



**DOSIMETRIA NA REGIÃO DE 0,25 MRAD A 25 MRAD UTILIZANDO
FILMES DE TRIACETATO DE CELULOSE (CTA)**

Jane Maria Dafferner

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 088
IEA - DT - 088**

OUTUBRO/1978

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**DOSIMETRIA NA REGIÃO DE 0,25 MRAD A 25 MRAD UTILIZANDO
FILMES DE TRIACETATO DE CELULOSE (CTA)**

Jane Maria Dafferner

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências e Tecnologia Nucleares" – Orientador Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco. Apresentada e defendida em 17 de maio de 1978, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS categories and descriptors

E41

Cellulose

Filme dosimetry

Dosimeters

Gamma dosimetry

Spectrophotometry

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

| | Página |
|---|--------|
| CAPÍTULO 1 | |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 – Considerações Gerais | 1 |
| 1.2 – Objetivo | 3 |
| 1.3 – Revisão Bibliográfica | 3 |
| CAPÍTULO 2 | |
| ASPECTOS TEÓRICOS | 5 |
| 2.1 – Danos das Radiações nos Polímeros | 6 |
| 2.1.1 – Mecanismos de Degradação e Reticulação | 8 |
| 2.2 – Método Espectrofotométrico | 9 |
| 2.2.1 – Lei de Lambert | 10 |
| 2.2.2 – Lei de Beer | 10 |
| CAPÍTULO 3 | |
| MATERIAIS E MÉTODOS | 11 |
| 3.1 – Características e Obtenção do Triacetato de Celulose | 11 |
| 3.2 – Preparação das Amostras | 11 |
| 3.3 – Irradiação dos Filmes de Triacetato de Celulose | 12 |
| 3.3.1 – Características Gerais da Fonte Gammacell-220 | 12 |
| 3.3.2 – Componentes Principais | 13 |
| 3.3.2.1 – Fonte Radioativa | 13 |
| 3.3.2.2 – Blindagem | 13 |
| 3.3.2.3 – Câmara da Amostra | 13 |
| 3.4 – Leitura de Densidade Óptica | 13 |
| CAPÍTULO 4 | |
| EXPERIMENTOS E RESULTADOS | 14 |
| 4.1 – Espectro de Absorção na Região Ultravioleta do Filme de Triacetato de Celulose Induzido pela Radiação Gama (^{60}Co) | 14 |
| 4.2 – Variação da Densidade Óptica com o Comprimento de Onda para Diversas Doses de Radiação Gama | 17 |
| 4.3 – Variação da Densidade Óptica com a Espessura do Filme | 17 |

| | Página |
|---|---------------|
| 4.4 – Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação, para Diversos Comprimentos de Onda | 17 |
| 4.5 – Variação da Densidade Óptica com a Dose de Radiação para Diversos Comprimentos de Onda | 22 |
| 4.6 – Escolha do Tempo de Espera entre o Término da Irradiação e a Leitura Espectrofotométrica | 33 |
| 4.7 – Escolha do Comprimento de Onda Ideal para a Leitura da Densidade Óptica | 33 |
| 4.8 – Fatores que Afetam a Reprodutibilidade da Resposta do Filme | 33 |
| 4.8.1 – Efeitos de Temperatura | 33 |
| 4.8.2 – Exposição à Luz Solar | 38 |
| 4.8.3 – Danos na Superfície dos Filmes: Riscos e Detritos | 38 |
| 4.8.4 – Regime de Irradiação | 44 |
| 4.8.5 – Efeito da Luz Ultravioleta | 44 |
| 4.8.6 – Absorção de Água pelo Filme de CTA | 44 |
| 4.9 – Análise Estatística dos Dados Obtidos | 46 |
| 4.10 – Curva de Calibração do Filme de Triacetato de Celulose | 53 |
| | |
| CAPÍTULO 5 | |
| DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 58 |
| | |
| CAPÍTULO 6 | |
| CONCLUSÕES | 59 |
| | |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 61 |

LISTA DAS FIGURAS

| | Página |
|---|--------|
| 1 – Espectro de Absorção do Filme de CTA-Francês Irradiado a 2,460 Mrad | 15 |
| 2 – Espectro de Absorção do Filme de CTA-Japonês Irradiado a 10,379 Mrad | 16 |
| 3 – Variação no Espectro de Absorção Óptica do Filme de CTA-Francês de Espessura Igual a 0,130 mm | 18 |
| 4 – Variação no Espectro de Absorção Óptica do Filme de CTA-Japonês de Espessura Igual a 0,125 mm | 19 |
| 5 – Distribuição de Espessura de uma Batelada de CTA-Francês | 20 |
| 6 – Distribuição de Espessura de uma Batelada de CTA-Japonês | 21 |
| 7 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 290 nm | 23 |
| 8 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 294 nm | 24 |
| 9 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 303 nm | 25 |
| 10 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 312 nm | 26 |
| 11 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 290 nm | 27 |
| 12 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 294 nm | 28 |
| 13 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 303 nm | 29 |
| 14 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 312 nm | 30 |
| 15 – Variação da Densidade Óptica com a Dose do Filme de CTA-Francês para Diversos Comprimentos de Onda | 31 |
| 16 – Variação da Densidade Óptica com a Dose do Filme de CTA-Japonês para Diversos Comprimentos de Onda | 32 |
| 17 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 290 nm | 34 |
| 18 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 294 nm | 35 |
| 19 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 294 nm | 36 |
| 20 – Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo Após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 290 nm | 37 |
| 21 – Resposta dos Filmes de CTA em Função da Temperatura Durante a Irradiação Relativa à Temperatura de Calibração | 39 |

| | Página |
|--|--------|
| 22 – Variação da Densidade Óptica Corrigida em Função do Tempo Após a Irradiação para Diferentes Temperaturas de Irradiação para o Filme de CTA-Japonês Irradiado a 1,550 Mrad | 40 |
| 23 – Variação da Densidade Óptica Corrigida em Função do Tempo Após a Irradiação para Diferentes Temperaturas de Irradiação para o Filme de CTA-Francês Irradiado a 1,550 Mrad | 41 |
| 24 – Efeito da Luz Solar no Espectro de Absorção do Filme de CTA-Francês Irradiado a 2,984 Mrad | 42 |
| 25 – Efeito de Danos Superficiais no Espectro de Absorção do Filme de CTA-Japonês Irradiado a 11,822 Mrad | 43 |
| 26 – Efeito da Absorção de Água no Espectro de Densidade Óptica para uma Amostra de CTA-Japonês Irradiada a 5 Mrad | 45 |
| 27 – Curva de Calibração do Filme de CTA-Francês para o Espectrofotômetro ZEISS de Feixe Duplo para o Comprimento de Onda de 290 nm | 54 |
| 28 – Curva de Calibração do Filme de CTA-Francês para o Espectrofotômetro HITACHI, para o Comprimento de Onda de 290 nm | 55 |
| 29 – Curva de Calibração do Filme de CTA-Japonês para o Espectrofotômetro ZEISS, para o Comprimento de Onda de 294 nm | 56 |
| 30 – Curva de Calibração do Filme de CTA-Japonês para o Espectrofotômetro HITACHI, para o Comprimento de Onda de 294 nm | 57 |

DOSIMETRIA NA REGIÃO DE 0,25 MRAD A 25 MRAD UTILIZANDO FILMES DE TRIACETATO DE CELULOSE (CTA)

Jane Maria Dafferner

RESUMO

Foram investigadas as características dosimétricas do filme de triacetato de celulose (CTA), de diferentes procedências, recentemente colocado no mercado para propósito dosimétrico.

A variação da absorção óptica na região ultravioleta induzida pela radiação gama do ^{60}Co apresenta um comportamento linear com a dose total absorvida, num intervalo de 0,25 a 25 Mrad.

Para as leituras espectrofotométricas escolheu-se o comprimento de onda de 290 nm para o filme CTA de procedência francesa e de 294 nm para o filme de CTA de procedência japonesa. A resposta do filme é estável com o tempo após a irradiação.

Por meio de um manuseio adequado e cuidadoso, a resposta do filme não se modifica, devendo-se manter nas utilizações práticas as mesmas condições de irradiação e leitura espectrofotométrica determinadas na calibração.

Este filme é portanto útil para o controle de doses em processos industriais de irradiação, a saber: processos que envolvem aplicação dos efeitos químicos sofridos por polímeros sob irradiação (polimerização, reticulação), radioesterilização de produtos e equipamentos médicos, preservação de alimentos etc.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações Gerais

Já foi evidenciada a necessidade do controle dosimétrico em instalações industriais de radiação, tanto no que se refere à efetividade das reações como também para a segurança das pessoas envolvidas nos processos⁽⁷⁾.

Os processos industriais de radiação são:

- processos químicos que englobam efeitos químicos produzidos pela radiação, como polimerização, reticulação de polímeros, mudanças nas propriedades dielétricas de polímeros etc.
- radioesterilização de equipamentos e produtos médicos;

– preservação de alimentos e outros.

O primeiro deles diferencia-se dos demais pois os dois últimos envolvem problemas éticos, pois os alimentos tratados com radiação poderão ter suas propriedades modificadas caso fiquem sujeitos à doses superiores à requerida para sua preservação, causando danos às pessoas que irão consumi-los. O controle dosimétrico nos processos químicos é importante no estágio das pesquisas, onde deve ser estabelecida a dose ideal para que ocorra determinado tipo de reação, ou seja, para que o tratamento por irradiação produza os efeitos desejados.

Este controle dosimétrico exige materiais que suportem doses altas, uma vez que nos processos acima descritos utilizar-se-á um acelerador linear de elétrons "Dynamitron" de 1,5 MeV e 25 mA, equivalente a uma fonte de 368000 Ci de um radioisótopo emissor gama de 1 MeV/ desintegração⁽⁴⁾.

No processamento de materiais por radiação ionizante (X, gama ou feixe de elétrons), empregam-se, normalmente diversos materiais poliméricos na determinação rotineira de doses absorvidas compreendidas no intervalo de 2 a 5 Mrad para radioesterilização de alimentos, 0,5 a 10 Mrad para processamento de polímeros e acima de 10 Mrad para a polimerização do estireno.

Sob irradiação o polímero sofre mudança permanente e totalmente reproduzível no espectro de absorção do ultravioleta na faixa próxima e do visível. As curvas características de um dosímetro são obtidas por espectrofotometria, representando-se graficamente a mudança da densidade óptica do filme para um comprimento de onda selecionado, em função da dose total absorvida pelo material em estudo.

As vantagens do uso destes dosímetros de filmes plásticos são: pouca rugosidade, fácil manuseio, comercialmente disponível em lotes grandes (sendo assim adequados para uso rotineiro). Algumas vezes são também fornecidos com a curva de calibração, ou seja, a variação da densidade óptica em função da dose, para uma dada série de material e para determinadas condições de medição. Não obstante, sempre será necessário ou conveniente obter a curva de calibração para as condições reais de irradiação.

As principais desvantagens são: possibilidade de erros sistemáticos causados pela variação da resposta com a taxa de dose, como por fatores ambientais (temperatura, umidade, iluminação etc), instabilidade das condições de irradiação e de medição e variações na espessura. Uma das fontes de imprecisão, ignorada usualmente, é a diferença entre as características da resposta para as condições de calibração e para aquelas existentes nas aplicações práticas do dosímetro, onde a taxa de dose e a temperatura, por exemplo, podem variar largamente, em função das exigências próprias de cada processo.

Para a medição de doses altas de radiação ionizante diversos métodos práticos já foram desenvolvidos^(13,11), porém um bom dosímetro, deve possuir as seguintes características⁽¹²⁾:

- 1) Resposta linear com a dose total absorvida.
- 2) Grande intervalo de medição de dose.
- 3) Resposta independente da taxa de dose e da energia.
- 4) Boa reprodutibilidade nos valores medidos.
- 5) Resposta independente da temperatura, da luz, da umidade e de outras condições ambientais.
- 6) Manuseio fácil e sistema fácil de leitura.
- 7) Variedade de tamanho a fim de possibilitar medições de dose em diversos pontos da câmara de irradiação ou materiais irradiados.

- 8) Estabilidade contra impurezas presentes no dosímetro.
- 9) Mecanismo claro da reação que possibilite a medida direta da dose total absorvida.
- 10) Estabilidade da resposta ao longo do tempo antes e após a irradiação.
- 11) Aplicabilidade para a medição de doses de radiação X, raios gama e feixe de elétrons.
- 12) Custo baixo e facilidade de obtenção.

Contudo, os filmes de triacetato de celulose, como os outros filmes plásticos, não verificam todos esses itens.

1.2 – Objetivo

Este trabalho objetiva o controle dosimétrico em processos industriais de radiação que utilizam radiação ionizante, especificamente a utilização de filmes de triacetato de celulose como dosímetros de doses altas no intervalo de 0,25 a 25 Mrad.

As finalidades do estudo são:

- 1) Avaliar a aplicabilidade do filme de triacetato de celulose (CTA) a ser usado como dosímetro, o método correto de calibração e as técnicas de manipulação aplicáveis após a irradiação.
- 2) Obtenção da curva característica do filme de triacetato de celulose.
- 3) Determinar a influência dos parâmetros que possam alterar a resposta do filme, por exemplo: a espessura do filme, tempo de espera entre o término da irradiação e a leitura espectrofotométrica e temperatura (antes e durante as irradiações).
- 4) Determinar a reprodutibilidade da resposta dos filmes de triacetato de celulose.
- 5) Estudar o comportamento de filmes de diferentes procedências, submetidos às mesmas condições de irradiação.

1.3 – Revisão Bibliográfica

Em 1930, começou a desenvolver-se o interesse pelos efeitos das radiações em longas cadeias poliméricas. Observou-se que os raios X, raios gama e feixe de elétrons induziam a polimerização de alguns monômeros simples. Porém, foi somente a partir de 1951 que se observou que os efeitos produzidos pelas radiações ionizantes provocavam certas modificações nos polímeros, que possibilitavam a medição da dose absorvida pelo material.

A partir desta data, diversos filmes plásticos foram desenvolvidos com propósito dosimétrico, destacando-se: polimetacrilato de metila, poliestireno, poliester, cloreto de polivinila, polietileno, derivados de celulose e outros. Visavam principalmente: a monitoração e o controle dosimétrico em instalações com fontes gama e em aceleradores de elétrons. O crescente interesse pelos filmes plásticos para propósito dosimétrico está intimamente relacionado com o grande desenvolvimento apresentado pelas fontes intensas de radiação para processamento de materiais.

Day e Stein⁽⁹⁾, em 1951 foram os primeiros a estudar os efeitos dos raios X nos plásticos, verificando que estes causavam mudanças na densidade óptica do polimetacrilato de metila (PMMA)

tanto o transparente quanto o colorido e na ressonância paramagnética induzida no PMMA e poliestireno. Eles atribuíram estes comportamentos ao aprisionamento dos elétrons nos defeitos da rede do polímero, assemelhando-se à formação de centros de cor em cristais inorgânicos, decorrentes do aprisionamento dos elétrons, que também ocasionavam uma ressonância paramagnética.

Em 1955, Fowler e Day⁽¹⁰⁾, publicaram um trabalho relativo a determinação de altas doses de radiação por absorção óptica utilizando dois tipos de plásticos: polimetacrilato de metila e poliestireno. Observaram que o aumento da absorção óptica destes filmes era linear até 2×10^7 Roentgen. O polimetacrilato de metila apresentou uma sensibilidade maior até esta dose e o poliestireno para doses superiores. Selecionaram o comprimento de onda de 280 nm para o polimetacrilato de metila e 330 nm para o poliestireno.

Em 1958, Boag, Dolphin e Rotblat⁽²⁾, publicaram um trabalho sobre dosimetria com plástico utilizando perspex transparente, baseado na variação da densidade óptica induzida pela radiação, para o comprimento de onda de 292 nm no espectro de absorção ultravioleta. Analisaram, também, a influência de fatores que afetavam a reprodutibilidade das medidas: absorção de água pelo material, temperatura, contaminantes, espessura do filme e outros parâmetros.

Artandi⁽¹¹⁾ em 1959, verificou que os plásticos sofriam diversas modificações quando irradiados e que a maior parte delas dependia somente da dose total absorvida. Entre estas modificações destacou: mudanças na aparência, no estado físico e nas propriedades mecânicas e químicas.

Mudanças na aparência consistiam em efeitos temporários e permanentes na sua cor. Modificações químicas incluíam a formação de duplas ligações, polimerização, reticulação ("crosslinking"), degradação oxidativa e outras. Foram as seguintes modificações físicas observadas: alterações na viscosidade, solubilidade, condutividade, fluorescência, cristalinidade, densidade óptica etc. Resultaram alteradas as seguintes propriedades mecânicas: módulo de elasticidade, alongação, flexibilidade, dureza e tensão de cisalhamento.

Foi somente em 1973, que surgiu o primeiro trabalho utilizando filmes de triacetato de celulose (CTA) como dosímetro de altas doses.

Broszkiewicz e Bulhak⁽³⁾, compararam diversos filmes plásticos entre eles: polimetacrilato de metila, cloreto de polivinila, poliéster, tereftalato de polietileno e triacetato de celulose. Analisaram a aplicabilidade destes filmes em rotina dosimétrica e a dependência dos parâmetros ambientais e de fabricação. Descreveram os procedimentos adequados para sua utilização e estabeleceram as condições de leitura de densidade óptica dos filmes.

Para os filmes de triacetato de celulose de procedência polonesa com espessura de 0,140 mm verificaram que estes pertenciam ao grupo de polímeros que apresentaram maior resistência às mudanças causadas pela radiação ionizante, sendo úteis às medidas de doses altas de radiação.

