

ESTUDOS PRELIMINARES DAS PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DO $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ PELA TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA DE RPE

Orlando Rodrigues Júnior*; Kelly Cristina Simão; Ocimar L. Galante e Letícia L. Campos
*rodrijr@net.ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-000 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados preliminares de medidas por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de amostras de sulfato de cálcio em pó dopado com manganês - $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, visando a caracterização desse material para fins dosimétricos. Nessa primeira etapa, os estudos envolveram a interpretação e identificação dos principais componentes do espectro de RPE de amostras irradiadas e não-irradiadas, variação da amplitude do sinal com a taxa de dose, variação do sinal com a concentração de Mn e o decaimento do sinal com o tempo de armazenamento. Também foi efetuada uma análise de sensibilidade para a determinação da melhor parametrização do equipamento de RPE para a realização das medidas.

Keywords: EPR, dosimetry, high dose

I. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a espectroscopia por RPE tem se mostrando muito útil na investigação de substâncias paramagnéticas com interesse dosimétrico. O método apresenta características interessantes por não ser destrutivo, não invasivo e permitir doses acumulativas, podendo ser utilizado em conjunto com técnicas termoluminescentes para melhorar o conhecimento de materiais dosimétricos [1].

O IPEN, tradicionalmente, mantém linhas de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e sistemas dosimétricos para diversas áreas de aplicação, incluindo doses altas e dosimetria de acidente. O Laboratório de Dosimetria de Doses Altas utiliza as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Espectrofotometria na investigação de novos materiais dosimétricos.

O sulfato de cálcio dopado com manganês ($\text{CaSO}_4:\text{Mn}$) é um material que apresenta alta sensibilidade termoluminescente comparada ao $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, tradicionalmente utilizado em Dosimetria, mas com a desvantagem do sinal decair rapidamente, inviabilizando seu uso em dosimetria rotineira [2,3].

O objetivo deste trabalho é iniciar a caracterização das propriedades do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ utilizando a técnica de RPE, visando melhorar o entendimento dos processos físico-químicos que ocorrem na substância irradiada.

Nessa primeira etapa os estudos envolveram a interpretação e identificação dos principais componentes do espectro de RPE de amostras não-irradiadas e irradiadas, a variação da forma e amplitude do sinal com a concentração de Mn e com a temperatura, o decaimento do sinal com o

tempo de armazenamento e a variação da amplitude do sinal com a taxa de dose.

II. MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$

Para esse trabalho, o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ foi obtido pelo método de evaporação lenta dentro de um sistema selado, utilizando fluxo de ar comprimido constante para arraste do vapor do ácido. Os cristais coletados nesse sistema foram selecionados e submetidos a um tratamento térmico de 600 °C por 1 hora. O tratamento térmico é um fator crítico na caracterização do espectro de RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. Foram produzidas amostras com diferentes concentrações de dopante, variando de 0,1 mol% até 2,0 mol%. Na Tabela 1, estão apresentadas as quantidades calculadas para cada concentração de dopante.

TABELA 1: Concentração de Mn.

Concentração Mn (mol%)	Massa CaCO_3 (g)	Massa $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)
0,1	4,046	0,007
0,2	4,046	0,013
0,5	4,046	0,034
1,0	10,00	0,169
1,5	4,046	0,101
2,0	4,046	0,135

Para as diversas concentrações de Mn, o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ foi triturado e selecionado com granulagem entre 85 e 185 μm e separado em amostras de 200 mg. Como a obtenção dos cristais é um processo sujeito à influência de diversos fatores, foram feitos dois lotes em dias diferentes

para cada concentração, com o objetivo de se avaliar a variabilidade nos resultados.

Irradiação

As irradiações das amostras com ^{60}Co foram feitas nas instalações do Ipen. Para a dose de 4 Gy foi utilizada uma fonte do tipo Panorâmica e para as doses de 10 kGy e 96,1 kGy, uma fonte do tipo GammaCell pertencentes ao Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN.

Medidas de RPE

As leituras foram efetuadas imediatamente após a irradiação, à temperatura ambiente, em um equipamento de ressonância paramagnética eletrônica da Bruker, modelo EMX, localizado no IFUSP.

