

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Ciências e Técnicas Nucleares

Departamento de Engenharia Nuclear

BELO HORIZONTE

Dezembro 2004

**Estudo e Aplicação de Filmes Termoluminescentes de
P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn em Radiografia Digital**

Maria Regina Ferro Costa de Magalhães Castro

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Ciências e Técnicas Nucleares

Departamento de Engenharia Nuclear

BELO HORIZONTE

Dezembro 2004

**Estudo e Aplicação de Filmes Termoluminescentes de
P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn em Radiografia Digital**

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear do Curso de Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Nuclear.

AGRADECIMENTOS

À minha família , pelo exemplo, dedicação e paciência;

Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria pela orientação, e estímulos inestimáveis;

Ao Dr. Marcos Carneiro de Andrade pela dedicação, orientação e também estímulos;

Ao Dr. Fernando Lameiras pelo consentimento e apoio imprescindível;

Aos colegas Ricardo Alberto Neto Ferreira e Stela D. de Oliveira Luz e demais colegas de trabalho pelo apoio, sugestões e críticas;

À Professora Claúbia P. B. Lima e ao Professor Tarcísio R. de Campos pelo empenho e dedicação;

Aos demais Professores da UFMG pelas sugestões e críticas.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - TERMOLUMINESCÊNCIA E MATERIAIS TERMOLUMINESCENTES	4
1.1 - Termoluminescência	4
1.2 - Termoluminescência do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$	6
1.3 - O Modelo de Randall e Wilkins	20
CAPÍTULO 2 - POLÍMEROS E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DO FILME TERMOLUMINESCENTE	30
2.1 - Descrição dos Polímeros	30
2.2 - Sobre as Técnicas de Preparação	34
2.3 - Propriedades Físicas de Alguns Polímeros e Materiais TL	37
2.4 - Propriedades de Filmes Termoluminescentes	42
CAPÍTULO 3 - FILMES TERMOLUMINESCENTES: PREPARAÇÃO E RESULTADOS EXPERIMENTAIS	46
3.1 - Materiais e Métodos de Preparação	46
3.2 - Técnicas Experimentais	53
3.3 - Resultados Experimentais e Discussão	59

CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VIII
GLOSSÁRIO	IX

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 -	PG
1.1 - Diagrama do nível de energia do processo termoluminescente	9
1.2 - Representação esquemática do mecanismo da TL	11
1.3 - Processo de recombinação no CaSO ₄ :TR, proposto por Nambi.	13
1.4 - Modelo de Mattews e Stoebe , baseado no modelo de Huzimura para os terras raras.	14
1.5 - Comparação da sensibilidade entre os materiais termoluminescentes CaSO ₄ :Mn, CaSO ₄ :Dy e o CaF ₂ :Mn.	16
1.6 - Curvas TL experimental e teórica do CaSO ₄ :Mn	17
1.7 - Resposta do CaSO ₄ :Mn e do CaSO ₄ :Dy irradiados com baixas doses gama do ⁶⁰ Co.	18
1.8 - Curva de calibração da resposta TL do CaSO ₄ :Mn em função da exposição aos raios gama.	18
1.9 - Fading do CaSO ₄ :Mn experimental e teórico.	20
1.10 - Curva de emissão do material TL com três tipos de armadilhas	21
1.11 - Relação entre a probabilidade de escape da armadilha, o número de portadores de cargas nesta armadilha e a intensidade termoluminescente	24
1.12 - Curvas TL em função da temperatura e tempo para 4 filmes de fósforos termoluminescentes.	29

CAPÍTULO 2 -	PG
2.1 - Estrutura fundamental dos polímeros PVDF, P(VDF-TrFE) e PMMA.	31
2.2 - Espectro de emissão do CaSO ₄ :Mn e do CaSO ₄ :Dy	38
2.3 - Coeficiente de absorção no infravermelho do P(VDF-TrFE) _{50/50} /PMMA, PVDF e P(VDF-TrFE) _{50/50} puro.	40
2.4 - Transmissão ótica em 400 nm e 600 nm para blendas de P(VDF-TrFE) _{50/50} / PMMA com percentuais variando de 0 %- 40 %.	41
2.5 - Espectro de transmissão do PVDF e do CaSO ₄ :Mn.	43
2.6 - Diagrama da leitora a laser.	44
2.7 - Imagens obtidas com aquecimento a laser.	45
CAPÍTULO 3	PG
3.1 - Curva de emissão TL do CaSO ₄ :Mn.	48
3.2 - Curva de dependência energética do CaSO ₄ :Mn.	48
3.3 - Curva de emissão TL do LiF.	49
3.4 - Diagrama da leitora TL.	55
3.5 - Fotografia do sistema de aquecimento.	58
3.6 - Diagrama do sistema de obtenção de imagens de filmes TL.	58
3.7 - Gráfico ilustrativo da sensibilidade do olho humano para as cores do espectro.	61
3.8 - Curva de eficiência na captura de luz de uma câmera CCD padrão	61
3.9 - Chave Zângaro.	62

CAPÍTULO 3 – (continuação)	PG
3.10 - Primeira imagem TL.	62
3.11 - Placa TL.	63
3.12 - Filme TL.	63
3.13 - Blenda.	63
3.14 - Figuras do filme TL de P(VDF-TrFE)/CaSO ₄ :Mn.	65
3.15 - Filme P(VDF-TrFE)/CaSO ₄ :Mn , sem cobertura de aço.	66
3.16 - Filme P(VDF-TrFE)/CaSO ₄ :Mn, com cobertura de aço.	66
3.17 - Blenda P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO ₄ :Mn, sem cobertura de aço.	67
3.18 - Blenda P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO ₄ :Mn, com cobertura de aço.	67
3.19 - Blenda P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO ₄ :Mn, sem filtro digital.	67
3.20 - Blenda P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO ₄ :Mn, com filtro digital.	67
3.21 - Imagem da Placa de Cu / CaSO ₄ :Mn. com chapa de Pb.	68
3.22 - Imagem do filme de P(VDF-TrFE) / CaSO ₄ :Mn com chapa de Pb.	68
3.23 - Imagem da Blenda de P(VDFTrFE)/PMMA/CaSO ₄ :Mn com chapa de Pb.	68
3.24 - Imagem da Placa TL com mandíbula.	69
3.25 - Imagem do Filme TL com mandíbula.	69
3.26 - Imagem da Blenda com mandíbula.	69
3.27 - Imagem da Placa TL com padrão radiográfico.	69
3.28 - Imagem do Filme TL com padrão radiográfico.	69
3.29 - Imagem da Blenda com padrão radiográfico.	69
3.30 - Imagem do Filme TL com padrão de fendas.	70
3.31 - Imagem da Blenda com padrão de fendas.	70
3.32 - Sensitividade do espectro luminoso das câmeras CCD.	71

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1	PG
1.1 - Características dos fósforos TL	28
CAPÍTULO 2	PG
2.1 - Estudo comparativo das várias técnicas de fabricação de Filmes TL.	37
2.2 - Propriedades físicas e térmicas de alguns materiais TL.	39
2.3 - Propriedades físicas e térmicas dos polímeros.	39
2.4 - Características dos Filmes TL.	42

GLOSSÁRIO

Al_2O_3 – Óxido de alumínio.

Ca- Cálcio.

Dy – Disprósio.

$\text{CaF}_2:\text{Mn}$ – Fluoreto de cálcio dopado com manganês.

$\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ – Sulfato de cálcio dopado com manganês.

CCD – Dispositivo de acoplamento de carga.

CO_2 – Gás carbônico.

DMA_c – Dimetilacetamida.

Gy – Gray.

OSL – Luminescência Opticamente Estimulada.

LiF – Fluoreto de lítio.

MEK – Metil Etil Cetona.

Mn – Manganês.

PE – Polietileno.

PTFE – Poli (tetrafluoretileno).

PEEK – Poli (eterocetona).

PES – Poli(eter sulfato).

PCTFE – Poli (clorotrifluoretileno).

PVDF – Homopolímero poli(fluoreto de vinilideno).

P(VDF-TrFE) – Copolímero poli(fluoreto de vinilideno – trifluoretileno).

PMMA – Poli (metacrilato de metila).

R – Roentgen.

TL – Termoluminescência.

TR – Terra rara.

UV – Ultravioleta.

RESUMO

A termoluminescência do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ foi explorada com o objetivo de produzir imagens radiográficas, quando este material é misturado ao copolímero poli(fluoreto de vinilideno - trifluoretileno) [P(VDF-TrFE)] ou à blenda deste com o poli(metacrilato de metila) [PMMA]. Filmes termoluminescentes finos de 200 μm de espessura foram preparados pelo método de evaporação de solvente e irradiados com raios X e gama na presença de fantoma e amostras metálicas. As imagens radiográficas foram geradas em um dispositivo especial construído para aquecer o filme até o pico de emissão termoluminescente do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ (136 °C) e coletar a luz emitida numa câmera de dispositivo de acoplamento de carga (CCD). A boa qualidade das imagens radiográficas obtidas demonstraram a viabilidade do uso de materiais termoluminescentes imersos em uma matriz polimérica como um caminho alternativo para se obter imagens de raios X digital, que normalmente são produzidos por fósforos fotoluminescentes ou câmeras CCD sensíveis aos raios X. Este estudo mostra que a combinação de novos materiais termoluminescentes com câmeras CCD, que apresentem alta resposta na faixa azul do espectro luminoso, pode levar os filmes termoluminescentes a apresentarem performances similares ou até melhores que aquelas apresentadas pelos dispositivos de radiografia digital convencional.

ABSTRACT

The thermoluminescence of $[\text{CaSO}_4:\text{Mn}]$ have been explored to produce radiographic images mixing this material with pure poly(vinylidene fluoride-Trifluorethylene)[P(VDF-TrFE)] copolymer or its blends with poly(methyl methacrylate)[PMMA]. Thin thermoluminescent films (c.a. 200 μm) were prepared from casting and irradiated using gamma and X rays in the presence of phantoms and metallic samples. The radiographic images were generated in a special device designed to heat the film until the $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ main TL peak temperature (136 ° C) and to collect the emitted light in a Charge Coupled Device (CCD) camera. The good quality of the obtained radiographic images have demonstrated the feasibility of using TL materials immersed in polymeric matrix as an alternative way to obtain X ray digital images, which are commonly produced by photoluminescence phosphors or X ray sensitive CCD cameras. This investigation has shown that combining new highly sensitive TL materials with CCD cameras which presents high response in the blue spectrum range could lead thermoluminescent films to show the same or even better performances than conventional digital radiographic devices.

INTRODUÇÃO

Com pouco mais de cem anos da descoberta dos raios X por Wilhelm Conrad Roentgen (1895), uma de suas principais aplicações na vida dos seres humanos, a imagem radiográfica, descoberta apenas alguns meses após, permanece ainda como uma fonte de novas descobertas, apesar do grande desenvolvimento desde a sua criação.

Apesar da grande utilidade terapêutica e da aplicação em atividades industriais dos raios X, foi o radiodiagnóstico que permitiu à medicina o primeiro olhar não invasivo para dentro do corpo humano. O próprio Roentgen produziu a primeira radiografia de sua mão, após uma exposição de não mais que 30 minutos. Menos de um mês depois, em janeiro de 1896, Lindenthal produziu a primeira radiografia de alto contraste das veias das mãos. Já em março de 1896, Pupin tornou-se o primeiro homem a utilizar o Intensificador de Imagens, sem o qual não seria possível a realização da maioria dos exames radiológicos atuais.

No início da década de 80 uma revolução tecnológica nos sistemas formadores de imagens começava a emergir com o advento de um mini-sensor conversor de luz visível em sinal elétrico, o CCD, possibilitando um grande avanço na formação da Imagem Radiológica Digital. Atualmente, imagens radiográficas digitais podem ser geradas através de câmaras CCD sensíveis aos raios X, materiais fluorescentes ou pela captura da luz de fósforos fotoluminescentes. A captação do sinal é realizada por um arranjo matricial de tubos fotomultiplicadores e construída ponto a ponto por softwares.

Filmes Termoluminescentes são formados a partir da mistura de um material polimérico hospedeiro com um material termoluminescente. A utilização de filmes termoluminescentes para a formação de imagem de raios X digital é uma idéia que surgiu no final da década de 80 [GBF 82], tendo como melhor resultado até hoje, imagens digitais com pouca qualidade, obtidas a partir de filmes formados por um substrato polimérico de Kapton e o material termoluminescente $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ [ZAN 89]. O sistema de conversão de sinal termoluminescente para imagem digital utilizado na época era baseado em uma leitura ponto a ponto do filme. Neste dispositivo, o aquecimento é feito com um laser de CO_2 ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), e o sinal termoluminescente (pulso de luz visível) é transmitido via fibra ótica a um equipamento leitor termoluminescente que o transforma em carga elétrica. Este valor, que é proporcional à quantidade de radiação incidente, é então atribuído a um ponto em uma imagem virtual, elaborada por um computador.

No presente trabalho, nos propomos a utilizar uma inovação tecnológica recente para a obtenção da imagem digital, isto é, a Câmara Digital (CCD). A idéia é tentar fotografar a luz emitida de um filme termoluminescente aquecido e tentar melhorar a qualidade da imagem digital através do tratamento da imagem por filtros digitais. Neste sentido serão investigados o homopolímero poli(fluoreto de vinilideno) [PVDF], o copolímero poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) [P(VDF-TrFE)] e a blenda poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) com poli(metacrilato de metila) [P(VDF-TrFE)/PMMA] como matriz hospedeira para o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. O trabalho se justifica em virtude do grande potencial ainda inexplorado dos filmes termoluminescentes para a melhoria da produção de imagens radiográficas digitais, seja para aplicações em radiografia industrial ou para

radiodiagnóstico. A possibilidade de reutilização do filme TL e da exploração de novos materiais termoluminescentes com alta sensibilidade à radiação, aliada ao fato de que a não interação do feixe radiante com o elemento sensor poder diminuir o ruído na imagem digital, são os fatores que nos estimulam a realizar este trabalho.

O objetivo deste trabalho resume-se na aplicação de filmes termoluminescentes para a melhoria da qualidade de imagem em radiografia digital através de um sistema de aquecimento, fabricado no CDTN, e de softwares modernos, com um custo mais barato e portanto acessível à uma população maior, eliminando o rejeito do filme tradicional com a possível reutilização dos filmes termoluminescentes, e possibilitando ainda a diminuição da dose recebida pelo paciente nos filmes convencionais.

Em resumo, no capítulo 1 faremos uma breve descrição da termoluminescência e materiais termoluminescentes. No capítulo 2 falaremos um pouco sobre polímeros e técnicas de preparação do filme. No capítulo 3 apresentaremos os materiais e técnicas utilizadas junto com os resultados experimentais e uma breve discussão. Finalmente, na última parte faremos a conclusão do trabalho.

CAPÍTULO 1

TERMOLUMINESCÊNCIA E MATERIAIS TERMOLUMINESCENTES

1.1 – Termoluminescência

Luminescência é o processo de emissão de luz por um material previamente irradiado. Materiais luminescentes têm a capacidade de absorver energia, reter parte dela e convertê-la em luz instantaneamente (fluorescência) ou posteriormente, após o fornecimento de energia adicional (fosforescência). A quantidade de fótons emitidos é diretamente proporcional à dose recebida.

Existem várias formas pelas quais um material pode absorver energia, formas estas que compõem o nome do fenômeno específico, como a triboluminescência (atrito), quimiluminescência (por reações químicas) e radioluminescência (por radiações ionizantes), entre outras. Há também denominações específicas quanto ao processo de emissão da luz.

Quando a luz é emitida em um tempo aproximado de até 10 ns, o processo é conhecido como fluorescência. A fluorescência é essencialmente independente da temperatura e depende apenas da probabilidade de transição de um elétron de um estado excitado para um estado não excitado. A fosforescência ocorre quando há um atraso (arbitrariamente considera-se 100 ms), e depende da temperatura, indicando a existência de um estado metaestável, no qual não pode haver uma transição luminescente direta.

Finalmente, o processo é conhecido como termoluminescência quando a fosforescência é termicamente estimulada através de um aumento constante de temperatura. Quando a fosforescência é fotoestimulada, o fenômeno é conhecido como Luminescência Ópticamente Estimulada (OSL) [BJM 66]. A fosforescência é um processo muito comum na natureza, sendo verificado em aproximadamente dois terços dos minerais existentes e em vários outros materiais naturais e sintéticos.

No início dos anos quarenta, deu-se início a medições sistemáticas das emissões termoluminescentes de um grande número de minerais [HYS 94]. O estudo de suas propriedades e as possibilidades de suas aplicações permitiram situar os problemas e compreender os mecanismos de funcionamento. O período de grande atividade nesta área ocorreu nos anos sessenta. O interesse atual sobre esta técnica é limitado a alguns estudos de dosimetria das radiações ionizantes e também no desenvolvimento de novos materiais, que apresentam grande resposta termoluminescente.

Existe uma diversidade enorme de materiais termoluminescentes, porém a alta sensibilidade TL, o baixo ponto de emissão à 70 °C do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ [ZAN 89] e a curva de emissão TL centrada a 500 nm, justificam a escolha deste material, tendo em vista a baixa temperatura de degradação ou fusão da maioria dos polímeros, que serão usados como matriz hospedeira do material e da faixa de sensibilidade da maioria das câmaras CCD, que situa-se entre 400 nm e 700 nm.

1.2 - Termoluminescência do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

O Sulfato de Cálcio dopado com Manganês foi um dos primeiros materiais utilizados em dosimetria termoluminescente. Ele é sobretudo apreciado por sua grande sensibilidade à radiação ionizante, que é uma das melhores conhecidas. A sua emissão termoluminescente depende do tempo de armazenamento, ou seja, do tempo decorrido entre o momento da exposição e o momento da leitura. Esta característica é ligada a uma armadilha pouco profunda que dá uma emissão termoluminescente a baixa temperatura. A utilização de armadilhas a baixa temperatura implica em que a leitura deva ser feita logo após a irradiação.

A primeira apresentação das propriedades termoluminescentes do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ datam de 1895, e são devidas à Wiedemann e Schimdt [HYS 94]. A aplicação deste fenômeno à detecção dos raios UV foi realizada em 1897, por Hoffmann [HOF 87].

Nos primeiros anos do século passado, Curie descreveu a termoluminescência do CaF_2 exposto ao rádio. Nos anos quarenta, Daniels et al [DBS 53] usaram a termoluminescência de pequenos monocristais de fluoreto de lítio (LiF) para quantificar a exposição à radiação ionizante, através da estrutura de espectro da curva de emissão e da perda de sinal isotérmico (fading). Problemas com a forte variação da sensibilidade dos monocristais os levaram a moer o material e prensá-lo em pastilhas. Entretanto, sinais espúrios devidos à triboluminescência resultante da moagem dos cristais e a complexa curva de emissão do fluoreto de lítio (LiF), os levaram a tentar outros materiais como Al_2O_3 e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

A utilização do material $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ dentro dos diversos domínios da dosimetria é mais recente. Uma das principais razões de seu sucesso é sua

grande sensibilidade. Lippert e Medjahl [LIM 65] mostraram que podemos medir doses tão baixas quanto 50 nGy, contra os 10 μ Gy do LiF-100 (LiF:Mg, Ti) expostos à radiação do ^{60}Co .

O $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ é conhecido por ser um dos mais sensíveis para a radiação eletromagnética e por possuir uma boa linearidade na faixa de dose de radiação de 0,5 μ Gy a 10^3 Gy. Entretanto, não obstante os numerosos estudos dentro deste assunto, a origem do fenômeno da termoluminescência no $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ é ainda mal conhecida.

Uma das primeiras descrições da termoluminescência foi dada por Randall e Wilkins em 1945 [CHE 84]. Este modelo teórico da termoluminescência é ainda hoje muito utilizado, pois fenomenologicamente é muito próximo das observações experimentais. Ele permite, em particular, prever em primeira aproximação, a evolução do pico de emissão termoluminescente com a velocidade do aquecimento ou com a dose de radiação. Entretanto, sua utilização é muito limitada, em razão da complexidade das repartições das armadilhas e das condições de recombinação.

A luminescência do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ é atribuída à presença do manganês. Esta impureza (Mn^{2+}) assume a posição de um íon de Ca^{2+} . Outros defeitos também vão influenciar na intensidade do sinal termoluminescente que é ligado diretamente à sua presença. Esta descrição simplificada foi muito utilizada, porém os trabalhos mais recentes permitiram precisar os mecanismos de recombinação e de armadilhamento.