Os filmes de CTA apresentaram um pico de absorção em 284 nm sendo esse comprimento de onda selecionado para curva de calibração. A curva de calibração apresentou linearidade de 10 a 25 Mrad. Verificaram que a densidade óptica era estável no tempo após a irradiação, mesmo depois de um longo período de armazenagem e a reprodutibilidade era da ordem de $\pm 10\%$.

Em 1974, Tanaka, Yotumoto, Tajima, Kawai, Mizuhashi e Kageyama⁽²²⁾, fizeram um estudo das propriedades dosimétricas do triacetato de celulose, tanto para raio gama do ^{60}Co como para feixe de elétrons de 1,5 MeV, na região de megarads. A calibração para os raios gama foi feita por dois métodos: com câmara de ionização e com dosímetro de Fricke. Obtiveram boa concordância entre os dois métodos, dentro da incerteza das medidas.

As diferentes constantes de calibração para os raios gama e feixe de elétrons indicaram que a resposta do dosímetro de triacetato de celulose era dependente da taxa de dose, devendo-se portanto, fazer correções em função de exposição e da intensidade do feixe de elétrons.

Em 1975, Miller, Bjergbakke e McLaughlin⁽¹⁷⁾, publicaram um trabalho relativo ao estudo de diversos dosímetros plásticos utilizáveis em altas doses. Investigaram: triacetato de celulose polimetacrilato de metila, cloreto de polivinila, celofane colorido e nylon colorido. O estudo foi efetuado na região de megarads com raios gama do ⁶⁰Co e feixe de elétrons de 10 MeV. Verificaram que alguns sistemas apresentavam diferenças na resposta, provocadas pelos efeitos da taxa de dose e da temperatura, introduzindo erros sistemáticos na interpretação da dose total absorvida. Todos apresentaram pequena reprodutibilidade das medidas por causa de: espessuras diferentes das amostras, distribuição não homogênea dos sensibilizantes, variações de temperatura e outros fatores. Quando se usam estes dosímetros para rotina dosimétrica, devem-se tomar cuidados especiais na calibração da resposta no controle das condições ambientais.

Em 1975, Puig e Laizier⁽¹⁹⁾, estudaram as características dosimétricas de filmes de triacetato de celulose, quando submetidos a raios gama do ⁶⁰Co e feixe de elétrons no intervalo de 0,3 a 6 MeV de energia.

Verificaram que a absorção varia linearmente com a dose no intervalo de 1 a 10 Mrad para o comprimento de onda de 280 nm. Não houve influência da taxa de dose e a resposta do filme apresentou-se estável no tempo; não se modificando para o aquecimento a 80°C por uma hora.

Concluíram que este filme apresentou um conjunto de características favoráveis à sua utilização como dosímetro de altas doses.

Com base nos estudos de dosímetros plásticos, verifica-se que sempre é necessária uma nova calibração do dosímetro escolhido, sob as condições reais de irradiação, para poder levar em conta a influência de todos os fatores que afetam a relação entre a densidade óptica do filme para luz ultravioleta e a dose de radiação absorvida.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

Os plásticos sofrem diversos tipos de modificações quando sujeitos à radiação. A interação primária da radiação de alta energia com materiais orgânicos se dá por meio de processos físicos conhecidos. No caso da radiação gama, essa interação varia de acordo com a energia da radiação e com o número atômico do material alvo. De uma forma geral, os processos de interação englobam-se em três efeitos principais: Compton, fotoelétrico e produção de pares. Estes processos envolvem-se diretamente com os núcleos atômicos e os elétrons orbitais, sendo independentes da natureza das ligações químicas ou da estrutura do sistema. Do ponto de vista de danos em sistemas orgânicos, as mudanças químicas decorrentes dessas interações físicas primárias são de importância fundamental, levando inicialmente à produção de elétrons energéticos. Estes elétrons são produzidos ao acaso dentro do material e a maior parte dos danos é realmente causada por esse bombardeio interno de elétrons. As radiações de interesse primário geralmente tem energia da ordem de milhões de elétron-volts que são muito maiores do que as energias de ligação e os potenciais de ionização e excitação dos sistemas químicos. Para efeito de comparação fornece-se a seguir, a relação entre elétron-volt e caloria:

$$\frac{1 \text{ ev}}{\text{partícula}} = 1,60 \times 10^{-12} \frac{\text{erg}}{\text{partícula}} = 23 \text{ 000} \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Assim, um elétron-volt que parece ser uma quantidade pequena de energia quando considerado para uma partícula é uma unidade muito grande quando expresso em calorías por mol. Para materiais orgânicos as energias de ligação são de uns poucos eV e os potenciais de ionização são de 10 a 12 eV aproximadamente.

A maior parte das alterações sofridas dependem da dose total absorvida pelo material e somente algumas dependem da taxa de dose que afeta a concentração de radicais livres no plástico. Estas modificações induzidas pela radiação originam-se da ruptura das ligações covalentes nas moléculas orgânicas. Os efeitos nos compostos orgânicos simples são pequenos, porém são muito pronunciados nos polímeros.

2.1 – Danos das Radiações nos Polímeros

Polímeros são compostos formados por moléculas constituídas de um grande número de átomos ligados entre si por ligações químicas, formando longas cadeias. De acordo com sua composição classificam-se em: orgânicos, inorgânicos e semi-orgânicos. Aqui trataremos de polímeros orgânicos.

As principais reações químicas salientadas em química dos polímeros⁽²¹⁾ são:

- degradação
- reticulação ("crosslinking")
- reações entre grupos funcionais
- rearranjos intramoleculares

A degradação é uma reação envolvendo ruptura de ligações químicas na cadeia principal da macromolécula. Dependendo do tipo de ligação química envolvida (covalente ou iônica) é possível três mecanismos de degradação em polímeros:

- radical
- iônica
- iono-radical

Se a ligação entre os átomos da cadeia principal é covalente a ruptura da macromolécula envolve a formação de macroradicais livres que poderão ser detectados por ESR.

Dependendo da natureza do agente causador da ruptura da ligação na cadeia, pode-se distinguir dois tipos de degradação:

- degradação química: oxidativa
hidrólise
alcoólise
aminólise
acidólise
- degradação física: térmica
mecânica
fotoquímica
radiação ionizante

Durante o processamento e fabricação de materiais poliméricos, eles estão sujeitos, regra geral, simultaneamente, à ação mecânica térmica, de radiação ionizante e outros tipos de influência.

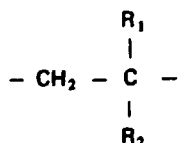
No caso da exposição de um polímero à radiação ionizante, ele sofre várias mudanças em suas propriedades químicas, mas de uma maneira geral os efeitos mais comuns são degradação e reticulação ("crosslinking").

Uma das características mais importantes de um polímero é seu peso molecular. A reticulação é o termo aplicado para a formação de ligações químicas entre duas moléculas, levando a um aumento do seu peso molecular e eventualmente à formação de uma rede tridimensional insolúvel.

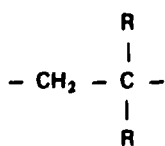
Degradação é a quebra das ligações químicas da cadeia principal levando a um decréscimo em seu peso molecular médio e portanto ocasionando mudanças em suas propriedades físicas. Mesmo nos sistemas que vierem a se reticular, inicialmente, para doses suficientemente altas, a degradação começará a predominar. No caso de reticulação e degradação ocorrerem devido à radiação ionizante, elas são proporcionais à dose e independentes da intensidade da radiação.

Existem os polímeros que se degradam e os que sofrem reticulação quando sujeitos à radiação ionizante⁽⁸⁾.

Da estrutura de diversos polímeros pode verificar-se que polímeros vinílicos que apresentam duas ramificações ligadas a um único carbono, degradam-se:



enquanto que os que não apresentam ramificação ou que apresentam somente uma, reticulam-se:



contudo, essa generalização não é totalmente rígida.

Os processos de degradação são de grande importância prática porque as propriedades dos materiais poliméricos dependem na sua maior parte do comprimento de suas cadeias, isto é, dos seus pesos moleculares. Uma mudança perceptível nas propriedades de um polímero é detectada somente se seu peso molecular diminuir aproximadamente de 10 vezes.

A energia incidente é absorvida igualmente e imediatamente por qualquer um dos monômeros da cadeia e na ausência de transferência de energia sobre longas distâncias, cada unidade de monômero está igualmente sujeito à ruptura. Isto pode não acontecer necessariamente nas unidades próximas ao fim da cadeia polimérica, onde a reatividade e as forças de ligação podem ser apreciavelmente diferentes das unidades internas da cadeia. Na degradação induzida pela radiação, onde a captura de energia ocorre ao acaso e onde o grau de polimerização é normalmente muito alto (maior do que 1000) pode-se desprezar um aumento na reatividade dos grupos finais.

2.1.1 – Mecanismos de Degradação e Reticulação

Tanto o grau de reticulação quanto o de degradação são diretamente proporcionais à dose de radiação, porém são independentes da intensidade da radiação. Para os que apresentam reticulação este fato tem sido confirmado para uma faixa de dose bem ampla e para os que se degradam, a evidência correspondente está baseada em medidas da viscosidade intrínseca. A independência da intensidade de radiação tem sido confirmada mesmo numa faixa mais ampla; nenhuma diferença marcante na densidade de reticulação ou na degradação foi observada quando materiais similares foram irradiados com elétrons ou raios gama com intensidades diferindo de um fator 10^5 ou mais. Toda teoria dos mecanismos de reticulação e degradação devem levar em conta sua dependência com a temperatura e a redução desses efeitos quando se incorporam certos aditivos.

A densidade de degradação e de reticulação varia com a temperatura. Várias experiências realizadas na degradação do polimetacrilato de metila e na reticulação do polietileno mostraram uma característica geral: a influência de pequenas variações de temperatura é cerca de 10 vezes maior para temperatura alta do que para temperatura mais baixa.

A radiação excita as moléculas do polímero e esta dissocia-se em radicais livres ou num radical livre e um íon, porém são os radicais livres os responsáveis pelas diversas reações químicas que ocorrem, pois o tempo de vida dos íons formados é muito curto. Os produtos finais da degradação podem ser polímeros de peso molecular menor de cadeias: lineares, ramificadas ou interligadas.

A maioria das teorias existentes sobre os mecanismos da degradação e reticulação baseiam-se em reações via radicais, compreendem então⁽⁸⁾:

- 1) ionização e excitação,
- 2) decomposição das moléculas ionizadas ou excitadas para formar radicais e possivelmente íons.
- 3) recaptura de um elétron por um íon, dando uma molécula altamente excitada.
- 4) rearranjo molecular dentro de uma molécula.
- 5) migração de um radical ao longo de uma cadeia molecular e transferência entre cadeias.
- 6) combinação de dois radicais para dar uma molécula reticulada:



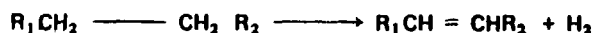
- 7) retirada de um hidrogênio etc de uma molécula radical, dando uma molécula não saturada:



- 8) eliminação de uma dupla ligação formando um radical



9) formação direta de uma insaturação pela remoção do hidrogênio



As reações (1) e (2) são fenômenos bem estabelecidos, enquanto a (3) aparece como uma reação provável em sólidos. A evidência da mobilidade do radical (5) não é talvez tão forte e necessária da análise quantitativa no caso de polímeros sólidos. Certas teorias de reticulação como a da reação (6) baseiam-se nessa mobilidade. As reações (7), (8) e (9) podem descrever outros mecanismos de reticulação.

De acordo com Kircher, Bowman e outros⁽¹⁵⁾, a celulose e materiais derivados sofrem degradação na cadeia principal e outras mudanças químicas de caráter bem menos definido quando expostos à radiação ionizante. A degradação é evidenciada pelo aumento na solubilidade e uma redução na viscosidade.

Outras mudanças incluem diminuição nas propriedades mecânicas.

2.2 – Método Espectrofotométrico

Entre as mudanças sofridas pelo plástico algumas são aplicáveis às medidas de altas doses de radiação.

Utilizando-se o método da absorção óptica na região ultravioleta faz-se uma análise espectrofotométrica e obtém-se o espectro de absorção do filme plástico que se modificará por causa da radiação ionizante gama absorvida, obedecendo uma relação constante entre a densidade óptica induzida para um dado comprimento de onda e a dose total absorvida.

O método espectrofotométrico⁽⁵⁾, baseia-se na transmissão de luz de um determinado comprimento de onda. Basicamente, para investigar o espectro de absorção de luz necessitam-se os seguintes componentes:

- 1) fonte de luz adequada
- 2) meio capaz de selecionar a região do espectro de radiação, ou seja um espectrômetro ou monocromador que fornecerá luz de um determinado comprimento de onda.
- 3) célula para amostra, através da qual passará a radiação luminosa.
- 4) detector para medir a radiação luminosa transmitida através da amostra.
- 5) dispositivo de leitura e registrador gráfico ou digital.

Na análise espectrofotométrica obtém-se a medida da luz transmitida através do meio absorvedor (filme plástico) colocado entre a fonte de luz e o detector. Faz-se uma medição da quantidade de luz absorvida (ou transmitida) num comprimento de onda determinado, obtém-se o valor da densidade óptica do material em causa. Quando a luz monocromática incide em um meio homogêneo, parte desta luz é refletida, parte é absorvida no meio e o restante é transmitida. Assim, se a intensidade da luz incidente for expressa por I_0 , e absorvida por I_a , e transmitida por I_t e a refletida I_r , tem-se:

$$I_0 = I_r + I_t + I_a$$

Por meio de arranjos adequados pode-se eliminar a fração refletida, obtendo-se então:

$$I_0 = I_t + I_a$$

As medidas quantitativas de absorção de luz baseiam-se na relação entre a intensidade de luz incidente sobre uma camada do absorvedor e a luz transmitida. Existem duas leis fundamentais que relacionam a intensidade de um feixe de radiação eletromagnética monocromática com o caminho percorrido pelo feixe de luz no meio absorvedor e com a concentração de espécies absorvedoras.

2.2.1 – Lei de Lambert

A lei de Lambert⁽⁶⁾, estabelece que para radiação monocromática, a fração de intensidade absorvida quando esta luz passa numa espessura infinitesimal de um meio absorvedor é proporcional à espessura, isto é, cada camada sucessiva de espessura do meio absorve a mesma fração dl/l de intensidade I incidente sobre o meio, ou seja:

$$\frac{dl}{I} = -\mu_{\lambda}' dl$$

onde μ_{λ}' é uma constante de proporcionalidade.

Integrando-se esta expressão obtém-se:

$$I = I_0 e^{-\mu_{\lambda}' l}$$

onde I_0 é a intensidade de radiação incidente na camada de espessura l e I é a intensidade transmitida pela amostra. Reescrevendo a expressão, obtém-se:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = Kl$$

onde $K = \log_{10} e \mu_{\lambda}' = 0,4343$

Aqui, μ_{λ}' é o coeficiente de absorção e K é o coeficiente de extinção definido por Bunsen e Roscoe.

2.2.2 – Lei de Beer

A lei de Beer⁽⁶⁾, estabelece a relação entre a quantidade de luz absorvida e a concentração de espécies absorvedoras, assim a fração de perda de intensidade em virtude da absorção quando um aumento infinitesimal dc é feito na concentração, esta fração é proporcional a este aumento, isto é:

$$\frac{dl}{I} = -\mu_{\lambda}'' dc$$

A constante de proporcionalidade μ_{λ} é uma função do comprimento percorrido pela luz no absorvedor.

Matematicamente, pode-se combinar estas leis chamadas leis de Lambert-Beer pela expressão:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = Ecl$$

onde l é a espessura da amostra, A é a quantidade determinada na medida e E é o coeficiente de extinção por concentração unitária. O fator A é denominado de densidade óptica ou absorvância. E é também chamado de absortividade ou índice de absorvância. O valor numérico de E depende obviamente das unidades de concentração e comprimento. A relação I/I_0 é denominada transmitância.

Para aplicar a lei de Lambert-Beer deve sempre verificar-se se a luz utilizada na medida é monocromática e se o fator de concentração na lei é realmente a concentração do meio absorvedor.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

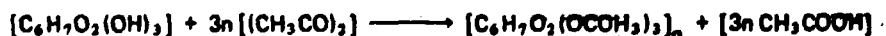
3.1 – Características e Obtenção do Triacetato de Celulose

O filme de CTA é um plástico transparente constituído de triacetato de celulose e aditivos num teor determinado. Foram estudados o triacetato de celulose de procedência francesa, distribuído pela Société Numelec $(C_{24}H_{32}O_{16})_n$, fornecido em rolos de 8 mm de largura, espessura de 0,130 mm e comprimento variável e o triacetato de celulose de procedência japonesa $(C_{17}H_{16}O_8)_n$, fornecido pela Fuji Film, cujo representante é a Panac Kogyo K.K., em placas de 0,125 mm de espessura, 1,0 m de largura e 2,0 m de comprimento, com possibilidade de corte segundo a necessidade.

A celulose é o mais abundante polímero natural, sendo de grande interesse tecnológico. Mediante processos químicos produz diversos derivados que apresentam aplicação industrial intensa.

A triacetato de celulose obtém-se da acetilação da celulose efetuada com anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico ou ácido perclórico como catalizador e de um solvente (ácido acético ou cloreto de metila).

A reação ocorre segundo a equação:



A acetilação direta usualmente resulta no triacetato de celulose, também chamado acetato de celulose primário, pois a partir dele obtém-se o acetato de celulose secundário. Possui uma densidade de 1,28 g/cm³, boa resistência à luz, ao calor e boas propriedades mecânicas⁽⁸⁾.

3.2 – Preparação das Amostras

Os filmes plásticos de triacetato de celulose foram calibrados para doses de radiação gama no intervalo de 0,25 Mrad até 25 Mrad.