Inicialmente, foi feito um conjunto de medidas para identificar a melhor parametrização do equipamento. A potência de Microondas escolhida foi de 10 mW e a amplitude de modulação foi de 5 G com frequência de modulação de 100 kHz.

Procedimento para as leituras

Cada lote foi dividido em dois grupos: amostras que foram irradiadas, e medidas por RPE e amostras que foram medidas sem irradiação.

As amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ foram irradiadas em um arranjo de acrílico, garantindo o equilíbrio eletrônico para o ^{60}Co , e depois transferidas para um tubo de quartzo limpo e com sinal de RPE de background medido previamente.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

É conhecido que a amplitude do pico termoluminescente do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ depende do tratamento térmico da amostra [2,3]. Isso também foi observado nas medidas por RPE. A estrutura hiperfina proveniente do spin nuclear $I=5/2$ do Mn^{++} surgiu com o tratamento térmico acima de 500°C por 1 hora.

Como foi observado por Ikeya, a intensidade das linhas da estrutura hiperfina do Mn^{++} está inversamente associado com o aumento do tempo no tratamento térmico [2]. A separação dos picos variou em função do lote, da concentração de Mn e do tratamento térmico. Para uma concentração de 2,0 mol% e tratamento térmico de 600°C por 1 hora, essa distância foi de aproximadamente 100 G.

Outro fator investigado foi a dependência do sinal de RPE com a concentração de Mn na amostra. A Figura 1 apresenta dois gráficos da amplitude do sinal de RPE (em unidades arbitrárias) em função do campo magnético (G), para duas amostras não irradiadas, com concentrações de 0,1 mol% e 2 mol%.

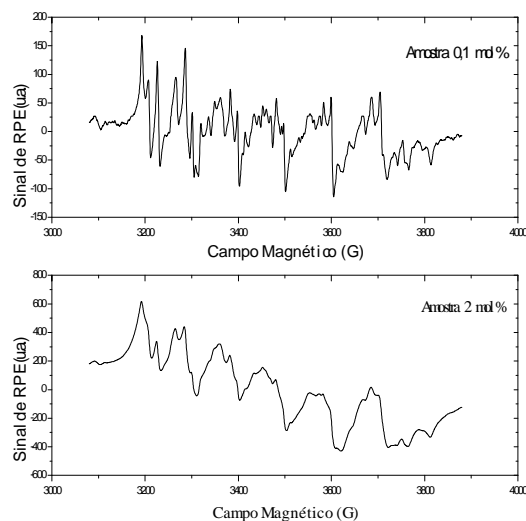


Figura 1. Espectros de RPE para amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ não irradiadas com concentrações diferentes de Mn.

Um estudo simples foi efetuado visando identificar a dependência da amplitude do sinal de RPE com a concentração de Mn na amostra e está apresentado na Figura 2. O comportamento foi similar ao encontrado na literatura para a variação do pico termoluminescente com a concentração de Mn [2,4].

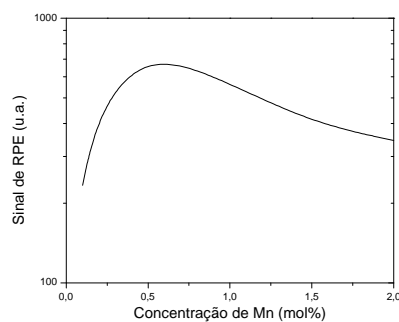


Figura 2. Amplitude do Sinal de RPE em função da concentração de Mn nas amostras.

No experimento de decaimento do sinal de RPE, sete amostras com concentrações entre 0,1 mol% e 2,0 mol% foram irradiadas com 10 kGy e acompanhadas durante 28 dias. A curva do decaimento do sinal apresentou dois comportamentos distintos. Até a terceira leitura, efetuada depois de 12 dias da irradiação, o sinal das amostras tinha variado no intervalo de 6,5%. Na leitura seguinte, realizada 24 dias após a irradiação, o decaimento de algumas amostras superou os 80%. Os resultados indicaram que o decaimento também depende da concentração de Mn na amostra. As amostras com 0,5, 1,0 e 1,5 mol% apresentaram menor decaimento.