Nas estruturas cristalinas, os níveis de energia dos elétrons podem ser tratados como bandas separadas uma das outras por uma região de permanência proibida. A banda mais externa do átomo, denominada banda

de valência, também é separada da banda de condução, onde os elétrons não estão mais ligados aos átomos, por uma região de permanência proibida.

A termoluminescência é um processo complexo devido a existência de muitos caminhos possíveis para os portadores de cargas liberados pela radiação (elétrons e buracos). Os modelos se tornam mais complexos à medida que consideram um número maior destas possibilidades. Em geral, estes modelos são baseados na teoria de banda dos cristais (Figura 1.1). Este modelo, ilustrado pelo diagrama do nível de energia, refere-se ao processo termoluminescente. Na esquerda do diagrama mostra-se um evento de ionização, elevando um elétron para dentro da banda de condução, que migra para uma armadilha de elétrons (por exemplo, um sítio na rede cristalina onde um íon negativo está faltando). O elétron deixado para trás migra para uma armadilha de buraco. Na temperatura existente durante a irradiação (por exemplo, na temperatura ambiente), estas armadilhas são suficientemente profundas em termos de energia potencial para evitar, por longos períodos de tempo, o escape do elétron ou do buraco, até que um aquecimento proposital libere um dos dois ou ambos. Na direita deste diagrama mostra-se o efeito de tal aquecimento. Assume-se que o elétron é liberado primeiramente, isto é, aquela armadilha do elétron no fósforo é mais “superficial” que a armadilha do buraco (o contrário poderia ser verdadeiro, de modo que os buracos seriam liberados primeiro). O elétron novamente entra na banda de condução e migra para uma armadilha de buraco, a qual pode ser assumida atuar como centro luminescente ou então estar intimamente acoplada a um centro.

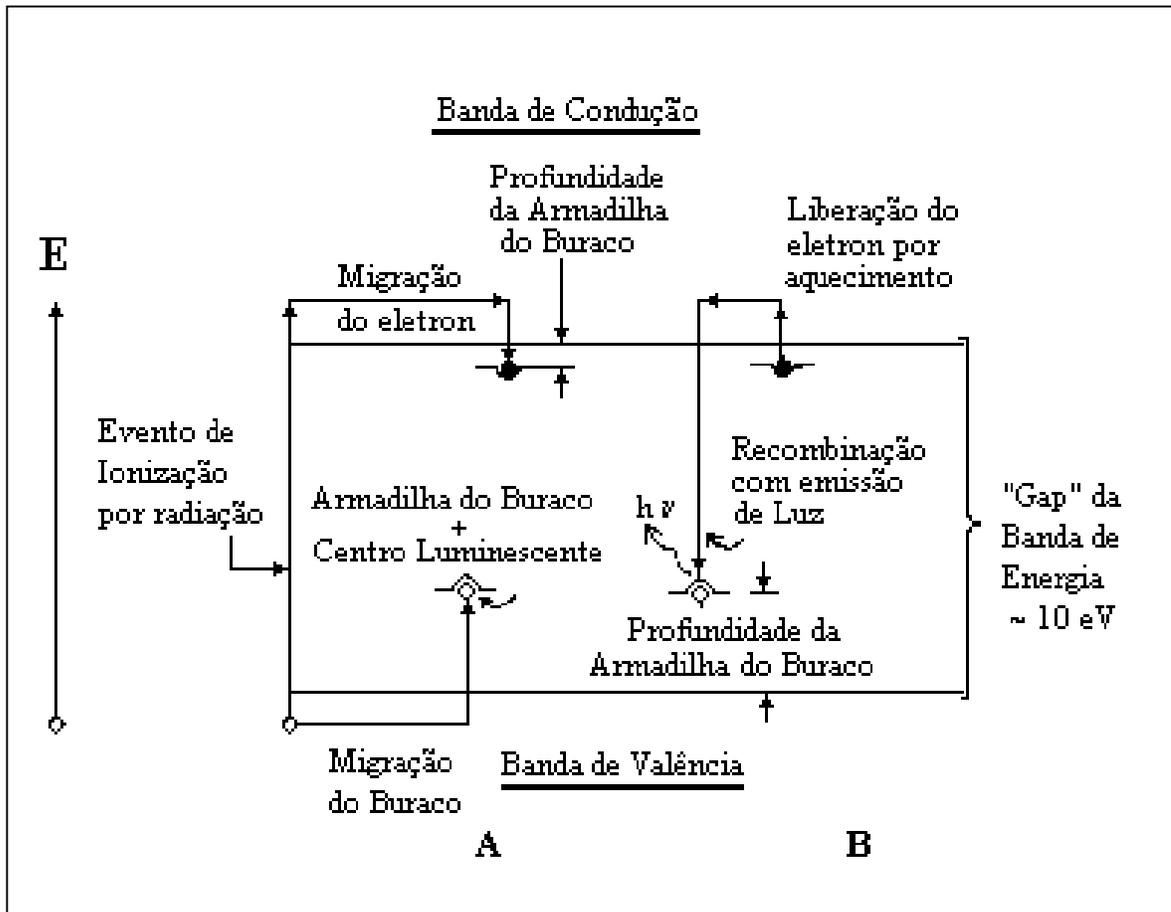


Figura 1.1: Diagrama do nível de energia do processo termoluminescente. (A) ionização por irradiação e armadilhamento dos elétrons e buracos. (B) aquecimento para liberação dos elétrons permitindo a produção de termoluminescência [AFH 86].

Neste caso, a recombinação é acompanhada pela liberação de um fóton. Para sair da armadilha, o elétron ou buraco precisa receber uma quantidade suficiente de energia que pode ser fornecida pelo aquecimento do material. Ao sair, o elétron pode vagar pela banda de condução e ser recapturado em outra armadilha, recombinar-se com um buraco na banda de valência sem emissão de radiação, ou recombinar-se com um buraco em um centro de recombinação luminescente ativado (o centro de recombinação

luminescente é um tipo de defeito onde ocorre a recombinação de um portador de carga liberado da armadilha com um sinal oposto ao sinal do centro ativado). Os portadores de carga permanecem no centro, enquanto os portadores das armadilhas são liberados, tendo assim, um papel mais passivo no processo termoluminescente, emitindo um fóton. Neste processo, quando o fornecimento de energia se dá por aquecimento, é conhecido por termoluminescência (Figura 1.1).

Para a maioria destes portadores de carga induzidos pela radiação ocorre a recombinação logo em seguida (99 %), com a emissão de radiação denominada radioluminescência. Os demais ficam presos nos níveis intermediários de energia (metaestáveis). Na Figura 1.2 é apresentado um diagrama similar alternativo, ressaltando os processos de irradiação e aquecimento.

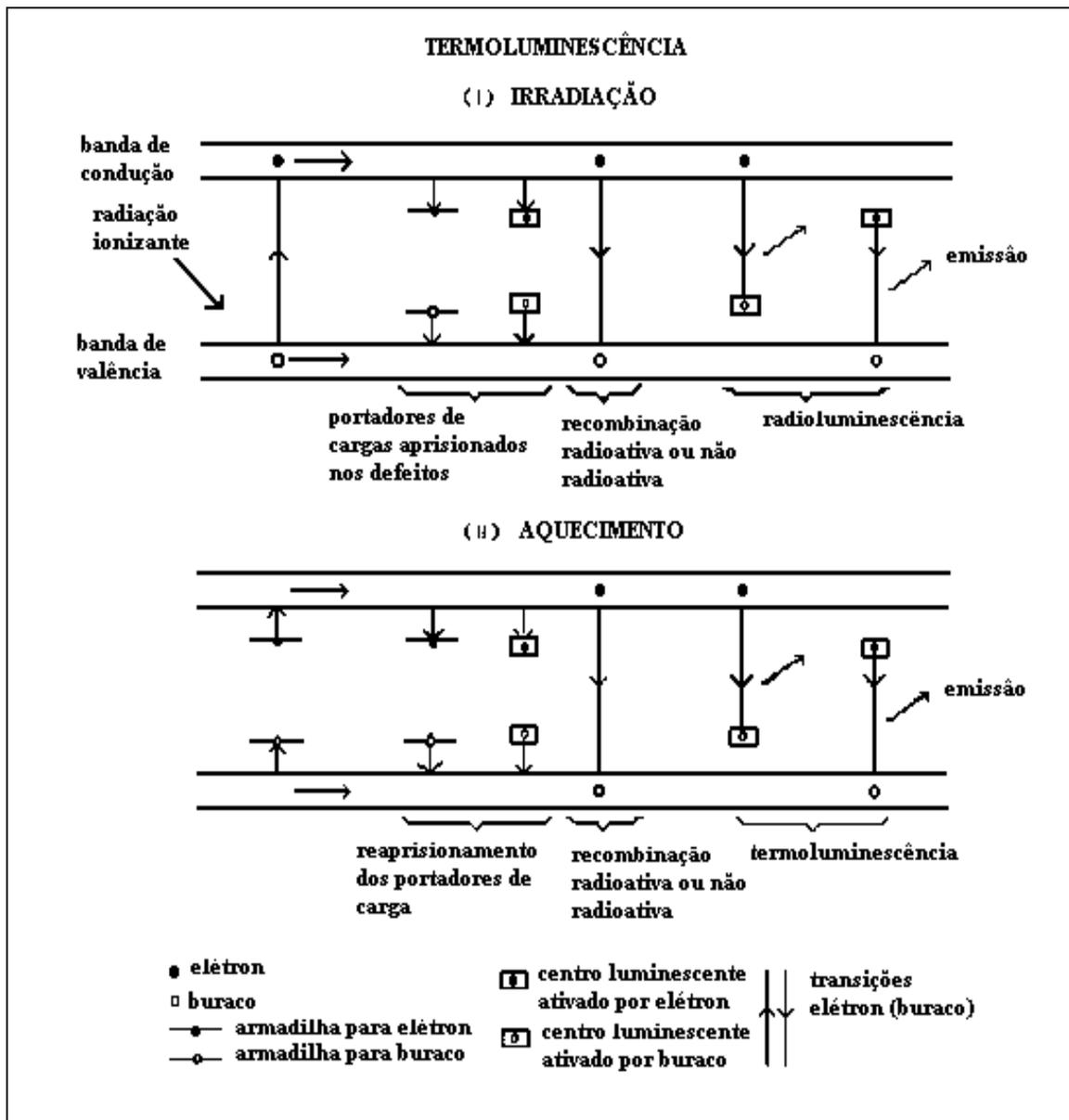


Figura 1.2: Representação esquemática do mecanismo da termoluminescência [HYS 94].

Numa real estrutura cristalina os níveis intermediários podem ser produzidos, por vários tipos de defeitos. Estes alteram a configuração de cargas da estrutura ideal e criam níveis intermediários discretos de energia

que se localizam entre as bandas de valência e condução, denominados níveis metaestáveis ou armadilhas.

Existem três tipos de defeitos na rede cristalina que funcionam como armadilhas para os portadores de cargas:

1 - Defeitos intrínsecos ou térmicos: ausência de um íon positivo ou negativo e íons intersticiais. São defeitos criados pelo aumento de temperatura na rede cristalina. Como a utilização dos materiais termoluminescentes requer constantes tratamentos térmicos, este tipo de defeito é importante uma vez que pode-se aumentar ou diminuir o número de defeitos presentes.

2 - Defeitos extrínsecos ou substitutivos: são defeitos criados pela substituição de um íon da rede cristalina por um íon estranho à rede, conhecido como dopante. Se os níveis de energia correspondentes a este íon estiverem na banda proibida, forma-se uma armadilha para o elétron se o íon for positivo, e um buraco para o elétron se o íon for negativo.

3 - Defeitos induzidos pela radiação: são a ausência do íon negativo na rede cristalina que produz uma carga local positiva, enquanto a ausência de um íon positivo produz uma carga negativa. Quando o elétron é liberado pela irradiação do cristal, ele é preso em uma vacância negativa formando um centro de cor. Este centro possui nível discreto de energia de excitação, e o elétron pode absorver um fóton correspondente à região de energia de luz visível, passando para um nível deste. Podem ser observadas bandas de absorção óptica nos cristais, correspondentes aos fótons de determinado comprimento de onda absorvidos, quando os elétrons estão presos em centros de cor. O nome centro de cor se deve ao fato do cristal tornar-se colorido quando absorve os fótons.

Os estudos sobre a luminescência do CaSO_4 referem-se em grande parte aos materiais dopados com Dy e Tm. Estes trabalhos serviram de

suporte para a interpretação da luminescência do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. Dois modelos distintos se destacam:

1) O primeiro, sustentado por Nambi [BJB 62], propõe o seguinte mecanismo: o centro de recombinação que dá origem a luminescência é um íon do dopante (Dy). A irradiação corresponde a uma redução, e a oxidação à emissão luminosa, que ocorre logo após a recombinação (Figura 1.3).

2) Para outros, a termoluminescência deste material não pode unicamente explicar a troca dos estados de valência do Dy, que ocorre durante a luminescência.

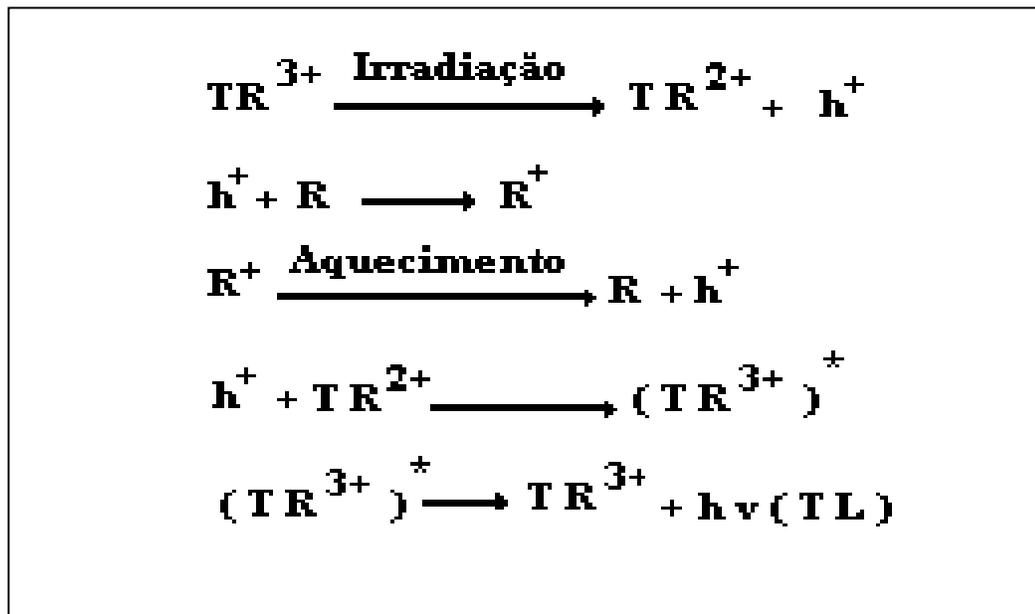


Figura 1.3: Processo de recombinação no $\text{CaSO}_4:\text{TR}$, proposto por Nambi. h^+ = buraco; R = radical (SO_4^- , SO_3^- , O_3^-) = espécie ativa; h = constante de Planck; ν = frequência do fóton TL; TR = terra rara [ZAN 89].

A descrição da Figura 1.3 é baseada nos resultados obtidos nas medidas de absorção óptica, de ressonância eletrônica do spin e da termoluminescência. Estas medidas permitiram a identificação do íon Dy^{3+}

antes da irradiação e do íon Dy^{2+} após a irradiação. A presença dos radicais SO_4^- , SO_3^- , O_3^- , produzidos pela irradiação gama são a origem dos processos das armadilhas. Os centros de armadilhas a diferentes profundidades as quais são associados, podem justificar a posição dos picos termoluminescentes medidos no $CaSO_4$.

A luminescência terá por origem a transferência de energia ressonante de um radical paramagnético (SO_4^{2-}) para um íon Dy . Este processo pode também explicar a luminescência por transferência de outros defeitos. Este estudo iniciou-se com um trabalho de Huzimura, que apresentou mais tarde um modelo, conhecido como modelo de Huzimura e Asahi. Mais tarde, seus trabalhos foram refeitos por Matthews e Stoebe [MAS 82], que propuseram os dois seguintes modelos (Figura 1.4):

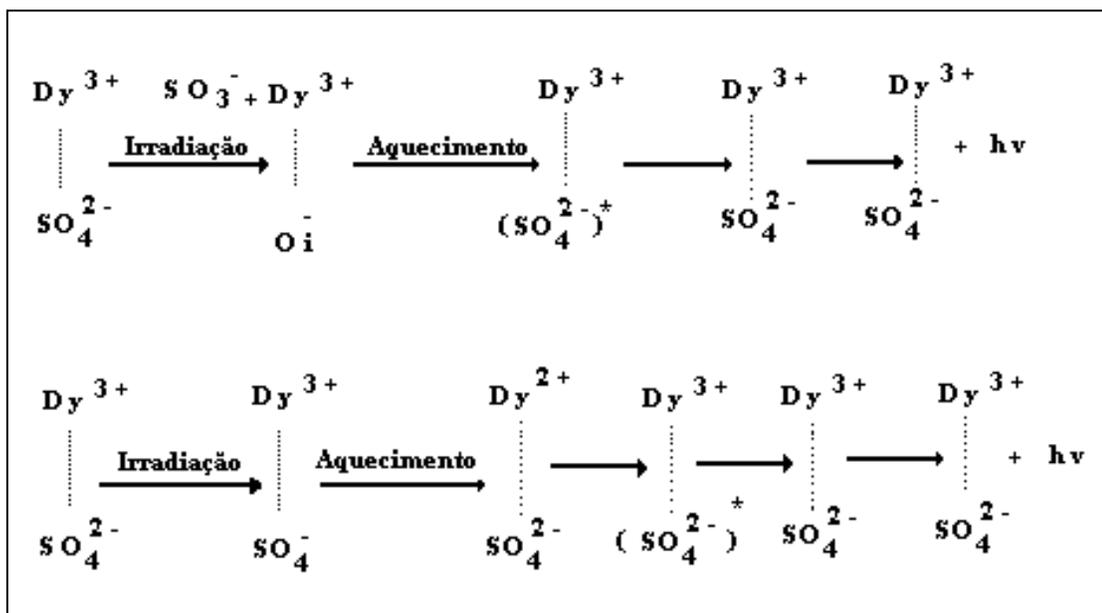


Figura 1.4: Modelo de Matthews e Stoebe, baseado no modelo de Huzimura para os terras raras [ZAN 89].

2 a) A irradiação origina a passagem do radical SO_4^{2-} ao radical SO_3^- , com a aparição de um íon intersticial de oxigênio O_i^- . Assim, no reaquecimento do

íon oxigênio, este migra para o radical SO_3^- , para formar com este último um radical excitado onde a energia é transferida por ressonância a um íon Dy mais próximo. O processo é radioativo.

2.b) O segundo mecanismo associa a luminescência à seguinte sequência: dentro de um primeiro tempo, Dy^{3+} dá Dy^{2+} por captura de um elétron proveniente de um radical SO_4^{-2} . Em seguida, após a relaxação, o elétron volta para o radical SO_4^{-2} e depois se recombina: a energia desta recombinação é, como no caso citado anteriormente, transferida por ressonância para o íon Dy^{3+} , o mais próximo que luminesce. Pode-se destacar, que dentro deste modelo, ao contrário do que é proposto no modelo Nambi, o Dy não segue a regra de centro recombinante.

O modelo proposto por Nambi [MAS 82] não pode explicar uma série de observações experimentais existentes no espectro característico da emissão TL do Dy^{2+} e no comportamento em função da dose de radiação. Existem vários outros modelos na literatura, como por exemplo Las et coll, e Pawar et coll [LAS 80] que explicam parcialmente de forma adequada mas não os explicam pelo modelo de Nambi.

