



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUÍMICOS MODIFICADOS EM DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES

LUCY KIYOKO YAMANAKA

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

Orientador:
Dra. Linda V. E. Caldas

São Paulo
1994

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUÍMICOS MODIFICADOS EM DOSIMETRIA DAS
RADIAÇÕES

LUCY KIYOKO YAMANAKA

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

Orientadora : Dra. LINDA V. E. CALDAS

São Paulo

1994



Aos meus pais, irmãos e à Reiko

Agradecimentos

À Dra. Linda V. E. Caldas, pela oportunidade e orientação na realização deste trabalho;

À M.Sc. Maria Cristina Yamasaki, pela colaboração e uso do laboratório de Química, na etapa inicial deste trabalho;

Ao Marcos Xavier, pelo apoio técnico, sugestões e amizade;

À Maria Cristina S. Ferreira e ao Ricardo Yamanaka, pela amizade e cooperação no uso do microcomputador;

Ao Ricardo Takeshi Rocha e Felícia Del Gallo Rocha pela amizade e confecção dos gráficos;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos;

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa do Superintendente Dr. Spero Penha Morato, pela possibilidade oferecida desse trabalho;

Aos meus amigos, pelo apoio, incentivo e compreensão nesta etapa de minha vida.

APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUÍMICOS MODIFICADOS
EM DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES

LUCY KIYOKO YAMANAKA

RESUMO

Foram estudados dois métodos químicos para dosimetria das radiações, sendo um para referência, o dosímetro de sulfato ferroso, mais conhecido como dosímetro de Fricke, e um para utilização rotineira, o dosímetro de sulfato cérico. No caso do dosímetro de Fricke foram determinados os seus parâmetros principais: comprimento de onda de máxima absorção para íons Fe^{2+} , o coeficiente de extinção molar e a curva de calibração em função da concentração de íons Fe^{2+} . A determinação das taxas de dose foi feita com o uso da ortofenantrolina, que age como agente complexante. Este dosímetro foi utilizado para o mapeamento do campo de radiação de uma fonte de ^{60}Co (185 TBq), no plano da mesa de irradiação. Para a dosimetria rotineira foi escolhido, entre vários sistemas dosimétricos químicos possíveis, o dosímetro de sulfato cérico, pela facilidade de sua preparação, baixo custo e reagentes químicos disponíveis no laboratório. Este dosímetro foi modificado neste trabalho quanto ao uso do oxalato de sódio em vez do óxido arsênico convencionalmente utilizado, para a sua padronização, para minimizar o seu custo de

preparação. Foram determinados para este sistema o comprimento de onda de máxima absorção de íons Ce^{4+} , o coeficiente de extinção molar e as curvas de calibração em função tanto da concentração inicial de $1,0 \times 10^{-4}$ M como da dose absorvida no dosímetro. Os resultados obtidos mostraram viabilidade de utilização deste dosímetro entre 0,25 e 10kGy, dependendo da concentração inicial de íons Ce^{4+} .

APPLICATION OF MODIFIED CHEMICAL METHODS
IN RADIATION DOSIMETRY

LUCY KIYOKO YAMANAKA

ABSTRACT

Two chemical methods were studied for radiation dosimetry : the Fricke ferrous sulfate dosimeter, for reference purposes, and the ceric sulfate dosimeter, for routine dosimetric work. In the case of Fricke dosimeter, its main parameters were determined : the wavelength of maximum absorption for the Fe^{2+} ions, the molar extinction coefficient and the calibration curves as a function of the Fe^{2+} ions initial concentration. The dose rate determinations were made using orto-phenanthroline, that acts as a complexant. This dosimeter was used for the dose rate mapping of a ^{60}Co (185 Tbq) source radiation field, at the irradiation table plane. The ceric sulfate dosimeter was chosen from several possible chemical dosimeters because of its properties as simple preparation, low cost and chemical reagents available at the laboratory. In this work this dosimeter was in this work modified with respect to the use of sodium oxalate instead of arsenic oxid conventionally used for its

standardization, in order to minimize its preparation cost. In this case the wavelength for maximum absorption for the Ce^{4+} ions and calibration curves in function of the Ce^{4+} ions initial concentration and of the absorbed dose in the dosimeter were determined. The obtained results showed the feasibility of use of this dosimeter between 0,25 and 10kGy, depending on the initial concentration of Ce^{4+} ions.

ÍNDICE

RESUMO	x
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 : FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
2.1 - Mecanismos de oxidação do dosímetro de sulfato ferroso.....	14
2.1.1 - Determinação de dose absorvida.....	24
2.2 - Mecanismos de redução do dosímetro de sulfato cérico.....	27

2.2.1 - Determinação de dose absorvida.....	31
---	----

CAPÍTULO 3 : PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Materiais e Métodos.....	33
--------------------------------	----

3.1.1 - Vidraria.....	33
-----------------------	----

3.1.2 - Reagentes.....	37
------------------------	----

3.1.3 - Equipamentos.....	38
---------------------------	----

3.2 - Preparação das soluções

3.2.1 - Sulfato ferroso ou dosímetro de Fricke.....	40
---	----

3.2.2 - Sulfato cérico modificado.....	41
--	----

3.2.2.1 - Solução dosimétrica de sulfato cérico amoniacoal 0,1N.....	42
---	----

3.2.2.2 - Solução dosimétrica de sulfato cérico amoniacal 0,02N.....	43
3.3 - Fonte de radiação gama.....	44

CAPÍTULO 4 : RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Dosímetro de sulfato ferroso complexado.....	46
4.1.1 - Determinação do comprimento de onda de máxima absorção para íons Fe^{2+}	46
4.1.2 - Curva de calibração em função da concentração de íons Fe^{2+}	51
4.1.3 - Determinação do coeficiente de extinção molar.....	53

4.1.4 - Mapeamento do campo de radiação de uma fonte de ^{60}Co	56
4.2 - Dosímetro de sulfato cérico modificado.....	75
4.2.1. - Padronização com oxalato de sódio.....	75
4.2.2. - Determinação do comprimento de onda de máxima absorção para os íons Ce^{4+}	77
4.2.3. - Curvas de calibração em função da concentração de íons Ce^{4+}	78
CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A dosimetria de altas doses vem merecendo grande atenção há mais de uma década, como pode ser verificado pelo número considerável de trabalhos apresentados nos simpósios e conferências internacionais^(1,2).

No processo de irradiação é importante dispor de um sistema dosimétrico confiável para medir dose absorvida na faixa dos kGy⁽³⁾ devido a diversas aplicações industriais das radiações ionizantes, como por exemplo a irradiação de alimentos, a esterilização de materiais cirúrgicos e farmacêuticos.

O presente trabalho refere-se ao estudo de dois tipos de sistemas dosimétricos usados em Química das Radiações, a saber : o sistema dosimétrico de sulfato ferroso - sulfato férrico e o sistema dosimétrico de sulfato cérico amoniacal.

O sistema dosimétrico de sulfato ferroso - sulfato férrico, conhecido como dosímetro de Fricke, tem sido amplamente aceito como padrão em Química das Radiações. Ele tem sido usado principalmente na dosimetria de raios-X, de radiação gama e de feixes de elétrons rápidos, podendo ser usado para medir doses, como sistema absoluto, com uma exatidão de 1 a 2%⁽⁴⁾.

Num laboratório distante de um laboratório padrão, onde pode ser difícil e / ou caro manter uma câmara de ionização sob calibração regularmente, a dosimetria de sulfato ferroso pode servir como referência. Como o sulfato ferroso é quase equivalente à água, ele não perturba a fluência das partículas e sua resposta por unidade de dose é praticamente independente com a energia da radiação num intervalo grande e pode ser utilizado como referência na determinação de alguns fatores de correção de perturbação de

câmaras de ionização⁽⁵⁾ e como teste complementar para a determinação de dose absorvida num ponto de referência.

Com o crescente uso do processo de irradiação, com objetivos diferentes, é necessário dispor de sistemas dosimétricos confiáveis que garantam o controle do processo. Neste trabalho realizou-se a calibração do dosímetro de sulfato cérico no intervalo de dose absorvida de 0,25 a 15 kGy; todo o estudo da resposta do sistema dosimétrico foi feito usando-se o oxalato de sódio para a padronização da solução dosimétrica.

Os sistemas químicos são econômicos quando preparados em grande quantidade e eles podem, à semelhança do caso dos dosímetros fotográficos, ser preparados com diversas dimensões. Para doses muito altas ($D > 1$ kGy) os dosímetros químicos têm sido apontados como os mais adequados. Para doses mais baixas ($D < 10$ Gy) eles são extremamente sensíveis à pureza química e requerem cuidados especiais para se ter medidas dosimétricas reprodutíveis e estáveis ⁽⁶⁾.

Com a utilização da radiação em processos industriais, como a irradiação de alimentos e a esterilização de materiais cirúrgicos, entre outros, surgiram diversos métodos de dosimetria para altas exposições.

Os detectores de radiação mais utilizados na dosimetria de altas doses têm sido os plásticos⁽⁷⁾, os dosímetros químicos^(8,9,10) e os termoluminescentes⁽¹¹⁾, juntamente com os procedimentos envolvendo os materiais dosimétricos normalmente utilizados na monitoração individual e ambiental. Vidros também vêm sendo estudados para dosimetria de altas doses^(12,13,14).

Os vidros especiais de fosfato foram os primeiros dosímetros de estado sólido empregados em monitoração pessoal por volta de 1956. Esta técnica foi substituída pela dosimetria termoluminescente, que é mais vantajosa sob muitos pontos de vista. Zheng e colaboradores⁽¹⁵⁾ utilizaram amostras de vidro de janela como dosímetros de rotina para altas exposições. No Brasil,

vidros comerciais e especiais foram também estudados por Caldas⁽¹²⁾, Caldas e Souza⁽¹³⁾, quanto às suas propriedades em campos de radiação gama e de elétrons, para altas doses.

O Laboratório de Calibração de Instrumentos do IPEN é composto por laboratórios com arranjos de radiação-X, gama, beta e alfa, e possui sistemas padrões secundários para estas radiações. Porém, para se oferecer serviços de dosimetria de altas doses, falta a implantação de um dosímetro químico.

O objetivo desse trabalho é estabelecer o dosímetro de referência e um dosímetro químico de rotina. O dosímetro de referência escolhido foi o sulfato ferroso, mais conhecido como dosímetro de Fricke, e como dosímetro de rotina foi escolhido o sulfato cérico. No dosímetro de Fricke optou-se pela utilização da ortofenantrolina para a complexação de íons ferrosos, já que o método utilizado para medir esses íons foi o espectrofotométrico. No método convencional não se tem referência da utilização desse

reagente. Para o caso do dosímetro de sulfato cérico modificado, utilizou-se a ferroína como indicador e o oxalato de sódio, em vez do óxido arsênico que se usa no método convencional, para a padronização da solução, para minimizar o custo da produção desse dosímetro.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A dosimetria química é baseada no conhecimento da relação entre uma mudança química induzida pela radiação em sistemas próprios e a energia absorvida pelos sistemas. A princípio, qualquer mudança química induzida pela radiação pode ser usada para propósitos dosimétricos, contanto que a mudança seja reprodutível e suficientemente bem caracterizada. A dosimetria química é extremamente versátil com respeito a espaço e tempo : pode-se determinar a energia absorvida em um volume de qualquer tamanho e forma.

O sistema dosimétrico de sulfato ferroso - sulfato férrico, conhecido como dosímetro de Fricke, proposto inicialmente em 1927⁽⁴⁾, consiste basicamente de uma solução

aquosa de sulfato ferroso em meio ácido. O princípio do seu funcionamento está baseado na oxidação induzida pela radiação de íons ferrosos em solução. A dose absorvida no dosímetro (chamada de dose absorvida ou simplesmente dose neste trabalho) é obtida através de uma determinação quantitativa precisa dos íons férricos formados.