Um dos objetivos pretendidos com o experimento era observar a variação da forma e da intensidade das linhas no sinal de RPE com a dose recebida pela amostra. Para

esse experimento foram irradiadas amostras com concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mol% de Mn para doses de 4 Gy e 96,1 kGy.

A análise do sinal foi dificultada pelos picos fortes provenientes do desdobramento do Mn. Como pode ser observado na Figura 3, para uma amostra de 1,5 mol%, não foi observada variação significativa com a dose para o tratamento térmico de 600°C por 1 hora.

Para as amostras com baixa concentração de Mn os resultados foram mais complicados de serem avaliados. A provável variabilidade na concentração do Mn nos cristais provocou uma diferença significativa na amplitude do sinal para cada lote avaliado.

Os resultados sugerem a necessidade de um estudo mais detalhado através de uma análise de sensibilidade de qual seria o melhor conjunto parâmetros para viabilizar o uso do CaSO₄:Mn em dosimetria por RPE. Esses parâmetros envolveriam basicamente o tratamento térmico e a concentração de Mn.

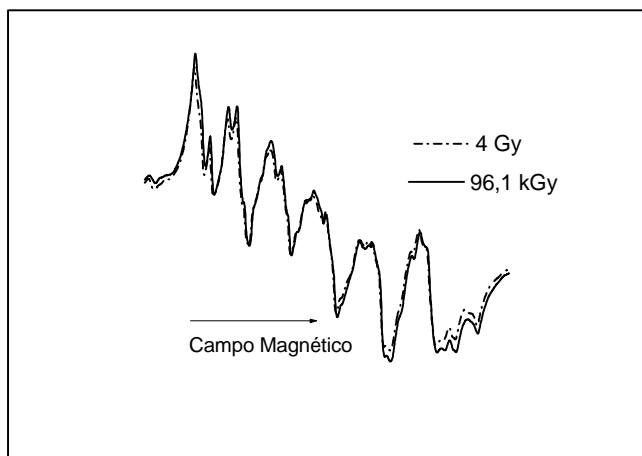


Figura 3. Espectros de RPE do CaSO₄:Mn ilustrando a pouca variabilidade da forma do sinal em função da dose.

IV. CONCLUSÕES

O CaSO₄:Mn é um material de interesse investigativo para a dosimetria. Algumas características da substância observados na literatura conseguiram ser reproduzidas no experimento. O grande número de fatores que influenciam a relação entre a amplitude do sinal e a dose, dificultou as avaliações. Ficou claro que a interpretação do sinal para essa substância é dificultada pela variabilidade dos fatores tratamento térmico e concentração de Mn. Para um estudo mais completo, doses mais elevadas e diferentes tratamentos térmicos deverão ser incluídos num novo experimento.

REFERÊNCIAS

- [1] IKEYA M. **New Applications of Electron Spin Resonance** Word Scientific, Singapore, 1993.
- [2] IKEYA M. and ITOH N. **Properties of CaSO₄(Mn) Powder for Thermoluminescence Dosimeter**, Journal of

Nuclear Science and Technology, vol. 6(3), p. 132-137, March, 1969.

[3] TAKEDA, T. **Allowed and Forbidden Transition in Electron Spin Resonance of Mn²⁺ in CaSO₄**, Journal of the Physical Society of Japan, vol. 23(6), p. 1314, 1967.

[4] LAKSHMANAN, A.R. **Photoluminescence and thermostimulated luminescence processes in rare-earth-doped CaSO₄ phosphors**, Progress in Materials Science, vol. 44, p. 1-187, 1999.

ABSTRACT

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) signal of CaSO₄:Mn powder at room temperature has been studied with the objective of to characterization this material for dosimetric applications. In this first stage, the study involved the interpretation and identification of the main components of the EPR spectrum for irradiated and not irradiated samples. Its was evaluated the variation of the shape and signal amplitude of the EPR signal with the dose absorbed and concentration of Mn and also the fading of EPR signal. The results indicate that the thermal treatment and Mn concentration in the samples are critical factors in the process.