O método empregado foi o espectrofotométrico, na região espectral do ultravioleta que fornece a variação da densidade óptica induzida pela radiação gama, em função do comprimento de onda, obedecendo uma relação linear com a dose total absorvida pelo filme.

Nas amostras de CTA francês e CTA japonês foram cortadas num tamanho padrão de 1,5 cm x 0,8 cm x 0,130 mm e 1,5 cm x 1,0 cm x 0,125 mm, respectivamente, a fim de que se ajustassem perfeitamente à fenda do porta-amostra empregado nas leituras espectrofotométricas efetuadas no Espectrofotômetro ZEISS Modelo DMR - 21, de feixe duplo.

Para a utilização do espectrofotômetro Hitachi Modelo 100-40, de feixe simples, as amostras foram cortadas num tamanho padrão de 4,0 cm x 1,3 cm x 0,125 mm para os filmes de CTA japonês e de 4,0 cm x 0,8 cm x 0,130 mm para os filmes de CTA francês, com a finalidade de um perfeito ajuste ao porta-amostra do aparelho referido.

Como as leituras de densidade óptica são feitas na região ultravioleta, onde imperfeições e detritos na superfície causam discrepâncias nas leituras, deve-se tomar cuidado especial no manuseio dos filmes dosimétricos. Assim, torna-se necessária e aconselhável uma limpeza cuidadosa dos filmes antes das leituras espectrofotométricas.

Assim sendo, antes das leituras de densidade óptica, limpou-se cada filme com tecido fino (gaze), embebido em hexano puro. Não se deve empregar outro agente de limpeza que possa reagir com os componentes do triacetato de celulose. Dessa forma foram verificados diversos agentes de limpeza, entre eles: acetona, álcool etílico, hexano e outros. Selecionou-se o hexano puro, pois com este agente não houve qualquer modificação nos filmes de CTA, removendo-se assim toda poeira, as marcas de dedos, gordura, detritos e outros agentes químicos que por ventura existissem.

O triacetato de celulose foi manipulado cuidadosamente a fim de prevenir ranhuras e riscos que influenciam as leituras de densidade óptica. O filme foi protegido contra detritos, gordura e outros agentes químicos que usualmente interferem na densidade óptica. Foi guardado envolto em papel alumínio para protegê-lo de todos os agentes que prejudicam a leitura como também para impedir a passagem de luz que poderia afetar as leituras posteriores e armazenados à temperatura ambiente.

Após esta preparação cuidadosa dos filmes faz-se necessário a determinação da sua espessura, uma vez que de acordo com a lei de Lambert-Beer, anteriormente descrita, esse é um parâmetro importante na variação da densidade óptica induzida pela radiação no filme.

As determinações de espessura foram feitas por meio de um micrômetro tipo mostrador vertical, da Ozaki Seisakusho Co. Ltd. (Tóquio).

3.3 – Irradiação dos Filmes de Triacetato de Celulose

Os filmes plásticos de triacetato de celulose foram irradiados numa fonte de ^{60}Co Gammacell - 220, num intervalo de dose que variou desde 0,25 Mrad até 28,0 Mrad, mantendo-se sempre as mesmas condições geométricas e ambientais durante as irradiações. Variou-se o tempo de exposição desde 10 minutos até 66 horas.

3.3.1 – Características Gerais da Fonte Gammacell - 220

O Irradiador Gammacell - 200 para pesquisa de radiação gama do ^{60}Co de alta intensidade foi

fabricado pela Atomic Energy of Canada Limited. Com atividade igual a 9235 Ci (08/05/1974), com energia média da radiação gama de 1,25 Mev, meia-vida de 5,27 anos.

Está encapsulada em blindagem de chumbo, assegurando total segurança aos operadores, sem exceder os níveis máximos de tolerância de radiação estabelecidos pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica e o Comitê Nacional dos Estados Unidos da América de Proteção à Radiação. Tendo sido calibrada com dosímetro de Fricke.

3.3.2 – Componentes Principais

3.3.2.1 – Fonte Radioativa

A fonte de ^{60}Co consiste em elementos de fonte lineares igualmente espaçados em prateleira de aço inoxidável, formando uma camada cilíndrica radioativa. Cada elemento linear consiste em um bastão selado de aço inoxidável contendo no seu interior Cobalto-60 na forma metálica, distribuído uniformemente.

Dimensão de cada bastão: 1 cm de diâmetro

20,3 cm de altura

3.3.2.2 – Blindagem

A blindagem à radiação consiste em uma grande carcaça de aço com barreira de chumbo, apresentando no seu interior um encaixe para os elementos que constituem a fonte de Cobalto.

3.3.2.3 – Câmara da Amostra

A câmara da amostra é um cilindro ôco de paredes finas e de alumínio anodizado. Possui uma porta removível que permite acesso fácil ao seu interior. É constituída de um dispositivo eletromecânico que a encaixa no cilindro que contém os elementos de Cobalto.

Dimensões da Câmara de Amostra:

Altura – 20,6 cm

Diâmetro – 15,2 cm

Volume – 3610 cm³

A fonte é composta também por um painel de controle que permite selecionar seu modo de operação: manual ou automático, um timer calibrado em horas, minutos, segundos, permitindo fixar o tempo de irradiação da amostra.

3.4 – Leitura de Densidade Óptica

Depois das amostras cortadas no tamanho conveniente, inteiramente limpas, com sua espessura determinada faz-se necessário determinar as leituras de densidade óptica na região de interesse antes delas serem irradiadas, imediatamente após a irradiação e posteriormente à irradiação em intervalos de tempo

pré-fixados, a fim de verificar a variação da densidade óptica induzida pela radiação gama do ^{60}Co em função do tempo decorrido entre o término da irradiação e leitura espectrofotométrica, em função do comprimento de onda.

Para as leituras de densidade óptica utilizaram-se dois tipos de espectrofotômetros:

- a) Espectrofotômetro ZEISS Modelo DMR – 21 de feixe duplo, automático, equipado com um sistema registrador gráfico. Empregaram-se comprimentos de onda desde 2500 nm até 270 nm, obtendo-se então o valor da densidade óptica em função do comprimento de onda (ou número de onda).
- b) Espectrofotômetro HITACHI Modelo 100-40 de feixe simples, manual, equipado com um sistema registrador digital. Neste caso a região espectral empregada foi de 500 nm até 270 nm.

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTOS E RESULTADOS

A fim de se obter os objetivos propostos, as amostras foram irradiadas em doses entre 0,25 Mrad até 28 Mrad, na fonte de ^{60}Co , variando-se o tempo de irradiação desde 10 minutos até 65 horas, mantendo-se sempre as mesmas condições de geometria e ambientais na câmara de irradiação e durante as leituras espectrofotométricas.

Foram feitas diversas leituras de densidade óptica que fornecem a variação no espectro de absorção ultravioleta do filme CTA induzida pela radiação gama, variando-se os intervalos de tempo para leitura desde 20 minutos até cerca de 200 horas após o término da irradiação. Obtiveram-se assim diversos espectros de densidade óptica em função do tempo, em função do comprimento de onda, para uma mesma amostra, a fim de possibilitar a determinação da curva de calibração do dosímetro e a determinação dos parâmetros envolvidos na leitura.

4.1 – Espectro de Absorção na Região Ultravioleta do Filme de Triacetato de Celulose Induzido pela Radiação Gama do ^{60}Co

O triacetato de celulose é transparente em toda região do espectro visível e no ultravioleta próximo.

As Figuras 1 e 2 fornecem o espectro de absorção dos filmes de triacetato de celulose francês e japonês, respectivamente.

Verifica-se pelas figuras uma variação contínua da densidade óptica em função do comprimento de onda, onde os filmes são quase transparentes para 340 nm tornando-se opacos para 272 nm no caso do filme CTA francês e 285 para o filme CTA japonês.

Este filme quando exposto à radiação ionizante sofre inúmeras modificações em suas propriedades, entre elas e de maior interesse no presente estudo é a variação no seu espectro de absorção, ou seja: a alteração na densidade óptica em função do comprimento de onda, portanto a radiação ionizante induz uma banda de absorção no filme. Além disso, há uma variação no espectro de absorção em função do tempo, como pode ser evidenciado pelas Figuras 1 e 2.

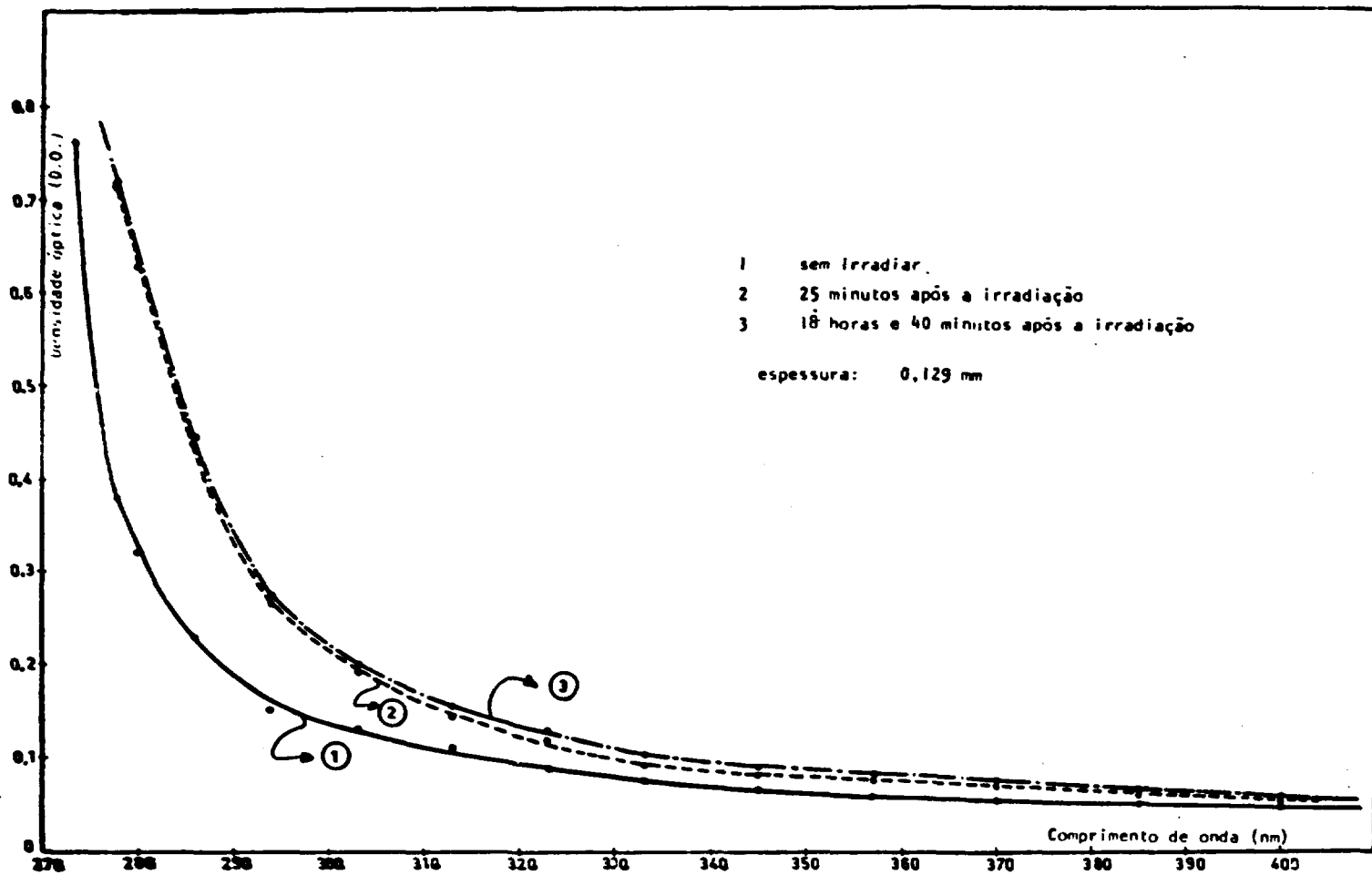


Figura 1 - Espectro de Absorção do Filme de CTA-François Irradiado a 2,460 Mrad

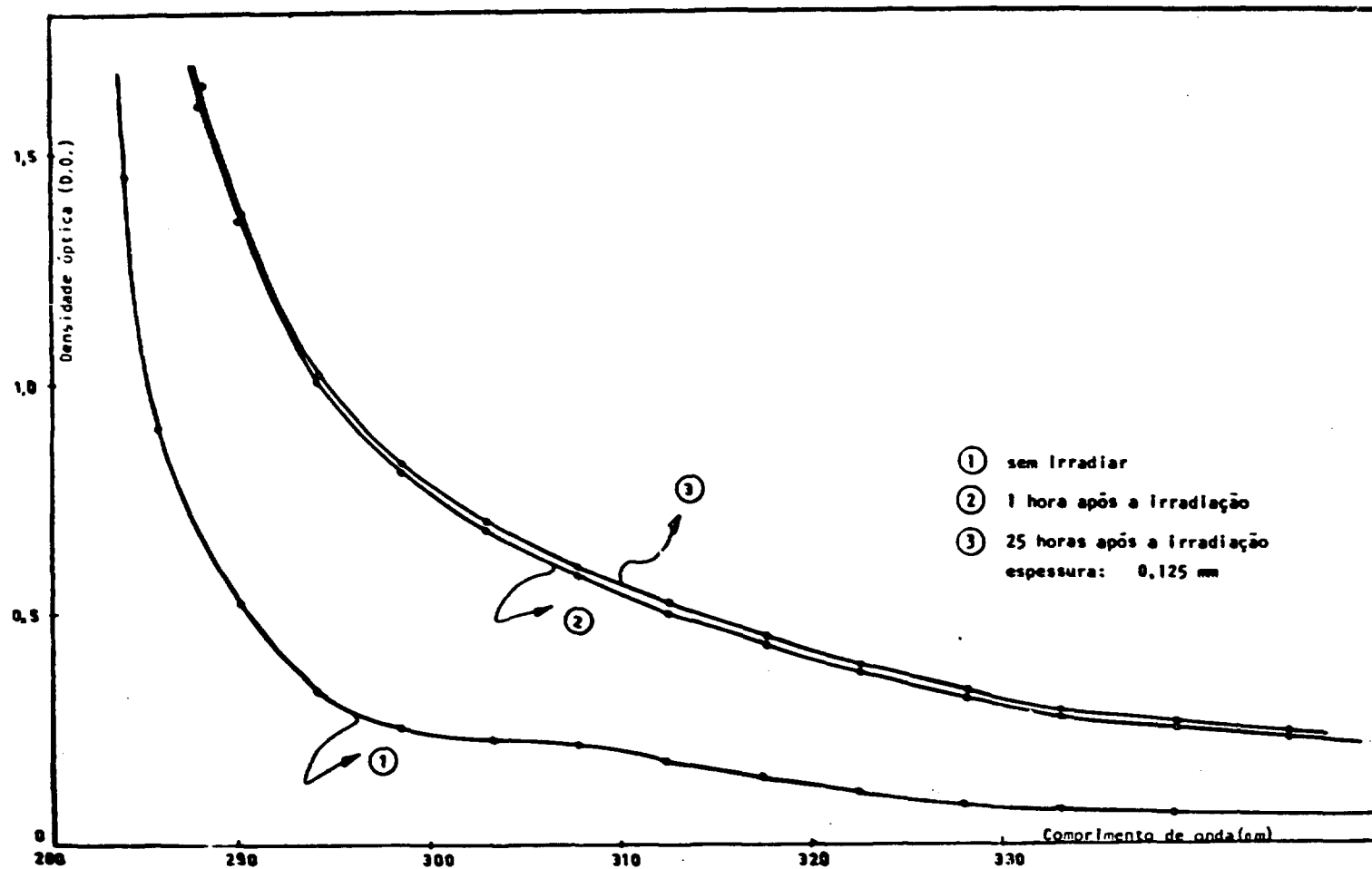


Figura 2 - Espectro de Absorção Óptica do Filme de CTA-Japonês Irradiado a 10,379 Mrad

4.2 – Variação da Densidade Óptica com o Comprimento de Onda para Diversas Doses de Radiação Gama

A radiação ionizante modifica o espectro de absorção do filme plástico. Esta modificação processa-se na forma de um aumento na absorção e este acréscimo é mais importante para menores comprimentos de onda. Deve-se então salientar um comprimento de onda ideal para as leituras.

As Figuras 3 e 4 mostram a variação da densidade óptica dos filmes CTA francês e japonês, quando irradiados em diferentes doses de radiação gama. Verifica-se que o comportamento geral é análogo ao apresentado nas Figuras 1 e 2, havendo somente um aumento da absorção do filme quando exposto a uma dose maior. Estas curvas foram obtidas no espectrofotômetro ZEISS.

4.3 – Variação da Densidade Óptica com a Espessura do Filme

A espessura da amostra e, conseqüentemente, o caminho óptico da amostra é um parâmetro importante na aplicação da lei de Lambert-Beer. Assim sendo, foi feito um estudo da variação da espessura dos filmes de triacetato de celulose para as amostras de CTA francês e japonês.

As Figuras 5 e 6 mostram a distribuição de espessura de uma batelada de CTA francês e japonês, respectivamente.

A espessura do filme tem uma influência apreciável sob a absorção do filme. Por este motivo devem fazer-se as correções apropriadas, pois as mudanças na densidade óptica induzida pela radiação ($\Delta D.O.$) no dosímetro CTA ocorrem através de toda a espessura da amostra que somente em uma pode variar de 0,125 mm até 0,139 mm para o filme de procedência francesa e de 0,118 mm até 0,130 mm para o de procedência japonesa.