Propriedades do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

As principais propriedades do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ utilizados em dosimetria termoluminescente são:

1 - Possui alta sensibilidade, sendo limitado pelo número isolado de íons do Mn^{++} presente. O $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ é considerado como um dos materiais termoluminescentes mais sensíveis à radiação (Figura 1.5);

2 - Tem somente um pico de emissão termoluminescente a aproximadamente 70°C . Esta característica torna o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ muito atraente para a investigação de filmes termoluminescentes em virtude da

baixa temperatura de degradação ou fusão da maioria dos polímeros. Na Figura 1.6 são apresentadas as curvas de emissão experimental e teórica do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$;

3 - Assim como a maioria dos materiais TL, a intensidade termoluminescente do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ varia linearmente com a dose, até um certo valor de dose (10^3 Gy);

4 - A taxa de decaimento (fading) do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ é relativamente alta. Este fenômeno conhecido como fading corresponde ao desvanecimento do sinal de termoluminescência com o tempo de armazenamento.

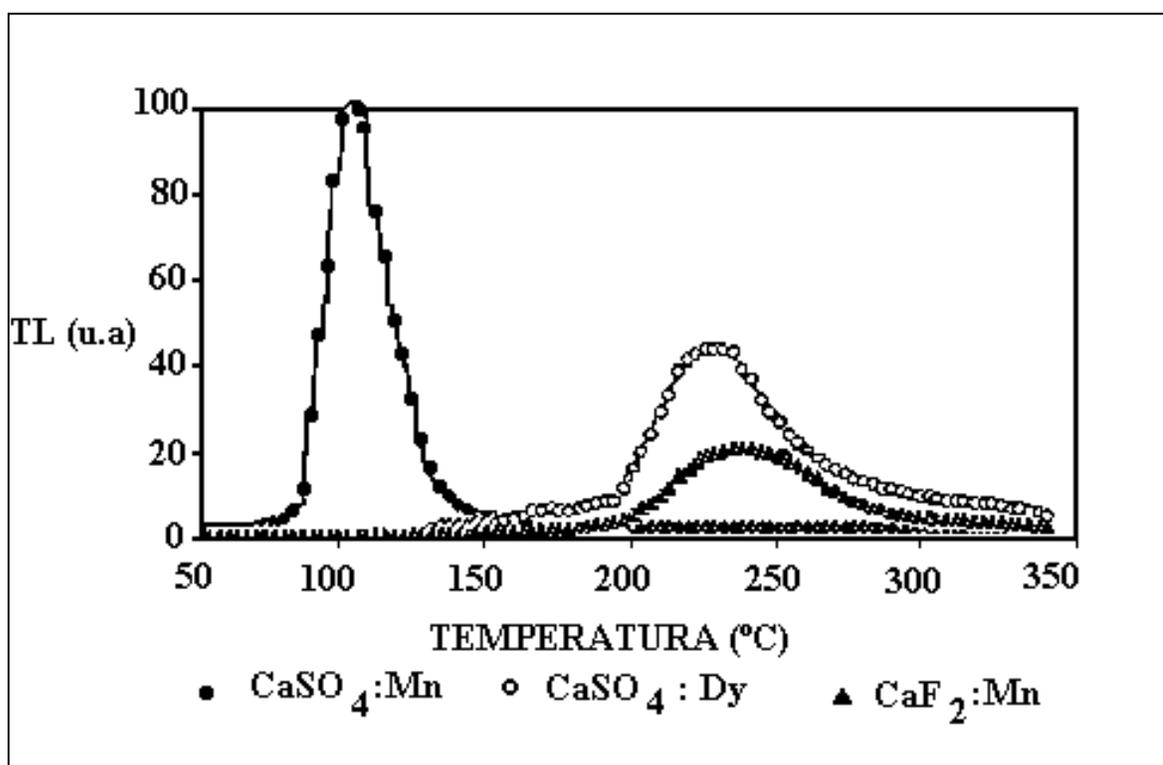


Figura 1.5: Comparação de sensibilidade entre os materiais termoluminescentes $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e o $\text{CaF}_2:\text{Mn}$.; Dose: 0,06 Gy; Velocidade de aquecimento: $10^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$; Espessura da amostra: 25 - 50 μm [ZAN 89].

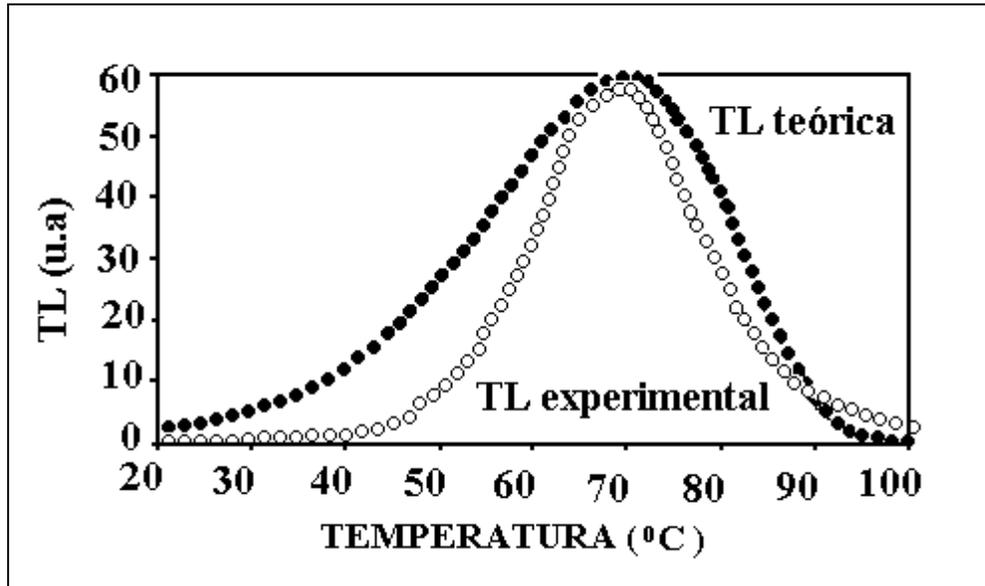


Figura 1.6: Curvas TL experimental e teórica do CaSO₄: Mn.
 Curva experimental: Velocidade de aquecimento: 10 °C .s⁻¹ ;
 Dose : 0,06 Gy ; Massa:0,001 g e Granulometria < 25 μm;
 Curva teórica: Velocidade de aquecimento: 10 °C. s⁻¹ ;
 E: 0,74 eV; S : 5,5 .10¹⁰ s⁻¹. [ZAN 89].

Com relação à linearidade Lippert e Mejdahl [LIM 65] apresentaram resultados que indicam uma resposta linear da intensidade termoluminescente entre 10⁻⁵ Gy e 1,0 Gy. Por outro lado, Bjarngard [BJB 62] mostrou que esta linearidade, se obtida a 400 Gy, pode saturar em seguida. As Figuras 1.7 e 1.8 mostram as medidas dos pós de CaSO₄:Mn e CaSO₄:Dy, obtidas com um nível fraco de irradiação e com um nível forte de irradiação do ⁶⁰Co. Os resultados dados são valores relativos, com uma leitura feita 5 dias após a irradiação. Observa-se nesta leitura uma pequena desvantagem do CaSO₄:Mn em relação ao CaSO₄:Dy, que é bem menos sensível e apresenta uma perda de sinal bem menos importante.

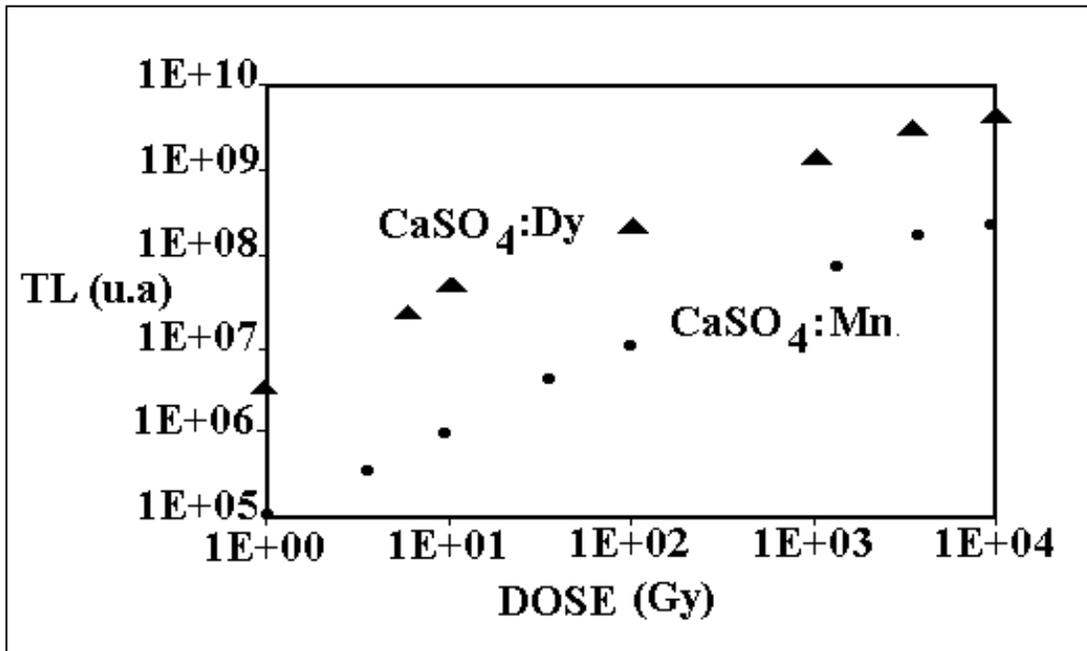


Figura 1.7 : Resposta do CaSO₄:Mn e do CaSO₄:Dy irradiados com baixas doses gama do ⁶⁰Co; Densidade da camada: 6,8 mg.cm⁻² ; Granulometria: 25 - 50 μm [ZAN 89].

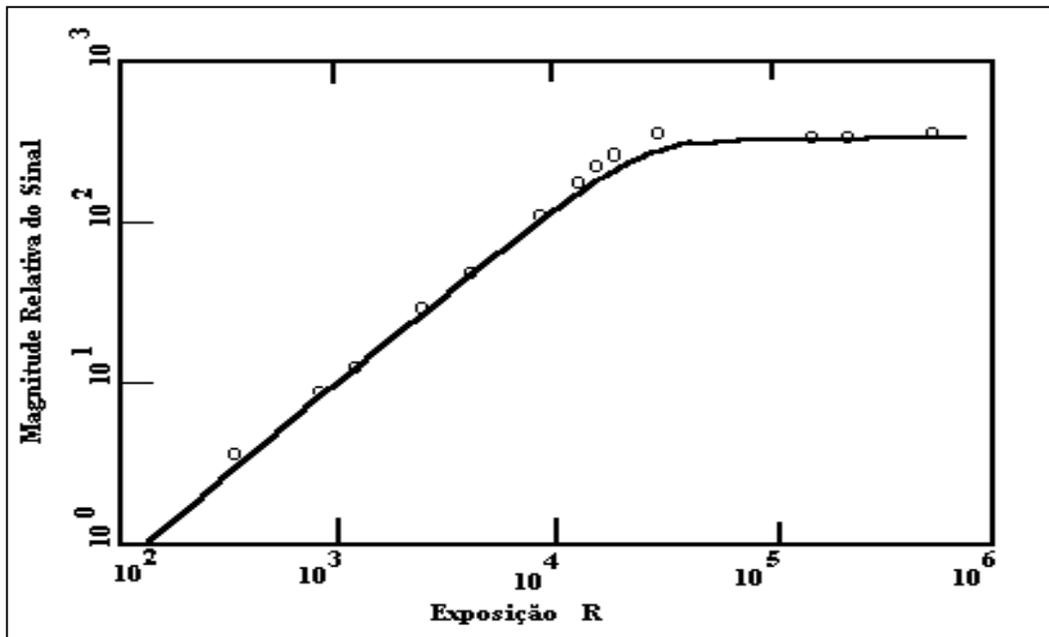


Figura 1.8: Curva de calibração da resposta TL do CaSO₄:Mn em função da exposição aos raios gama. [ZAN 89]. A partir de 10⁴ R a resposta apresenta saturação.

Observa-se que depois de 10^4 R a curva de calibração torna-se estável.

As medidas do decaimento permitem determinar o fator de frequência e a energia de excitação associados ao centro de armadilhas. Para um processo estimulado termicamente a expressão do fading em função do tempo de armazenamento é a seguinte:

$$A = A_0 \cdot \exp(-P \cdot t) \quad (1.1)$$

onde P é a probabilidade de desarmadilhamento à temperatura T. Ela é dada pela expressão:

$$P = S \cdot \exp(-E / k \cdot T) \quad (1.2)$$

onde k é a constante de Boltzmann, A e A_0 são respectivamente os valores da intensidade em t e t_0 obtidos depois de uma leitura no instante t e logo após a irradiação no tempo $t = 0$, e E e S são respectivamente a energia de excitação e o fator de frequência da armadilha considerada.

A meia vida $T_{1/2}$ deste fenômeno é dada por:

$$T_{1/2} = 0,693 \cdot P^{-1} \quad (1.3)$$

A evolução do “fading” mostra que os picos de termoluminescência a baixa temperatura são os mais afetados. O $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ com seu pico de termoluminescência a 70°C apresenta um “fading” de 50 % em 48 h (Figura 1.9). Esta alta taxa de devanescimento indica que, no caso dos filmes termoluminescentes, em qualquer que seja a aplicação (i.e., radiografia industrial ou radiodiagnóstico), a captura da imagem deverá ocorrer logo após a irradiação, sob pena de se perder a informação latente no filme.

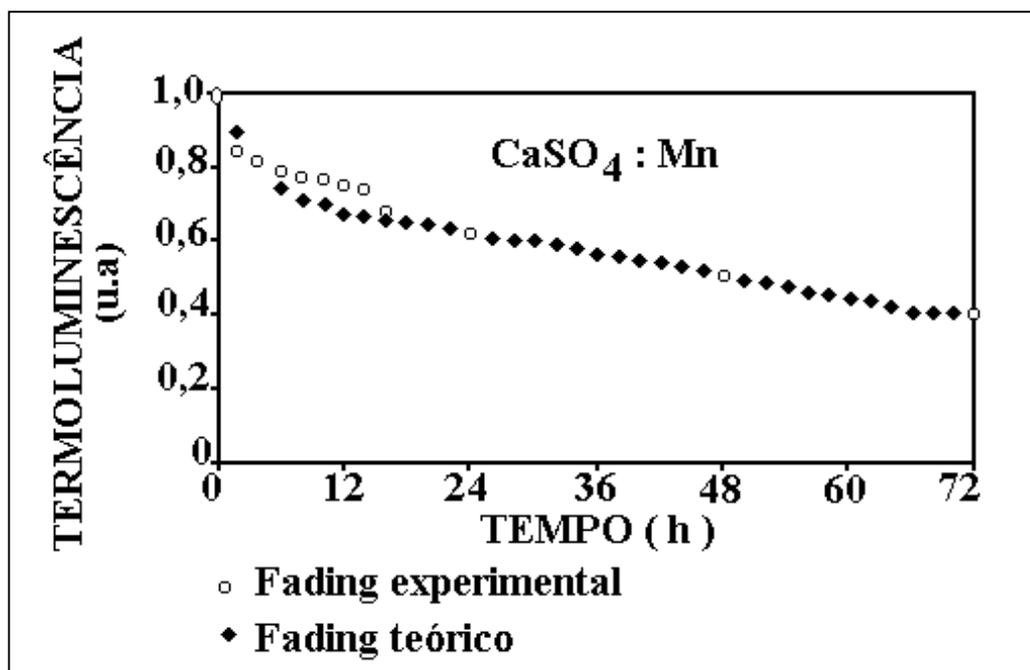


Figura 1.9: Fading do CaSO₄:Mn experimental e teórico.
 Curva experimental: Temperatura de armazenamento: 22 °C;
 Superfície da camada: 5 mm² ; Densidade: 5,0 mg .cm⁻³ ;
 Granulometria: 25 - 50 μm ; Dose: 0,06 Gy.;
 Curva teórica: S: 7 x 10¹⁰ s⁻¹; E: 0,95 eV ; T : 22 °C ; T_{1/2}: 48 h
 [ZAN 89].

1.3- O Modelo de Randall e Wilkins.

A cinética dos processos termoluminescentes está relacionada ao estudo da excitação e leitura termoluminescente e às transições de elétrons e buracos entre as bandas de valência, condução e estados energéticos relacionados às diferentes imperfeições [HYS 94].

McKeever et al [MCK 81] descrevem a termoluminescência como “um processo que se dá em vários estágios, envolvendo a transferência de carga e energia entre diferentes defeitos no material. A termoluminescência é o resultado líquido da reação entre fótons ou partículas do campo de

radiação, do tipo, número e distribuição das diferentes espécies de defeitos presentes no material no momento da irradiação, do aquecimento, da natureza do material que está sendo irradiado e outros fatores, tais como a taxa de irradiação, a temperatura, a energia dos fótons ou partículas absorvidas, etc.”

A determinação dos parâmetros relacionados aos defeitos que originam os picos é feita geralmente considerando-se um modelo simples e uma descrição simplificada do processo que resulta em uma equação de primeira ordem.

Na década de 40 Randall e Wilkins [HYS 94] Segundo eles, cada pico da curva é relacionado a um determinado tipo de armadilha constituída por um estado metaestável na banda desenvolveram um modelo teórico para a termoluminescência. proibida, conforme ilustrado na Figura 1.10.

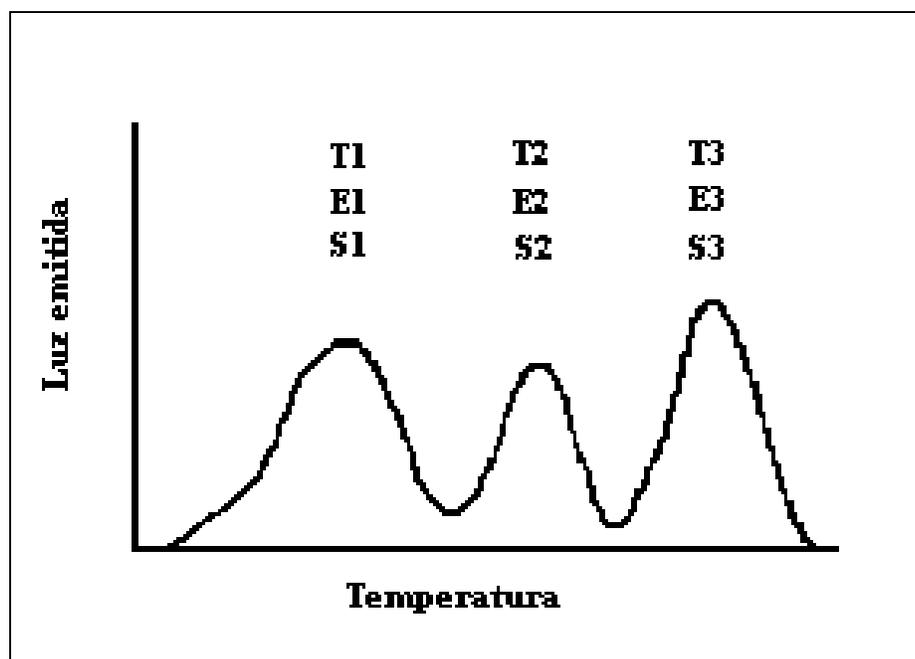


Figura 1.10 : Curva de emissão de material termoluminescente com três tipos de armadilhas [HYS 94].

Randall e Wilkins [CHE 84] atribuíram a ocorrência do pico termoluminescente à emissão térmica dos elétrons das armadilhas e à recombinação com buracos presos em centros de recombinação por uma questão de simplicidade do tratamento matemático, podendo o contrário ocorrer (emissão de buracos das armadilhas e a recombinação com elétrons em centros de recombinação).

A armadilha é descrita como um poço de potencial, onde o elétron ficará até que receba a energia E (eV), denominada energia de ativação, suficiente para fazê-lo escapar. O outro parâmetro do poço de potencial é S (s^{-1}), cujo significado físico foi descrito como o número de vezes que o elétron bate nas paredes do poço multiplicado pelo coeficiente de reflexão destes.

Considerando que no momento t a temperatura do material seja T (K), e que determinado tipo de armadilha tenha n elétrons aprisionados, a probabilidade de escape de um elétron de uma armadilha é dado pela equação (1.1).

O fenômeno pode ser determinado pela equação:

$$-dn / dt = n \cdot s \cdot \exp(-E / k.T) \quad (1.4)$$

Pelas considerações anteriores, pode-se afirmar que a intensidade luminosa I será proporcional à taxa de recombinação, que é proporcional à taxa de liberação dos elétrons, ou seja, $I \propto dn / dt$ e assim:

$$I = -C \cdot dn / dt \quad (1.5)$$

onde C é uma constante relacionada à eficiência termoluminescente, a qual para maior simplicidade foi considerada igual a 1 [AFH 86] na equação (1.6).