Fricke e Morse⁽⁴⁾ propuseram este sistema como dosímetro de raios-X, escolhendo uma solução de ácido sulfúrico numa concentração inicialmente selecionada (0,8 N) para proporcionar o mesmo coeficiente de absorção de massa para raios-X tanto na solução de sulfato ferroso como no ar. É constituído de tal forma que dentro de um dado intervalo de energia de raios-X, a resposta seja a mesma que aquela das câmaras de ionização do tipo padrão⁽¹⁶⁾.

A solução dosimétrica é normalmente preparada com 1×10^{-3} M de sulfato ferroso ou sulfato ferroso amoniacal chamado

também de sal de Mohr, 4×10^{-1} M de ácido sulfúrico e 1×10^{-3} M de cloreto de sódio em água bidestilada. Segundo alguns autores, o cloreto de sódio é adicionado à solução dosimétrica para inibir a oxidação dos íons ferrosos por impurezas orgânicas, porém, quando se trabalha com altas taxas de doses, sua adição não é necessária.

É importante considerar certos aspectos que dizem respeito à geometria das celas de irradiação. As celas de sílica ou de vidro 'Pyrex' são satisfatórias, não importando o seu tamanho ou forma. No serviço de dosimetria Fricke do National Physical Laboratory (NPL), Inglaterra, por exemplo, são usadas ampolas seladas de Perspex ou Poliestireno de 2mm⁽¹⁷⁾, para a determinação de dose envolvendo radiação gama, a fim de evitar que a parede da cela influencie a reação radiolítica. O limite inferior do dosímetro de Fricke está relacionado à sensibilidade do espectrofotômetro. O limite superior é determinado quando o oxigênio é todo consumido, fazendo com que o dosímetro perca a linearidade.

No caso do dosímetro de Fricke, o método mais comumente usado para a medida dos íons férricos formados é o espectrofotométrico. Este método consiste em comparar a absorvância da solução dosimétrica irradiada com a absorvância da solução não irradiada no comprimento de onda em que os íons ferrosos mostram máxima absorção.

O grau de mudança química em um sistema irradiado em qualquer instante é expresso como produto químico ou rendimento da radiação, $G (X)$, de uma substância X, produzida, destruída, ou transformada pela energia média depositada \bar{E} :

$$G (X) = \frac{n (X)}{\bar{E}} \text{ mol.J}^{-1}$$

onde $n (X)$ é a quantidade média da substância de uma entidade específica $X^{(18)}$. O valor de G tem sido definido como o número médio de moléculas ou íons produzidos, destruídos ou transformados pela absorção de 100 eV de energia.

$$G (X) = \frac{[X] \cdot N_A \cdot 100}{E} \quad \text{moléculas (100 eV)}^{-1}$$

onde

[X] : concentração molar de espécies X, mol.dm⁻³

N_A : número de Avogadro, 6,023x10²³ moléculas.mol⁻¹

E : energia absorvida, eV

As grandezas mol.J⁻¹ e moléculas (100 eV)⁻¹ se relacionam como :

$$1 \text{ mol.J}^{-1} = 9,65 \times 10^6 \text{ moléculas (100 eV)}^{-1}$$

Uma dose de 1 Gy pode produzir 1μ.mol de mudanças químicas, fato este caracterizado pelo valor G em torno de 10 moléculas / 100 eV, levando a sérias limitações no uso de sistemas químicos dosimétricos para medidas de doses baixas⁽¹⁹⁾.

Algumas características desejáveis em um dosímetro químico são :

- 1- Sensibilidade satisfatória;
- 2- Reprodutibilidade adequada (uma precisão entre 1 e 5% é aceitável);
- 3- Independência do rendimento químico (G) com a taxa de dose absorvida;
- 4- Estabilidade antes e depois da irradiação;
- 5- Simplicidade na preparação e análise do sistema dosimétrico.

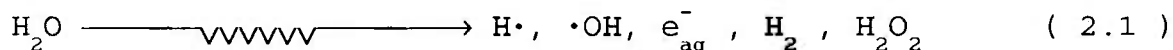
As principais utilizações do dosímetro de Fricke podem ser classificadas em :

- a) Determinação absoluta de dose absorvida no ar, em feixes não padronizados de radiação gama;
- b) Manutenção de fatores de calibração de padrões secundários e terciários;
- c) Possibilidade de uso em intercomparação de doses em sistemas terapêuticos;
- d) Dosimetria de feixes de radiação em termos de exposição no ar;
- e) Definição de fatores de conversão utilizados na determinação de dose absorvida com outros sistemas padrões.

2.1- MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO DOSÍMETRO DE SULFATO FERROSO

Neste ítem serão apresentados os mecanismos químicos dos dosímetros de sulfato ferroso e de sulfato cérico modificado.

Quando são irradiadas as soluções aquosas, toda a energia absorvida é depositada nas moléculas de água. As mudanças químicas observadas são produzidas indiretamente por meio dos produtos moleculares e, particularmente, por meio dos radicais livres provenientes da radiólise da água⁽⁴⁾.

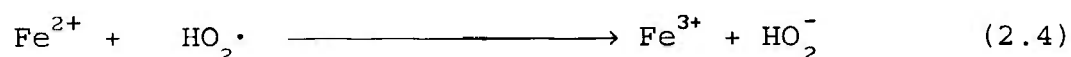
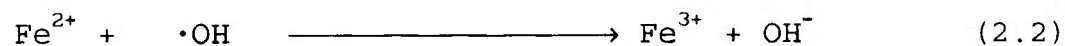


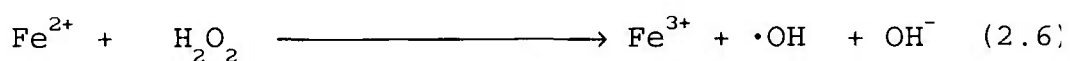
Os átomos de hidrogênio ($\cdot\text{H}$), os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e os elétrons hidratados (e_{aq}^-) constituem os radicais livres produzidos. O hidrogênio molecular (H_2) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) constituem os produtos moleculares.

O elétron hidratado é importante somente em soluções nas quais os valores do pH são relativamente altos (maiores que 13). Assim, as reações nas quais intervém o elétron hidratado são de pouco interesse nos dosímetros químicos geralmente empregados.

A oxidação de soluções de sulfato ferroso, induzida por radiação, é uma das reações de maior interesse em Química de Radiações.

Quando o oxigênio está presente, como na solução do dosímetro de Fricke, as reações que ocorrem são :





Cada átomo de hidrogênio proveniente da reação (2.1) forma um radical hidroperoxila ($\text{HO}_2 \cdot$). Cada um desses radicais hidroperoxila oxida três íons ferrosos : um pela reação (2.4) e dois de acordo com o mecanismo mostrado pelas reações (2.5) (2.6) e (2.2), pois o peróxido de hidrogênio formado na reação (2.5) oxida um íon ferroso originando um radical hidroxila (2.6) que, por sua vez, oxida outro íon ferroso segundo a reação (2.2). Assim, cada átomo de hidrogênio proveniente da radiólise da água concorre para a oxidação de três íons ferrosos.

Cada radical hidroxila originário da reação (2.2) e cada molécula de peróxido de hidrogênio proveniente da reação (2.1) concorrem para a oxidação de dois íons ferrosos, sendo um deles de acordo com a reação (2.6) e o outro, indiretamente, por

meio do radical hidroxila segundo a reação (2.2). Portanto o rendimento do íon férrico está relacionado com os produtos moleculares e os radicais livres provenientes da radiólise da água, pela expressão :

$$G (Fe^{3+})_{ar} = 2 G_{H_2O_2} + 3 G_H + G_{OH} \quad (2.7)$$

Substituindo os valores de $G_{H_2O_2}$, G_H e G_{OH} , apresentados na Tabela 2.1, na expressão (2.7), obtém-se $G(Fe^{3+})_{ar} = 15,6$, que foi o valor usado neste trabalho para os cálculos de dose absorvida.

Tabela 2.1: Valores do rendimento químico de soluções aeradas para radiação gama⁽²⁰⁾.

RADIAÇÃO	SOLUÇÃO	G _H	G _{OH}	G _{H₂}	G _{H₂O₂}	G _{e⁻_{aq.}}
⁶⁰ Co	0,8N H ₂ SO ₄	3,70	2,92	0,39	0,78	0,00

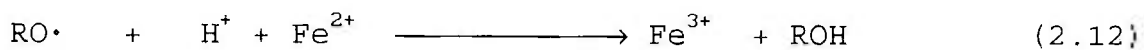
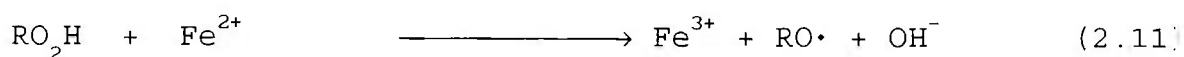
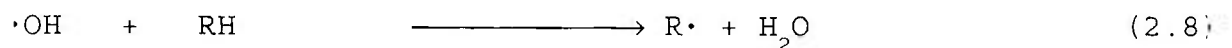
Alguns valores de G (Fe³⁺) são apresentados na Tabela 2.2, para o caso da radiação gama de ⁶⁰Co e diferentes métodos de medida.

Tabela 2.2: Valores de G (Fe³⁺) e outras características no caso do dosímetro de Fricke^(21, 22, 23), para radiação gama.

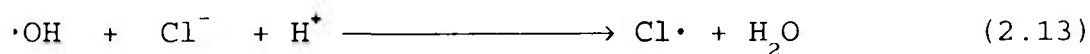
RADIAÇÃO	MÉTODO DE MEDIDA	G(Fe ³⁺) (moléc./ 100 eV)	VOLUME IRRADIADO (mL)	MATERIAL DA CELA DE IRRADIAÇÃO
⁶⁰ Co	calorimetria	15,8	4-6	vidro
⁶⁰ Co	calorimetria	15,7	470	vidro
⁶⁰ Co	ionização	15,9	27	Ácido 2-Metil-propenóico (perspex)

Para raios-X, radiação gama e feixes de elétrons rápidos (intervalo de energia de 30keV a 30Mev), o valor de G (Fe³⁺) permanece praticamente constante, variando apenas entre 15,5 e 15,6 íons/100 eV, com uma exatidão de aproximadamente 5%⁽²⁴⁾.

As impurezas orgânicas (RH) podem aumentar o valor de G (Fe³⁺)_{ar} em soluções aeradas de acordo com a seguinte sequência de reações :



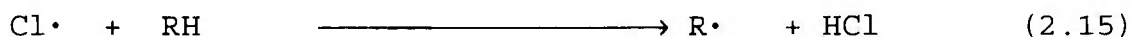
Cada radical hidroxila provoca a oxidação de três íons ferrosos em lugar de apenas um, aumentando assim, falsamente, o rendimento do íons férricos. Na presença de íons cloreto, os radicais hidroxila formam átomos de cloro (Cl·),



que podem reagir com íons ferrosos ou com as impurezas orgânicas, de acordo com as reações seguintes :



ou



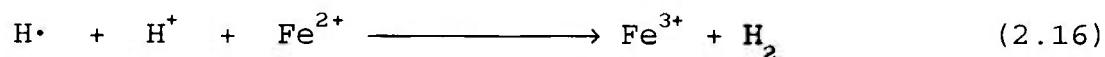
Na prática a reação (2.14) predomina, portanto o resultado da adição de íons cloreto num intervalo de concentração de 1×10^{-3} a 1×10^{-2} M, é que, novamente, cada radical hidroxila oxida um íon ferroso. Sendo assim, o rendimento de íons férricos não é afetado pelas impurezas.