As espessuras foram então normalizadas para 0,130 mm e 0,125 mm, respectivamente, para os filmes CTA francês e japonês, pela expressão:

$$(\Delta D.O.)_c = (\Delta D.O.) \text{ do filme} = \frac{t}{x}$$

onde:

t é a espessura normalizada

x é a espessura medida

$(\Delta D.O.)_c$ é a variação da densidade óptica corrigida

$(\Delta D.O.)$ é a variação da densidade óptica medida, ou seja: o valor da densidade óptica apresentada pelo filme após a irradiação subtraído do valor da densidade óptica antes da irradiação, num comprimento de onda fixo selecionado.

4.4 – Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação, para Diversos Comprimentos de Onda

As amostras foram irradiadas até totalizarem diferentes doses e estocadas por aproximadamente 30 horas. Fizeram-se leituras periódicas da densidade óptica neste intervalo de tempo para diversos comprimentos de onda, a fim de verificar a menor variação da resposta do filme com o tempo e qual será o comprimento de onda ideal.

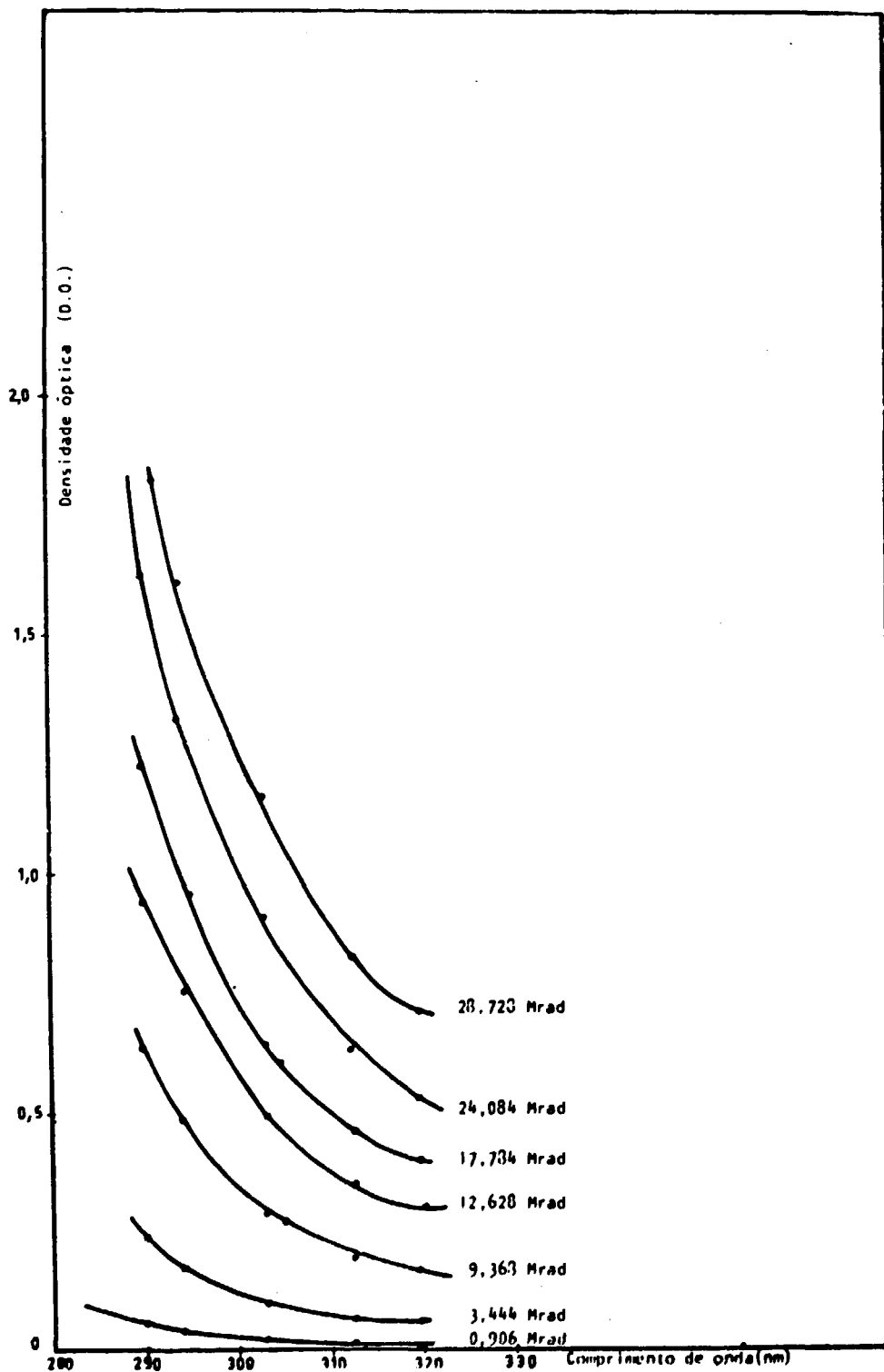


Figura 3 - Variação no Espectro de Absorção Óptica do Filme de CTA-Francês de Espessura Igual a 0,130 mm

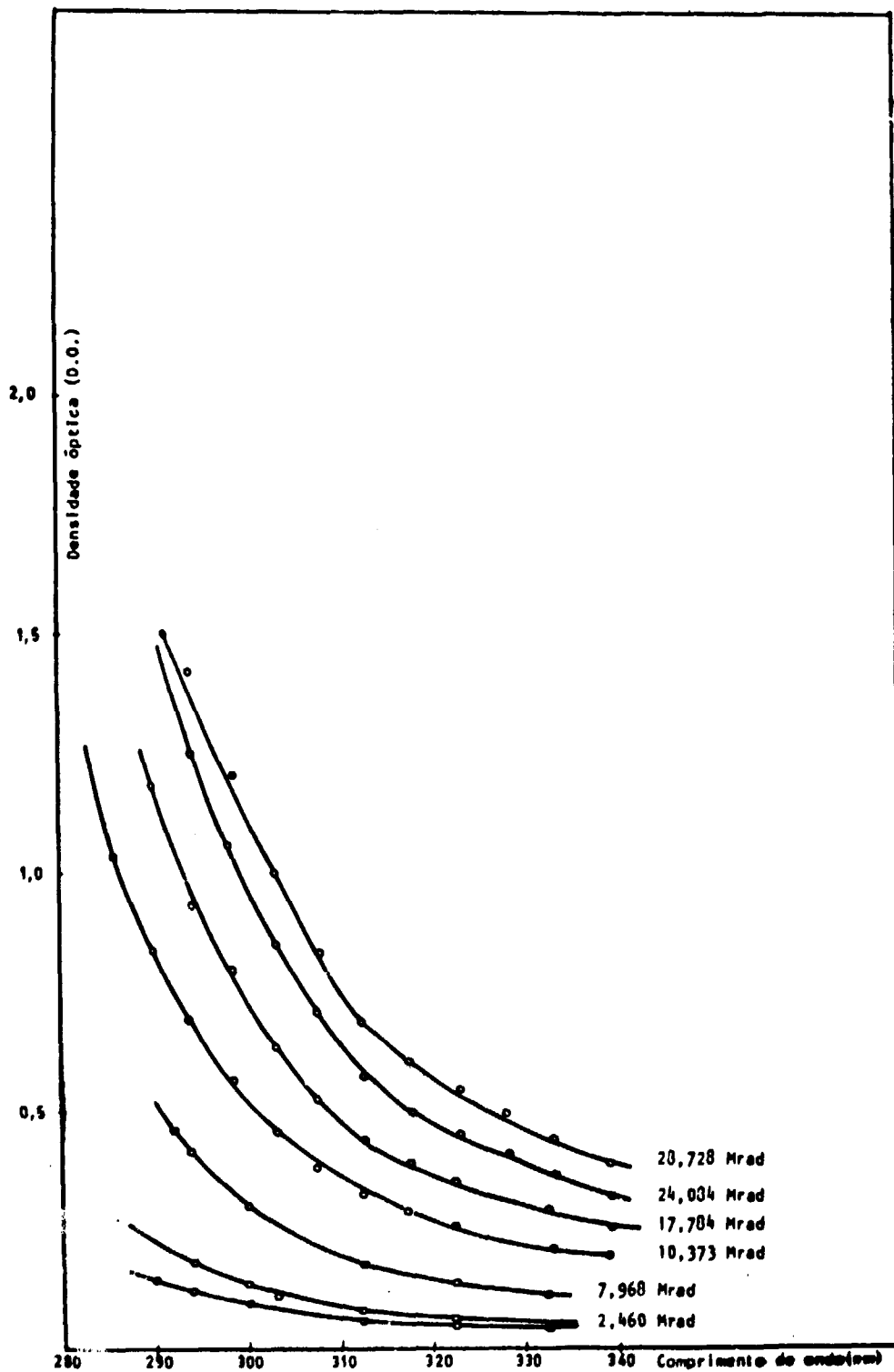


Figura 4 - Variação no Espectro de Absorção Óptica do Filme de GTA-Japões de Espessura Igual a 0,125 mm

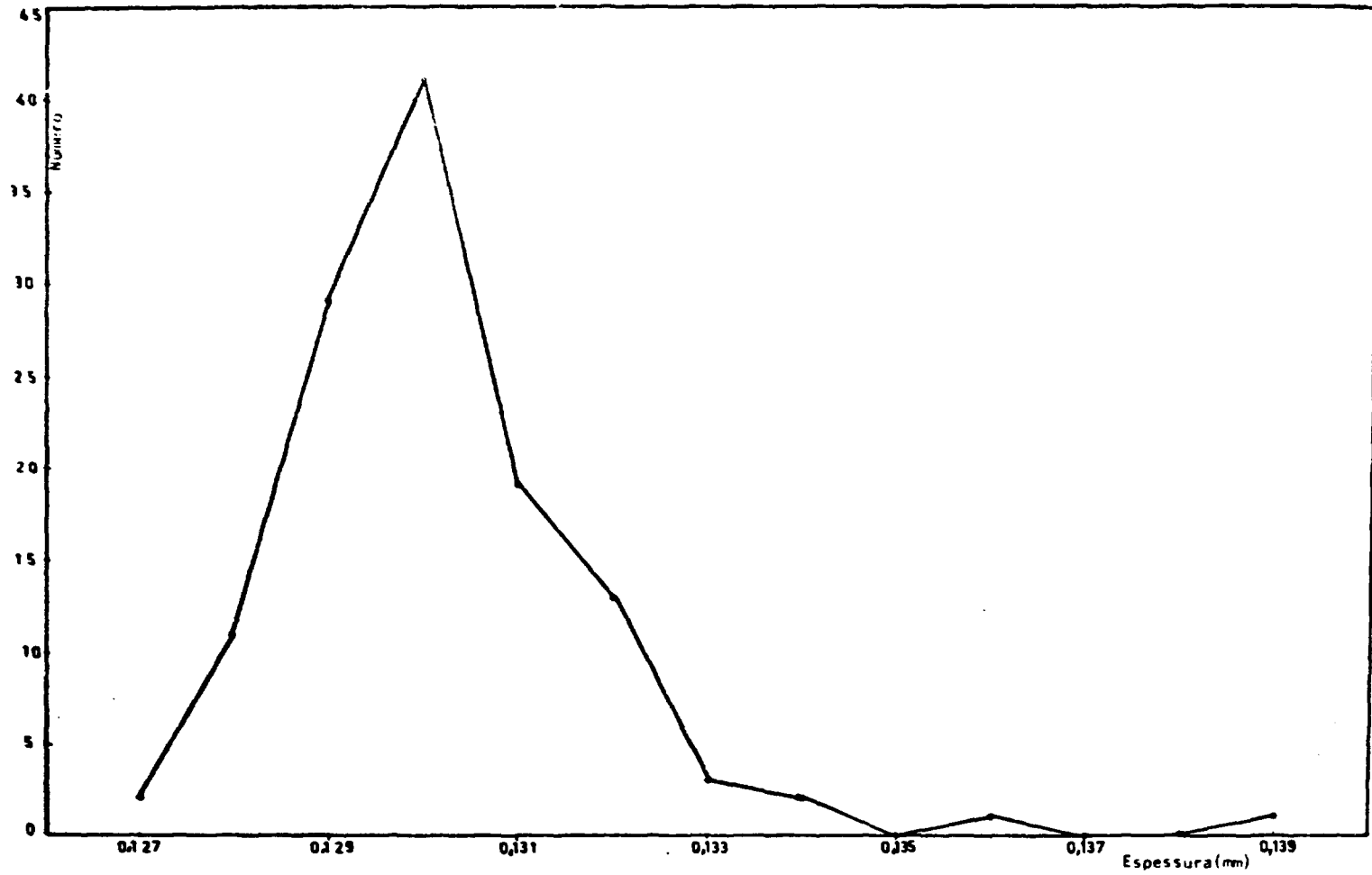


Figura 5 - Distribuição de Espessura de uma Batelada de Filme de CTA-Francês

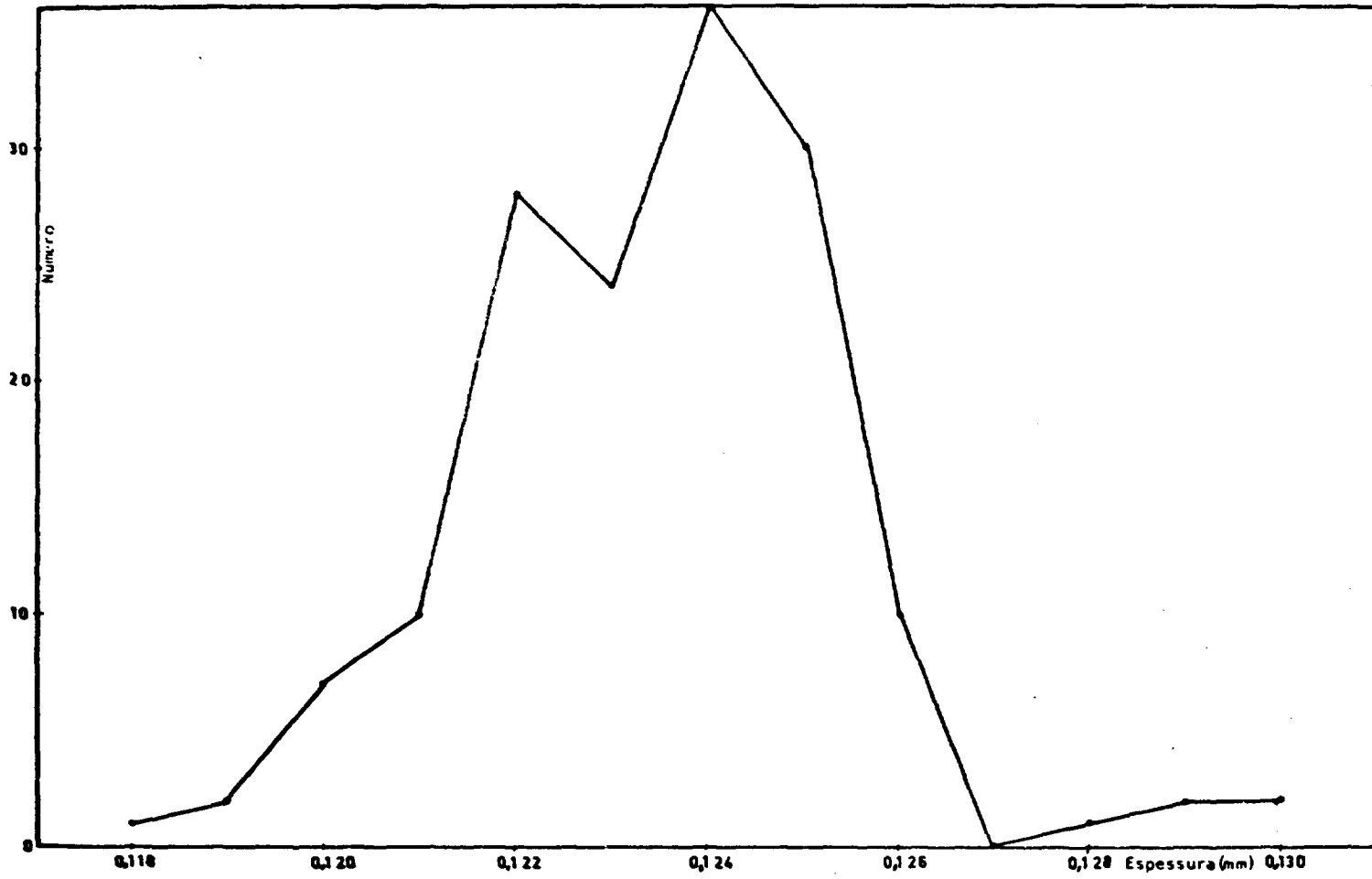


Figura 6 - Distribuição de Espessura de Uma Batelada de Filmes de CTA-Japonês

Já se verificou, pelas Figuras 1 e 2 que há uma variação da densidade óptica com o tempo nas primeiras 20 horas após a irradiação, porém é necessário verificar esta variação em função de diferentes doses de radiação em função do comprimento de onda.

As Figuras 7 até 10 mostram a variação da densidade óptica com o tempo para os comprimentos de onda de: 290 nm, 294 nm, 303 nm e 312 nm para o filme de triacetato de celulose francês irradiado em diferentes doses, até um período de armazenagem de 25 horas. Verifica-se uma pequena variação da densidade óptica com o tempo, porém para comprimentos de onda superiores a 294 nm para doses inferiores a 1 Mrad a mudança de densidade óptica apresenta um valor muito pequeno não sendo mensurável.

As Figuras de 11 a 14 apresentam os resultados para o filme CTA japonês. Verifica-se também uma pequena variação da densidade óptica com o tempo. Para comprimentos de onda superiores a 294 e inferiores a 290 nm não se consegue medir doses inferiores a 1 Mrad, pois a mudança de densidade óptica apresenta um valor muito pequeno, não mensurável.