Desta forma:

$$I = n \cdot s \cdot \exp(-E / k \cdot T), \quad (1.6)$$

Se o material é aquecido a uma taxa uniforme :

$$\beta = dT / dt \quad (1.7)$$

$$dn / dt = dn / dT \cdot dT / dt = \beta \cdot dn / dT \quad (1.8)$$

Em (1.1):

$$dn / dT = -1/\beta n \cdot s \cdot \exp(-E / k \cdot T) \quad (1.9)$$

ou:

$$dn / n = -s / \beta \exp(-E / k \cdot T) dT \quad (1.10)$$

temos então:

$$\ln(n / n_0) = \int_T^{T_0} (s / \beta) \exp(-E / k \cdot T) dT \quad (1.11)$$

onde n_0 é o número de elétrons nas armadilhas no tempo t_0 e à temperatura T_0 . Substituindo em (1.6), para uma função de aquecimento linear $T = T_0 + \beta t$:

$$I = n_0 \cdot s \cdot \exp(-E/Kt) \exp[-(s/\beta) \int_{T_0}^{T_0 + \beta t} \exp(-E/kT) dT] \quad (1.12)$$

A equação da intensidade (1.6) é chamada de cinética de primeira ordem para contrastar com casos onde um expoente de n aparece na equação e outros mais complexos, nos quais um grupo de equações diferenciais simultâneas é usado no lugar desta.

A representação gráfica de $I(t)$ em função de T fornece a curva de intensidade termoluminescente, mostrada na Figura 1.11.

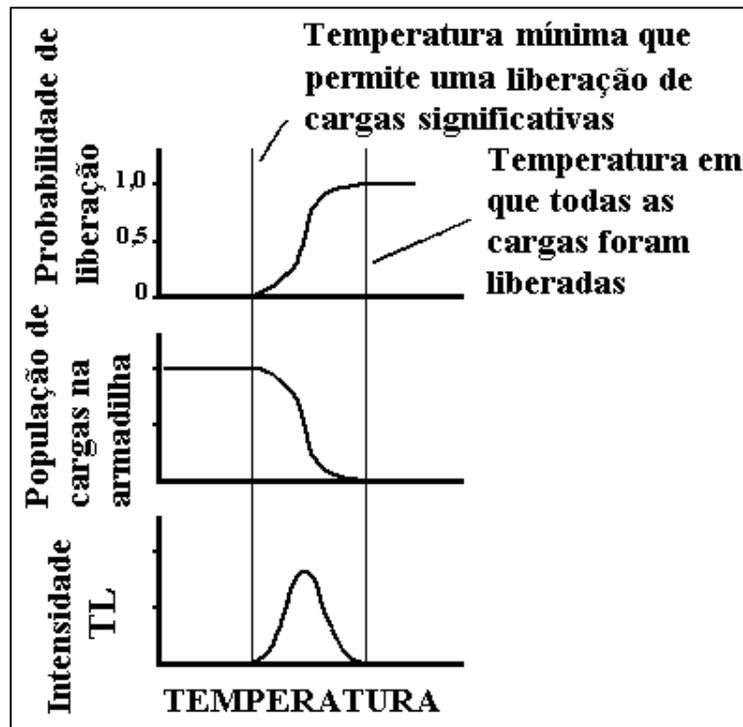


Figura 1.11: Relação entre a probabilidade de escape da armadilha, o número de portadores de cargas nesta armadilha e a intensidade termoluminescente [HYS 94].

A cinética simples de primeira ordem para o escapamento das cargas armadilhadas carregadas a uma temperatura T (K) foi primeiramente descrita para os elétrons armadilhados por Randall e Wilkins em 1945 [CHE 84], usando a equação:

$$\rho = 1 / \tau = \alpha \cdot e^{-E / k \cdot T} \quad (1.13)$$

onde:

ρ é a probabilidade do escapamento por unidade de tempo (s^{-1});

τ significa a meia vida dentro da armadilha;

α é chamado de fator de frequência;

E é a energia do centro da armadilha (eV);

k é a constante de Boltzman ($k = 1.38 \times 10^{23} \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{k}^{-1}$).

Uma discussão desta teoria foi dada por Becker, em 1973.

É evidente que pela equação (1.13), na hipótese de valores constantes para k, E, e α , um aumento de T causa um aumento de ρ e um decréscimo de τ . Entretanto, se a temperatura T cresce linearmente com o tempo, começando à temperatura ambiente, um aumento na taxa de escapamento dos elétrons armadilhados ocorrerá, atingindo no ponto máximo a alguma temperatura T_m seguida por um decréscimo assim que o suprimento dos elétrons armadilhados é gradualmente exaurido.

O valor de T_m é relacionado à taxa de aquecimento linear q (K / s) pela seguinte equação da teoria de Randall-Wilkins:

$$E/kT_m^2 = \alpha / q \cdot e^{-E / k T_m} \quad (1.14)$$

Se $\alpha = 10^9 / \text{s}$ e $q = 1 \text{ K} / \text{s}$:

Temos:

$$T_m = (489 \text{ K} / \text{eV}) \cdot E \quad (1.15)$$

Consequentemente $T_m = 216 \text{ }^\circ\text{C}$ para $E = 1 \text{ eV}$.

Na equação (1.14), T_m aumenta gradualmente com q , de modo que

$T_m = 248 \text{ }^\circ\text{C}$ para $q = 5 \text{ K} / \text{s}$, e

$T_m = 263 \text{ }^\circ\text{C}$ para $q = 10 \text{ K} / \text{s}$ para os mesmos valores de α e E .

Um pico TL a $\cong 150 \text{ }^\circ\text{C}$ usualmente tem uma meia-vida somente da ordem de poucos dias, enquanto um pico a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ decai em questão de horas.

As armadilhas com temperaturas maiores do que $200 \text{ }^\circ\text{C} - 225 \text{ }^\circ\text{C}$ são usualmente mais estáveis e deveriam ser mais vantajosas para a dosimetria, exceto pela existência de dois efeitos competitivos anteriormente mencionados:

1) Sinal de aquecimento na região infravermelho: assim que o fósforo e seu suporte são aquecidos, na região do pequeno infravermelho, próximo da radiação de corpo negro começa a se estender para dentro da região visível e produz uma resposta não proporcional à carga elétrica gerada no tubo fotomultiplicador usado para medição de luz TL. Um filtro ótico minimiza o efeito na região espectral TL (usualmente $400 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$), porém acima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ele se torna um problema na medida de pequenas doses.

2) Sinal espúrio TL: os efeitos combinados de gases adsorvidos, umidade, sujeira, e abrasão mecânica da superfície do fósforo tendem a produzir uma emissão TL espúria (isto é, não relacionada à dose), algumas vezes

inadequadamente chamada “triboluminescência”. Acredita-se que a luz é originada na superfície do fósforo e no gás adjacente. Ela tende a possuir um comprimento de onda na faixa de 500 nm - 600 nm e é emitida principalmente na região de temperatura de 300 °C a 400 °C. Um fluxo de N₂ é freqüentemente usado para reduzir leituras espúrias termoluminescentes, especialmente quando se medem pequenas doses (mGy).

A razão energia de luz TL emitida por unidade de massa por dose absorvida é chamada de eficiência TL intrínseca ou específica. Esta razão foi medida por Lucke [AFH 86], em 1970, que obteve para o CaSO₄:Mn uma eficiência de 1,2 %, para o CaF₂:Mn de 0,44 % , e para o LiF (TLD - 100) de 0,39 %.

Na tabela 1.1 e Figura 1.12 apenas para efeito de comparação, são apresentadas as principais propriedades TL de alguns fósforos mais utilizados no mundo inteiro.

Tabela 1. 1 : Características dos Fósforos TL.[ZAN 89].

FÓSFORO	LiF:Mg,Ti	CaF₂:Mn	Li₂B₄O₇:Mn	CaSO₄:Mn
Densidade (g/cm ³)	2,64	3,18	2,3	2,61
Z efetivo	8,2	16,3	7,4	15,3
Espectro de emissão TL (nm) Faixa Ponto máximo	350-600 400	440-600 500	530-630 605	450-600 500
Temperatura do.pico da curva TL a 40 °C/min	215	290	180	100
Aproximação relativa da saída de luz TL para ⁶⁰ Co	1,0	~3,0	~0,3	~70,0
Resposta de energia sem adicionar o filtro (30 keV/ ⁶⁰ Co) Faixa usada	1,25 m R-10 ⁵ R	~13,0 m R-3 x 10 ⁵ R	~0.9 m R-10 ⁶ R	~10,0 μ R-10 ⁴ R
Fading	< 5 % (12 semanas)	~10 % no 1º mês	~10 % no 1º mês	50 %-60 % nas primeiras 24 h

A Figura 1.12 a seguir, mostra as curvas termoluminescentes dos fósforos TLD, para uma taxa de aquecimento de 40 °C / min.

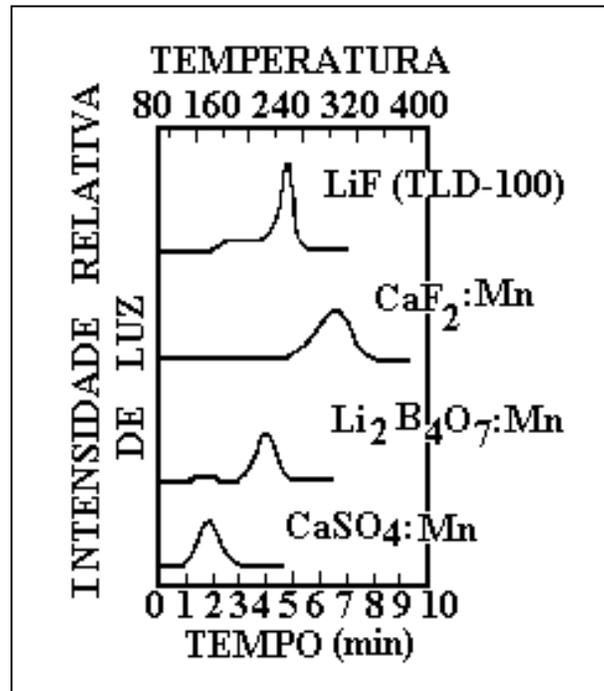


Figura 1.12: Curvas TL em função da temperatura (escala superior) e tempo (escala inferior) para 4 filmes de fósforos termoluminescentes. Taxa de aquecimento: 40 °C / min [AFH 86]. As amplitudes são arbitrárias.

O estudo das propriedades do CaSO₄:Mn permitiram a adaptação deste material para a formação da qualidade de imagem, se puderem medir as doses logo após a irradiação (fading). Ele é duas a três vezes mais sensível que o CaSO₄:Dy. É um dos mais sensíveis materiais tradicionalmente usados em dosimetria por termoluminescência e a sua curva de emissão possui apenas um único pico. A altura da curva do pico TL depende fortemente do tratamento de aquecimento antes da irradiação.

Em função de suas características, investigamos o uso do CaSO₄:Mn imerso em matrizes poliméricas de P(VDF-TrFE) e blendas com 15 % de PMMA, para aplicação na formação de imagem em radiografia digital.

CAPÍTULO 2

POLÍMEROS E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DO FILME TERMOLUMINESCENTE

Neste capítulo são apresentadas as principais características de alguns polímeros passíveis de serem utilizados na produção de filmes TL, ou seja, o PVDF, P(VDF-TrFE), Kapton e a blenda P(VDF-TrFE)/PMMA juntamente com as técnicas de preparação dos filmes termoluminescentes.

2.1- DESCRIÇÃO DOS POLÍMEROS

As principais características físicas desejadas para um polímero utilizado para a inclusão de materiais termoluminescentes, seja para fins de dosimetria, seja para fins de formação de imagem, são:

- boa condutividade térmica, uma vez que o calor fornecido ao composto polímero / material termoluminescente tem que chegar ao material TL;
- uma temperatura de fusão elevada e compatível com a temperatura de emissão do pico TL a ser utilizado para a medida;
- uma transmissão óptica máxima dentro da faixa visível, próxima do máximo da emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, que é centrado em 500 nm em virtude da luz emitida de dentro da amostra ter que chegar ao foto-sensor.

A resposta termoluminescente dos sulfatos utilizados para a dosimetria das irradiações é infinitamente mais importante do que aquela

dos polímeros. Os polímeros sozinhos não possuem termoluminescência após expostos a um feixe de maior ou menor intensidade de radiação. A influência das irradiações sobre vários polímeros foi muito estudada com diferentes técnicas, tanto no aspecto de emissão TL quanto no aspecto da fotodegradação dos mesmos. Neste sentido, um filme termoluminescente terá a sua vida útil determinada pela sua resistência às doses elevadas devido às radiações ionizantes, juntamente com o número de reutilizações possíveis para o material TL, que, no nosso caso será o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

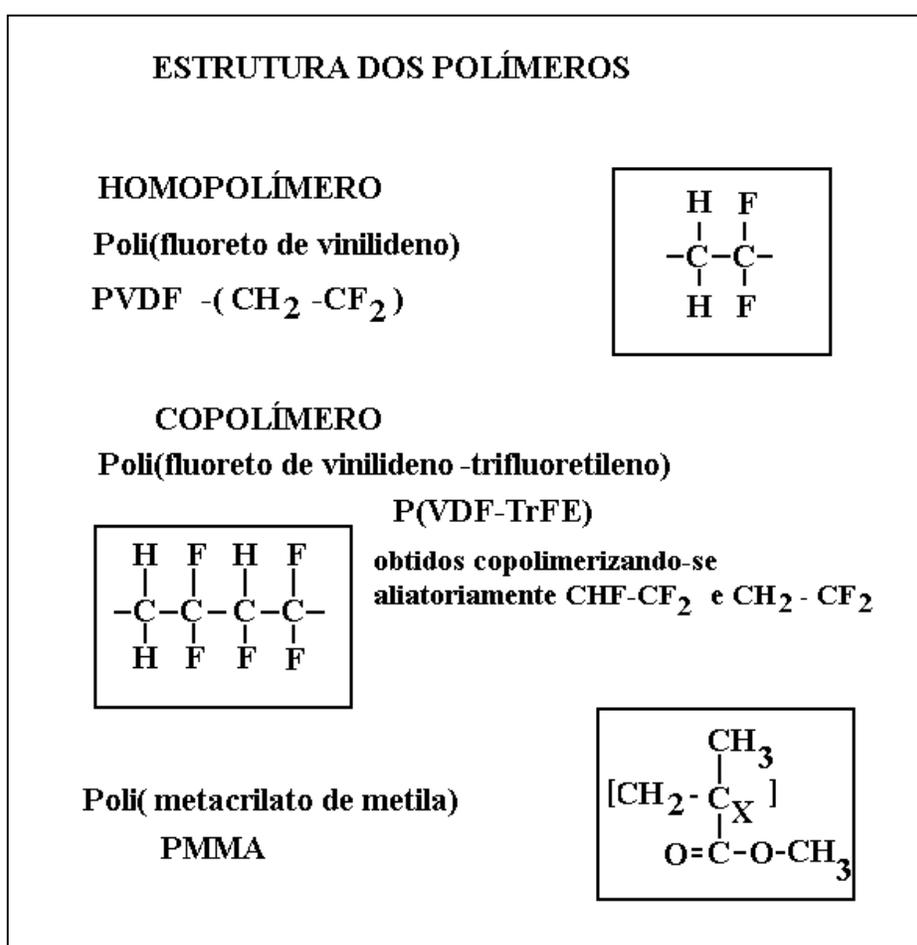


Figura 2.1 : Estrutura fundamental dos polímeros PVDF , P(VDF-TrFE) e PMMA.

Na Figura 2.1 é apresentada a estrutura fundamental, isto é, a unidade monomérica dos polímeros passíveis de serem estudados neste trabalho. Os polímeros PVDF, P(VDF-TrFE) e blendas de P(VDF-TrFE) / PMMA deverão ser utilizados como ligantes, isto é, o material TL será imerso na matriz polimérica.

A seguir será apresentado um pequeno resumo das características dos polímeros da Figura 2.1.

PVDF (Polifluoreto de vinilideno)

O PVDF consiste de uma composição simples $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)$ intermediária entre o polietileno [PE] $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ (nome comercial PET) e o politetrafluoretileno [PTFE] $(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n$ (nome comercial Teflon), o que lhe permite ter tanto a alta flexibilidade do PE como também uma certa compressão estereoquímica, característica do PTFE. Em vista destas características estruturais, o PVDF pode assumir vários tipos de estruturas moleculares e cristalinas, dependendo das condições de preparação das amostras.

O PVDF é um material com excelente durabilidade e alta resistência mecânica a impactos (na forma de filme ou fibra, apresenta uma excepcional resistência mecânica). Exibe excelente resistência à abrasão, deformação sob carga e flexões repetidas. Pode ser processado pela maioria dos métodos convencionais utilizados para os termoplásticos, além de ser apto à moldagem mecânica. É bastante resistente a ataques químicos e não é afetado pela luz do sol. Esta última propriedade, juntamente com sua dureza, permite sua utilização como material de acabamento de longa duração para metais. Sua resistência à fricção combinada com propriedades elétricas adequadas

permite sua aplicação como isolante elétrico, principalmente em cabos condutores. Ele apresenta ainda propriedades óticas não lineares, o que torna possível as aplicações em tecnologia de comunicações óticas.

Os melhores filmes TL, produzidos por Zângaro et al [ZAN 89] foram obtidos a partir das misturas polímero/sulfato, utilizando o PVDF como matriz. A técnica de dissolução permitiu fabricar filmes TL de ótima homogeneidade, num percentual da ordem de 40 % e granulometria compreendida entre 1,0 μm e 150 μm .

P(VDF-TrFE) (Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno))

O P(VDF-TrFE) é um copolímero do PVDF caracterizado pela introdução de monômeros diferentes na cadeia molecular do homopolímero (Figura 2.1). Trata-se de um novo material polimérico que possui parte das propriedades do homopolímero (polímero inicial) mas que também apresenta novas propriedades. Ele é termoplástico e apresenta ferroeletricidade na temperatura ambiente. Em comparação com o PVDF, não possui um pico de absorção no infravermelho (10,23 μm), o que pode melhorar a condução de calor para o material TL imerso na matriz polimérica.

PMMA (Poli(metacrilato de metila))

A molécula do PMMA é composta de uma cadeia central com monômeros $\text{CH}_2\text{-C}$ que se repetem e também de dois grupos laterais ligados ao átomo de carbono destes monômeros (Figura 2.1). Ela não é estereoregular e portanto não pode cristalizar. Entretanto, na formação de

blendas, afeta profundamente a cinética de cristalização do PVDF e copolímeros provocando mudanças na temperatura de transição vítrea e na mobilidade das cadeias. A transição vítrea é a passagem de um estado onde as cadeias de polímeros amorfos estão congeladas para um estado onde elas tem liberdade de movimento. A temperatura de transição vítrea em blendas de polímeros amorfos é um indicador de miscibilidade dos componentes.

Existem alguns polímeros, ou seja, o **Kapton**, **PE** (Polietileno), **PCTFE** (Poli(clorotrifluoretileno)), **PTFE** (Poli(tetrafluoretileno)), **PEEK** (Poli(eterocetona)), **PES** (Poli(eter sulfato)), que seriam candidatos potenciais para a produção de filmes TL mas não serão estudados neste trabalho por apresentarem algumas características que dificultam a sua utilização para aquecimento convencional.

Um resumo das principais propriedades físicas destes polímeros é apresentado mais adiante na Tabela 2.3.

2.2- SOBRE AS TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO

A seguir são apresentadas as diversas técnicas possíveis para preparação de filmes termoluminescentes.

Extrusão

Esta técnica é aplicável à todos os termoplásticos. Dentre as técnicas disponíveis, esta é a mais fácil de se utilizar. Consiste em colocar a mistura sulfato / polímero em um recipiente e fundi-la sob pressão, submetendo-a a uma laminação por cilindros refrigerados a água. Após resfriamento, o

filme é tirado e enrolado sobre um outro cilindro. Esta técnica permite aos polímeros ficarem transparentes, pois os mesmos são de estrutura amorfa. Nesta técnica, o material termoluminescente é submetido a temperaturas da ordem de 200 °C, o que pode afetar a altura relativa dos picos de emissão TL. Além disso, o material entra em contato com a água, o que afeta a maioria dos materiais termoluminescentes, que são higroscópicos.