O $G (Fe^{3+})_{ar}$ não é afetado, também, pela concentração de íons ferrosos entre 1×10^{-4} e 1×10^{-2} M. Dainton e Sutton⁽²⁵⁾ realizaram um estudo detalhado da oxidação de Fe^{2+} em soluções muito diluídas e verificaram que o valor de $G (Fe^{3+})_{ar}$ decresce quando se trata de soluções de concentrações de sulfato ferroso menores que 1×10^{-4} M. Esse decréscimo é devido ao fato que em soluções de baixas concentrações de sulfato ferroso, a reação entre Fe^{2+} e o peróxido de hidrogênio (2.6) não atingiu ainda seu término ao final da irradiação por causa da constante de velocidade baixa dessa reação.

Ghormley e Hochanadel⁽²⁶⁾ observaram ainda um aumento no valor de $G (Fe^{3+})_{ar}$ em concentrações maiores que 1×10^{-2} M. É provável que nessas concentrações um número maior de radicais livres formados a partir das moléculas de água excitadas participe da reação de oxidação dos íons Fe^{2+} .

A concentração de ácido sulfúrico geralmente usada é 0,8 N, mas essa concentração pode ser diminuída para 0,1 N com uma queda de apenas 2% no valor de $G (Fe^{2+})_{ar}$ de acordo com Allen e colaboradores⁽²⁷⁾.

Quando o oxigênio está ausente da solução, a reação (2.3) é substituída pela reação :



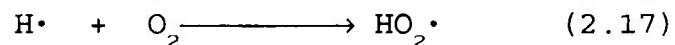
e as reações (2.4) e (2.5) não ocorrem. O $G (Fe^3)_{ar}$ de soluções de sulfato ferroso livres de oxigênio é dada pela expressão :

$$G (Fe^{3+})_{livre\ de\ ar} = 2 G_{H_2O_2} + G_H + G_{OH}$$

Substituindo-se, na expressão acima, os valores de $G_{H_2O_2}$, G_H e G_{OH} da Tabela 2.1, obtém-se :

$$G (Fe^{3+})_{\text{livre de ar}} = 8,2 \text{ moléculas} / 100\text{eV}$$

Este valor tem uma importância prática quando o oxigênio é todo consumido pela seguinte reação :



2.1.1- DETERMINAÇÃO DE DOSE ABSORVIDA

A quantidade de íons Fe^{3+} radioliticamente formados pode ser medida por vários métodos. As medidas espectrofotométricas em 304nm são as mais comumente utilizadas; a absortividade é de $(220,5 \pm 3,1)m^2 \cdot mol^{-1}$ em $25^\circ C$, com um coeficiente térmico de 0,7% por graus Celcius⁽⁶⁾.

A dose em Gy é determinada de acordo com a expressão⁽¹⁶⁾ :

$$D = \frac{\Delta A}{\epsilon \cdot G(\text{Fe}^{3+}) \cdot \rho \cdot l}$$

onde

ΔA : diferença entre a absorvância da solução irradiada e não irradiada

ϵ : coeficiente de extinção molar entre íons férricos e íons ferrosos, num determinado comprimento de onda.

$G(\text{Fe}^{3+})_{ar}$: rendimento químico da radiação de Fe^{3+} onde o produto $\epsilon \cdot G(\text{Fe}^{3+}) = 352 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot (\text{kg} \cdot \text{Gy})^{-1}$

ρ : densidade da solução não irradiada, $1,024 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

l : caminho óptico, $0,01 \text{ m}$.

O coeficiente de extinção molar (ϵ) referido é determinado para os dosímetros químicos utilizando-se um espectrofotômetro. Assim, para comprimentos de onda diferentes, os valores dos coeficientes também são diferentes. Por exemplo⁽²⁸⁾:

$$\epsilon_{224} (\text{Fe}^{3+}) = 4565 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{224} (\text{Fe}^{2+}) = 20 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{304} (\text{Fe}^{3+}) = 2196 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{304} (\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

O coeficiente de extinção molar é definido pela expressão:

$$\epsilon = \frac{A}{C \cdot l}$$

onde

A : absorvância

C : concentração molar da solução dosimétrica , M

l : caminho óptico, cm

2.2- MECANISMOS DE REDUÇÃO DO DOSÍMETRO DE SULFATO CÉRICO

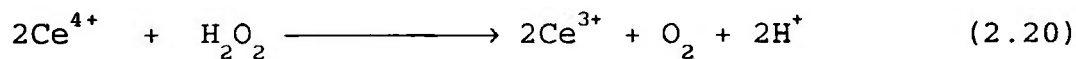
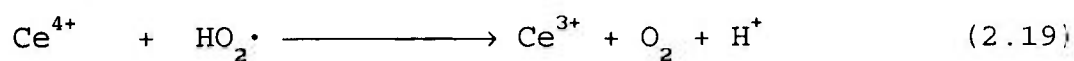
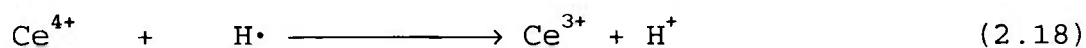
O sistema dosimétrico convencional de sulfato cérico é bastante empregado em dosimetria de altas doses. Utiliza-se o método espectrofotométrico para medir a concentração de íons céricos e para a determinação de dose absorvida.

As soluções de sulfato cérico são utilizadas para doses de 10 Gy a 10 MGy, particularmente no intervalo de 0,5 a 50kGy, que são doses largamente usadas em preservação de alimentos e esterilização de objetos⁽²⁹⁾.

O dosímetro de sulfato cérico amoniacal é sensível à luz visível e ultravioleta para doses da ordem de 10kGy. No presente trabalho determinou-se a dose absorvida pela redução de íons céricos a íons cerosos em uma solução de sulfato cérico amoniacal em ácido sulfúrico 0,8N. A concentração inicial de sulfato cérico variou entre 1×10^{-3} e 5×10^{-2} M, de acordo com a dose total

a ser medida. A determinação da concentração de íons céricos foi realizada espectrofotometricamente.

Neste sistema o rendimento radiolítico é $G(\text{Ce}^{3+})$, onde a redução radiolítica de Ce^{4+} para Ce^{3+} em soluções aquosas é caracterizada pelas reações :



que compete com a seguinte reação :



Portanto o valor de $G (Ce^{3+})$ pode ser escrito :

$$G [Ce^{3+}] = G [H\cdot] + G [HO_2] + 2G [H_2O_2] - G [\cdot OH]$$

A precisão do sistema depende do valor de $G (Ce^{3+})$, que segundo diversos autores varia de 2,04 a 3,1, dependendo das concentrações de íons cêricos e cerosos usadas no sistema.

Existem informações conflitantes a respeito da concentração de íons cêricos (Ce^{4+}) na determinação de $G (Ce^{3+})$. Por exemplo Bjergbakke⁽³⁰⁾ afirma que o valor de $G (Ce^{3+})$ diminui com o aumento da concentração de íons cêricos. Matthews⁽³¹⁾ cita que Harlan e Hart apresentam o valor de $G (Ce^{3+})$ de 3,1 em uma solução de sulfato cêrico 0,39M; em outro trabalho Matthews⁽²⁹⁾ informa que o valor de $G (Ce^{3+})$ diminui com aumento da concentração de íons cerosos; outros autores informam ainda que $G (Ce^{3+})$ independe da concentração de íons cêricos de 0,1 a 50mM^(4,28).

A dose absorvida é determinada utilizando-se a diferença de concentração de íons cêricos antes e depois da irradiação. A precisão é melhor que $\pm 2\%$ ⁽³⁰⁾.

As vantagens deste dosímetro são :

- 1- Excelente estabilidade antes e depois da irradiação;
- 2- Independência do valor de $G(\text{Ce}^{3+})$ com a taxa de dose, a energia da radiação e a temperatura da irradiação;
- 3- Mecanismo da reação bem definido;
- 4- Simplicidade na medida de redução dos íons Ce^{4+} ;
- 5- Independência com o fluxo de oxigênio no mecanismo da reação.

Uma das desvantagens mais sérias do dosímetro de sulfato cérico é sua extrema sensibilidade a impurezas e à luz; portanto são recomendados a utilização de água bidestilada, a preparação da solução dosimétrica com reagentes de grau analítico, a limpeza do material e o armazenamento da solução dosimétrica em local escuro, para garantia das condições ótimas de uso do dosímetro.

Devido à grande sensibilidade a impurezas, principalmente em baixas concentrações de íons Ce^{4+} (menores que 0,001M), o dosímetro de sulfato cérico requer uma cuidadosa calibração, por exemplo, contra o dosímetro de Fricke, como foi realizado neste trabalho.

2.2.1- DETERMINAÇÃO DE DOSE ABSORVIDA

A determinação de dose absorvida (em kGy) é efetuada pela seguinte expressão⁽³⁾ :

$$D = \frac{0,944 \times 10^4 \cdot f \cdot (\Delta A)}{\epsilon \cdot G(\text{Ce}^{4+})}$$

onde

$G(\text{Ce}^{4+})$: rendimento químico da reação

f : fator de diluição

ΔA : diferença entre a absorvância das soluções não irradiada e irradiada

$0,944 \times 10^4$: fator que considera a densidade da solução , o fator de energia e o caminho óptico

ϵ : coeficiente de extinção molar, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1- MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos dosímetros para médias e altas doses de radiação. Foram estudados os dosímetros de sulfato ferroso - sulfato férrico e de sulfato cérico amoniacal.

3.1.1- VIDRARIA

Foram utilizados os seguintes materiais na parte experimental:

- Balões volumétricos de 25, 50, 100 e 1000mL
- Beckers de 50 e 100mL
- Bureta de 25mL
- Celas de vidro para irradiação (Figura 3.1)
- Erlenmeyer de 50mL
- Frascos de vidro âmbar de 1000mL
- Pipetas automáticas de 5 e 10mL
- Pipetas graduadas de 0,1, 1,0, 5,0, 10,0 e 20,0mL