4.5 – Variação da Densidade Óptica com a Dose de Radiação para Diversos Comprimentos de Onda

O acréscimo de densidade óptica induzido pela radiação gama no plástico não é igual para qualquer comprimento de onda. Assim é necessário estudar esta variação com a dose para diversos comprimentos de onda.

As Figuras 15 e 16 mostram a variação de densidade óptica com a dose para os comprimentos de onda de: 290 nm, 294 nm, 303 nm e 312 nm para o filme de CTA francês e japonês, respectivamente.

Observa-se que a variação da densidade óptica induzida pela radiação segue uma relação linear com a dose total absorvida e selecionando-se um comprimento de onda adequadamente pode-se estender o intervalo de medida de dose desde 0,25 Mrad até 25 Mrad.

Todas as retas das Figuras 15 e 16 foram traçadas pelo método dos mínimos quadrados.

Para as retas da Figura 15 obtiveram-se os seguintes coeficientes de correlação:

$$r_1 = 0,994987 \text{ para comprimento de onda de } 290 \text{ nm}$$

$$r_2 = 0,993484 \text{ para comprimento de onda de } 294 \text{ nm}$$

$$r_3 = 0,992033 \text{ para comprimento de onda de } 303 \text{ nm}$$

$$r_4 = 0,965764 \text{ para comprimento de onda de } 312 \text{ nm}$$

Para as retas da Figura 16 obtiveram-se:

$$r_5 = 0,992822 \text{ para comprimento de onda de } 290 \text{ nm}$$

$$r_6 = 0,996807 \text{ para comprimento de onda de } 294 \text{ nm}$$

$$r_7 = 0,991417 \text{ para comprimento de onda de } 303 \text{ nm}$$

$$r_8 = 0,989634 \text{ para comprimento de onda de } 312 \text{ nm}$$

Observa-se que a melhor reta da Figura 15 foi a de 290 nm e a de Figura 16 foi a de 294 nm.

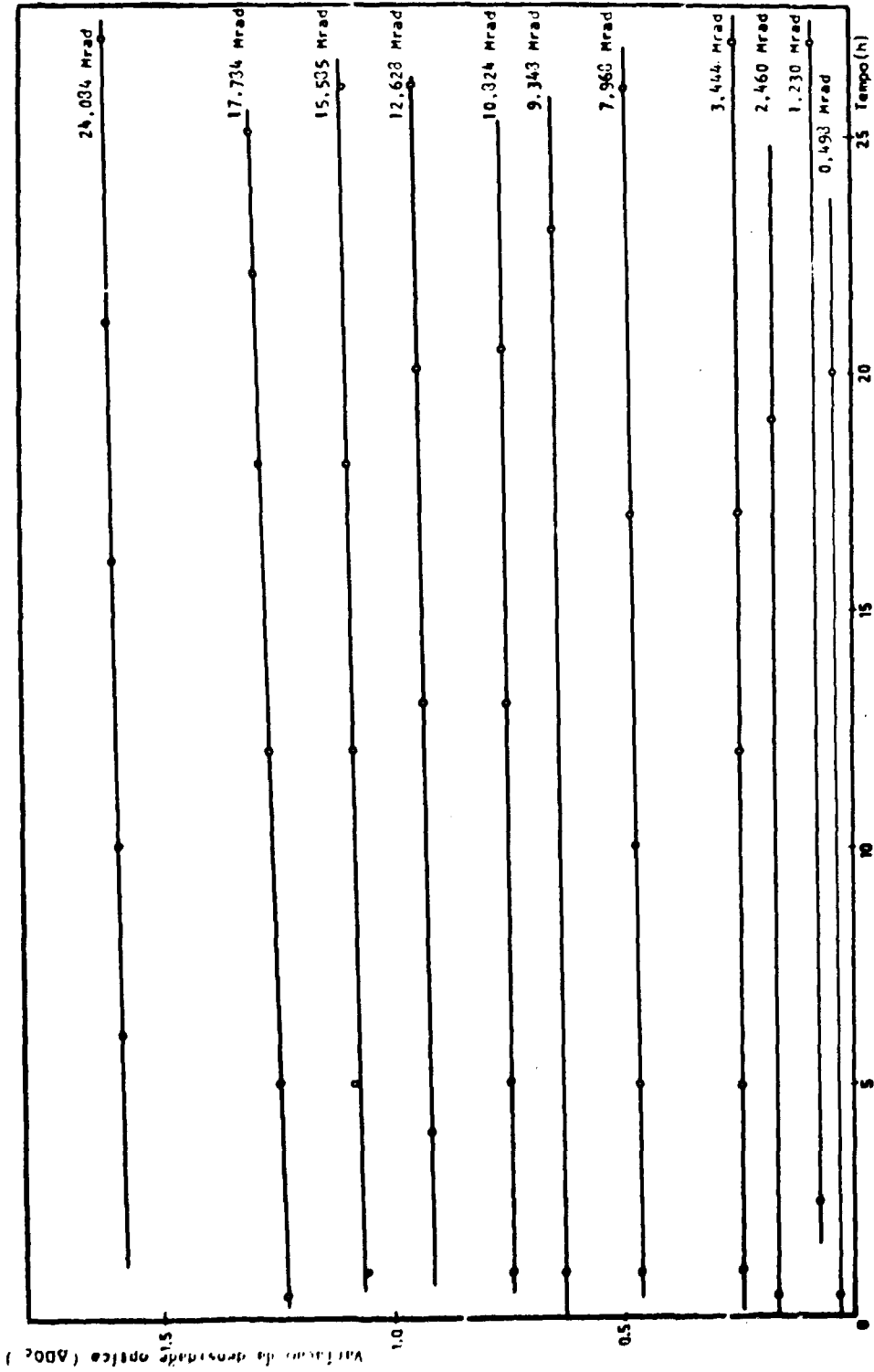


Figura 7 — Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 290 nm

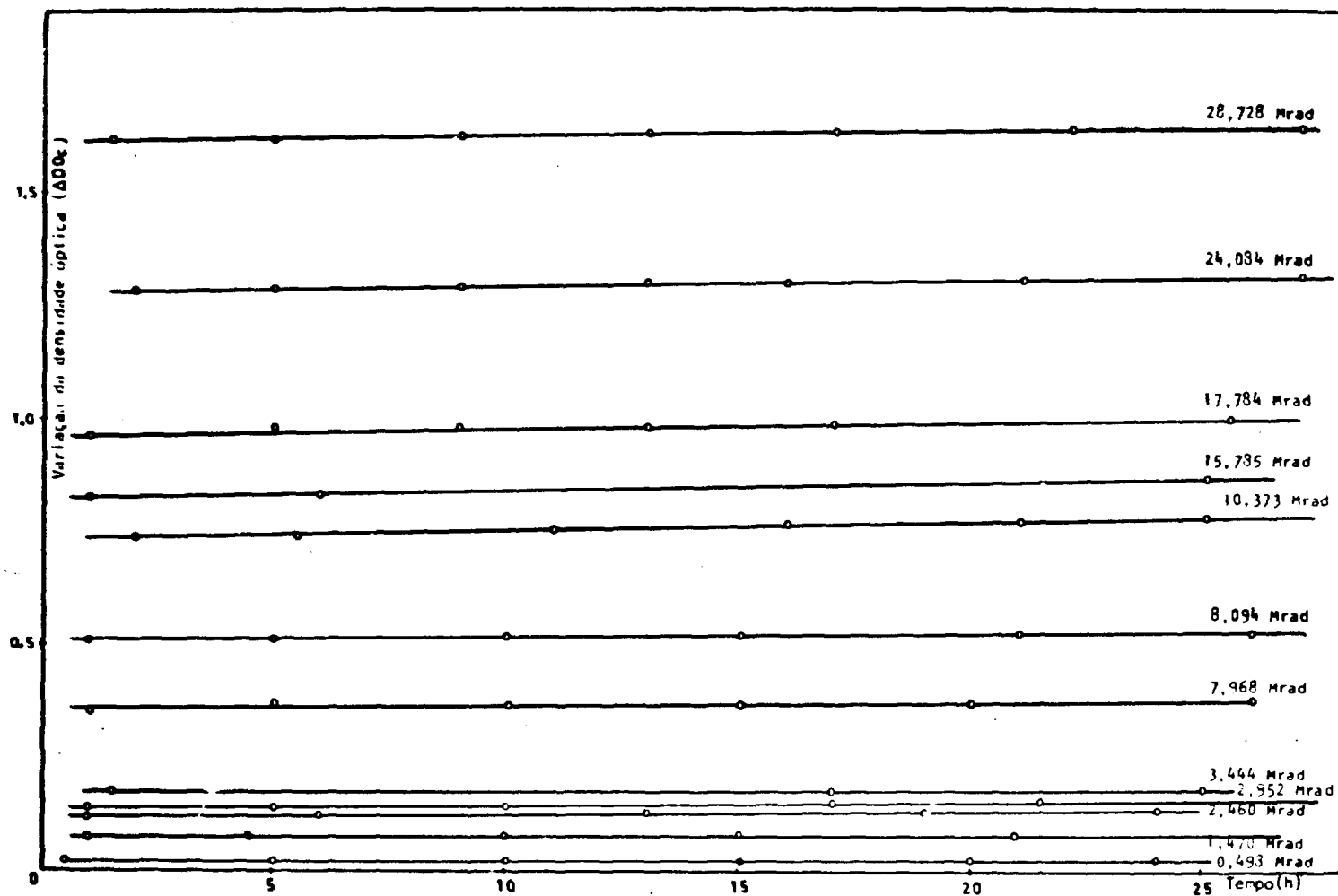


Figura 8 - Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 294 nm

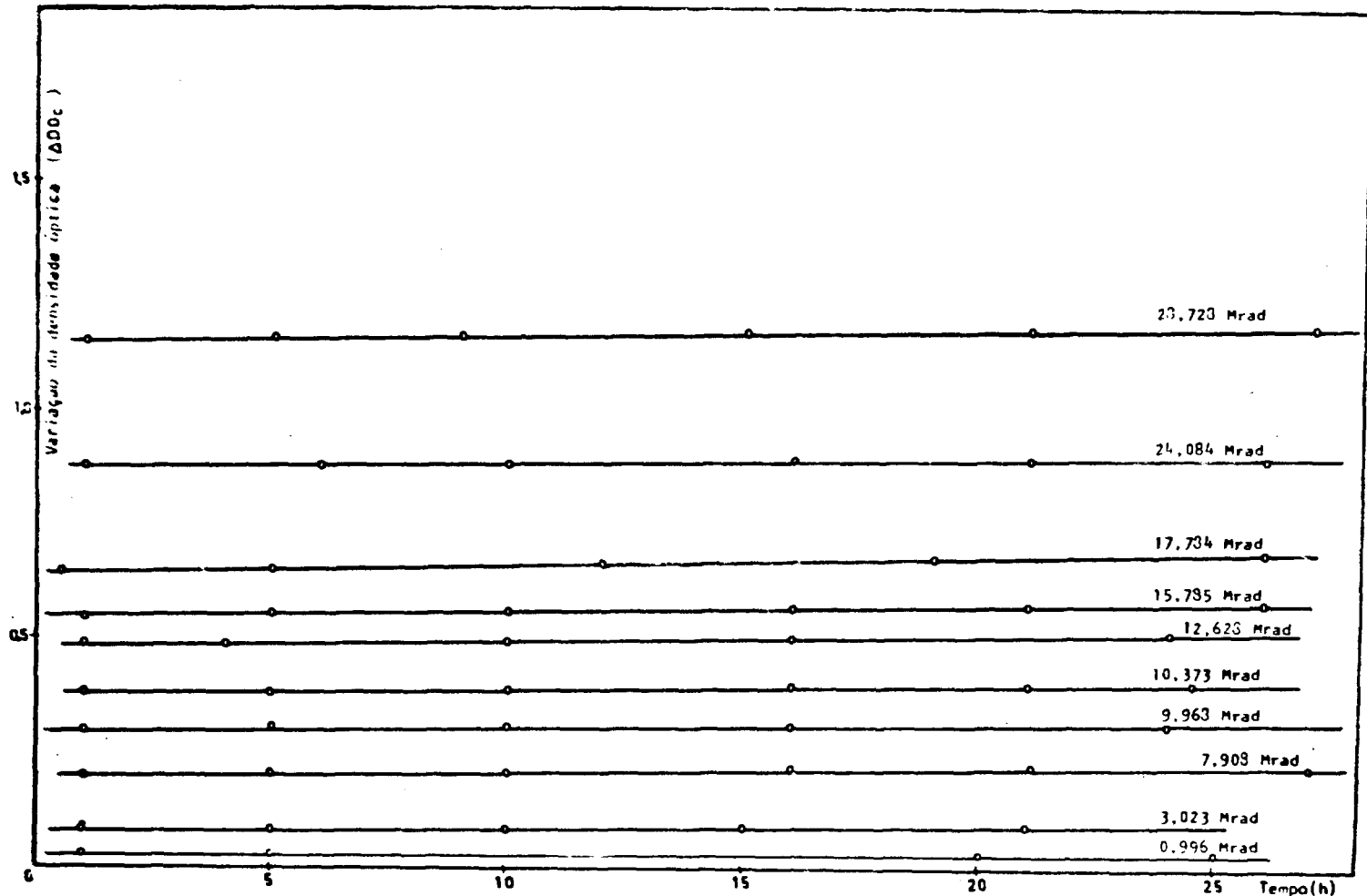


Figura 9 - Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Francois para o Comprimento de Onda de 303 nm