Compressão

Nesta técnica, a mistura polímero / sulfato é introduzida dentro de uma matriz e pressionada (10^9 N.m^{-2}) a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de fusão. A compressão de termoplásticos (PE, PCTFE, PVDF, PEEK, etc) deve ser realizada a quente.

A vantagem desta técnica em relação à extrusão, é a possibilidade de aumentar o percentual de sulfato (30 % de sulfato para 70 % de polímero) em peso. Para as pequenas amostras ($< 5 \text{ cm}^2$) esta técnica resulta em amostras homogêneas.

Dissolução

Esta terceira técnica é aplicável à todos os polímeros que são solúveis e foi a técnica utilizada no presente trabalho para a preparação de filmes termoluminescentes.

Após a pesagem dos componentes, o polímero PVDF ou o copolímero P(VDF-TrFE) é misturado com o solvente Dimetilacetamida (DMAc) ($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$) ou Metil Etil Cetona (MEK) respectivamente, e acrescido de uma gota de anidrido acético, até a sua dissolução. Feito isso,

acrescenta-se o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. No caso do PVDF deixa-se evaporando por quinze dias em uma estufa à temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ para completa evaporação do solvente. No caso do P(VDF-TrFE) e da blenda P(VDF-TrFE)/PMMA, deixa-se evaporando em uma capela à temperatura ambiente durante três dias.

A vantagem da técnica é a possível dissolução do P(VDF-TrFE) à temperatura ambiente quando usando o MEK como solvente, permitindo utilizar percentuais de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ mais elevados.

A proporção ideal da preparação do filme termoluminescente foi de 60 % de P(VDF-TrFE) e 40 % de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

Serigrafia

Primeiro mistura-se o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ com uma cola (Dow Corning 805) e depois da sua homogeneização coloca-se através de uma peneira sobre uma lâmina de vidro ou uma chapa de cobre e aguarda-se a secagem por trinta minutos. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a preparação de chapas termoluminescentes.

Um resumo das várias técnicas de fabricação de filmes termoluminescentes é apresentado na Tabela 2.1.

Sobre os polímeros propostos para investigação neste trabalho, isto é, o copolímero P(VDF-TrFE) e a blenda P(VDF-TrFE)/PMMA, só se conhece que a técnica de dissolução em DMAc e MEK é possível e portanto deverá ser a única a ser tentada.

Tabela 2.1: Estudo comparativo das várias técnicas de fabricação de filmes termoluminescentes [ZAN 89].

Técnicas Materiais	Extrusão	Compressão	Dissolução	Serigrafia
PE	Possibilidade de uma fraca concentração de sulfato	Resultado inadequado	Possibilidade acima de 60 °C (solvente = xileno)	Bom resultado
PVDF	Possibilidade de uma fraca concentração de sulfato	Bom resultado para as pequenas e médias camadas (Ø=10cm) a quente	Bom resultado à temperatura ambiente (Dimetilacetamida)	Bom resultado
PCTFE	Possibilidade de uma fraca concentração de sulfato	Bom resultado para as pequenas e médias camadas (Ø=10cm) a quente	Não é solúvel	Bom resultado
PEEK	Possibilidade de uma fraca concentração de sulfato	Bom resultado para as pequenas e médias camadas (Ø=10cm) a quente	Possível (solvente:ácido sulfúrico)	Bom resultado
PES	Possibilidade de uma fraca concentração de sulfato	Bom resultado para as pequenas e médias camadas (Ø=10cm) a quente	Bom resultado à temperatura ambiente (Dimetilformamida)	Bom resultado
PTFE	Não é possível	Bom resultado para as pequenas e médias camadas (Ø=10cm) a frio	Não é solúvel	Bom resultado
KAPTON	Não é possível	Não é possível	Possível (adquirir no estado líquido)	Bom resultado

2.3- PROPRIEDADES FÍSICAS DE ALGUNS POLÍMEROS E MATERIAIS TERMOLUMINESCENTES.

São descritas a seguir as propriedades físicas de alguns polímeros e de alguns materiais termoluminescentes.

Na Figura 2.2 é apresentado o espectro de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. Conclui-se que para um filme ou chapa termoluminescente que utilize o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, a câmara CCD utilizada para captar a imagem deve possuir uma curva de eficiência de detecção também centrada em 500 nm. No próximo capítulo voltaremos a discutir este assunto.

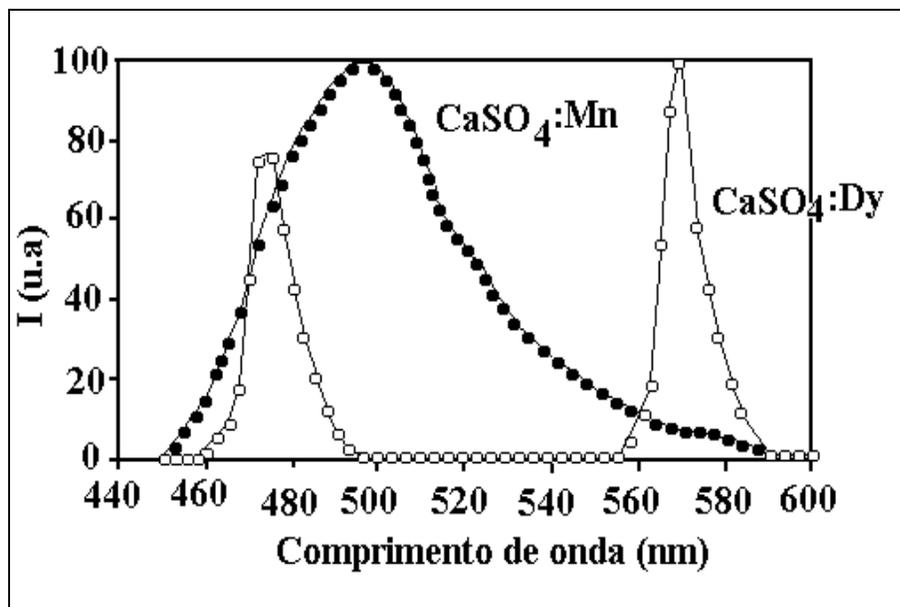


Figura 2.2: Espectro de emissão do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$
Pico $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$:500 nm ; Pico $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$:478 nm e 571 nm ;
Fonte ^{60}Co [ZAN 89].

As tabelas 2.2 e 2.3 mostram as características térmicas e ópticas de alguns polímeros e materiais termoluminescentes.

Observa-se que o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ apresenta menor densidade, menor taxa de calor específico e maior coeficiente de absorção à 10,6 μm .

Tabela 2.2: Propriedades físicas e térmicas de alguns materiais termoluminescentes [ZAN 89].

Propriedades Produtos	Densidade (g/cm ³)	Calor Específico (J/g.K)	Condutividade Térmica (W/cm.K)	Produto (densidade x calor específico) (J/cm ³ .K)	Difusividade térmica (cm ² /s)	Coef.de Absorção à 10,6µm (cm ⁻¹)
CaSO ₄ :Mn	2,61	0,75	0,05	1,95	2,56 x 10 ⁻²	1000
LiF	2,64	1,7	0,3	4,48	6,69x10 ⁻²	40
CaF ₂ :Mn	3,18	0,83	0,1	2,64	3,78x10 ⁻²	3
Vidro	2,5	0,84	0,008	2,1	3,8x10 ⁻³	650

Tabela 2.3 : Propriedades físicas e térmicas dos polímeros [ZAN 89].

Propriedades Polímeros	Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Calor Específico (J/g.K)	Condutividade Térmica (W/cm.K)	Produto (densidade x calor específico) (J/cm ³ x K)	Difusividade térmica (cm ² /s)	Coef. Absorção à 10,6 µm (cm ⁻¹)	Transmissão à 500 nm
P.E (h.d)	130	0,95	2,20	5 x 10 ⁻³	2,09	2,3 9x10 ⁻³	20	95
PVDF	170	1,76	0,96	1,26 x10 ⁻³	1,69	7,45x10 ⁻⁴	200	89
PCTFE	214	2,12	0,90	1,35x10 ⁻³	1,90	7,07x10 ⁻⁴	1350	94
PTFE	-	2,2	1,00	2,6x10 ⁻³	2,20	1,18x10 ⁻³	60	69
PEEK	334	1,26	1,45	2,5x10 ⁻³	1,82	1,48x10 ⁻³	376	85
PES	>200	1,37	1,10	-----	1,50	-----	75	88
KAPTON	<600	1,42	1,09	1,5x10 ⁻³	1,54	9,7x10 ⁻⁴	230	32
P(VDF-TrFE) _{50/50}	155	-----	-----	-----	-----	-----	Desprezível	75 %
P(VDF-TrFE)/PMMA	140	-----	-----	-----	-----	-----	Desprezível	95 %

A utilização do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} e blendas com o PMMA poderá ser interessante para a formação de imagem termoluminescente, uma vez que este material possui a maioria das propriedades do PVDF. Com base num trabalho recente [FAM 99] foi possível chegar à conclusão de que tanto o ponto de fusão quanto à transparência óptica destes dois polímeros são compatíveis para a produção de filmes termoluminescentes com o material CaSO₄:Mn (Tabela 2.1). Adicionalmente, conforme pode ser observado na Figura 2.3, estes dois materiais não possuem o pico de absorção no infravermelho (10,6 μm) apresentado pelo PVDF o que facilita a condução de calor fornecido ao filme para o material termoluminescente. No caso de fonte de calor ser um laser de CO₂ (10,23 μm), esta característica é de vital importância.

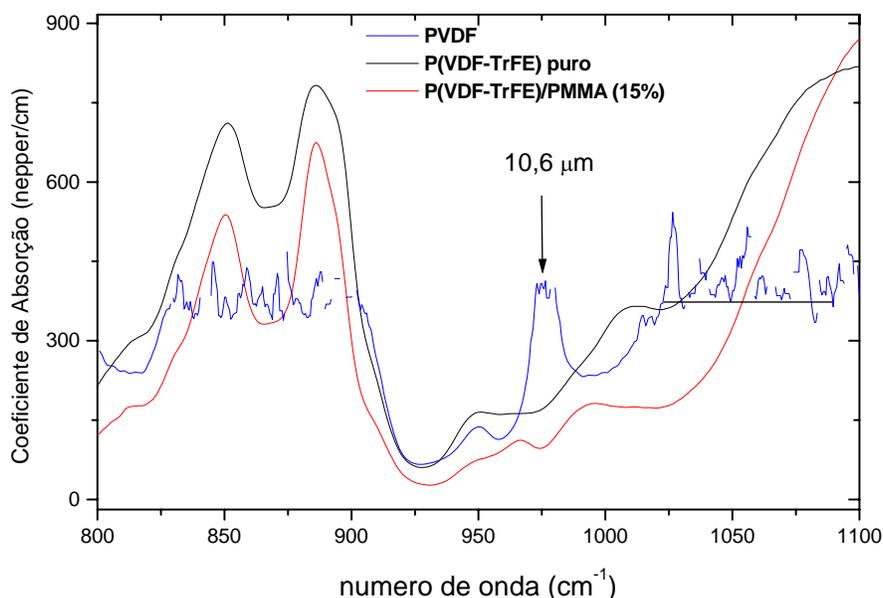


Figura 2.3: Coeficiente de absorção no infravermelho do P(VDF-TrFE)_{50/50}/PMMA, PVDF e P(VDF-TrFE)_{50/50} puro.

Na Figura 2.4 é apresentada a variação do percentual de PMMA com a transmissão óptica na região do visível para blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA. Observa-se que o percentual de 15 % é o ideal porque é onde ele atinge um máximo na transparência óptica, para percentuais maiores, de PMMA apesar da transparência ser a mesma, a blenda se torna menos cristalina [FAM 99], comprometendo a difusividade térmica do material como um todo, o que é ruim para o filme TL.

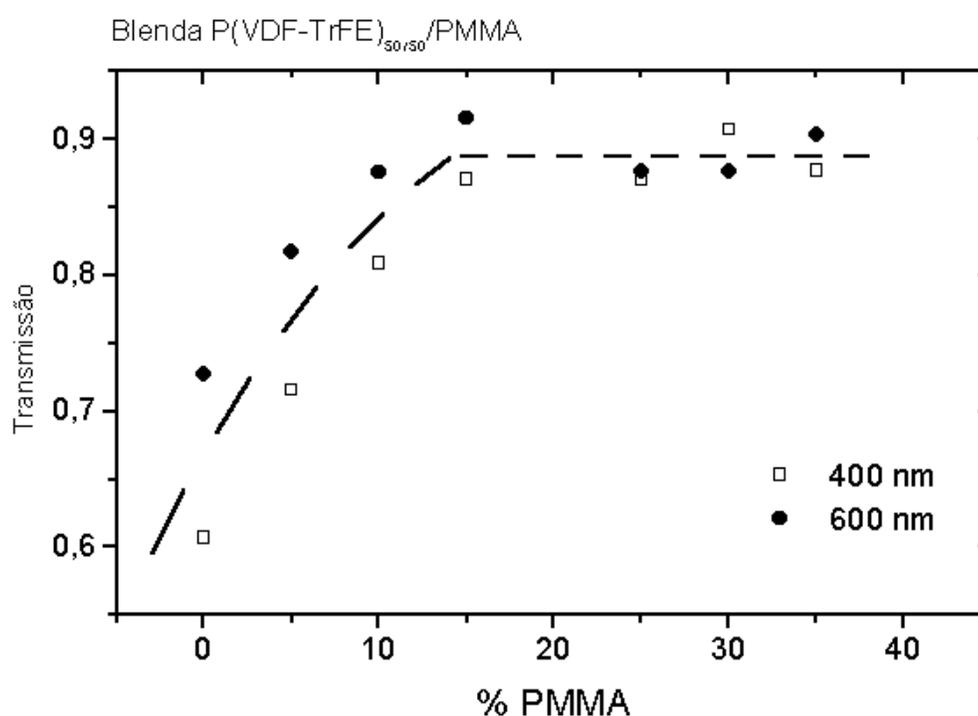


Figura 2.4: Transmissão óptica em 400 nm e 600 nm para blendas de P(VDF-TrFE)_{50/50}/PMMA com percentuais variando de 0 %- 40% [FAM 99].

2.4- PROPRIEDADES DE FILMES TERMOLUMINESCENTES

Descrevemos neste ítem as características dos filmes termoluminescentes de $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}/\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e do $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}/\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, o espectro de transmissão do PVDF para mostrar a sua transparência óptica, e a descrição do sistema de aquecimento a laser em comparação ao nosso sistema de aquisição de imagem fabricado no CDTN.

Apresentamos na tabela 2.4 as características dos filmes do copolímero $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}/\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e do $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}/\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.

Tabela 2.4: Características dos filmes termoluminescentes [ZAN 89].

PROPRIEDADES	CaSO₄: Mn	CaSO₄: Dy
Densidade (g. cm ⁻³)	2,61	2,61
Z Efetivo	15,3	15,3
Toxicidade	baixa	baixa
Estabilidade Química	boa	boa
Espectro de emissão (nm)	500	478-571
“Fading”	50 % (48 h)	2 % (1mês)
Temperatura do pico (° C) $\beta=10^\circ \text{C. s}^{-1}$	70	230
Temperatura do pico (° C) $\beta=1000^\circ \text{C. s}^{-1}$	150	300
	$< 5.10^5$	$< 3.10^5$
Resposta aos U.V	sim	sim
Sensibilidade ao ⁶⁰ Co / LiF	70	30
Resposta aos nêutrons térmicos ($10^{10} \text{ n / s}^{-1}$) (Gy)	-	0,05
Resposta aos nêutrons de 14 MeV ($10^{10} \text{ n / s}^{-1}$) (Gy)	-	0,07
Resposta a 30 KeV / ⁶⁰ Co	10,00	12,50

A curva de emissão do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ ocorre dentro da faixa visível, na vizinhança dos 500 nm. Nesta região o PVDF apresenta uma boa transmissão o que lhe permite não bloquear o sinal termoluminescente. Na Figura 2.5 observa-se que o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}/\text{PVDF}$ não apresenta variação abrupta para a transmissão.

A seguir mostramos o funcionamento de um sistema de formação de imagens a laser utilizado por Zângaro [ZAN 89], para poder compará-lo ao nosso sistema de aquisição de imagens fabricado no CDTN.

Na figura 2.6 é apresentado o sistema de formação de imagens por aquecimento a laser, que consiste de um laser CO_2 que fornece aquecimento rápido (taxa de 1000 $^\circ\text{C}/\text{s}$) ponto a ponto em um filme pré-irradiado que emite um sinal luminescente. Este sinal é transportado por uma fibra ótica e é detectado por uma fotomultiplicadora, amplificado e em seguida enviado para um software que assegura o registro e o tratamento de imagem.

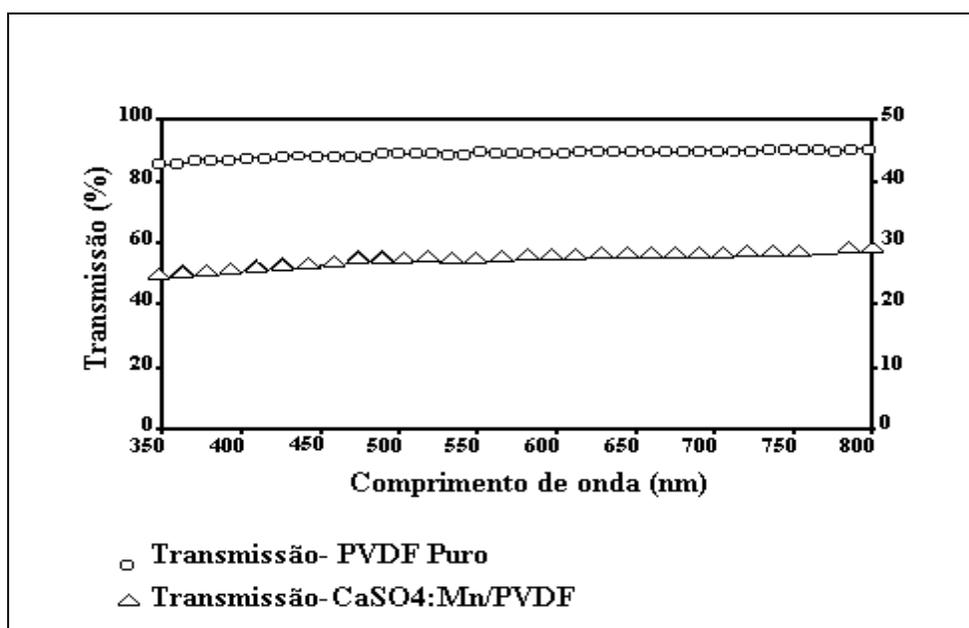


Figura 2.5 : Espectro de transmissão do PVDF e do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ [ZAN 89].

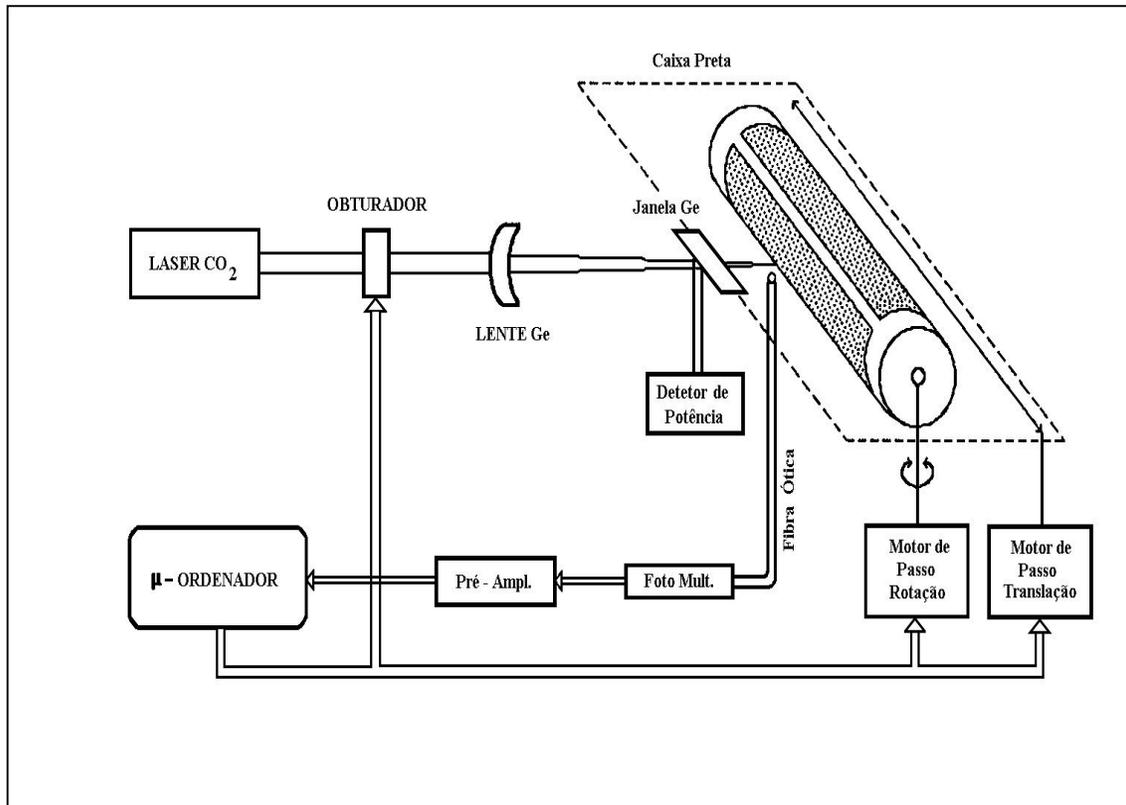


Figura 2.6: Diagrama da leitora a laser [ZAN 89].