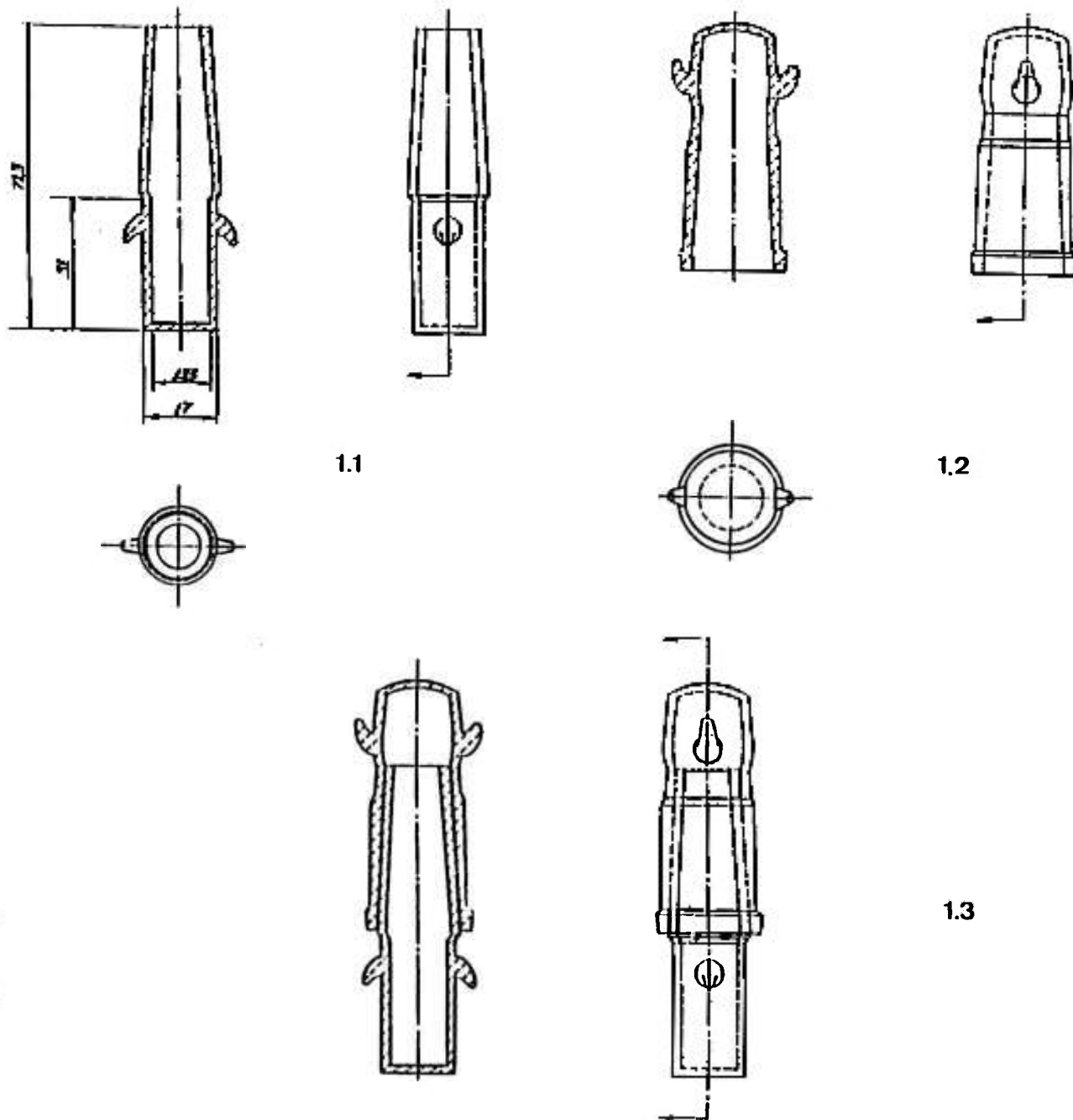


Figura 3.1 : Cella de irradiação dos dosímetros químicos

1.1 : Vista frontal da cela de irradiação

1.2 : Tampa da cela de irradiação

1.3 : Conjunto completo da cela de irradiação

Dimensões expressas em mm.

Todo material foi devidamente lavado em solução sulfocrômica e deixado de molho em água destilada durante duas semanas com trocas periódicas de água.

Após a lavagem da vidraria, o material foi seco numa estufa à temperatura de 20^oC, e em seguida a vidraria foi mantida à temperatura ambiente.

Todos os balões volumétricos foram pesados inicialmente com ar numa balança digital. Esses balões foram novamente secos numa estufa à temperatura de 18^oC, sendo em seguida preenchidos com água destilada e mantidos à temperatura ambiente. Foram logo em seguida pesados novamente, anotando-se também a temperatura da água naquele instante. Foram obtidas assim, a massa do balão com ar (m_{ar}) e a massa do balão com água ($m_{\acute{a}gua}$), em gramas, e a temperatura em graus Celsius, a certa temperatura, para a determinação do volume real do balão pela seguinte relação :

$$V = (m_{\acute{a}gua} - m_{ar}) / \rho$$

onde ρ : densidade ($g \cdot mL^{-1}$), corrigida pela temperatura da água.

3.1.2- REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho são todos de grau analítico.

Para o dosímetro de Fricke foram utilizados os seguintes reagentes :

- Sal de Mohr (Merck)
- Cloreto de sódio (Nuclear)
- Ácido sulfúrico (Merck, 95,7%)
- Ácido acético glacial (Merck, 100%)
- Ortofenantrolina (Merck)

Na preparação da solução dosimétrica de sulfato cérico amoniacal utilizaram-se os reagentes abaixo :

- Sulfato de amônio e cérico (Vetec-Química Fina)
- Oxalato de sódio (Nuclear)
- Ácido sulfúrico (Merck 95,97%)
- Ferroína, preparada dissolvendo-se a ortofenantrolina em água contendo sulfato ferroso heptaidratado.

3.1.3- EQUIPAMENTOS

Para a preparação das soluções dosimétricas foram utilizados :

- Destilador de quartzo, da Supervisão de Radioquímica
- Bidestilador comum, Nova Técnica, modelo NT 425/BI, Brasil, do Laboratório de Calibração de Instrumentos.
- Balança digital, Instrumentos Científicos C.G. Ltda., do Laboratório de Produção de Materiais Dosimétricos.
- Balança analítica, Mettler, modelo H35, do Laboratório de Química da Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e Indústria.

Para as medidas de absorvância das soluções dosimétricas foram utilizados :

- Espectrofotômetro Hitachi, modelo 100-40, feixe simples, luz visível, sem graficador, Japão, do Laboratório de Química da Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e Indústria.

- Espectrofotômetro Femto, modelo 482, feixe simples, luz visível, sem gráficas, Brasil, do Laboratório de Calibração de Instrumentos.

As medidas do dosímetro de Fricke foram realizadas com o espectrofotômetro Hitachi 100-40 e do dosímetro de sulfato cérico com o espectrofotômetro Femto 482. Nos dois casos foram utilizadas cubetas de vidro óptico especial, com espessura de 1mm e caminho óptico de 10mm, marca Femto, modelo K-183.

3.2- PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

3.2.1- SULFATO FERROSO OU DOSÍMETRO DE FRICKE

A preparação da solução de Fricke deste trabalho seguiu a mesma preparação dos dosímetros convencionais. As soluções são todas preparadas com reagentes químicos de grau analítico e água bidestilada.

Uma solução dosimétrica 0,001M foi preparada em um balão de 1000mL com sal de Mohr (ou sulfato ferroso amoniacoal) e cloreto de sódio 0,001M, previamente pesados na balança analítica Mettler, dissolvidos em ácido sulfúrico 0,4M. A solução foi armazenada num frasco âmbar, livre de luz e em temperatura ambiente.

3.2.2- SULFATO CÉRICO MODIFICADO

No presente trabalho foi estabelecido como dosímetro químico de rotina o dosímetro de sulfato cérico amoniacoal usando o oxalato de sódio. Este dosímetro foi calibrado em relação ao dosímetro de Fricke.

3.2.2.1- SOLUÇÃO DOSIMÉTRICA DE SULFATO CÉRICO AMONICAL 0,1N

Dissolveu-se sulfato cérico amoniacal em ácido sulfúrico 0,8N, diluindo a solução com água até completar 1L. Fez-se a padronização após duas semanas, para garantir que todo o sulfato cérico fosse dissolvido em ácido sulfúrico.

A padronização da solução de sulfato cérico amoniacal foi realizada adicionando-se 10 a 20mL de ácido clorídrico concentrado para cada 100mL de solução padrão de oxalato de sódio 0,1N; a temperatura da solução foi mantida acima de 90^oC e a solução de sulfato cérico amoniacal foi gotejada até que ficasse fracamente amarelada.

A solução de sulfato cérico amoniacal 0,1N foi utilizada para a preparação da solução dosimétrica e esta mesma solução serviu como padrão de calibração do espectrofotômetro.

Com esta solução ainda se determina o coeficiente de extinção molar de íons Ce^{4+} , dado este que deve ser usado na determinação de dose absorvida.

Para se preparar 0,1N de sulfato cérico amoniacal, este sal foi dissolvido em ácido sulfúrico 0,4M, agitando-o até que o sal ficasse completamente dissolvido. A solução foi mantida duas semanas em repouso no escuro, para ser em seguida padronizada.

3.2.2.2- SOLUÇÃO DOSIMÉTRICA DE SULFATO CÉRICO AMONICAL 0,02N

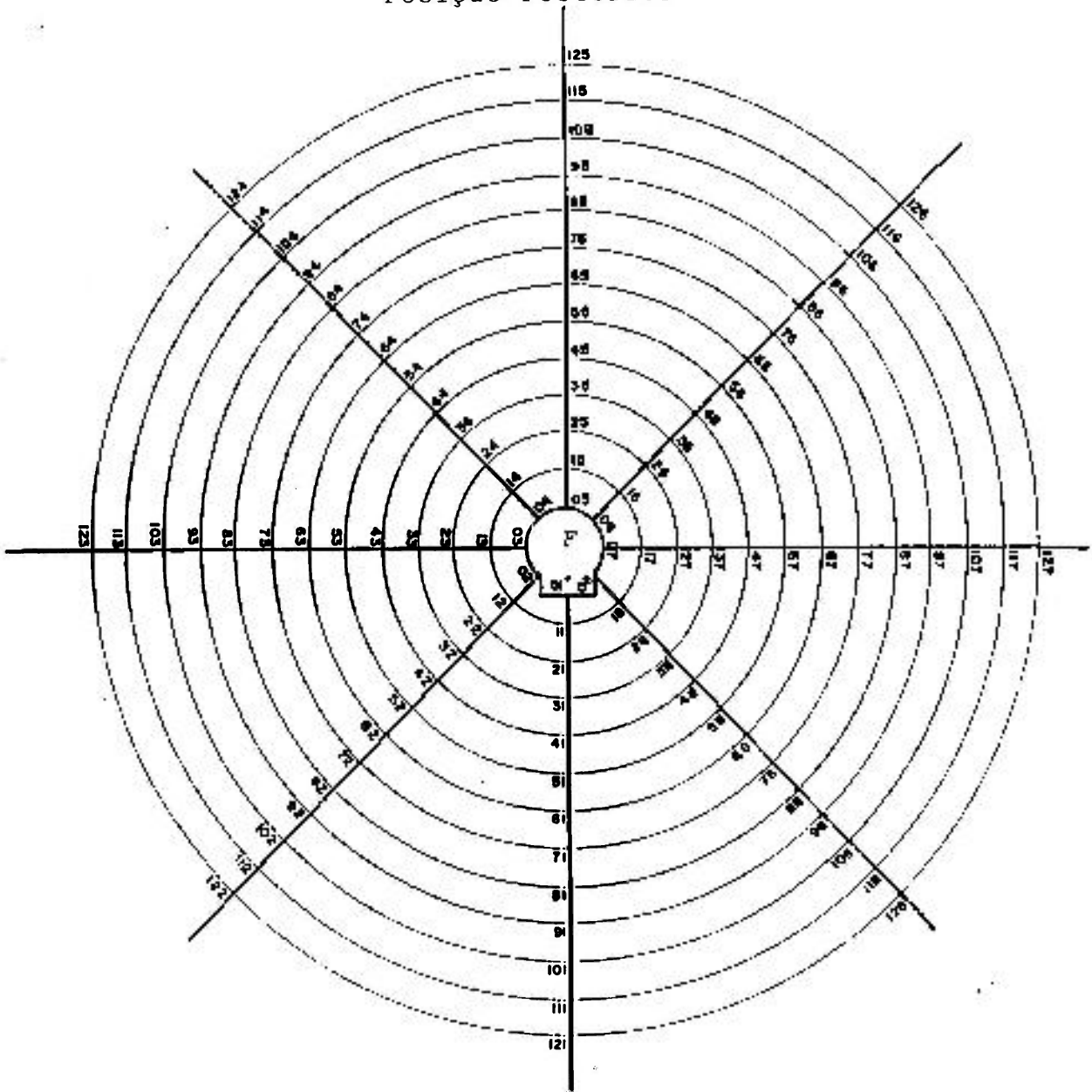
Dissolveu-se a solução de sulfato cérico amoniacal 0,1N em ácido sulfúrico 0,4N em um balão volumétrico de 1000mL obtendo-se a solução dosimétrica de 0,02N.

3.4- FONTE DE RADIAÇÃO GAMA

Foi utilizada para as irradiações dos dosímetros químicos uma fonte de ^{60}Co de 20cm de comprimento com diâmetro de 6,4mm, com uma atividade de 185TBq (26 de Julho de 1991). Este irradiador é do tipo panorâmico, Yoshizawa Kiko Co, Ltda, Japão, pertencente à Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e Indústria. Esta fonte é normalmente utilizada em projetos de pesquisas e também na prestação de serviços como irradiação de fios elétricos, ampolas de uso médico etc.