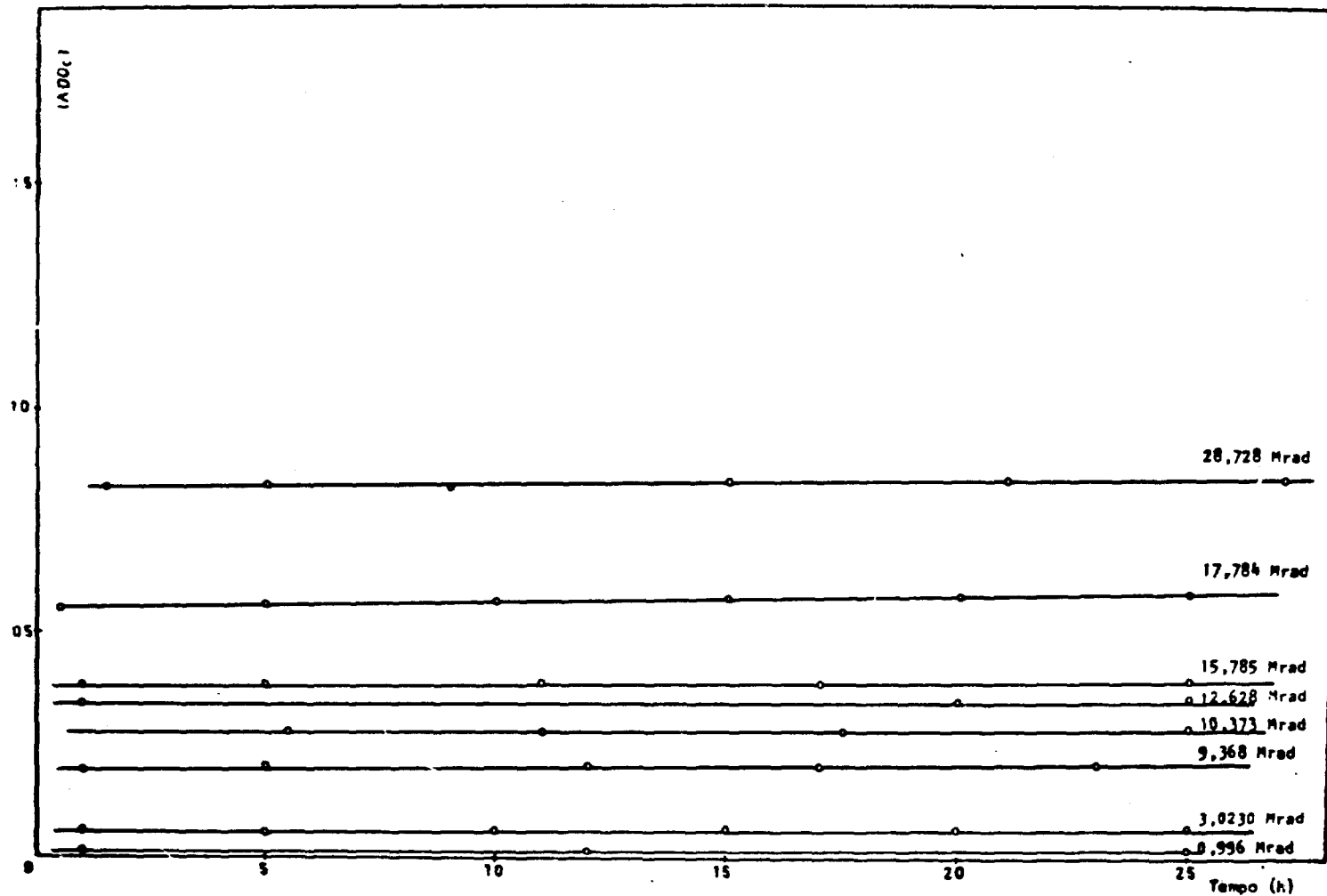


Figura 10 - Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 312 nm

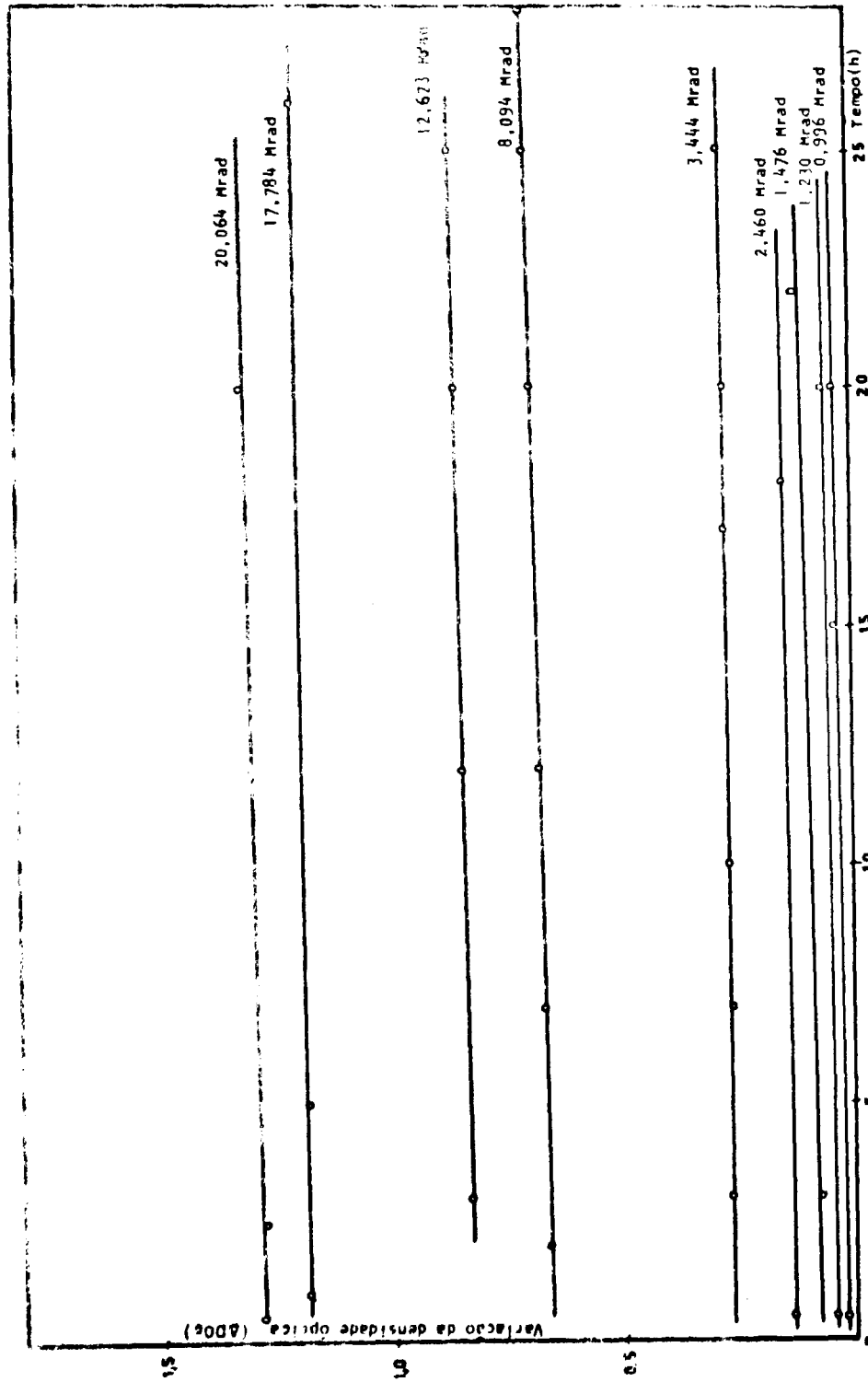


Figura 11 — Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 290 nm

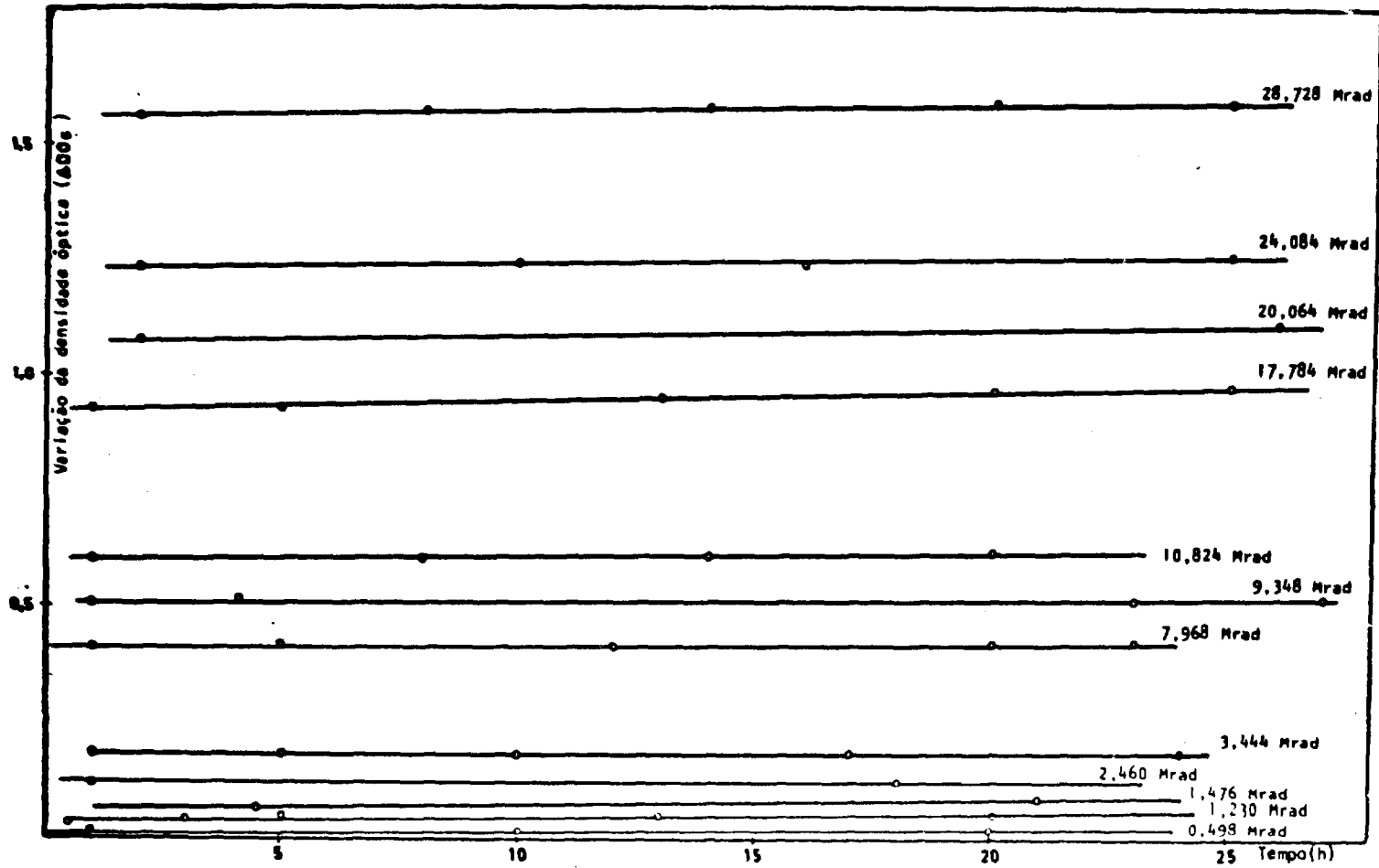


Figura 12 — Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 294 nm

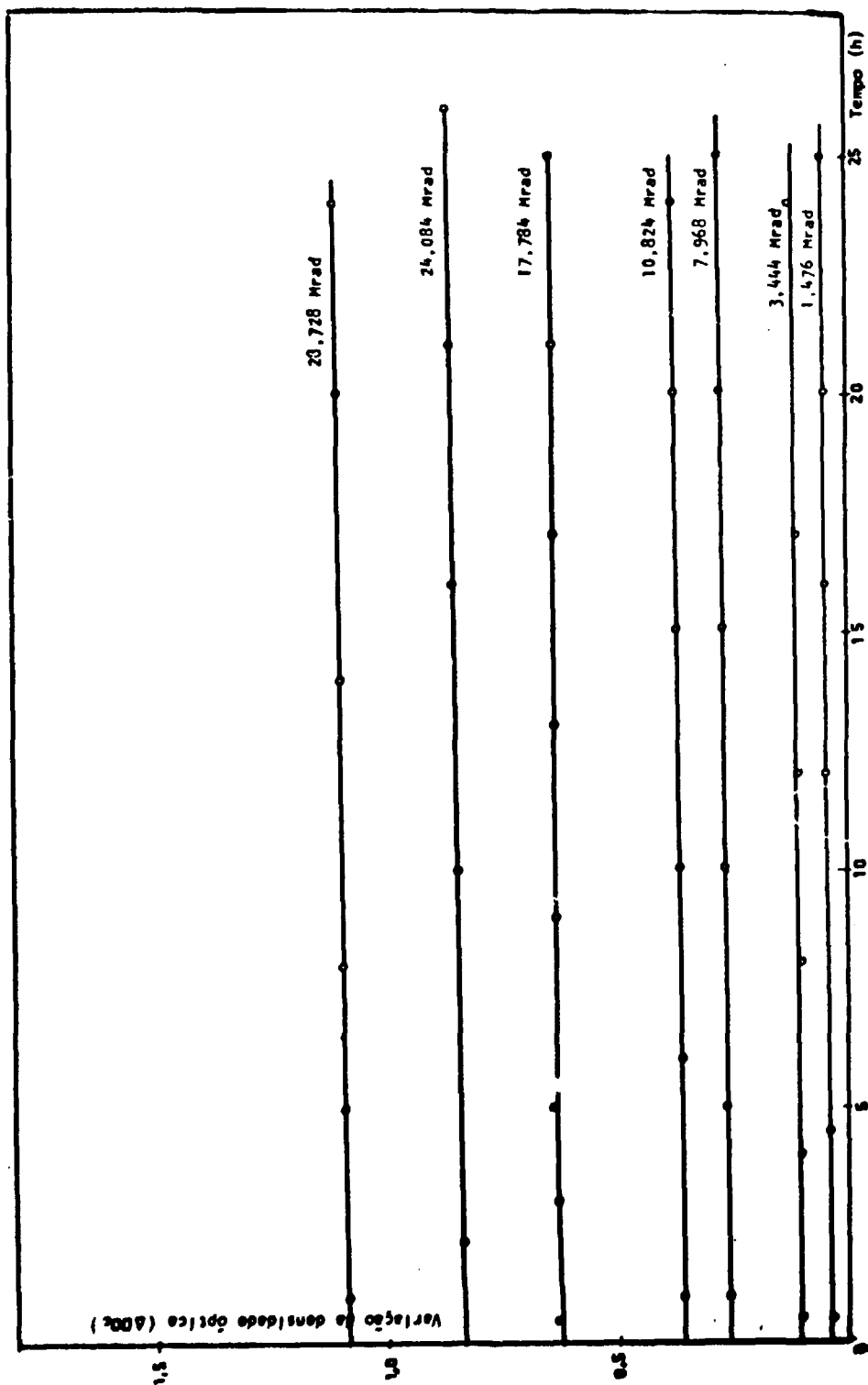


Figura 13 - Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Japonesês para o Comprimento de Onda de 303 nm

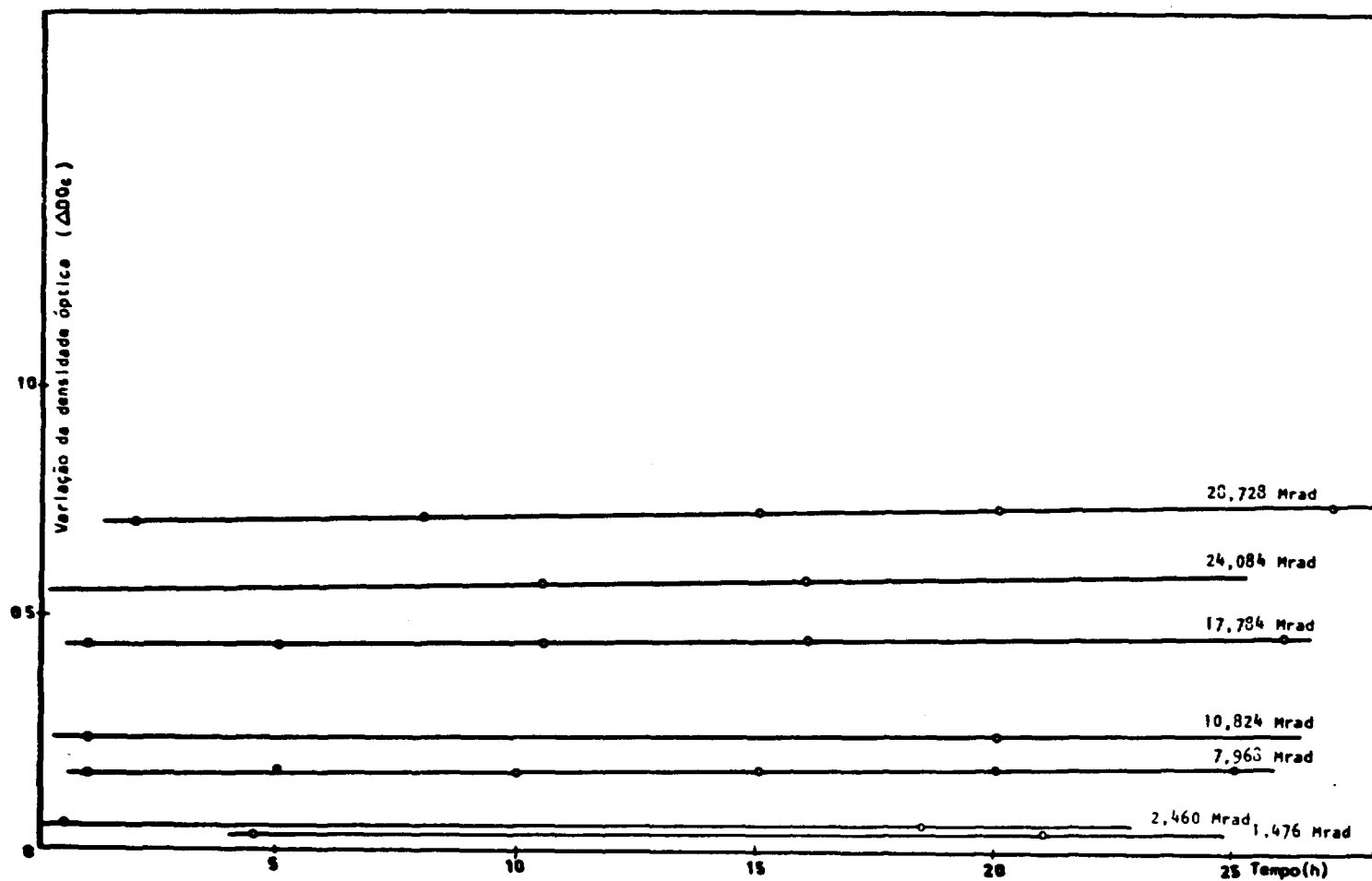


Figura 14 - Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 312 nm

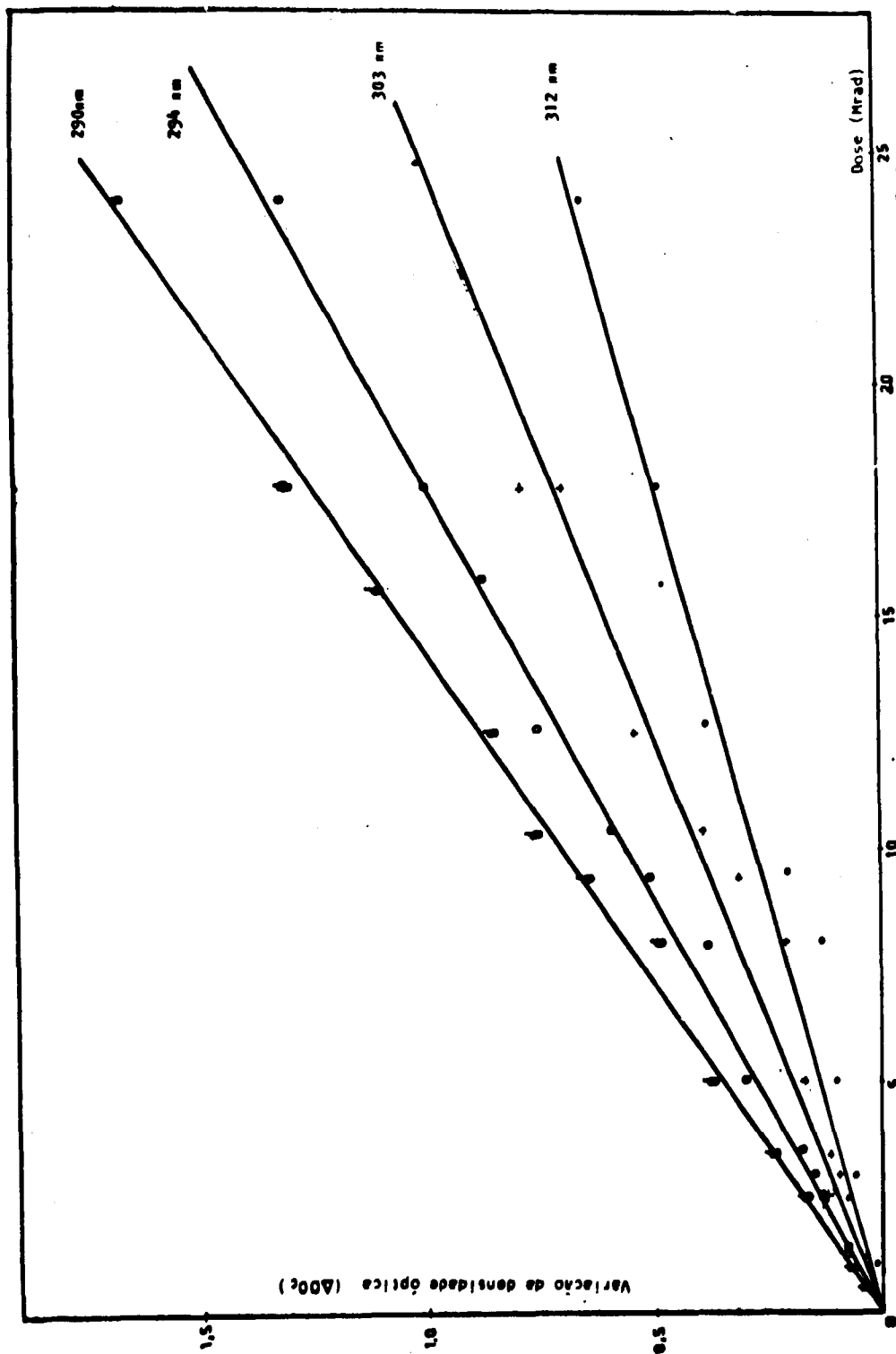


Figura 15 - Variação da Densidade Óptica com a Dose do Filme de CTA-Françós para Diversos Comprimentos de Onda