O funcionamento do sistema de aquecimento a laser inicia-se com a radiação infravermelha emitida por um laser através de uma janela de Germânio tratada e que é colocada dentro de uma câmara escura de medição. Na entrada da câmara escura encontra-se um obturador que controla o tempo de exposição do filme TL aos raios laser e também o aquecimento no ponto de impacto da radiação sobre o filme. Na frente deste obturador há uma lente donde a posição regulável permite varrer o tamanho do feixe a laser. Este diâmetro pode variar entre 200 μm e 2,0 mm. No interior da câmara escura o filme TL é posicionado sobre um tambor, onde a rotação é deslocada em translação e são controladas por dois motores. O sinal termoluminescente é medido com a ajuda de uma fotomultiplicadora

acoplada à uma fibra ótica. E, por último, este sinal é amplificado e enviado a um conversor de sinal analógico numérico que depois é armazenado.

A resolução é limitada principalmente pelo diâmetro do laser e da difusão de calor sobre o filme. O tamanho mínimo situa-se na vizinhança de 200 μm .

O tempo de leitura do filme TL é da ordem de 25 ms por ponto, que dá um tempo de leitura de 250 s para 10.000 pontos (100 x 100). Este tempo de leitura é relativamente longo (25 000 s) para alcançar uma boa definição de imagem (1000 x 1000).

As imagens mostradas na Figura 2.7 a seguir foram obtidas de um filme $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ sobre um Kapton pelo sistema de leitura a laser ponto a ponto, com uma dose de 0,12 Gy, no tempo de 15 min e 34 s, para uma potência de 1,8 W [ZAN 89].

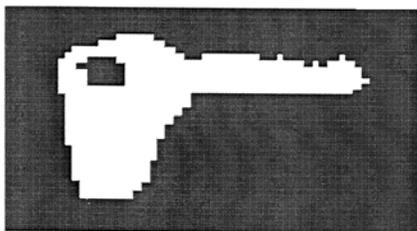


Figura 2.7 : Imagens obtidas com aquecimento a laser [ZAN 89].

CAPÍTULO 3

FILMES TERMOLUMINESCENTES PREPARAÇÃO E RESULTADOS

Neste capítulo são descritos as características dos materiais usados na produção de filmes termoluminescentes e os métodos de preparação utilizados, as técnicas experimentais, os resultados alcançados e uma discussão final.

3.1 - Materiais e Métodos de Preparação

Dos materiais passíveis de serem usados na produção de filmes termoluminescentes descritos anteriormente, utilizamos o copolímero P(VDF-TrFE) e o $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$, e uma blenda P(VDF-Tr-Fe)/PMMA com 15 % de PMMA.

3.1.1 – Polímeros

PVDF

Fabricante : ALDRICH- Chemical Company Inc.;

Propriedades:

Lote - PX 1432 DW;

Forma : Grãos;

Temperatura de fusão :170 °C;

Solúvel em: Dimetilacetamida (DMAc), Dimetilformamida (DMF),

Dimetil sulfóxido (DMSO), Monoclorobenzeno (MCB) e Ciclohexanona.

P(VDF-TrFE)

Fabricante : PIEZOTECH;

Propriedades:

Percentagem de trifluoretileno (TrFE) – 50 / 50 ;

Lote- 2648;

Forma : grão;

Temperatura de fusão:155 °C;

Temperatura Transição Vítreia : - 20 °C ;

Temperatura Transição Ferroelétrica: 65 °C ;

Solúvel em: Metil Etil Cetona (MEK), Dimetilformamida (DMF), Dimetilacetamida (DMAc),Dimetil sulfóxido(DMSO), Monoclorobenzeno(MCB) e Ciclohexanona.

3.1.2 - Materiais Termoluminescentes

CaSO₄:Mn

Fabricante : Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN – CNEN.

Concentração do dopante :1% em mol ;

Granulação: 75 a 175 µm ;

Propriedades:

Pico de emissão em torno de 136 °C ; Fraca absorção à 10,6 µm ;

Transmissão máxima dentro da faixa visível próxima dos 500 nm ;

“ Fading” de 50 % em 48 h.

A Figura 3.1 apresenta a curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ utilizado na preparação dos filmes e chapas termoluminescentes do presente trabalho.

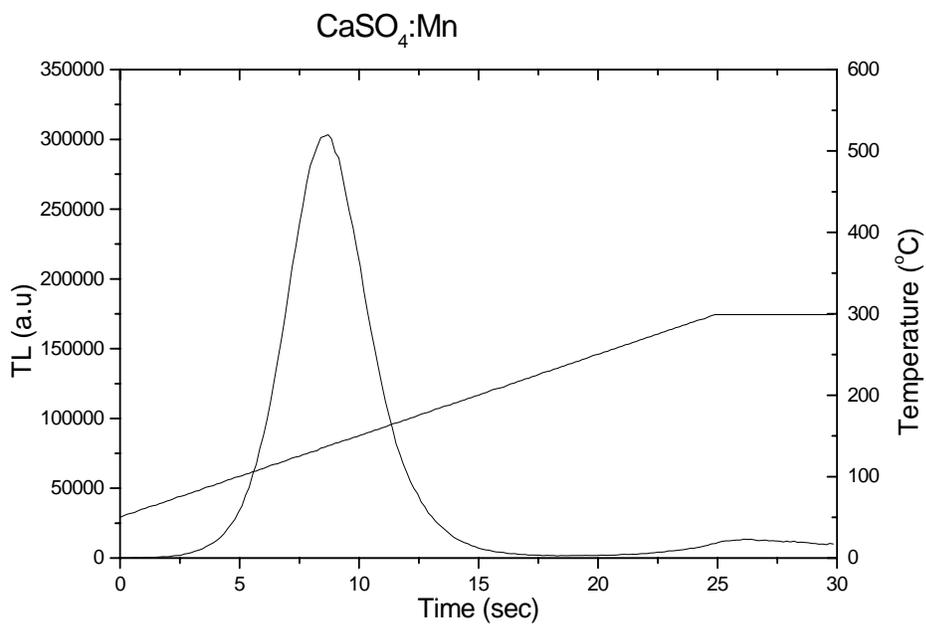


Figura 3.1: Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ utilizado na preparação dos filmes e chapas termoluminescentes.

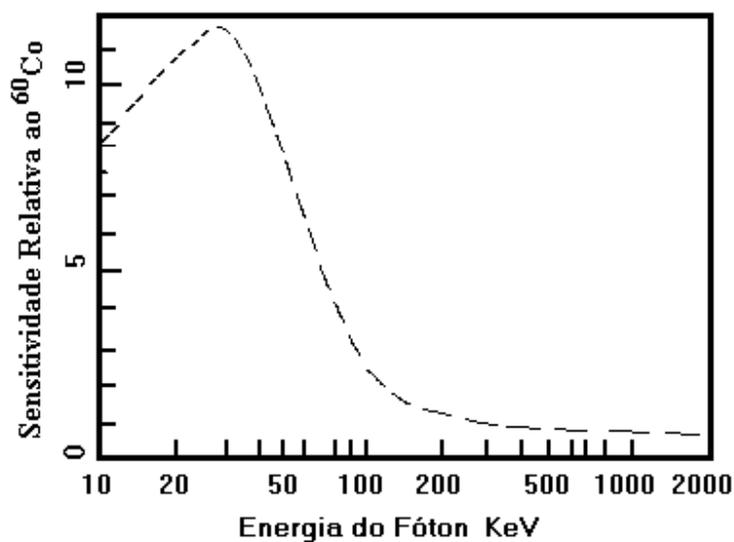


Figura 3.2: Curva de dependência energética do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

LiF: Mg,Ti (LiF-100)

Fabricante: Harshaw ;

Propriedades: Pico de emissão do fluoreto de lítio (LiF) em torno de 246 °C;

Não foram confeccionadas placas com este material. Os seus dados são aqui apresentados apenas para efeito de comparação com o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

A Figura 3.3 mostra a curva de emissão TL do LiF.

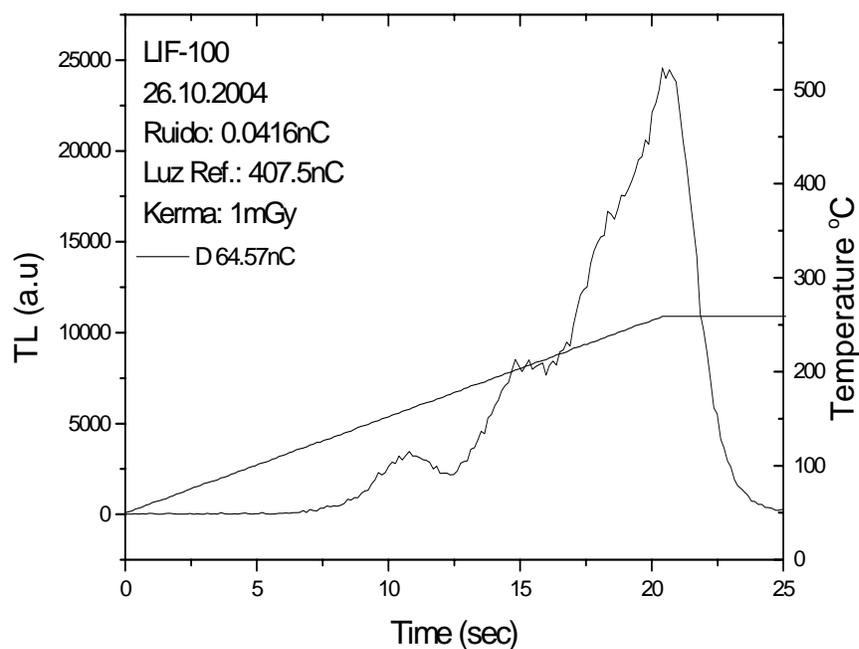


Figura 3.3 : Curva de emissão TL do LiF

3.1.3 - Solventes

MEK- Metil Etil Cetona – $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$;

Fabricante: Nuclear ; Código : 311822 ; Lote: 00020313 ;

Propriedades :

Cor (APHA)-----máximo 15 % ;

Dosagem-----mínimo 99,0 % ;

Água-----máximo 0,20 % ;

Ácido titulável-----máximo 0,0005 meq /g ;

Resíduo após evaporação-----máximo 0,0025 % ;

DMAc – Dimetilacetamida- $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$;

Fabricante: Sigma ALDRICH; Código : D13,751-0 ; Lote : 00258C5-022 ;

Propriedades :

$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ - teor em 99 % ;

Anidrido Acético- $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$;

Fabricante : REAGEN- Quimibrás Industrias Químicas S.A ;

Propriedades :

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ teor em 97 % ;

3.1.4 - Preparação de Filmes

A preparação de filmes passou por várias etapas até alcançarmos a composição ideal. Inicialmente produzimos muitos filmes com diferentes percentuais de material TL, isto é, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % e 60 %. Destes percentuais, o de 40% foi o que ficou mais homogêneo. Estabelecido o

percentual ótimo fizemos novas amostras, sempre mantendo a mesma metodologia inicial. Porém, quando as amostras começaram a evaporar observamos que as mesmas haviam degradado. Constatou-se que os solventes com os quais estávamos trabalhando haviam se deteriorado.

Casting (evaporação da solução).

Os Filmes termoluminescentes de $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ / $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ foram produzidos com o solvente Metil Etil Cetona (MEK).

Modo de Preparo:

Pesa-se o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e o copolímero $P(\text{VDF-TrFE})$ nos diferentes percentuais. Utiliza-se a massa do copolímero pesado e dissolve-se com 5 ml de Metil Etil Cetona (MEK) e uma gota de Anidrido Acético. Espera-se a sua dissolução por uns 15 min. Após dissolvido, junta-se a massa do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, mistura-se tudo e coloca-se em uma capela evaporando à temperatura ambiente durante três dias até a completa evaporação do solvente. Desta maneira, foram obtidos filmes termoluminescentes, de espessura 135 μm , para uma quantidade inicial de 0,1 g do copolímero e 0,066 g de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

Os Filmes termoluminescentes de $\text{PVDF}/\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ foram produzidos com o solvente Dimetilacetamida (DMAc).

Modo de Preparo:

Pesa-se a massa do PVDF e do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ nos percentuais desejados. Utiliza-se a massa do polímero pesada e dissolve-se com 5 ml de Dimetilacetamida (DMA_C) e uma gota de Anidrido Acético. Aguarda-se a dissolução por 2 horas. Após dissolvido, junta-se a massa pesada do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$, mistura-se tudo e coloca-se em uma estufa evaporando à 60 °C, durante 15 dias, até a completa evaporação do solvente. Deste modo, foram obtidos filmes termoluminescentes, de espessura 136 μm , para uma quantidade inicial de 0,1 g do polímero e 0,07 g de $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$.

A blenda de P(VDF-TrFE)/PMMA e $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ foi produzida com o solvente Metil Etil Cetona (MEK).

Modo de Preparo:

Pesa-se o $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$, o copolímero P(VDF-TrFE) e o PMMA na proporção 85 %/15 %, respectivamente. Utiliza-se as massas do copolímero P(VDF-TrFE) e do PMMA pesadas e dissolve-se com 5 ml de Metil Etil Cetona (MEK) e uma gota de Anidrido Acético. Espera-se a sua dissolução por 2 h. Após dissolvido, junta-se a massa pesada do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$, mistura-se tudo e coloca-se em uma capela evaporando à temperatura ambiente durante três dias até a completa evaporação do solvente. Desta maneira, foram obtidas blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA e $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$, de espessura de 200 μm , para uma quantidade de 0,27 g de copolímero P(VDF-TrFE), 0,04 g de PMMA e 0,40 g de $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$.

Serigrafia

As chapas de Cu com $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ foram produzidas pelo processo de serigrafia.

Modo de Preparo:

Primeiro, cortou-se uma chapa de Cu com 1mm de espessura nas dimensões de 30 cm x 30 cm. Feito isso aplicou-se a cola Dow Corning 805 sobre a chapa e esperou-se alguns minutos para secar. Em seguida colocou-se sobre a chapa uma densa camada de aproximadamente 0,40 g de $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ e deixou-se secando a chapa por 2 h. Desta maneira, obtivemos as primeiras placas termoluminescentes.

3.2 – Técnicas Experimentais

Descrevemos aqui todas as técnicas experimentais utilizadas no nosso experimento.

3.2.1 - Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Espectroscopia por transformada de Fourier é uma técnica utilizada para uma análise rápida, precisa e detalhada de espectros de luz espalhada ou absorvida. Como foi detalhado na Figura 2.3, capítulo 2, observou-se que o $\text{P}(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ e a blenda com PMMA não possuem o pico de absorção no infravermelho (10,6 μm) o que facilita a condução de calor

fornecido ao filme para o material termoluminescente. O equipamento de FTIR utilizado foi:

Marca BOMEM ;

Modelo MB 102 ;

Parâmetros de leitura:

Faixa de Varredura : $6\ 000\ \text{cm}^{-1}$ a $200\ \text{cm}^{-1}$ (20 scans/min);

Atmosfera e temperatura ambiente ;

Resolução : $1\ \text{cm}^{-1}$.

3.2.2 - Espectrofotometria Ultravioleta-visível (UV-VIS).

Esta técnica foi utilizada para verificarmos o percentual ótimo da transparência óptica para a Blenda P(VDF-TrFE)_{50 / 50} / PMMA, e conforme a Figura 2.4 do capítulo 2, verificamos que este percentual foi de 15 %. O equipamento usado para a medida foi:

Espectrofotômetro HITACHI ;

Model U-3501;

UV-2401 PC ;

Parâmetros de leitura:

Faixa de Varredura: 900 nm a 190 nm ;

Resolução: 1nm ;

Fontes de luz: Tungstênio e Deutério.

3.2.3 - Medidas de Termoluminescência

As medidas de termoluminescência, obtidas em uma leitora TL Harshaw, modelo 4500, foram feitas para obtermos a informação das temperaturas dos picos de emissão dos filmes termoluminescentes produzidos.

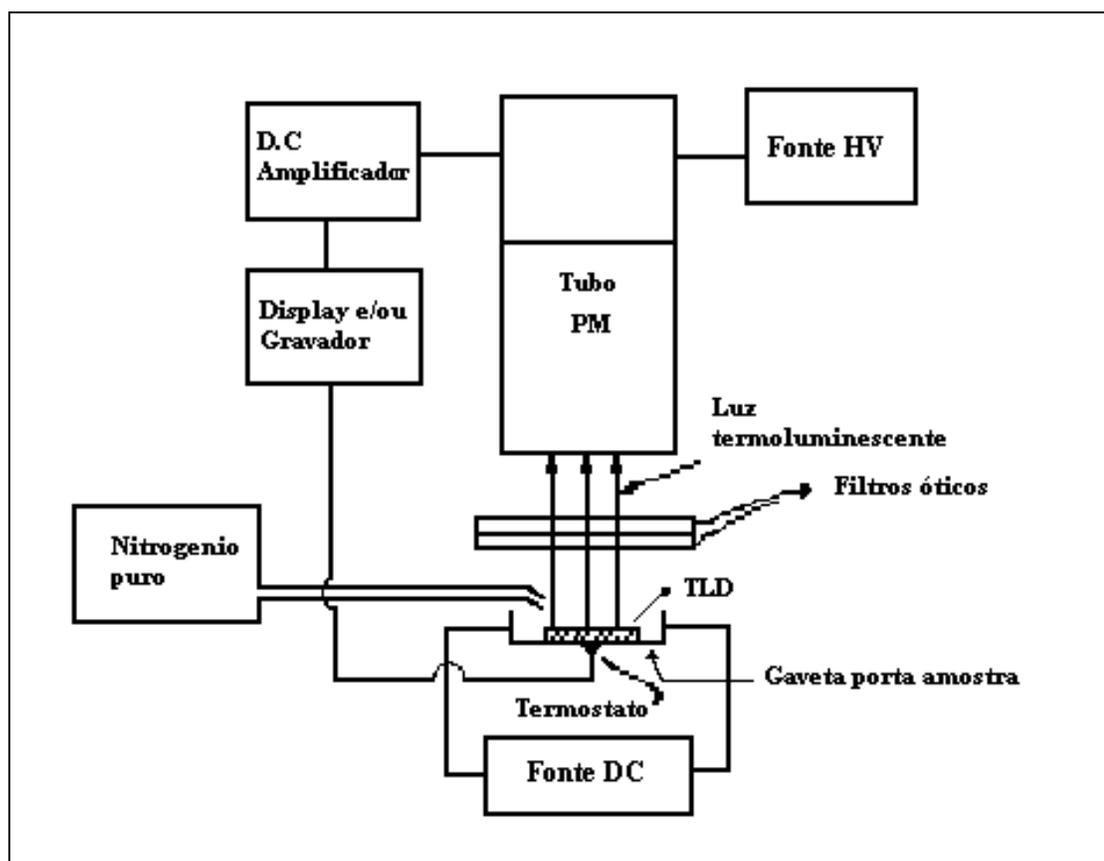


Figura 3.4 : Diagrama da leitora termoluminescente.