Na Figura 3.2 pode-se observar as posições na mesa do irradiador da fonte. Serão denominadas posição frontal e posterior as posições respectivamente 01 a 121 e 05 a 125, sendo que a mesa é graduada de 5 em 5cm a partir da parede externa do tubo - guia da fonte.

Posição Posterior



Posição Frontal

Figura 3.2 : Diagrama esquemático das posições de irradiação da mesa de fonte (F) de ^{60}Co (185 TBq)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- DOSÍMETRO DE SULFATO FERROSO COMPLEXADO

4.1.1- DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE MÁXIMA ABSORÇÃO PARA OS ÍONS Fe^{2+}

Para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção de Fe^{2+} , foi medida a absorvância de 400 a 600nm, sendo que de 400 a 480nm o passo foi de 20nm, de 480 a 540nm, de 5nm, e de 540 a 600nm, de 20nm, utilizando-se o espectrofotômetro Hitachi 100-40.

A Tabela 4.1 mostra as características da solução preparada para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção para os íons Fe^{2+} com o uso da ortofenantrolina⁽³²⁾.

Os íons Fe^{2+} reagem com a 1,10-fenantrolina para formar o complexo de cor vermelho-alaranjado [$(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}^{2+}$] cujo pH varia de 2 a 9. É estável por longos períodos. O complexo de ortofenantrolina ferroso pode ser extraído com nitrobenzeno, para a medida da absorvância em 515nm contra o "branco" (o uso de um "branco" significa fazer-se uma determinação em separado, na qual a amostra é omitida, mas as operações são exatamente as mesmas que com a amostra).

Tanto a concentração de íons Fe^{2+} como de íons Fe^{3+} pode ser determinada espectrofotometricamente; o complexo de Fe^{2+} vermelho-alaranjado absorve em 515nm (em nosso caso 512,5nm). A redução do ferro é completada após 1 hora. Portanto o dosímetro de Fricke passará a ser chamado neste trabalho de dosímetro de Fricke complexado.

Já no uso de outros métodos como do tiocianato, os íons Fe^{3+} reagem com o tiocianato formando uma série de compostos intensamente coloridos, porém os íons Fe^{2+} não reagem, e dependendo da concentração do tiocianato pode ser obtida uma série de complexos⁽³²⁾.

Tabela 4.1: Composição da solução de sulfato ferroso na sua preparação para a obtenção do comprimento de onda de máxima absorção para íons Fe^{2+}

SOLUÇÃO DE Fe^{2+} (mL)	ORTOFENANTRO-LINA (mL)	ÁCIDO ACÉTICO (mL)	CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} (M)
0,5	0,5	1,25	$2,229 \times 10^{-5}$

Os valores de absorvância foram obtidos através das medidas usando o espectrofotômetro Hitachi de feixe simples na região visível, com erro de 0,1%, e são apresentados na Figura 4.1. Deste gráfico determinou-se o comprimento de onda de máxima absorção: 512,5nm.

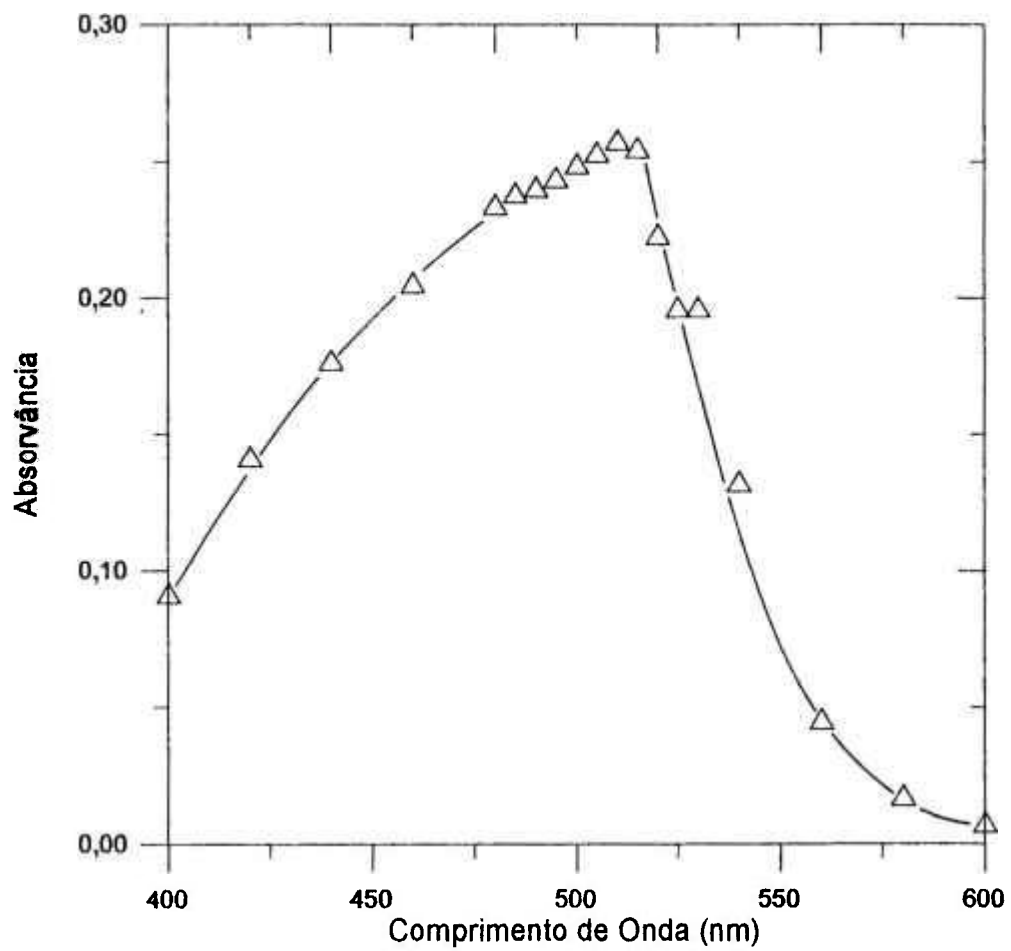


Figura 4.1 : Determinação do comprimento de onda de máxima absorvância para o dosímetro de Fricke complexado

4.1.2- CURVA DE CALIBRAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+}

Após a determinação do comprimento de onda de máxima absorção para íons Fe^{2+} , foram realizadas as leituras de absorvância com a solução de Fricke em diferentes volumes, ou seja 0,5, 0,25 e 0,75 mL. Para cada volume foram adicionados 1,25 mL de ácido acético e 0,5 mL de ortofenantrolina e em seguida diluiu-se cada um com água. A variação de concentração obtida foi de $5,685 \times 10^{-6}$ a $3,390 \times 10^{-5}$ M.

Na Figura 4.2 é apresentada a curva de calibração do dosímetro em função da concentração de íons Fe^{2+} . O coeficiente de correlação (r) obtido foi de 0,999, para as soluções preparadas. Como o valor obtido é próximo de 1, fica provado que, dentro do intervalo de concentrações acima citado, os pontos pertencem a uma reta, ou seja, o comportamento é linear, seguindo a Lei de Lambert-Beer⁽³²⁾. É através deste tipo de curva que se pode selecionar a faixa de utilização de um determinado dosímetro.

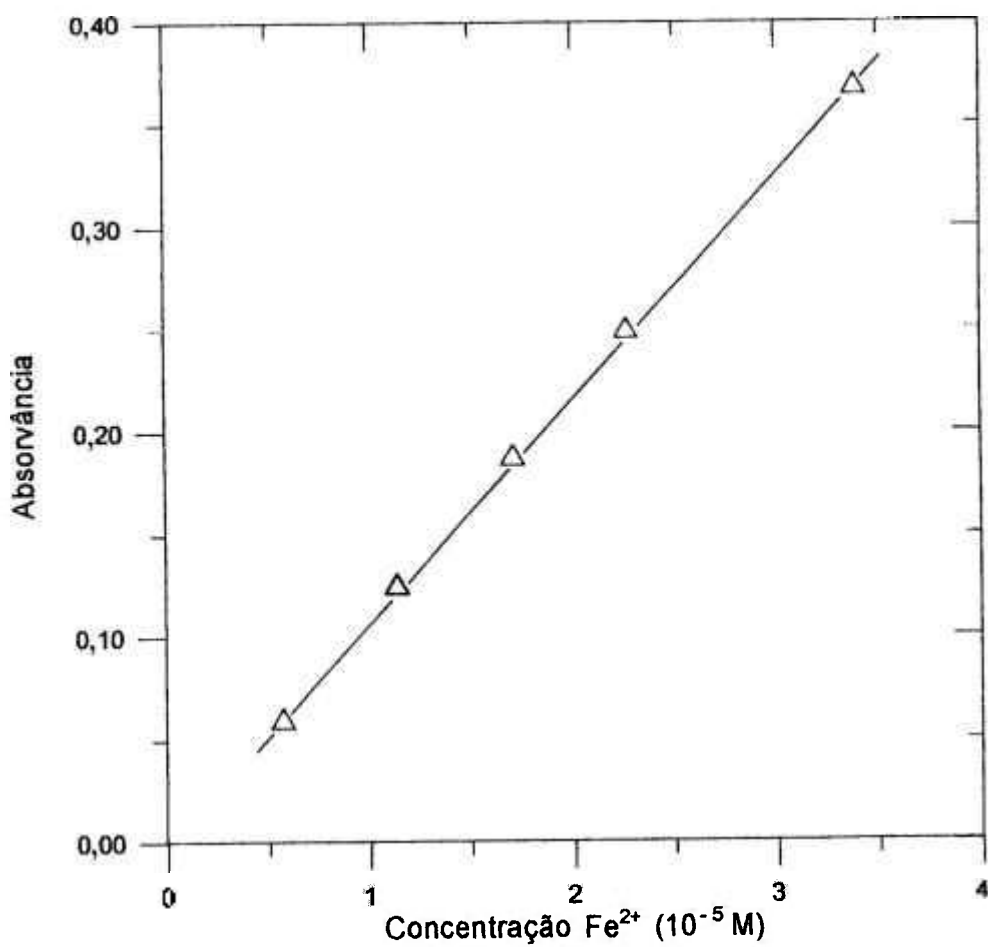


Figura 4.2: Curva de calibração em função da concentração de íons Fe²⁺ do dosímetro de Fricke complexado

4.1.3- DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE EXTINÇÃO MOLAR

Para a determinação do coeficiente de extinção molar (ϵ) do sistema dosimétrico, valor este necessário para o cálculo posterior de doses absorvidas, as ampolas com a solução dosimétrica de Fricke foram submetidas à radiação de ^{60}Co a diferentes distâncias, para se verificar a possibilidade de ocorrer dependência deste valor com a posição de irradiação, ou seja, com a taxa de dose absorvida.

Foram irradiados dosímetros com a concentração inicial de Fe^{2+} de $1,003 \times 10^{-3}$ M. Simultaneamente, em cada distância e para cada posição, foram portanto irradiados cada vez 6 dosímetros em 7 posições, à mesma distância, num total de 42 ampolas. Os dosímetros foram irradiados durante intervalos de tempo que permitissem a obtenção de respostas dentro do mesmo intervalo, a uma mesma distância, em posições que circundam toda a fonte. A absorvância foi medida para $\lambda = 512,5\text{nm}$.

Na Tabela 4.2 são apresentados os dados obtidos. Os valores de ϵ representam portanto a média de 42 medidas de absorvância.