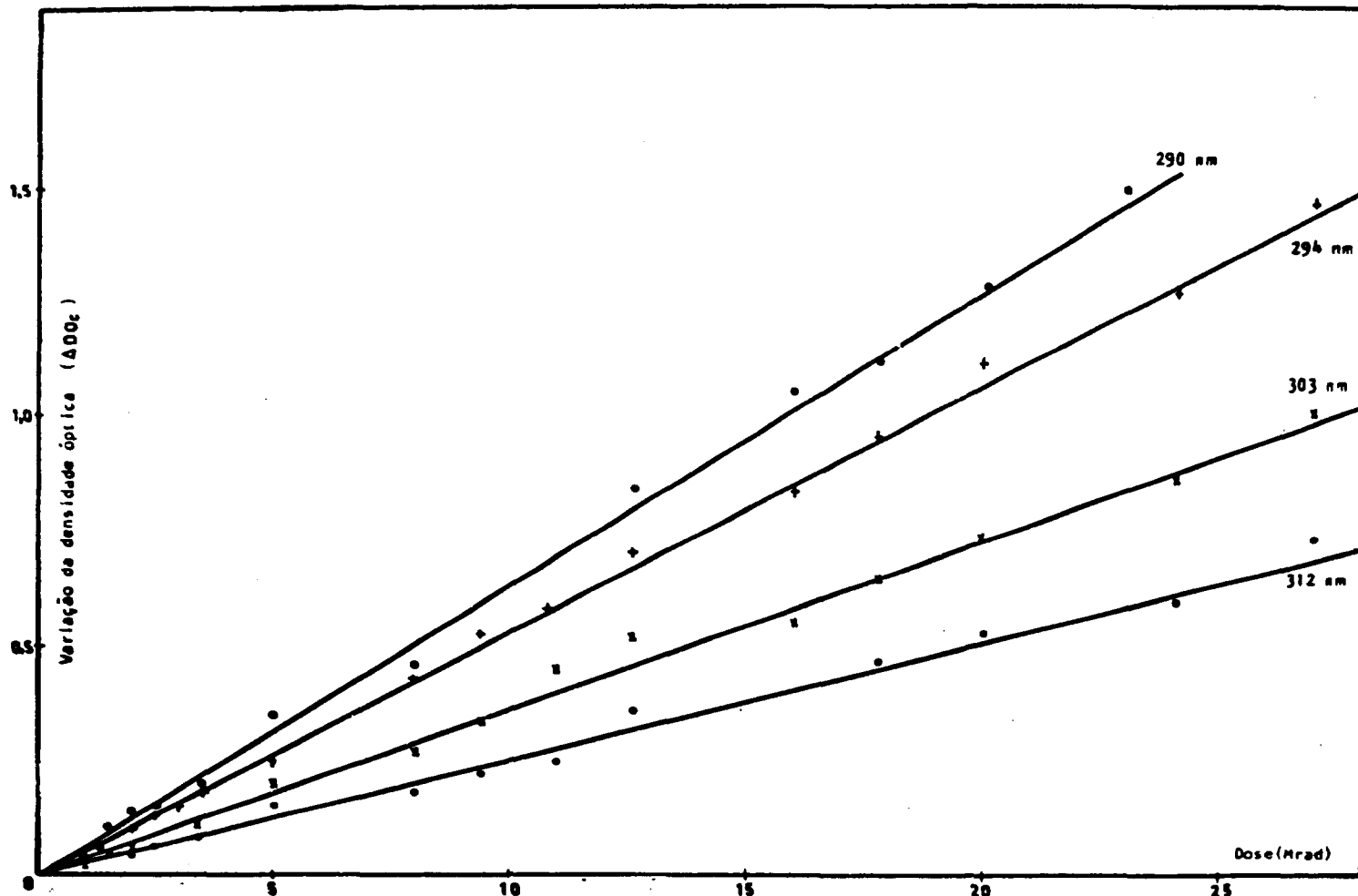


Figura 16 - Variação da Densidade Óptica com a Dose do Filme de CTA-Japonês para Diversos Comprimentos de Onda

4.6 - Escolha do Tempo de Espera entre o Término da Irradiação e a Leitura Espectrofotométrica

Um parâmetro importante e que foi verificado anteriormente que influi na resposta do filme para propósito dosimétrico é o tempo de espera. Ao fazer-se a curva de calibração do filme, todas as leituras de densidade óptica devem ser feitas para um mesmo tempo de espera, já foi verificado pelas Figuras 7 a 14 que há um acréscimo da densidade óptica com o tempo.

Para uma análise pormenorizada, estendeu-se o intervalo entre o término da irradiação e a leitura de densidade óptica para valores de 30 minutos até 200 horas. Estes resultados podem ser vistos nas Figuras 17 a 20, para as retas cujos comprimentos de onda apresentaram os maiores coeficientes de correlação como também uma menor variação da densidade óptica com o tempo de medida. Além disso nesses comprimentos de onda se conseguiu uma melhor determinação de doses inferiores a 1 Mrad.

Verificou-se que é a partir de 60 horas após o término da irradiação que a densidade óptica apresenta um valor relativamente constante com o tempo. Portanto, o ideal seria fazer a leitura de densidade após 60 horas, ou melhor ainda, para garantir uma perfeita concordância dos dados, que esta fosse efetuada após 70 horas. Assim o tempo ideal da leitura espectrofotométrica escolhido é o de 70 horas. Porém, por motivos práticos e uma vez que a variação da densidade óptica com o tempo não apresenta um valor muito grande, sendo da ordem do erro experimental, pode-se escolher um outro valor para o tempo de espera, desde que todas as leituras de densidade óptica que serão utilizadas na curva de calibração sejam feitas num mesmo tempo de espera. Pode tomar-se por exemplo, como tempo padrão fixo, 25 horas.

4.7 - Escolha do Comprimento de Onda Ideal para a Leitura de Densidade Óptica

Da análise dos espectros de densidade óptica, em função do comprimento de onda observado, em relação ao tempo, chegou-se à conclusão que a região de comprimento de onda de maior interesse situa-se entre 290 nm e 300 nm, levando-se em conta o intervalo de dose que se quer medir: 0,25 Mrad a 25 Mrad. Da observação das retas das Figuras 15 e 16 escolheu-se então para o filme de CTA francês um comprimento de onda de 290 nm e de 294 nm para o filme CTA japonês. Com base nesses comprimentos de onda serão traçadas as curvas características dos filmes de CTA.

4.8 - Fatores que Afetam a Reprodutibilidade da Resposta do Filme

Entre os fatores principais que afetam a determinação da dose absorvida pelo filme plástico, por meio da mudança da densidade óptica, destacam-se os ambientais, que podem causar muitos efeitos na resposta do filme. Destacam-se:

4.8.1 - Efeitos de Temperatura

Já se verificou⁽¹⁷⁾ que para irradiações no intervalo de temperatura entre 20°C e 40°C, a resposta relativa do filme é aproximadamente constante e igual a 1, variando sensivelmente para valores abaixo de 20°C e acima de 40°C. Assim, fez-se um levantamento das variações de temperatura no compartimento de irradiação durante as irradiações.

Por meio de um termo-par, verificou-se que a temperatura no interior da câmara variou desde a temperatura ambiente até um valor de 35°C, após 20 minutos de irradiação, permanecendo constante até o término das irradiações. Evitou-se assim o erro nas leituras de densidade óptica provenientes da temperatura, uma vez que todas as irradiações foram feitas nestas condições.

Para verificar o comportamento do filme de CTA com a temperatura, irradiaram-se várias

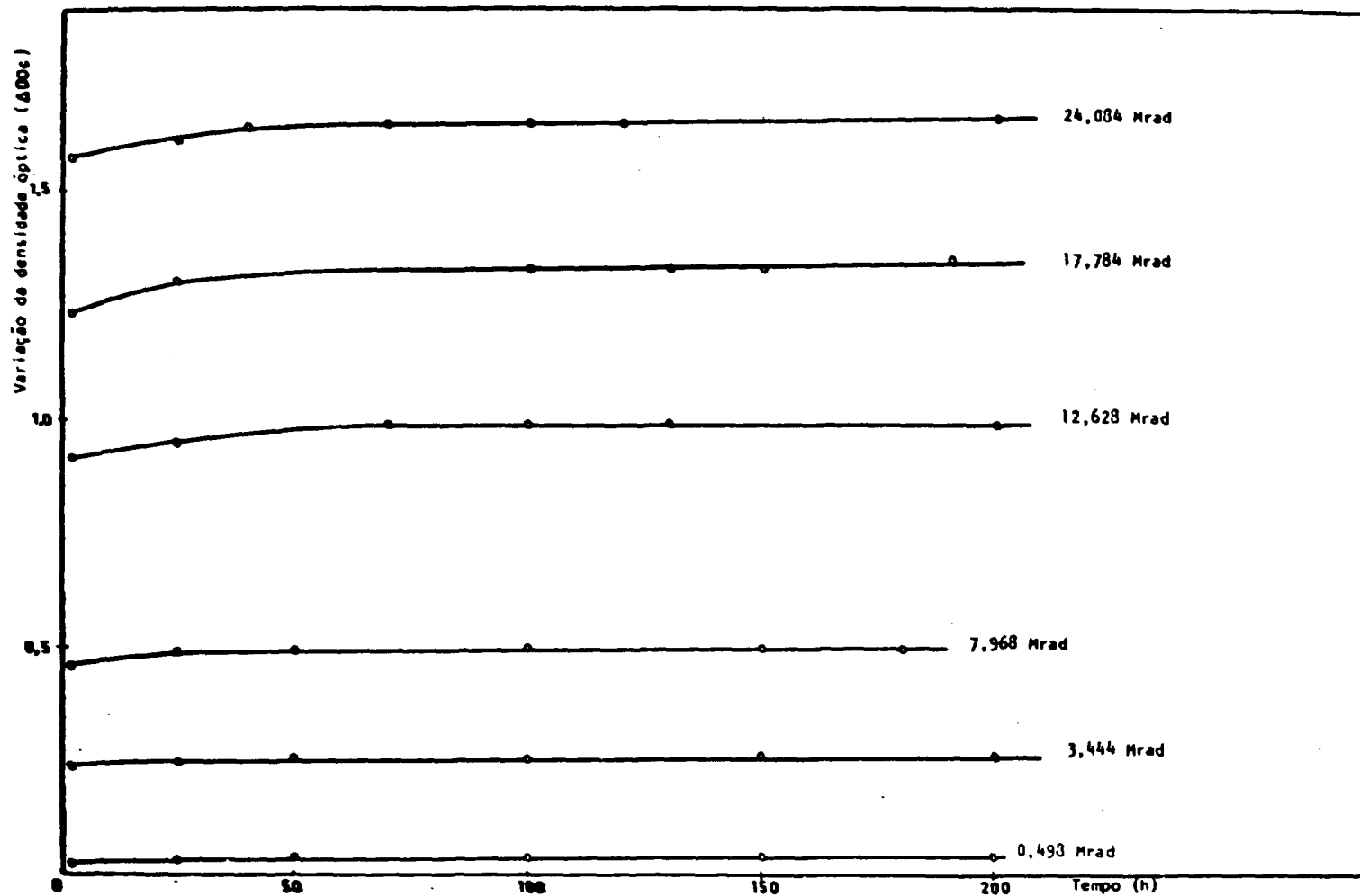


Figura 17 - Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 290 nm

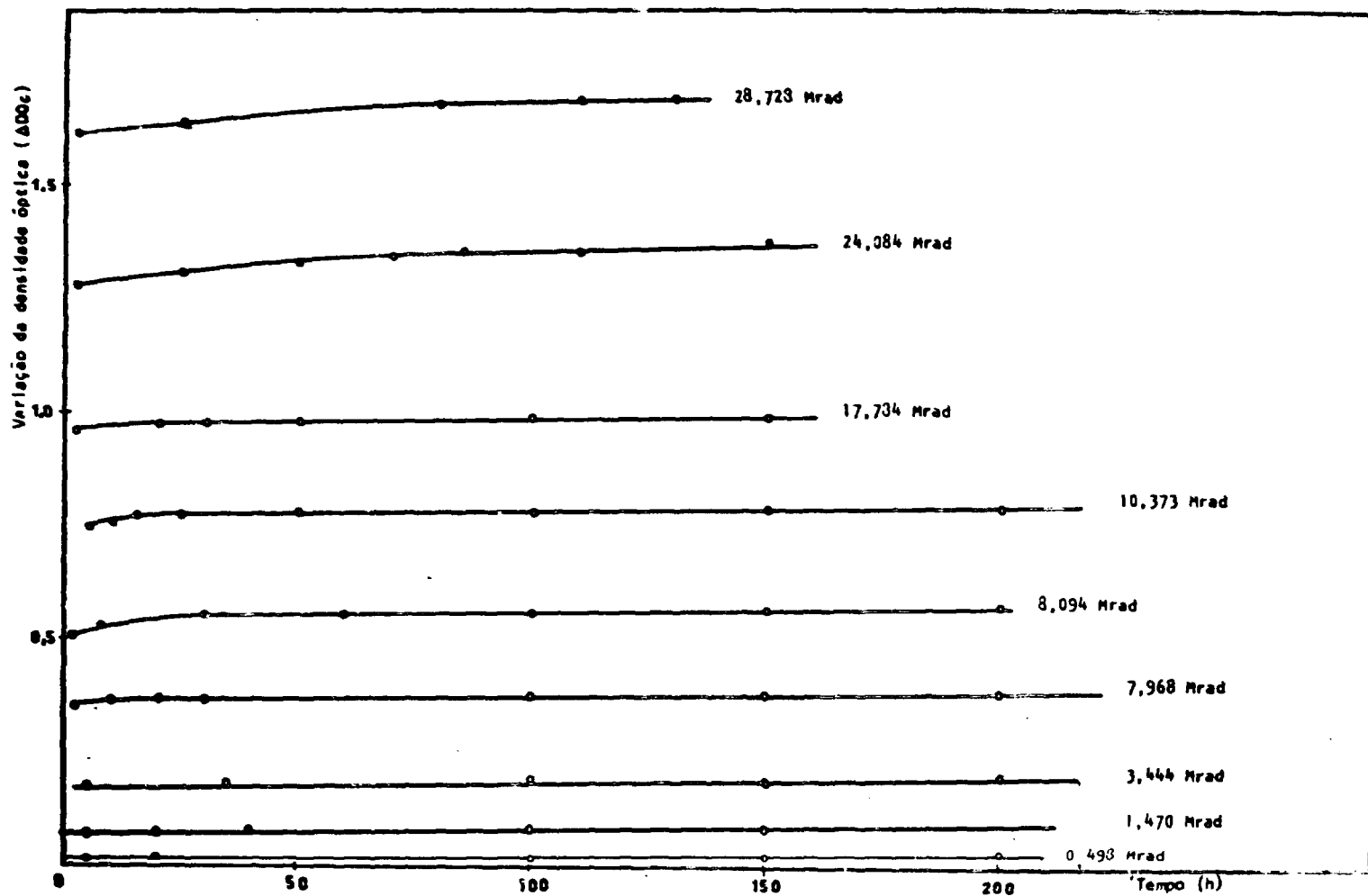


Figure 18 - Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Francês para o Comprimento de Onda de 294 nm

