminescência dos Plásticos Cintiladores em Função da Concentração do Catalisador.

IV. CONCLUSÃO

Os resultados de luminescência, transmitância e tempo de decaimento não apresentam diferenças significativas para os detectores plásticos cintiladores confeccionados com o catalisador Trigonox 22-C50, nas concentrações de 0,008 a 0,5%. As alturas de pulso foram semelhantes para a radiação alfa e, ao contrário, quando excitados com radiação gama, as alturas de pulso decrescem em função da concentração do catalisador. Os resultados até agora estudados sugerem que a concentração do catalisador Trigonox 22-C50 deve estar no intervalo entre 0,008 a 0,1%. Outros estudos devem ser realizados para definir melhor o intervalo de concentração do catalisador.

AGRADECIMENTO

A Akzo Ltda pelo fornecimento do catalisador químico Trigonox 22-C50 (1-1,Bis(terc-peroxibutil) ciclohexano).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BIRKS, J.B., *The Theory and Practice of Scintillation Counter*. New York, N.Y., MacMillan, 1964.
- [2] SCHRAM, E. & LAMBAERT, R., *Preparation and Specific Properties of Organic Scintillators*. In: *Organic Scintillators Detectors*, Elsevier Publishing Company. New York, 1963.
- [3] KNOLL, G.F., *Radiation detection and measurements*, New York, John Wiley, p. 215-50, 1989.

[4] HAMADA, M.M. & MESQUITA, C.H., **Preparação de Detectores Plásticos Cintiladores e Caracterização dos Parâmetros Físico-Químicos.** (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Publicação 216), São Paulo, 1988

[5] MARTINI, E., **Desenvolvimento de um Detector de Corpo Inteiro com Supressão Compton para Pequenos Animais,** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1996.

[6] WALCKER, J.K., **Characteristics of plastic scintillators in use a large area particle detectors,** Nucl. Instrum. Methods, vol. 68, p.131-134, 1969

[7] HURLBUT, C. R., **Plastic Scintillators, A Survey** Trans. Am. Nucl. Soc. vol. 50, p. 20-22, 1985.

[8] BUCK, W.L. & SWANK, R.K., **Preparation and Performance of Efficient Plastic Scintillators,** Nucleonics, vol. 11, p.48-53, 1953.

[9] INAGAKI, T. & TAKASHIMA, R., **New Types of Plastic Scintillators,** Nucl. Instr. and Methods, vol. 201, p. 511-17, 1982.

[10] SANGSTER, R.C., & IRVINE, J.W., **Organic Scintillators,** J. Chem. Phys. vol. 24, p. 24, 1956.

ABSTRACT

Plastic scintillator detectors were developed by polymerisation in the PPO and POPOP solution in styrene monomer, using catalyst 1-1Bis(terc-peroxibutil)ciclohexane ranging from 0.008 to 0.5%. In order to study the influence of the catalyst in the plastic scintillator quality, the luminescence emission, transmittance, decay constant and light output for alpha and gamma rays were evaluated. For comparison, the same evaluation measurements were carried out, using the plastic scintillator detector produced by thermal polymerisation under vacuum ($1,0 \times 10^{-2}$ mbar), without catalyst. The results indicated that the catalyst concentration must range from 0.008 to 0.1%.