A maior variação encontrada foi de 0,3% no intervalo de 0 a 60cm da fonte, não se caracterizando dependência entre o valor do coeficiente de extinção molar e a posição de irradiação, ou seja, com a taxa de dose absorvida. O valor médio do coeficiente de extinção molar é de $(10903,36 \pm 6,35) M^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Tabela 4.2 : Valores do coeficiente de extinção molar ϵ determinados para diferentes distâncias entre o dosímetro de Fricke e fonte de ^{60}Co

POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	DISTÂNCIA DA FONTE (cm)	TEMPO DE IR-RADIAÇÃO (min)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
03 a 07	0	8	10928,90 \pm 1,81
11 a 17	5	15	10905,31 \pm 1,70
21 a 27	10	25	10910,58 \pm 2,40
31 a 37	15	35	10912,48 \pm 2,36
41 a 47	20	40	10897,44 \pm 1,07
51 a 57	25	50	10900,24 \pm 2,35
61 a 67	30	65	10900,17 \pm 2,81
71 a 77	35	75	10897,72 \pm 1,85
81 a 87	40	85	10894,69 \pm 0,38
91 a 97	45	110	10895,67 \pm 0,53
101 a 107	50	150	10899,53 \pm 1,56
111 a 117	55	180	10902,48 \pm 1,10
121 a 127	60	200	10898,51 \pm 0,84

4.1.4- MAPEAMENTO DO CAMPO DE RADIAÇÃO DE UMA FONTE DE ^{60}Co

A pastilha original de ^{60}Co do irradiador havia sido trocada por uma de atividade mais alta, sendo portanto necessário o seu mapeamento em taxa de dose absorvida, no plano da mesa de irradiação. Para isto foi escolhido como dosímetro a solução de sulfato ferroso complexado.

A ausência de luz foi uma das condições necessárias durante as irradiações durante todo o mapeamento da fonte, por causa da possibilidade de sensibilidade à luz ultravioleta do dosímetro. A descrição da irradiação dos dosímetros já foi feita no item 4.1.3. As taxas de dose foram determinadas para cada dosímetro irradiado.

A Tabela 4.3 apresenta um resumo dos valores médios obtidos das taxas de dose absorvida para as regiões posterior (posições 05 a 125) e frontal (posições 01 a 121). Pode-se

notar que (exceto à distância de 5cm da fonte) os valores da taxa de dose absorvida são maiores na posição frontal que na posição posterior. A Tabela 4.3 não apresenta o valor da taxa de dose na posição frontal à distância nula da fonte de ^{60}Co , pois não foi possível a irradiação do dosímetro lá devido, à geometria da mesa de irradiação. O desvio padrão percentual variou entre 0,27 e 2,10.%.

Tabela 4.3 : Valores médios das taxas de dose absorvida nas posições posterior (05-125) e frontal (01-121) da fonte de ^{60}Co obtidos com a utilização do dosímetro de Fricke.

DISTÂNCIA DA FONTE (cm)	TAXA DE DOSE POSIÇÃO POSTERIOR (kGy/h)	TAXA DE DOSE POSIÇÃO FRONTAL (kGy/h)
0	4,905 ± 0,029
5	2,596 ± 0,007	2,279 ± 0,017
10	1,552 ± 0,013	1,628 ± 0,018
15	1,107 ± 0,003	1,150 ± 0,006
20	0,843 ± 0,008	0,915 ± 0,004
25	0,617 ± 0,008	0,664 ± 0,004
30	0,452 ± 0,005	0,548 ± 0,008
35	0,374 ± 0,003	0,428 ± 0,009
40	0,284 ± 0,003	0,333 ± 0,004
45	0,238 ± 0,004	0,273 ± 0,001
50	0,197 ± 0,001	0,268 ± 0,002
55	0,174 ± 0,002	0,198 ± 0,001
60	0,144 ± 0,001	0,161 ± 0,001

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.4 a 4.16 ; são mostrados os valores obtidos da taxa de dose em kGy/h nas 79 posições de irradiação. Como se poderá observar das Tabelas 4.4 a 4.7, a concentração inicial da solução dosimétrica foi de $1,139 \times 10^{-3}$ M, concentração esta obtida na preparação inicial de 100mL de solução dosimétrica. Numa segunda preparação de solução dosimétrica a concentração inicial foi de $1,003 \times 10^{-3}$ M, correspondendo aos dados das Tabelas 4.8 a 4.16. Nas Tabelas 4.4 a 4.16 os valores nas direções 01 a 121 e 02 a 122 apresentam-se diferentes dos demais devido à geometria do suporte da fonte (vide Fig.3.2). Não foram irradiadas ampolas na direção 08 a 128, por problemas técnicos.

Calculando-se os desvios padrões percentuais dos valores médios das taxas de dose absorvida das Tabelas 4.4 a 4.16, pode-se notar que variaram entre 0,28 e 3,63%, sendo que a dispersão máxima dos valores ocorreu para a distância de 50cm da fonte.

Tabela 4.4: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co ,
à distância de 0 cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,139 \times 10^{-3}$ M

POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
01
02
03	$4,983 \pm 0,010$
04	$4,901 \pm 0,015$
05	$4,905 \pm 0,029$
06	$4,956 \pm 0,002$
07	$4,957 \pm 0,002$

Tabela 4.5: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co ,
à distância de 5cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,139 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
11	$2,279 \pm 0,017$
12
13	$2,660 \pm 0,003$
14	$2,683 \pm 0,002$
15	$2,596 \pm 0,007$
16	$2,569 \pm 0,011$
17	$2,590 \pm 0,015$

Tabela 4.6: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 10cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,139 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
21	$1,628 \pm 0,018$
22
23	$1,557 \pm 0,010$
24	$1,540 \pm 0,006$
25	$1,552 \pm 0,013$
26	$1,509 \pm 0,004$
27	$1,512 \pm 0,026$

Tabela 4.7: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 15cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,139 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
31	$1,150 \pm 0,006$
32	$1,067 \pm 0,001$
33	$1,100 \pm 0,005$
34	$1,084 \pm 0,004$
35	$1,107 \pm 0,003$
36	$1,093 \pm 0,009$
37	$1,110 \pm 0,014$

Tabela 4.8: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 20cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,003 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
41	$0,915 \pm 0,004$
42
43	$0,855 \pm 0,010$
44	$0,829 \pm 0,006$
45	$0,843 \pm 0,008$
46	$0,824 \pm 0,001$
47	$0,828 \pm 0,005$

Tabela 4.9: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 25cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,003 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
51	$0,664 \pm 0,004$
52
53	$0,655 \pm 0,008$
54	$0,600 \pm 0,002$
55	$0,617 \pm 0,008$
56	$0,618 \pm 0,008$
57	$0,600 \pm 0,005$

Tabela 4.10: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 30cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,003 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
61	$0,548 \pm 0,008$
62
63	$0,466 \pm 0,004$
64	$0,455 \pm 0,002$
65	$0,452 \pm 0,005$
66	$0,449 \pm 0,008$
67	$0,464 \pm 0,002$

Tabela 4.11: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 35cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,003 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
71	$0,428 \pm 0,009$
72
73	$0,394 \pm 0,007$
74	$0,363 \pm 0,006$
75	$0,374 \pm 0,003$
76	$0,369 \pm 0,003$
77	$0,367 \pm 0,006$

Tabela 4.12: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 40cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,003 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
81	$0,333 \pm 0,004$
82	$0,292 \pm 0,001$
83	$0,292 \pm 0,004$
84	$0,286 \pm 0,003$
85	$0,284 \pm 0,003$
86	$0,285 \pm 0,004$
87	$0,275 \pm 0,008$

Tabela 4.13: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 45cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,003 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
91	$0,273 \pm 0,001$
92
93	$0,238 \pm 0,002$
94	$0,234 \pm 0,002$
95	$0,238 \pm 0,004$
96	$0,235 \pm 0,003$
97	$0,237 \pm 0,001$

Tabela 4.14: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 50cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,003 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
101	$0,268 \pm 0,002$
102
103	$0,197 \pm 0,003$
104	$0,198 \pm 0,003$
105	$0,197 \pm 0,001$
106	$0,197 \pm 0,005$
107	$0,198 \pm 0,003$

Tabela 4.15: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 55cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,003 \times 10^{-3} \text{ M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
111	$0,198 \pm 0,001$
112
113	$0,176 \pm 0,002$
114	$0,175 \pm 0,002$
115	$0,174 \pm 0,002$
116	$0,173 \pm 0,003$
117	$0,175 \pm 0,002$

Tabela 4.16: Valores da taxa de dose ao redor da fonte de ^{60}Co , à distância de 60cm

CONCENTRAÇÃO INICIAL : $1,003 \times 10^{-3} \text{M}$	
POSIÇÃO DE REFERÊNCIA	TAXA DE DOSE ABSORVIDA (kGy/h)
121	$0,161 \pm 0,001$
122
123	$0,146 \pm 0,002$
124	$0,144 \pm 0,002$
125	$0,144 \pm 0,001$
126	$0,143 \pm 0,001$
127	$0,142 \pm 0,001$

Na Tabela 4.17 são apresentados os valores médios das taxas de dose absorvida para as distâncias variando entre 0 a 60cm nas direções de 03 a 123; 04 a 124; 05 a 125; 06 a 126 e 07 a 127. Para o cálculo das incertezas associadas dos valores da Tabela 4.17 levou-se em conta a propagação das incertezas de cada valor através de $\sigma = [\sum_{i=1}^6 (\sigma_i)^2]^{1/2}$ onde σ_i é o desvio padrão das medidas para cada posição de referência. Não foram irradiadas celas nas posições 01, 02 e 08 por causa de dificuldades técnicas associadas à geometria da fonte (Vide Figura 3.2).

Dos resultados da Tabela 4.17 pode-se observar que as incertezas percentuais associadas aos valores médios das taxas de dose, para cada distância da fonte, não ultrapassaram 3,9%.

Tabela 4.17: Resumo dos valores médios das taxas de doses ao redor da fonte de ^{60}Co

TABELA	DISTÂNCIA DA FONTE (cm)	VALORES MÉDIOS DA TAXA DE DOSE (kGy/h)
4.4	0	4,940 ± 0,034
4.5	5	2,620 ± 0,020
4.6	10	1,534 ± 0,032
4.7	15	1,099 ± 0,018
4.8	20	0,836 ± 0,015
4.9	25	0,618 ± 0,015
4.10	30	0,457 ± 0,011
4.11	35	0,373 ± 0,012
4.12	40	0,284 ± 0,011
4.13	45	0,236 ± 0,006
4.14	50	0,197 ± 0,007
4.15	55	0,175 ± 0,005
4.16	60	0,144 ± 0,003

4.2- DOSÍMETRO DE SULFATO CÉRICO MODIFICADO

No desenvolvimento de um dosímetro químico de rotina, simples e confiável, foi estudada a resposta do dosímetro de sulfato cérico à radiação gama de ^{60}Co para doses e concentrações diferentes.

4.2.1- PADRONIZAÇÃO COM OXALATO DE SÓDIO

Após a preparação da solução de sulfato cérico amoniacal 0,1N, realizou-se a sua padronização com oxalato de sódio, em vez de óxido arsênico utilizado no método convencional e por isto o dosímetro neste trabalho será denominado dosímetro de sulfato cérico modificado.

A solução de sulfato cérico tem uma coloração amarela intensa; em soluções quentes que não estejam muito diluídas, o

ponto de equilíbrio pode ser detectado sem um indicador. Como este processo requer a aplicação de uma correção de 'branco' (definido no item 4.1.1; em outras palavras, em análises químicas significa tudo menos o que se quer determinar), é preferível utilizar um indicador.

No caso do dosímetro de sulfato cérico, um indicador adequado seria o 5,6-dimetilferroína, mas optou-se pela ferroína por este estar disponível no estoque de reagentes do laboratório e porque a ferroína é um dos melhores indicadores de óxido-redução. Este indicador é valioso na titulação dos sais de ferro (II) e de outras substâncias com soluções de sulfato cérico. Preparou-se a ferroína a partir da dissolução de ortofenantrolina e sulfato ferroso-heptaidratado em água.