Na Figura 3.4 mostramos o esquema de funcionamento de uma leitora termoluminescente. A amostra TL é aquecida, a uma taxa constante, através de uma resistência elétrica. A luz emitida é coletada e transformada

em carga elétrica (n C) por um Tubo Fotomultiplicador. O sinal é então amplificado e plotado em função do tempo ou da temperatura da amostra, coletada por um termopar.

Os parâmetros de leitura foram:

Taxa de aquecimento: 10 °C/s ;Taxa mínima: 50 °C ;Taxa máxima:300 °C ;
Ciclo: 30 s .

3.2.4 - Sistemas de Irradiação

Nos sistemas de irradiação foram utilizados um feixe de ^{60}Co (1250 KeV) e um feixe de RX, com energia média efetiva de 40 KeV. As características dos equipamentos são:

3.2.4.1- Laboratório de Irradiação Gama - LIG do CDTN.

Fabricante : MDS Nordion Canadá.

Modelo : GB- 127 Panoramic Irradiator.

Distância da fonte : 1,5 m.

Fonte ^{60}Co – Atividade atual (NOV/ 2004) : $144,3 \times 10^{13}$ Bq.

3.2.4.2- Rx Industrial

Modelo PANTAK 320; Marca SEIFERT.

Parâmetros de funcionamento: 120 KV; 30 mA. Energia efetiva : 40 KeV

Filtração: inerente

Doses variáveis:

DOSE (Gy)	Distância do foco (cm)	Tempo de irradiação
0,5	100	1 min 22 s
1	100	2 min 58 s
2,5	60	2 min 30 s
5	60	5 min
10	60	10 min

3.2.5 - Montagem do Equipamento de Obtenção de Imagens

O equipamento de obtenção de imagens foi desenvolvido e montado no CDTN. Uma fotografia da montagem é mostrada na Figura 3.5. O dispositivo consiste de uma caixa de amianto onde está inserida uma resistência de ferro de solda com uma potência de 300 W. Conectada a esta placa temos um controlador de temperatura seguido de um potenciômetro para controle da mesma. O controlador é da marca COEL, modelo GM com as seguintes características: 110 V, escala 50 a 600, termopar J (Fe-Co). O potenciômetro, utilizado para melhorar a estabilidade da temperatura, é da marca General Controls, modelo 5202-J2-AA1-N-1, faixa de 20 °C a 400 °C, 110 V. Um termopar Fe-Co (tipo J) foi utilizado para medir a temperatura da resistência. Um diagrama esquemático é apresentado na Figura 3.6. O funcionamento do equipamento de medição é simples: basta ligar o equipamento, marcar a temperatura desejada para o experimento no controlador e esperar a sua estabilidade. Algumas experiências foram realizadas para ajustar o controle ideal do potenciômetro, a temperatura ajustada no Controlador, a temperatura na resistência e a temperatura no Filme ou Placa Termoluminescente. Para o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, cujo pico TL é por volta de 136 °C, a temperatura no controlador foi ajustada para 150 °C. Com

este ajuste, a temperatura de 136 °C no filme TL era obtida após 5 segundos de contato com a resistência. A imagem gerada a partir do filme TL é então fotografada por uma câmara digital (CCD) padrão.

A câmara digital utilizada no nosso trabalho foi da marca Sony , modelo DSC- V-1, com os seguintes parâmetros de leitura:

Velocidade: Asa 800 ; Tempo de exposição: 2 s ; Abertura : 8 (máxima) ; Capacidade: 5 megapixels.

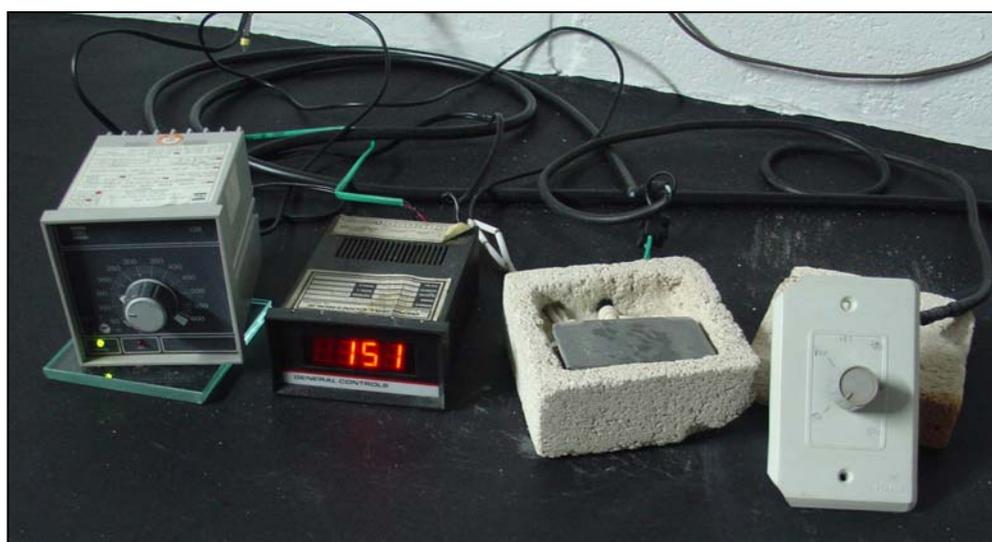


Figura 3.5 : Fotografia do sistema de aquecimento

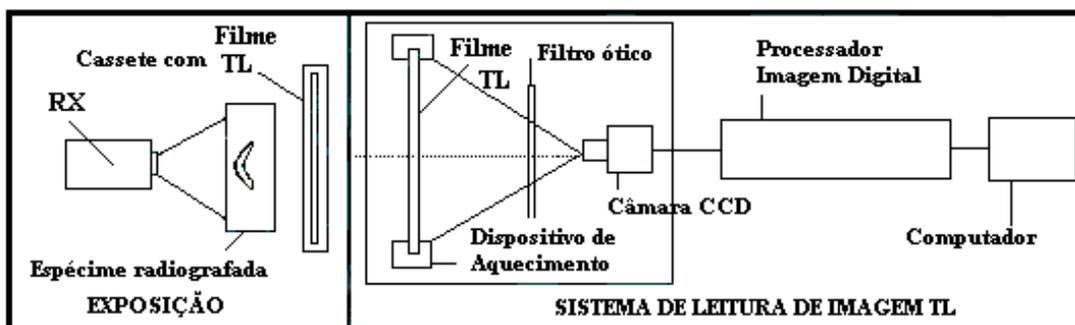


Figura 3.6: Diagrama do sistema de obtenção de imagens de filmes termoluminescentes.

3.3- Resultados Experimentais e Discussão

O objetivo de nosso trabalho foi a obtenção de imagens emitidas por Filmes Termoluminescentes de P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn, Blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA e Placas de Cobre com o CaSO₄:Mn, produzidos pelo processo de dissolução e de serigrafia, respectivamente.

Iniciamos com uma pesquisa sobre quais doses de radiação nos filmes, na blenda e nas chapas seriam necessárias para uma boa qualidade de imagem digital.

Primeiramente irradiamos os filmes e as chapas com pequenas doses de 0,1 mGy, 1,0 mGy, 10 mGy e 100 mGy, no RX odontológico. Observamos que os filmes e as chapas irradiados e colocados depois sobre a chapa aquecida a 100 °C, não geraram nenhuma imagem digital.

Fizemos uma pesquisa sobre o pico máximo das amostras do filme e da chapa de CaSO₄:Mn que trabalhávamos. Recortamos uma pequena amostra de cada um e processamos em uma leitora TLD Harshaw, para obtenção das curvas de emissão TL. Verificamos que o pico máximo das amostras estava a 136 °C, conforme pode ser visto na Figura 3.1. Repetimos os experimentos para doses na faixa de 0,1 mGy a 100 mGy, aumentamos a temperatura da chapa para 150 °C, e ainda assim não obtivemos nenhuma imagem. Estávamos diante de um impasse. Teoricamente tudo estava correto, a temperatura da chapa aquecida de acordo com pico de emissão TL obtido dos filmes produzidos, e mesmo assim não conseguíamos obter a imagem termoluminescente.

Um novo lote de CaSO₄:Mn foi solicitado ao IPEN com o objetivo de verificar se o material apresentava algum defeito de fabricação. Com o novo lote utilizamos o procedimento de sensibilização com pré-doses altas,

procedimento este comum em materiais termoluminescentes. Através de uma pesquisa na literatura chegamos à conclusão que a dose deveria ser de 2,3 kGy. A amostra foi então irradiada no LIG-CDTN durante 15 h. Após a irradiação foi feito tratamento térmico a 100 °C por oito horas, com o objetivo de zerar as armadilhas. O $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ estava pronto para novas irradiações e dar assim prosseguimento no nosso trabalho.

Resolvemos então utilizar altas doses com o objetivo de obtermos imagens digitais. Irradiamos os filmes e as chapas com doses maiores de 1 Gy e 2,5 Gy, no RX industrial e processamos a leitura com a chapa aquecida a 150 °C. Desta vez, observamos a imagem gerada com uma pequena termoluminescência e tentamos filmá-la com uma câmara CCD, da marca Sony, modelo DSC-V1. Observou-se que a olho nu podíamos enxergar visivelmente a termoluminescência e o objeto irradiado (uma chave), porém a câmara CCD não conseguiu captar a imagem. Uma explicação plausível para este fato pode ser obtida quando comparamos o espectro de emissão luminosa do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ (Figura 2.1, capítulo 2) e os espectros de eficiência de captura de luz no olho humano e de uma câmara CCD padrão, conforme Figuras 3.6 e 3.7. Observa-se que a emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ é centrada em 500 nm (limite entre o verde e azul no espectro), coincidente com a faixa de maior sensibilidade do olho humano (Figura 3.6). Entretanto, uma câmara CCD padrão possui pouca eficiência nesta região, isto é, a metade da eficiência em 600 nm. A conclusão então é de que seria necessário aumentar as doses de radiação, e fotografar a imagem com o máximo de tempo de abertura do fotômetro possível (8 s), conjugando assim maior quantidade de luz com maior tempo de captação da mesma pelo CCD.

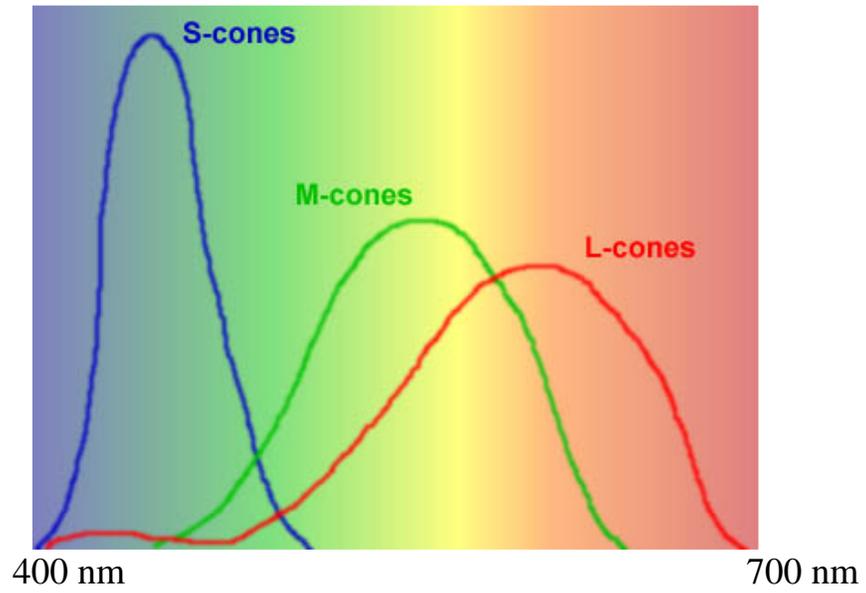


Figura 3.7: Gráfico ilustrativo da sensibilidade do olho humano para as cores do espectro.

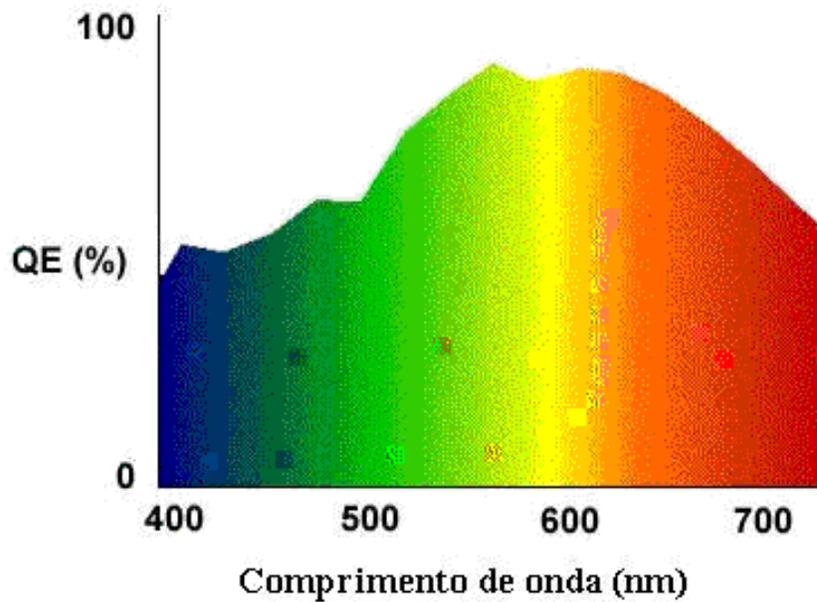


Figura 3.8: Curva de eficiência na captura de luz de uma câmera CCD padrão.

Passamos então a irradiar os filmes TL com intensidade de 30 mA, no RX industrial [ZAN 89]. A câmara CCD conseguiu registrar a primeira imagem termoluminescente, mostrada na Figura 3.10.

Tendo ajustado a faixa de dose para obtenção de imagens fizemos repetidas irradiações dos filmes termoluminescentes, da blenda e das placas metálicas de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ com doses de 0,1 Gy à 10 Gy, para comparar as imagens obtidas. Determinou-se o limiar inferior para formação de imagem em 0,5 Gy. Repetimos a mesma irradiação, com o mesmo objeto, para cada filme e cada placa, para obtermos um padrão de comparação entre os mesmos, que serão mostrados e discutidos nas imagens digitais exibidas nas figuras a seguir.

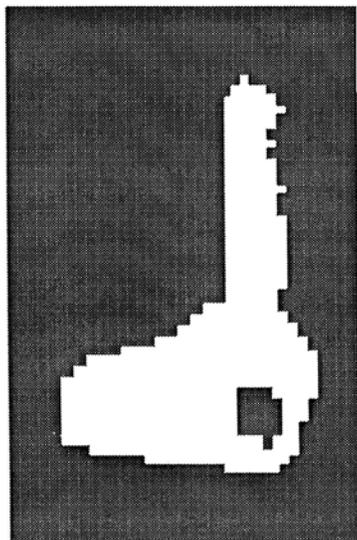


Figura 3.9: Chave Zangaro
Kapton + TL
Serigrafia



Figura 3.10: Primeira imagem TL
Placa cobre + TL
Serigrafia

Na Figura 3.9 obtida por Zangaro [ZAN 89] apresentamos uma imagem de uma chave num sistema de leitura a laser, com varredura. O Filme TL desta imagem é feito de um substrato de Kapton, coberto por uma camada de cola e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, elaborado pelo processo de serigrafia. A dose utilizada foi de 0,012 Gy.

Para efeito de comparação, apresentamos na Figura 3.10 uma imagem de uma chave obtida de uma chapa de cobre com o $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ feita também pelo processo de serigrafia, descrito anteriormente. A imagem foi capturada pelo sistema de aquisição de imagens descrito no início deste capítulo.

Observa-se que foi obtida uma imagem com contornos mais bem definidos na placa TL, do que no filme de Kapton. Esta melhoria é atribuída ao sistema de captura de imagem utilizado por nós. Basicamente, representa a diferença entre uma imagem feita ponto a ponto e uma imagem captada pela câmera CCD, uma vez que a imagem obtida por um filme termoluminescente deve possuir, a princípio, a mesma qualidade de uma imagem emitida por filmes fluorescentes ou fotoluminescentes.



Figura 3.11: Placa TL

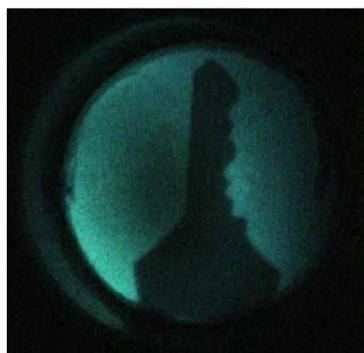


Figura 3.12: Filme TL

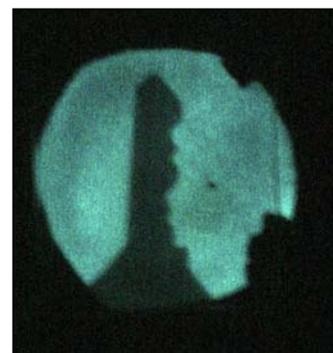


Figura 3.13: Blenda

Na série de figuras 3.11, 3.12 e 3.13, comparamos as imagens termoluminescentes obtidas com a placa TL de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, o filme de $\text{P}(\text{VDF-TrFE})/\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e a blenda $\text{P}(\text{VDF-TrFE})/\text{PMMA}$. As irradiações foram feitas com o RX Industrial. Observa-se que tanto o filme quanto a blenda apresentam uma melhor qualidade de imagem do que a placa TL.

A seguir, a fim de que possamos elucidar as considerações dos parâmetros de comparação das qualidades de imagens digitais obtidas, explicaremos como foram feitos o processamento de imagens, a melhoria do contraste, e a suavização das mesmas.

Processamento de Imagens

Com o objetivo de melhorar, sob o aspecto visual, a qualidade das imagens tratadas neste estudo, foram utilizadas duas técnicas conhecidas em processamento de imagens digitais, a saber: melhoria de contraste através da **manipulação do histograma da imagem** e suavização **através de filtragem**.

Melhoria de Contraste

Durante o processo de aquisição de uma imagem, é comum que os valores de intensidade estejam concentrados numa estreita faixa, no entorno de um pico e não ocupem toda a faixa dinâmica disponível e cujo efeito é a geração de uma **imagem de baixo contraste**. Este é, particularmente, o caso das imagens obtidas a partir dos filmes produzidos neste estudo, que apresentam espectro de emissão concentrado numa estreita faixa de valores. Para corrigir este problema, foi realizada uma redistribuição do histograma

dos valores de intensidade [PRA 01] de tal forma que este passasse a ocupar toda a faixa dinâmica disponível.

Suavização

Devido aos ruídos espúrios, inerentes ao processo de aquisição, a imagem digital pode apresentar variações locais de intensidade que se traduzem, na prática, em irregularidades no interior das regiões. Para suavizar a aparência das imagens é comum empregar um filtro que reduza o ruído sem comprometer as bordas dos objetos, como é o caso do Filtro da Mediana [GOW 87] utilizado neste estudo. A imagem (a) da Figura 3.14 apresenta uma imagem termoluminescente típica, a imagem (b) mostra o efeito da melhoria de contraste sobre a imagem original e a imagem (c) ilustra o efeito da aplicação do Filtro da Mediana sobre a imagem (b).

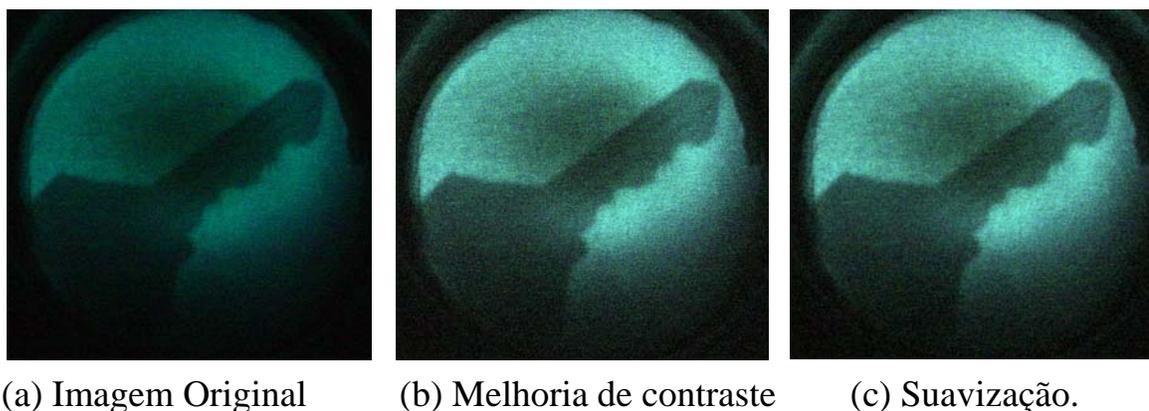


Figura 3.14: Figuras do Filme termoluminescente de $P(\text{VDF-TrFE})/\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.