Uma solução 0,1N de sulfato ferroso amoniacal foi preparada em ácido sulfúrico diluído e procedeu-se a titulação com solução de cério, usando a ferroína como indicador. Muitas reações de óxido-redução não ocorrem instantaneamente. Então eventualmente

é possível acelerar a reação mediante o aquecimento ou a adição de um catalizador adequado. No caso da padronização do sulfato cérico, efetuou-se um aquecimento dessa solução a 60°C.

Com esta padronização obteve-se a concentração da solução de $2,250 \times 10^{-2}$ M.

4.2.2- DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE MÁXIMA ABSORÇÃO PARA OS ÍONS Ce^{4+}

Para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção, foi preparada uma solução de sulfato cérico amoniacal de concentração $6,0 \times 10^{-5}$ M, adotando-se uma faixa de comprimento de onda de 300 a 540nm, utilizando-se cubetas de vidro especial, na região visível. Determinou-se o comprimento de onda de máxima absorção de 375nm.

4.2.3- CURVAS DE CALIBRAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Ce^{4+}

Como o limite de dose da solução dosimétrica de sulfato cérico amoniaco é determinado pela concentração da mesma, foram estabelecidos intervalos de concentração em função da dose absorvida.

Antes, porém, foi verificado se a solução dosimétrica seguia a Lei de Lambert-Beer⁽³²⁾. Utilizando-se uma solução de concentração inicial de Ce^{4+} de $1,0 \times 10^{-4}$ M, foi medida a absorvância do dosímetro químico variando-se a concentração de Ce^{3+} entre $1,208 \times 10^{-4}$ e $8,434 \times 10^{-4}$ M. Pode-se verificar na Figura 4.3 uma relação linear entre a resposta do dosímetro e a concentração de Ce^{3+} , confirmando-se a validade da Lei de Lambert-Beer. O desvio padrão percentual máximo dos pontos experimentais foi de 0,2%.

Neste intervalo de concentrações baixas de íons Ce^{4+} e Ce^{3+} , os coeficientes de extinção molar foram determinados em 5670

e $2,7M^{-1}.cm^{-1}$ respectivamente, utilizando-se os dados da Figura 4.3. Estes valores foram obtidos segundo o procedimento descrito no ítem 2.1.1.

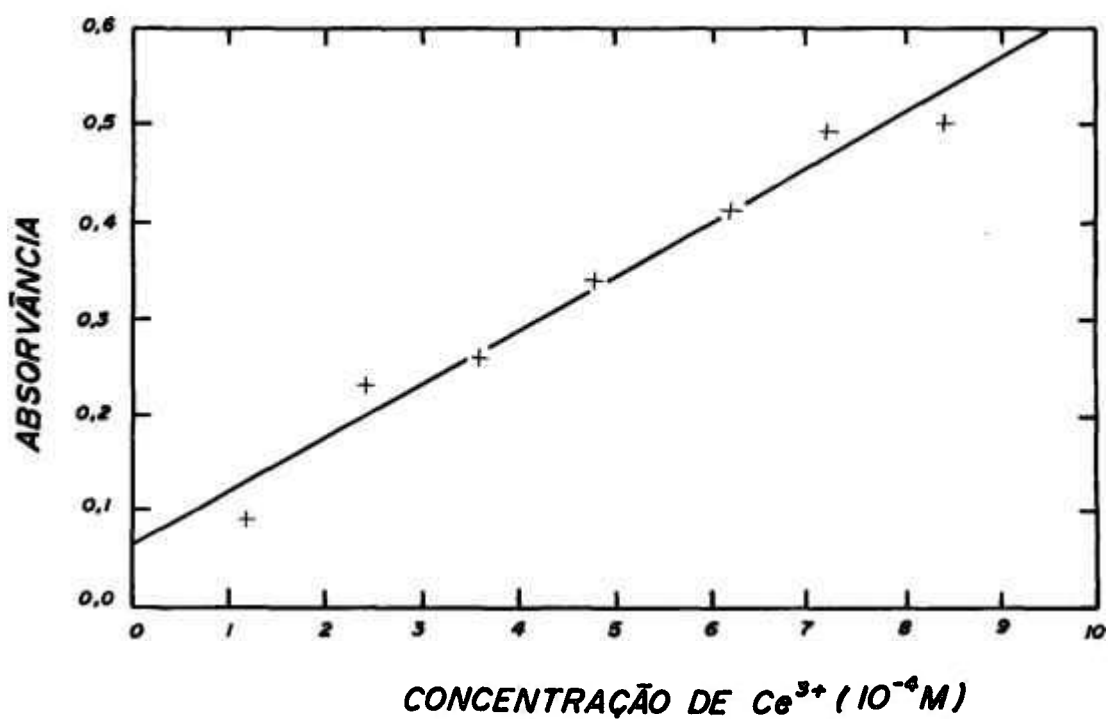


Figura 4.3 : Resposta do dosímetro de sulfato cérico modificado em função da concentração de Ce^{3+} . Concentração inicial de Ce^{4+} : $1,0 \times 10^{-4} M$

Para se testar a resposta do dosímetro químico à radiação gama (^{60}Co) no intervalo de 0,3 a 20kGy (à distância de 5cm da fonte), dividiu-se a solução de estoque em duas partes diferentes. No caso do intervalo de doses mais baixas foi preparada uma solução de sulfato cérico amoniacal com concentração inicial de íons Ce^{4+} de $3,00 \times 10^{-4}$ M. Os dosímetros foram irradiados entre 0,25 e 1,0kGy. Pode-se observar na Figura 4.4 um comportamento linear entre a concentração de íons Ce^{3+} e a dose absorvida.

No caso do intervalo de doses mais altas foi utilizada uma solução com concentração inicial de íons Ce^{4+} de $1,72 \times 10^{-2}$ M. Os dosímetros foram submetidos à radiação gama até 20kGy. Na Figura 4.5 pode-se observar um comportamento linear até 5kGy de dose absorvida. A resposta do dosímetro apresenta saturação a partir de 10kGy.

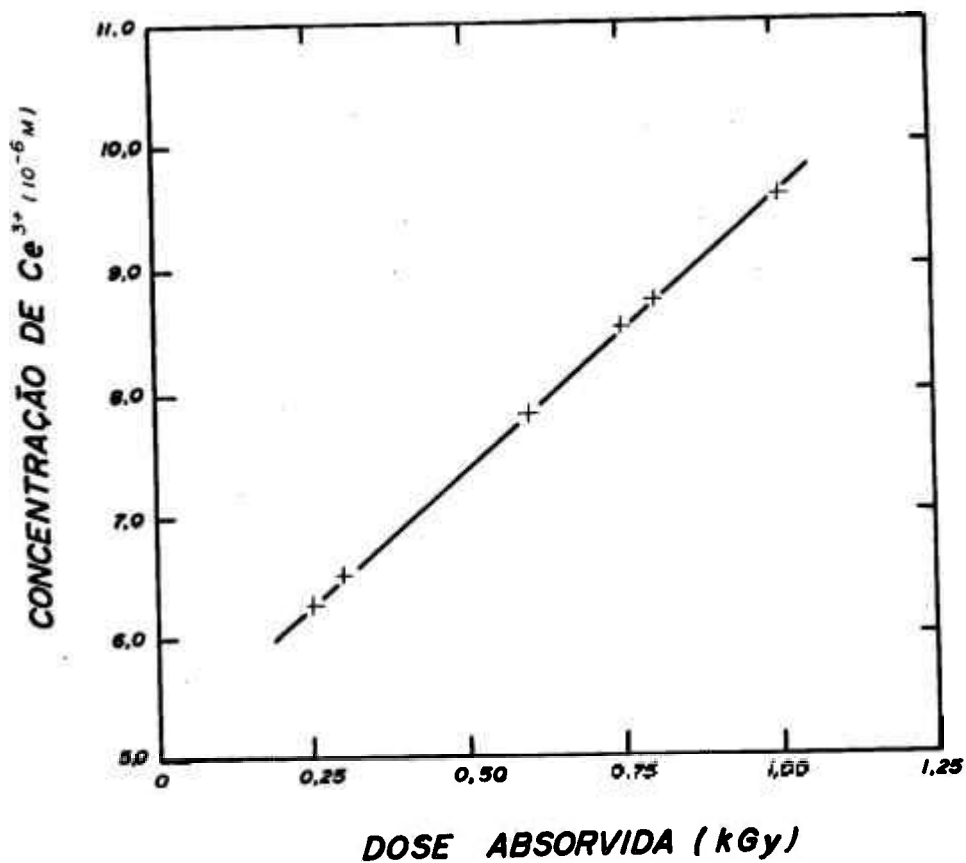


Figura 4.4 : Curva de calibração dose do dosímetro de sulfato cérico modificado irradiado com ⁶⁰Co. Concentração inicial de Ce⁴⁺ : 3,00×10⁻⁴ M

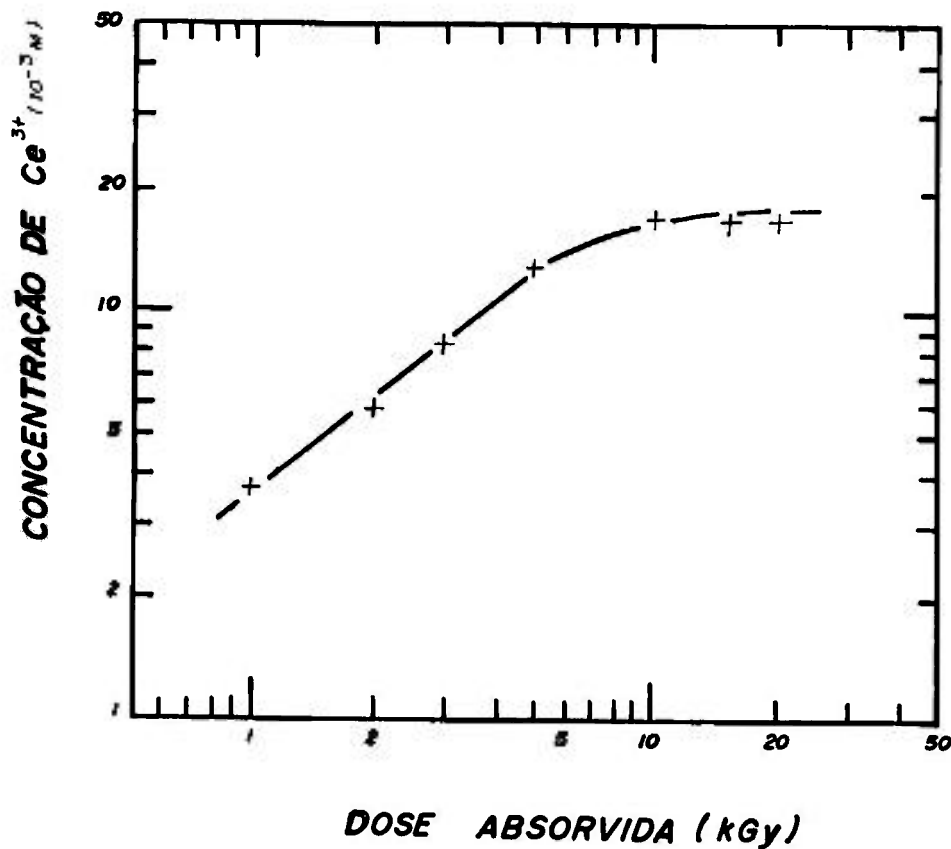


Figura 4.5 : Curva de calibração de dose do dosímetro de sulfato cérico modificado irradiado com ⁶⁰Co. Concentração inicial de Ce⁴⁺ : $1,72 \times 10^{-2}$ M

Os dados apresentados não podem ser diretamente comparados com os de Yefsah e col.⁽³³⁾, porque os procedimentos experimentais da preparação da solução estoque foram diferentes nos dois casos.

O dosímetro de sulfato cérico modificado foi desenvolvido para dosimetria de rotina usando o oxalato de sódio em vez do óxido de arsênio usado convencionalmente. Este método mostrou ser confiável e apropriado, para um intervalo de dose absorvida de 0,25 a 10kGy, sendo portanto apropriado para a dosimetria das faixas de dose utilizadas, segundo Ehlermann⁽³⁴⁾, na desinfestação de alimentos, na eliminação de parasitas, organismos patogênicos e microorganismos, como salmonella, etc.

CONCLUSÕES

O dosímetro de sulfato ferroso, conhecido como dosímetro de Fricke, foi chamado neste trabalho de dosímetro de Fricke complexado, devido à complexação de íons ferrosos pela ortofenantrolina. Foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção de íons ferrosos em 512,5nm. Foram feitas as medidas de absorvância em função da concentração de íons Fe^{2+} , obtendo-se uma curva de calibração. No intervalo de concentrações da solução de 10^{-6} a $10^{-5}M$, o comportamento mostrou-se linear, seguindo a Lei de Lambert-Beer.

No cálculo do coeficiente de extinção molar a maior variação da resposta do dosímetro encontrada foi de 0,3% num intervalo de 0 a 60cm da fonte, não caracterizando dependência entre o coeficiente de extinção molar, cujo valor médio obtido foi de $(10903,36 \pm 6,35 M^{-1}.cm^{-1})$, com a taxa de dose.

Com o dosímetro de Fricke realizou-se o mapeamento do campo de radiação de uma fonte de ^{60}Co em 79 posições ao redor dela, entre as distâncias de 0 e 60cm. O desvio padrão percentual das medidas feitas não ultrapassou 2,1%. A dispersão máxima dos valores de taxa de dose absorvida (3,6%) ocorreu a 50cm da fonte.

O dosímetro de sulfato cérico foi estudado para uma dosimetria de rotina usando o oxalato de sódio em vez do óxido arsênico. Esta modificação foi adotada para minimizar o custo da preparação deste dosímetro, sem alterar sua reprodutibilidade. O comprimento de onda de máxima absorção para íons Ce^{4+} foi determinado em 375nm. O limite de dose absorvida da solução dosimétrica de sulfato cérico amoniacal foi determinado pela concentração da mesma. Variou-se a concentração de Ce^{3+} entre $1,208 \times 10^{-4}$ e $8,434 \times 10^{-4}$ M e verificou-se uma relação linear entre a resposta do dosímetro e a concentração de Ce^{3+} ; o desvio padrão percentual máximo foi de 0,2%.

O coeficiente de extinção molar de concentrações baixas de íons Ce^{4+} e Ce^{3+} foi determinado em 5670 e $2,7M^{-1}.cm^{-1}$ respectivamente.

Verificou-se a resposta do dosímetro à radiação gama (^{60}Co). Para doses na faixa de 0,25 a 1,0kGy observou-se um comportamento linear entre a resposta do dosímetro (concentração de íons Ce^{3+}) e a dose absorvida, cuja concentração inicial de Ce^{4+} foi de $3,00 \times 10^{-4}M$. Para intervalos de doses mais altas, o comportamento apresentou-se linear até 5kGy, e a partir de 10kGy a resposta do dosímetro apresentou saturação, sendo que a concentração inicial de Ce^{4+} foi de $1,72 \times 10^{-2}M$ neste caso.

O dosímetro de sulfato cérico modificado através da utilização do oxalato de sódio mostrou-se viável para a dosimetria de altas doses entre 0,25 e 10kGy.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. High dose dosimetry for radiation processing : proceedings of a symposium on ... held in Vienna, 8-12 October, 1984. Vienna, 1985.
- 2- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. High dose dosimetry for radiation processing : proceedings of a symposium on ... held in Vienna, 5-9 November, 1990. Vienna, 1991.
- 3- MIRANDA, F.P. Aplicacion del sistema dosimetrico sulfato cerico-ceroso para la dosimetria de altas doses. Cuba, Comision de Energia Atomica de Cuba, March 1991. (CEAC - R - 3-91)
- 4- FRICKE, H. & HART, E. Chemical dosimetry In: ATTIX, F.H. & ROESCH, W.C., eds. Radiation dosimetry. 2.ed. New York, N.Y., Academic , 1966. v.2, p.168.

- 5- JOHANSSON, K.A.; MATTSSON, L.D.; SVENSSON, H. Absorbed dose determination with ionization chambers in electron and photon beams with energies between 1 and 50 Mev. In : INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. NATIONAL AND INTERNATIONAL STANDARDIZATION OF RADIATION DOSIMETRY. Vienna, IAEA, 1978, p.243-270.
- 6- MORGAN, K.Z. & TURNER, J.E. Principles of radiation protection. In : AUXIER, J.A., eds. Special methods in radiation dosimetry. New York, N.Y., Huntington, 1973. p.223.
- 7- REHIM, F.A.; EBRAHEEM, S.; BA, W.Z.; MCLAUGHLIN, W.L. A thin dyed-plastic dosimeter for large radiation doses. Appl. Radiat. Isot., 43(12):1503-10, 1992.
- 8- MA, C.M.; NAHUM, A.E. Correction factors for Fricke dosimetry in high-energy electron beams. Phys. Med. Biol., 38:423-38, 1993.

- 9- MCLAUGHLIN, W.L.; FARAHANI, M.; LING, J.H.
2-deoxy-D-ribose aqueous solution as a gamma ray dosimeter.
In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. High dose dosimetry
for radiation processing : proceedings of a symposium on ...
held in Vienna, 5-9 november, 1990. Vienna, 1991,
p.159-171.
- 10- KHAN, H.M.; ANWAR, M. Stability of response of the
ferrous-cupric sulfate dosimeter at different temperatures.
J. Radioanal. Nucl. Chem., 175 (3):199-206, 1993.
- 11- HUDSON, C.G. Analysis of glow curves from thermoluminescent
dosimeters as a quality control tool.
Radiat. Prot. Manage., 9(1):71-80, 1992.
- 12- CALDAS, L.V.E. Utilização de Vidros como Detectores de
Radiação Gama para Altas Doses. São Paulo, Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares, Junho, 1989.
(Publicação IPEN - 261).

- 13- CALDAS, L.V.E. & SOUZA, C.N. High dose dosimetry using glass detectors in electrons beams. In : INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. High dose dosimetry for radiation processing : proceedings of the international symposium on... held in Vienna, 5-9 November, 1990. Vienna, 1991, p.93-99.
- 14- SPURNY, Z. Czechoslovak TL Glass Detector. Radiat. Prot. Dosim., 33 : 167-9, 1990.
- 15- ZHENG, Z.; HONGGUI, D.; JIE, F.; DAOCHUAN, Y. Window Glass as a Routine Dosimeter for Radiation Processing. Radiat. Phys. Chem., 31:2-4, 1988.
- 16- SOARES, C.G.; BRIGHT, E.L.; EHRLICH; M. Fricke dosimetry in high energy electron beams. England, National Bureau of Standards, July, 1987, p.03.

- 17- SHARPE, P.H.G. Radiation dosimetry, radiation standards and dosimetry protocols. Chemical dosimetry. Teddington, Middlesex, National Physical Laboratory, Feb. 1992. (DRSA, NPL).
- 18- INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS. Radiation quantities and units. Washington, D.C., 1980. (ICRU - 33)
- 19- RAZEM, D.; MILJANIC, S.; DVORNIK, I. Chemical Dosimetry. In: PAIC, G. ed. Ionizing radiation : protection and dosimetry. Florida, CRC Press, 1988. Cap. 8, p. 157.
- 20- BARR, N.F. & SCHULER, R.H. The dependence of radical and molecular yield on linear energy transfer in the radiation decomposition of 0,8N sulfuric acid. J. Phys. Chem., Ithaca, N.Y., 63:808-12, 1959 apud FERNANDES, L. Estudo

de sistemas dosimétricos sulfato ferroso-sulfato férrico, placas de vidro e soluções aquosas coloridas. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

- 21- LAZO, R.M.; DEWHURST, H.A.; BURTON, M. The ferrous sulfate radiation dosimeter, a calorimetric calibration with gamma rays. J.Chem. Phys., Lancaster, Pa., 22:1370-75, 1954 apud FERNANDES, L. Estudo de sistemas dosimétricos sulfato ferroso - sulfato férrico, placas de vidro e soluções aquosas coloridas. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 22- HOLM, N.W.; BRYNJOLFSSON, A.; MAUL, J.E. Absolute measurements on the ⁶⁰Co irradiation facility at Riso. In: Selected Topics in Radiation Dosimetry, I.A.E.A., Vienna, 1961, p. 371-76, apud FERNANDES, L. Estudo de sistemas dosimétricos sulfato ferroso - sulfato férrico,

placas de vidro e soluções aquosas coloridas. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.)

23- HAYBITTLE, J.L.; SAUNDERS, R.D.; SWALLOW, A.J. X-and gamma irradiations of iron sulfate. J. Chem. Phys., Lancaster, Pa., 25:1213-17, 1956 apud FERNANDES, L. Estudo de sistemas dosimétricos sulfato ferroso - sulfato férrico, placas de vidro e soluções aquosas coloridas. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.).

24- FERNANDES, L. Estudo de sistemas dosimétricos sulfato ferroso - sulfato férrico, placas de vidro e soluções aquosas coloridas. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.)

- 25- DAINTON, F.S. & SUTTON, G.C. Hydrogen peroxide formation in the oxidation of dilute aqueous solution of ferrous sulfate by ionizing radiation. Trans. Faraday Soc., London, 49:1174-90, 1953.
- 26- GHORMLEY, J.A. & HOCHANADEL, C.J. The effect of H_2O_2 and other solutes on the yield of the hydrogen in the decomposition of water by gamma rays. In : WEISS, J.; ALLEN, A.O.; SCHWARZ, H.A. eds. Peaceful uses of atomic energy : proceedings of the international conference on... in New York, 16 May, 1955. v.14, p.155-180.
- 27- ALLEN, A.O.; HOGAN, V.D.; ROTHSCHILD, W.G. Studies in the radiolysis of ferrous sulfate solution: effect of acid concentration in solution containing oxygen. Radiat. Res., 7:603-8, 1957.

- 28- CHUNG, W.H. Chemical Dosimetry. In: MAHESH, K.; VIJ, D.R., eds. Techniques of radiation dosimetry. New Delhi. Wiley Eastern, 1985. Cap.12, p.382.
- 29- MATTHEWS, R.W. Aqueous Chemical Dosimetry. Int. J. Radiat. Isot., 33:1159-70, 1982.
- 30- BJERGBAKKE, E. The ceric sulfate dosimeter. In: HOLM, N.W.; BERRY, R.J., eds. Manual on radiation dosimetry. New York, N.Y., Marcel Dekker, 1970, p.323.
- 31- MATTHEWS, R.W. Effect of solute concentration and temperature on the ceric-cerous dosimeter. Radiat. Res., 55,242-55, 1973.
- 32- BASSET, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H., MENDHAM, J VOGEL - Análise inorgânica quantitativa. Colorimetria e espectrofometria. 4ed. England, Londres, Woolwich Polytechnic, 1981. Cap. 18, p.552.

- 33- YEFSAH, R.; HADJADJ, A.; AIT CHALAL, M. Utilisation du dosimeter au cerium pour la mesure de doses eleves pour le radiotraitement. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. High dose dosimetry for radiation processing: proceedings of the symposium on...held in Vienna, 5-9 November, 1990. Vienna, 1991, p.213-224.
- 34- EHLERMANN, D.A.E. Selection of dosimeter systems for radiation processing of food. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. High dose dosimetry for radiation processing: proceedings of the symposium on...held in Vienna, 5-9 November, 1990. Vienna, 1991, p.213-224.