Figura 3.15: Filme P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn
A imagem é de uma chave, sem nenhuma cobertura



Figura 3.16: Filme – P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn
A mesma imagem da Figura 3.15 porém com uma cobertura de aço de 0,5mm.

Nas figuras 3.15 e 3.16 comparamos as imagens termoluminescentes obtidas com o filme termoluminescente de P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn sozinho e o filme termoluminescente de P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn sobreposto com uma lâmina de aço de 0,5 mm de espessura. Observa-se que o filme TL irradiado com a chave colocada sobre uma lâmina de aço, apresentou uma qualidade de imagem comparável à do filme TL irradiado sem a chapa de aço. O contraste na imagem de claro e escuro mostra a não homogeneidade do aquecimento. As duas imagens foram tratadas com um filtro digital para melhoria de contraste e suavização. Este resultado qualifica o processo para futura utilização em Radiografia Industrial.

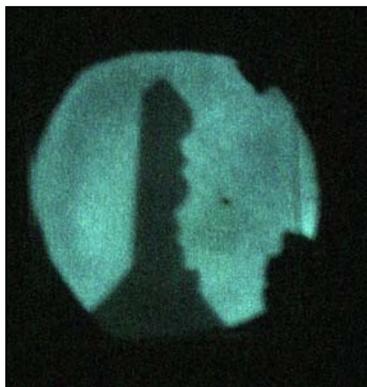


Figura 3.17: Blenda
P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO₄:Mn
Imagem sem a chapa de aço.

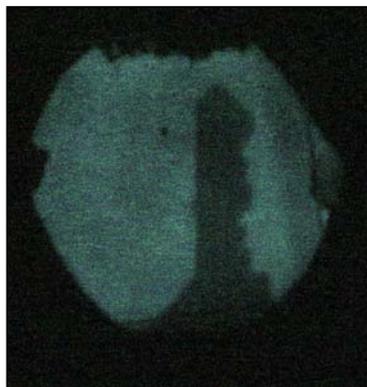


Figura 3.18: Blenda
P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO₄:Mn
Imagem com a chapa de aço de
0,5 mm.

Nas figuras 3.17 e 3.18 mostramos as imagens termoluminescentes obtidas com a blenda de P(VDF-TrFE)/PMMA sozinha e a blenda de P(VDF-TrFE)/PMMA sobreposta com a lâmina de aço. Utilizou-se da mesma forma o RX Industrial. Observa-se que a blenda com a chapa de aço apresenta uma pior qualidade de imagem do que a blenda sozinha. A Blenda com aço apresentou contornos regulares. As duas imagens foram tratadas com filtros digitais para melhoria de contraste e suavização.

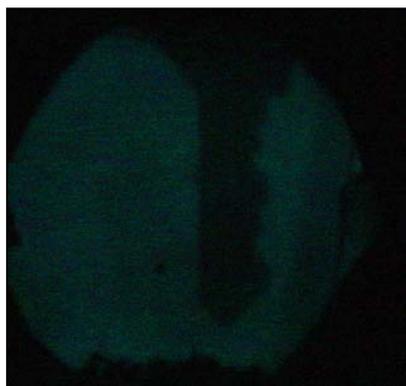


Figura 3.19: Blenda
P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO₄:Mn
sem filtro digital

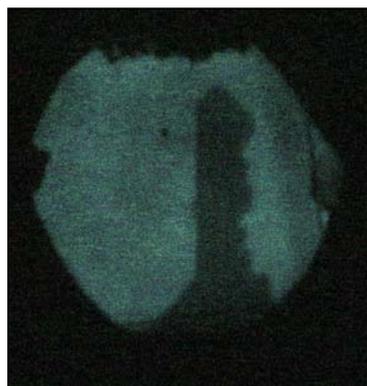


Figura 3.20: Blenda
P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO₄:Mn
mesma imagem da figura 3.19
com filtro digital

Nas figuras 3.19 e 3.20 são comparadas as imagens termoluminescentes de uma chave obtidas com a blenda de P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO₄:Mn sem filtro digital e com a blenda de P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO₄:Mn sobreposta com a lâmina de aço (Figura 3.20). Sem nenhum tratamento digital (Figura 3.19) e com tratamento digital (Figura 3.20).

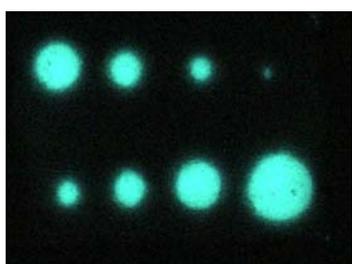


Figura 3.21: Chapa Cu/CaSO₄:Mn
A imagem é de chapa Pb c/ 2 mm de espessura

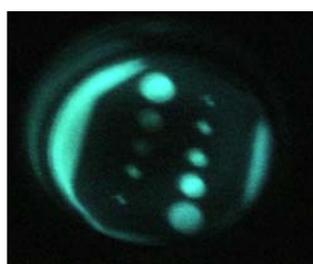


Figura 3.22: Imagem de chapa de Pb c/filme de P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn



Figura 3.23: Chapa Pb c/ blenda

O maior furo é de diâmetro 5 mm e o menor é de diâmetro 1 mm.

Nas Figuras 3.21, 3.22 e 3.23, comparamos as imagens termoluminescentes obtidas com uma placa TL de Cobre com CaSO₄:Mn, o Filme de P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn e a Blenda P(VDF-TrFE)/PMMA/CaSO₄:Mn utilizando como padrão uma chapa de chumbo, simulando um teste de qualidade de imagem em radiodiagnóstico. A chapa possui 5 furos com diâmetros de 5 mm, 4 mm, 3 mm, 2 mm e 1mm. Observa-se que o menor furo (1mm) não pode ser visualizado na placa, mas pode ser visto no filme e na blenda. Apesar disto, as imagens obtidas com filme e blenda TL parecem um pouco distorcidas. Este efeito é

devido à inclinação da câmera digital em relação ao plano do filme. A olho nu, estas imagens podem ser vistas por mais de 1 minuto com perfeita clareza de detalhes.

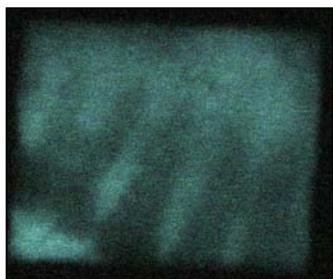


Figura 3.24 : Placa TL
com mandíbula



Figura 3.25: Filme TL
com mandíbula

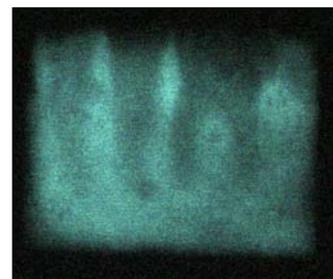


Figura 3.26: Blenda
com mandíbula

Nas Figuras 3.24, 3.25 e 3.26, mostram as imagens de uma mandíbula obtidas com a placa TL de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, o filme de $\text{P}(\text{VDF-TrFE})/\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e a blenda $\text{P}(\text{VDF-TrFE})/\text{PMMA}$. Observa-se que tanto o filme quanto a blenda apresentam uma melhor qualidade de imagem do que a placa TL. Estas imagens indicam a possibilidade de se investigar a utilização futura do filme ou da blenda em substituição ao filme radiográfico tradicional.

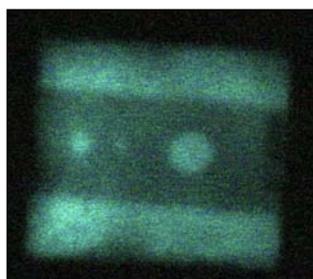


Figura 3.27: Placa TL
com padrão

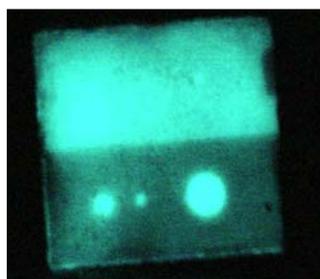


Figura 3.28: Filme TL
com padrão

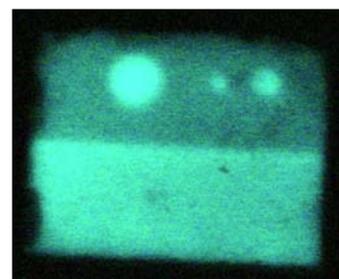


Figura 3.29: Blenda
com padrão

As Figuras 3.27, 3.28 e 3.29 mostram as imagens obtidas com a placa TL de $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, o filme de $\text{P}(\text{VDF-TrFE})/\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ e a blenda $\text{P}(\text{VDF-TrFE})/\text{PMMA}$, e um padrão radiográfico, utilizado para verificar a qualidade de filme de radiografia industrial. Observa-se que tanto o filme quanto a blenda apresentam uma melhor qualidade de imagem do que a placa TL, principalmente o filme. Neste teste, foi colocada uma chapa de aço com os três furos de diâmetros 4mm, 3mm, 1mm, atrás do material que se queria radiografar. Neste caso utilizamos uma chapa de aço de 0,5 mm de espessura.



Figura 3.30: Filme TL com fendas



Figura 3.31: Blenda com fendas

As Figuras 3.30, 3.31 mostram as imagens obtidas com o filme TL de $\text{P}(\text{VDF-TrFE})/\text{CaSO}_4:\text{Mn}$: e a blenda $\text{P}(\text{VDF-TrFE})/\text{PMMA}$ e um padrão de fendas utilizado em qualidade de imagem para radiodiagnóstico. Observa-se que tanto o filme quanto a blenda não apresentam uma boa qualidade de imagem TL. A espessura do filtro era muito pequena comparada com a dose de radiação, provocando uma grande luminosidade na imagem.

Estes resultados indicam que a formação de imagem com filtros termoluminescentes é perfeitamente possível, obtendo-se imagens de boa

qualidade. Com relação às altas doses utilizadas para a formação das imagens, quando comparadas com as doses utilizadas em dispositivos convencionais, existe ainda tanto a possibilidade de melhorar a sensibilidade do material termoluminescente quanto a de utilizar câmeras de maior sensibilidade. Já existem disponíveis no mercado câmeras CCD de alta sensibilidade na região em torno de 500 nm, como pode ser observado na Figura 3.32. Note-se que para uma câmera tipo “Back Thinned”, a sensibilidade nesta região do espectro é da ordem de 4 vezes a de uma câmera CCD padrão. Portanto, conclui-se que a investigação deste tipo de dispositivo, o filme termoluminescente, fotografado por câmera digital, pode ainda trazer novos avanços, tais como uma sensível diminuição de dose necessária para a obtenção de imagem digital, tornando o filme TL uma alternativa para a Radiografia Industrial, bem como para o Radiodiagnóstico em geral.

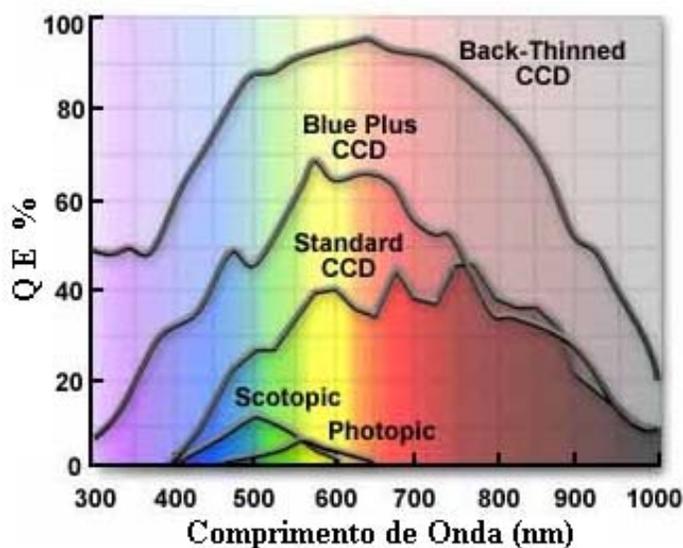


Figura 3.32: Sensitividade do espectro luminoso das câmeras CCD.

CONCLUSÃO

O filme termoluminescente de P(VDF-TrFE)/CaSO₄:Mn e a blenda de P(VDFTrFE)/PMMA/CaSO₄:Mn apresentam-se como uma técnica de radiografia digital. viável. As imagens obtidas mostraram que a qualidade radiográfica é similar às técnicas convencionais. Foi demonstrado também que na aplicação de filtros com tratamento digital, os filmes TL apresentaram qualidades de imagens digitais melhores do que a placa TL. Apesar das doses aplicadas terem sido mais elevadas do que as doses utilizadas normalmente em aplicação para radiodiagnóstico ou radiografia industrial, demonstrou-se que a combinação de câmeras CCD de alta resolução que apresentem alta resposta na faixa azul do espectro luminoso junto com materiais mais sensíveis pode levar os filme termoluminescentes à apresentarem perfomances similares ou até melhores do que aquelas apresentadas pelos dispositivos de radiografia digital convencional.

Em trabalhos futuros esta conjugação de melhoria de sensibilidade entre filmes e câmeras CCD pode levar a um custo de imagens radiográficas digitais mais baratas e portanto mais acessíveis para a população, eliminando o rejeito dos filmes tradicionais, uma vez que os filmes termoluminescentes podem ser reutilizáveis. Existe ainda, a possibilidade de se investigar a diminuição da dose recebida pelo paciente, visto que, atualmente, o aumento da sensibilidade de novos materiais termoluminescentes à radiação ionizante atrai a atenção de vários grupos de pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [AFH 86] Attix. Frank. Herbert., Introduction to Radiological Physics and Radiation Protection Dosimetry, 395 - 436, 1986.
- [BJB 62] Bjarngard. Bengt., CaSO₄:Mn Thermoluminescence Dosimeters for Small Doses of Gamma Radiation, 1962.
- [BJM 66] Botter. Jensen. L. and Mckeever. W. S., Optically Stimulated Luminescence Dosimetry using Natural and Synthetic Materials, Radiation Protection Dosimetry, Vol 65,1 - 4, 273 - 280, 1966.
- [CHE 84] Chen. R., Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In Horowitz., Y., S., Ed., Thermoluminescence and Thermoluminescence Dosimetry, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1., p.49 - 88, 1984.
- [DBS 53] Daniels. F., Boyd., C. A. and Saunders., D. F., Thermoluminescence as a Research Tool, Science 117, 343, 1953.
- [FAF 01] Faria. L. O., Ferreira. M. P. and Vasconcelos. W. L., A New Manufacturing Process to Obtain Thermoluminescent Dosimeters Using Sol - Gel Method, Journal of Sol - Gel Science and Technology 21, 173 - 176, 2001.

- [FAF 02] Faria. L. O. and Ferreira. M. P., Incorporation of LiF 100 into Amorphous SiO₂ Matriz by the Sol - Gel Process, The 13th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD 2001), Program&Abstracs, Athens, p.110, 2001.
- [FAL 99] Faria. L. O., Propriedades Estruturais e Cinética de Transições de Fase de Blendas Poli (fluoreto de vinilideno - trifluoretileno)/ Poli (metacrilato de metila). Tese de Doutorado, UFMG, 1999.
- [FAM 99] Faria. L. O., Moreira. R. L., Structural and Kinetic Transitions in P(VDF-TrFE) / PMMA Blends, Polymer 40 (16), 4465, 1999.
- [FAM 00] Faria. L. O., Moreira. R. L., Infrared Spectroscopic Investigation of Chains Conformation and Interactions in P(VDF-TrFE) / PMMA Blends, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 38, 34, 2000.
- [FKH 01] Faria. L. O. and Khaidukov N. M., Thermoluminescence of K₂YF₅:Tb³⁺ Single Crystals Grown under Hydrothermal Conditions: First Results, Proceedings of 13th International Conference in Solid State Dosimetry, Athens, Greece, 2001.
- [GBF 82] Gasiot. J., Braunlich. P. , Fillard. J. P., Laser Heating in Thermoluminescence Dosimetry, Journal of Applied Physics 53 (7), 5209 , 1982.

- [GOW 87] Gonzalez. R., Wintz. P., Digital Image Processing, 2^{ed} Edition, Addison - Wesley Publishing Company, 1987.
- [HOF 87] M. W. Hoffmann., Comparison of radioactivity with cathode rays and x-rays, Ann. Phys. Chem. 60, 269, 1987.
- [HYS 94] Horowitz. Yigal. S., Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry, Volume 1, 1994.
- [IMN 70] Ikeya. Motoji, Ishibashi. Mitsuo. and Itoh. Noriaki., Thermoluminescent Response of the Mixture of $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ and Li_2SO_4 to Thermal Neutron and Y - Ray Fields, Health Physics, Vol 21, 429 - 433, 1971.
- [LAS 80] W.L.R.J. Matthews and T. G .Stoebe., Nuclear Instruments and Methods, Mechanisms for thermoluminescence in MgO and CaSO_4 , 175, 1980.
- [LIM 65] Lippert. J. and Mejdahl. V., Thermoluminescence readout instruments for measurement of small doses, Stanford University, 204 - 216, 1965.
- [MAS 82] Matthews. R.J. and Stoebe. T.G., Thermoluminescent Spectra and Optical Absorption in $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, Journal Physics, Conference Solid State Physics, 15, 6271 - 6280, 1982.

- [MCK 81] Mckinlay. A. F., Thermoluminescence Dosimetry, 1981.
- [MDG 00] Moskalyov Ju. A., Dmitrieva. A. V., Grigoryev. S. V. , CCD - Introscope with luminescent storage screens for digital radiography, 15th World Conference on Nondestructive Testing Roma, October, 2000.
- [MNO 69] Ikeya. Motoji. and Itoh. Noriaki., Properties of CaSO₄:Mn Powder for Thermoluminescence Dosimeter, Journal of Nuclear Science and Technology, 132 - 137, 1969.
- [MMT 55] Mckeever., S. W. S., Moscovich., M. and Townsend., P. D., Thermoluminescent Dosimetry Materials: Properties and Uses, Asford: Nuclear Technology Publishing, 1995.
- [NAT 68] Nakajima. Toshiyuki., Characteristics of CaSO₄:Mn Films Phosphors for Use as Thermoluminescent Dosimeter, Journal of Nuclear Science and Technology, 360 - 364 , 1968.
- [NFM 97] Neves. B. R. A., Faria. L. O., Moreira. R. L., Andrade. M. S., Imaging Polymer Surfaces and Interfaces Using Atomic Force Microscopy, Acta Microscopica, vol. 6, supl. A, 268, 1997.
- [PRA 01] Pratt .W. K., Digital Image Processing, 3th Edition, John Wiley and Sons, 2001.

- [SPG 96] Setzkorn. R., Prévost. H., Gasiot. J. and Christensen., Laser Heating of Thermoluminescent Films: Dose Mapping Applied to Beta Dosimetry, Radiation Protection Dosimetry 66, 1 - 4, 419, 1996.
- [WAT 51] Watanabe. K., Properties of CaSO₄:Mn Phosphor under Vacuum Ultraviolet Excitation, Physical Review, Volume 83, Número 4, 1951.
- [YAK 69] Yamashita. T., Nada. N., Onishi.H. and Kitamura. S., Calcium Sulfate Phosphor activated by rare earth, Conference on Luminescence Dosimetry, Gatlinburg, 1969.
- [YAT 83] Yasuno. Y., Tsutsui. H., Yamamoto. O., and Yamashita. T., Feasibility of two-dimensional Dosimetry or a X Ray Imaging method using CaSO₄ TL Film, 7th Int. Conf. on Solid State Dosimetry, Ottawa, Conf - 830953, 1983.
- [ZAN 89] Zangaro. R. A., Etude et Application du Sulfate de Calcium en Cartographie de Radiation Ionisante, Thèse d'État, Montpellier University, France, 1989.
- [ZGM 90] Zangaro. R. A., Gasiot. J., Moreau. Y., CaSO₄:Mn / PVDF₂ as TL Material for Laser Heating, Radiation Protection Dosimetry 30 (2), 111, 1990.