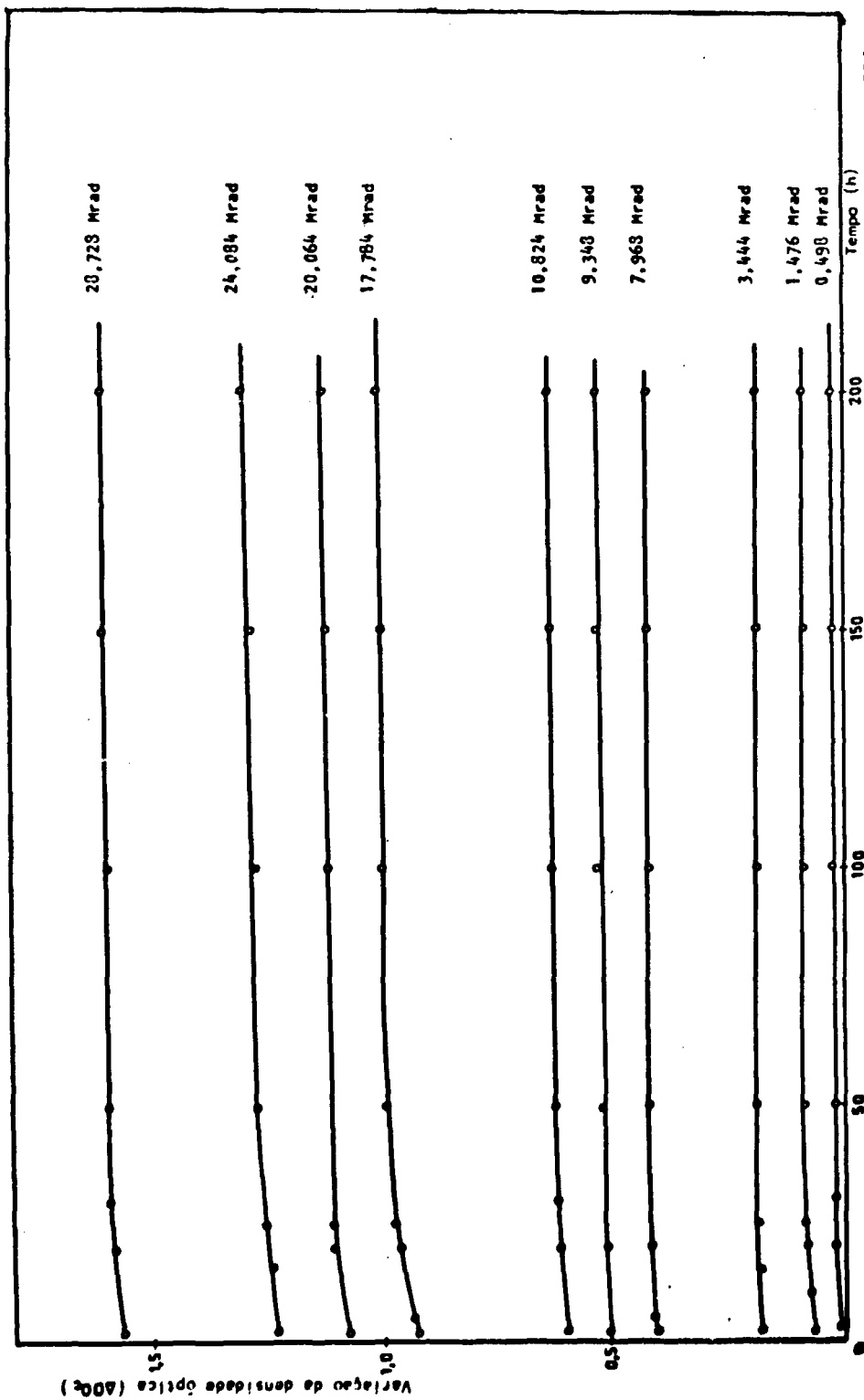


Figura 19 - Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Japonesês para o Comprimento de Onda de 294 nm

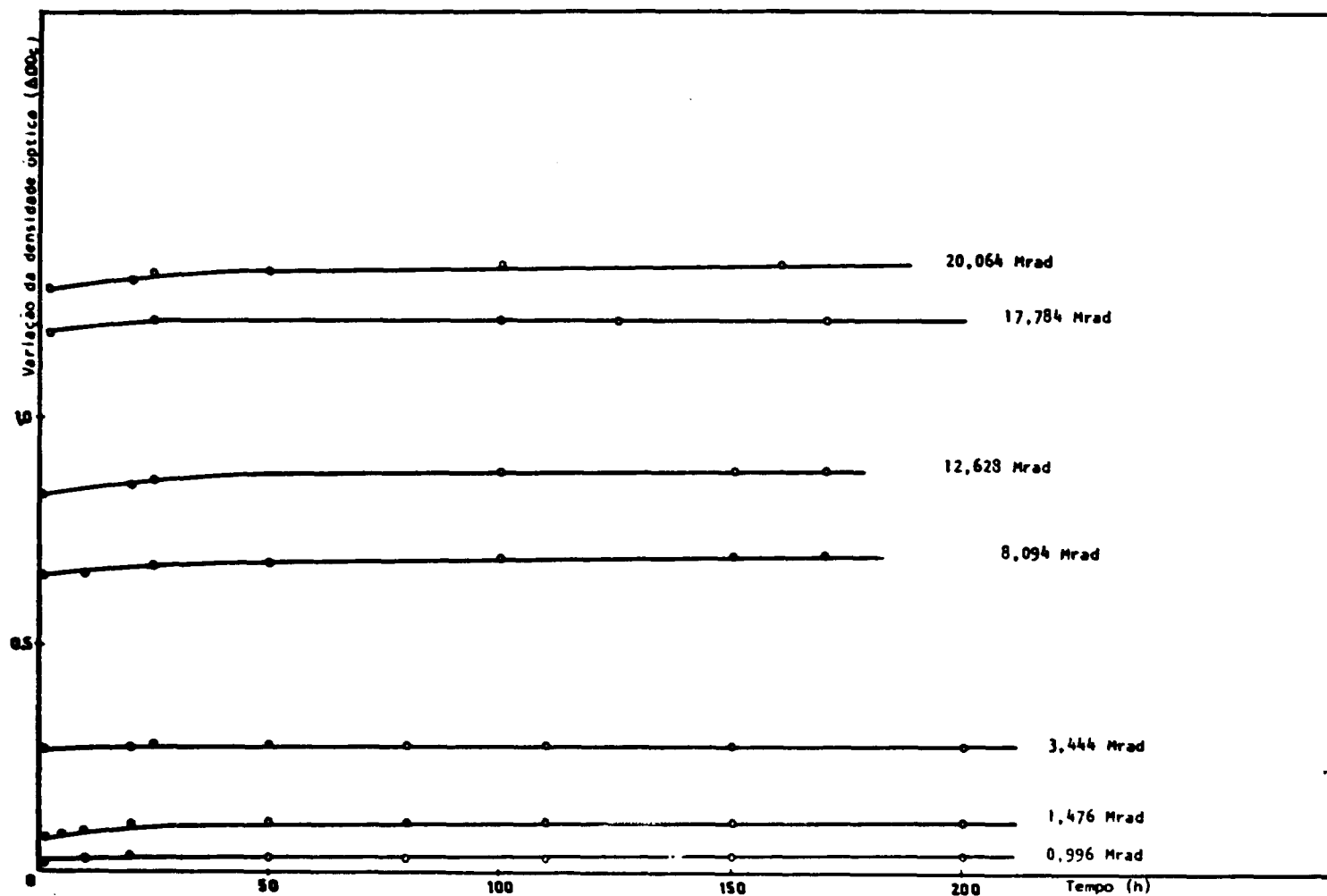


Figura 20 -- Variação da Densidade Óptica em Função do Tempo após a Irradiação do Filme de CTA-Japonês para o Comprimento de Onda de 290 nm

amostras às temperaturas de 0°C, 20°C, 30°C, 40°C, 60°C e 80°C que foram posteriormente estocadas por um período de 200 horas, à temperatura ambiente.

A Figura 21 mostra a dependência com a temperatura durante a irradiação dos dois filmes, em termos da resposta relativa $(\Delta D.O.)_{t_i} / (\Delta D.O.)_{t_o}$

onde:

$(\Delta D.O.)_{t_o}$ é o valor da variação da densidade óptica corrigida apresentado pelo filme para irradiações à temperatura de calibração.

$(\Delta D.O.)_{t_i}$ é o valor da variação da densidade óptica corrigida apresentado pelo filme para irradiações à temperatura t_i diferente da calibração.

O comportamento da resposta em função do tempo após as irradiações para estas temperaturas de irradiação pode ser visto na Figura 22 para o filme CTA francês e na Figura 23 para o japonês. O estudo desse comportamento foi efetuado com o espectrofotômetro HITACHI.

Se submetemos um conjunto de amostras a um tratamento térmico a 50°C, durante 1 hora, após as irradiações, verifica-se que a resposta do filme não se altera, apresentando uma variação com o tempo semelhante às amostras que não sofreram tratamento térmico, sendo da ordem do erro experimental.

4.8.2 – Exposição à Luz Solar

Para verificar-se a influência da luz solar expôs-se após a irradiação a 2,964 Mrad, amostras de CTA francês à luz solar indireta por um período de 110 horas. O comportamento apresentado por uma dessas amostras pode ser visto na Figura 24, juntamente com o comportamento de uma amostra irradiada nas mesmas condições, porém não expostas à luz solar. O espectro desta foi obtido por meio do espectrofotômetro ZEISS Modelo DMR-21 de feixe duplo.

Verificou-se um aumento da densidade óptica para a amostra que foi exposta à luz, porém não houve modificação na forma do espectro apresentado pela amostra. Para o comprimento de onda selecionado de 290 nm a variação de densidade óptica foi de 5,6%.

4.8.3 – Danos na Superfície dos Filmes: Riscos e Detritos

Se os filmes apresentarem danos superficiais, por exemplo, riscos e ranhuras, estes terão uma influência no feixe de luz ultravioleta incidente de tal forma que parte desta luz que incide será refletida pela ranhura ocasionando uma diminuição na luz transmitida pela amostra e conseqüentemente um aumento aparente na absorção óptica, não característico da composição da amostra, mas sim de um fator externo a ela, causando dessa forma um erro na determinação da variação de densidade óptica.

Para verificar esta influência irradiaram-se diversas amostras a uma dose de 8,034 Mrad; fizeram-se leituras de densidade óptica de amostras propositalmente riscadas que comparadas com as de um conjunto de amostras sem danos superficiais, verificou-se um aumento de densidade óptica de 10%.

No que refere à variação da resposta do filme, devido a detritos na sua superfície, verificou-se que ele apresentou um aumento de densidade óptica de cerca de 17% para uma amostra irradiada a 11,822 Mrad e para o comprimento de onda de 294 nm. A modificação no espectro de absorção ultravioleta da amostra comportou-se conforme a Figura 25.

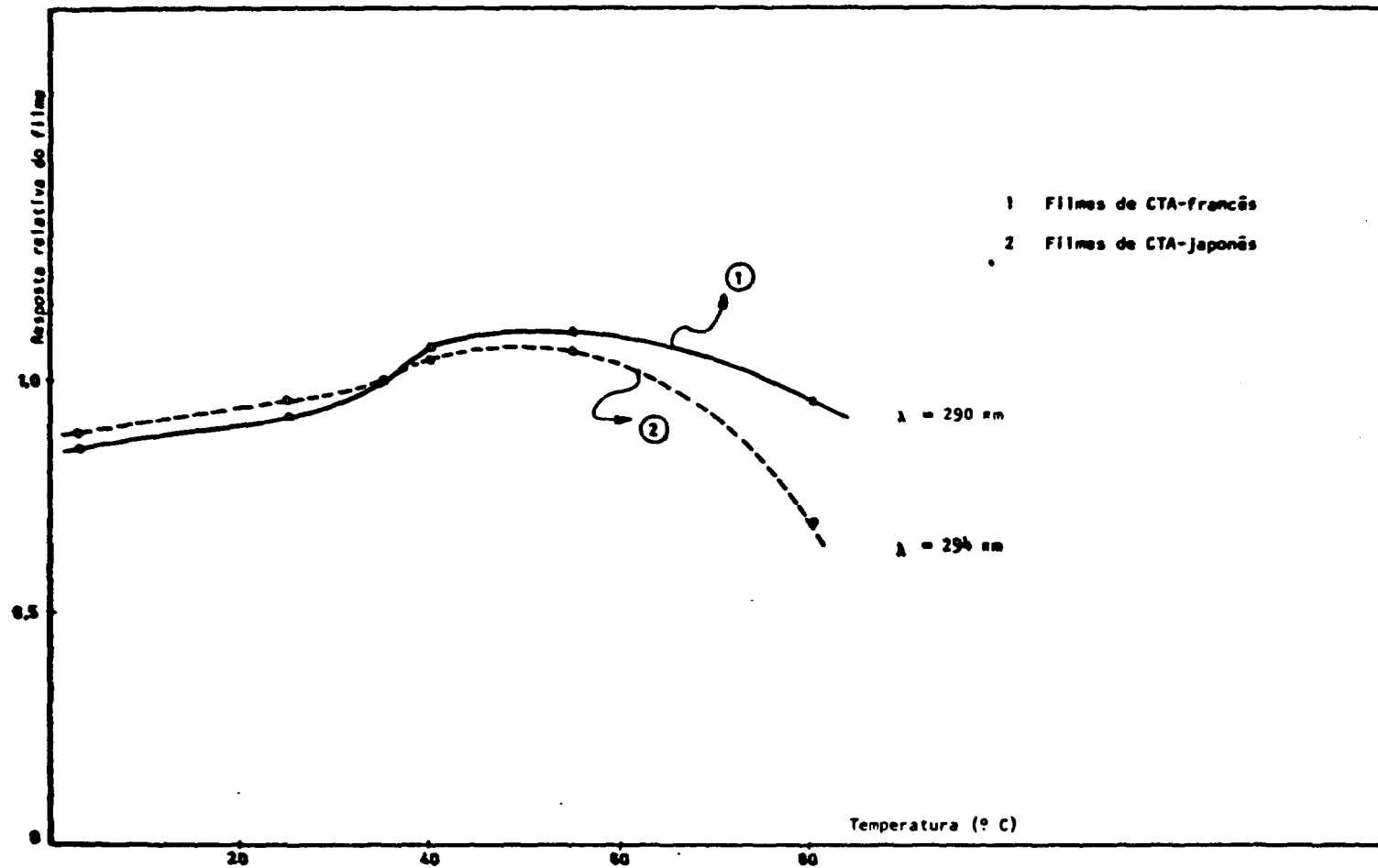


Figura 21 - Resposta dos Filmes de CTA em Função da Temperatura Durante a Irradiação Relativa à Temperatura de Calibração

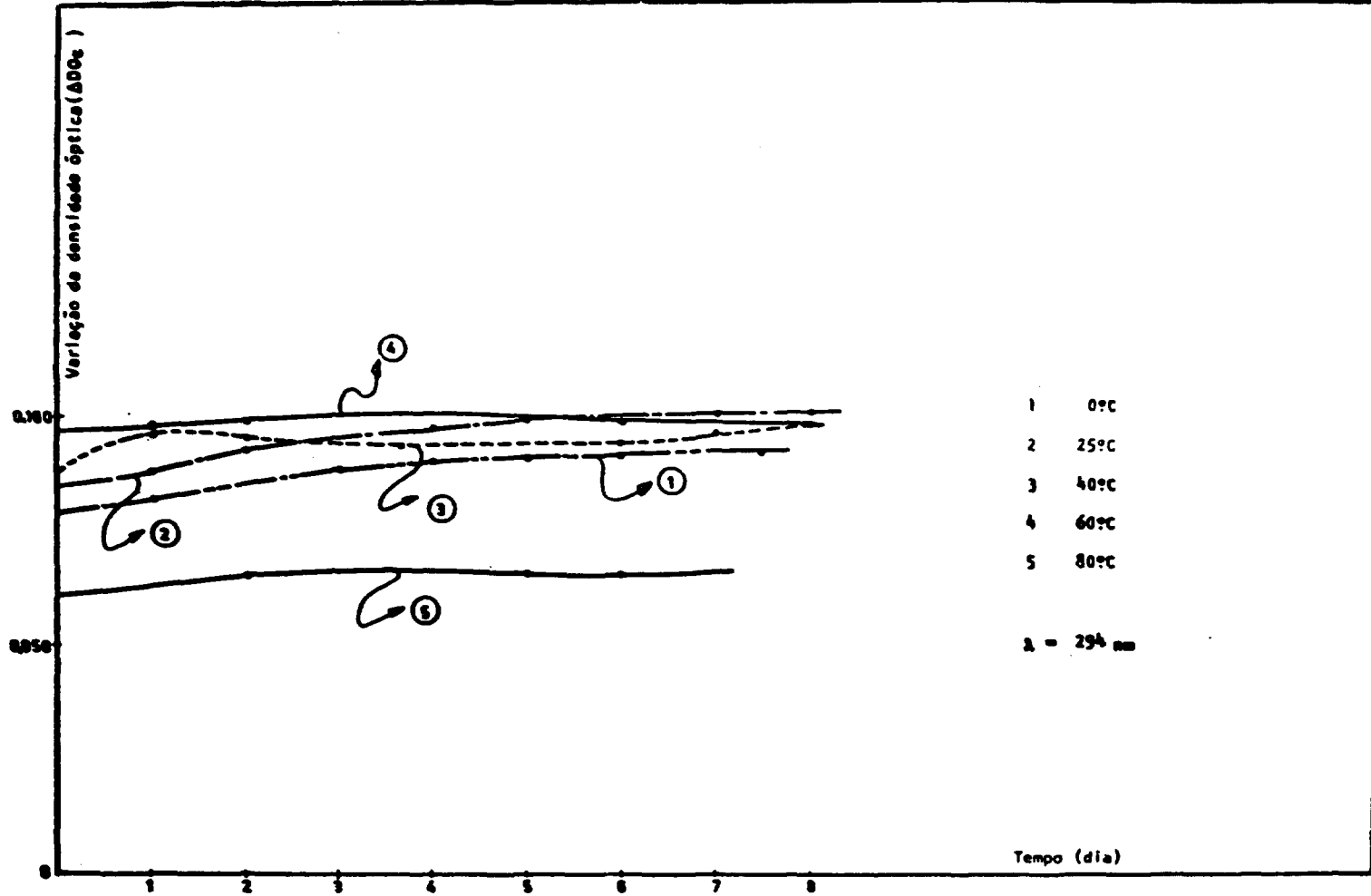


Figura 22 - Variação da Densidade Óptica Corrigida em Função do Tempo após a Irradiação para Diferentes Temperaturas de Irradiação para o Filme de CTA-Japone Irradiado a 1,550 Mrad

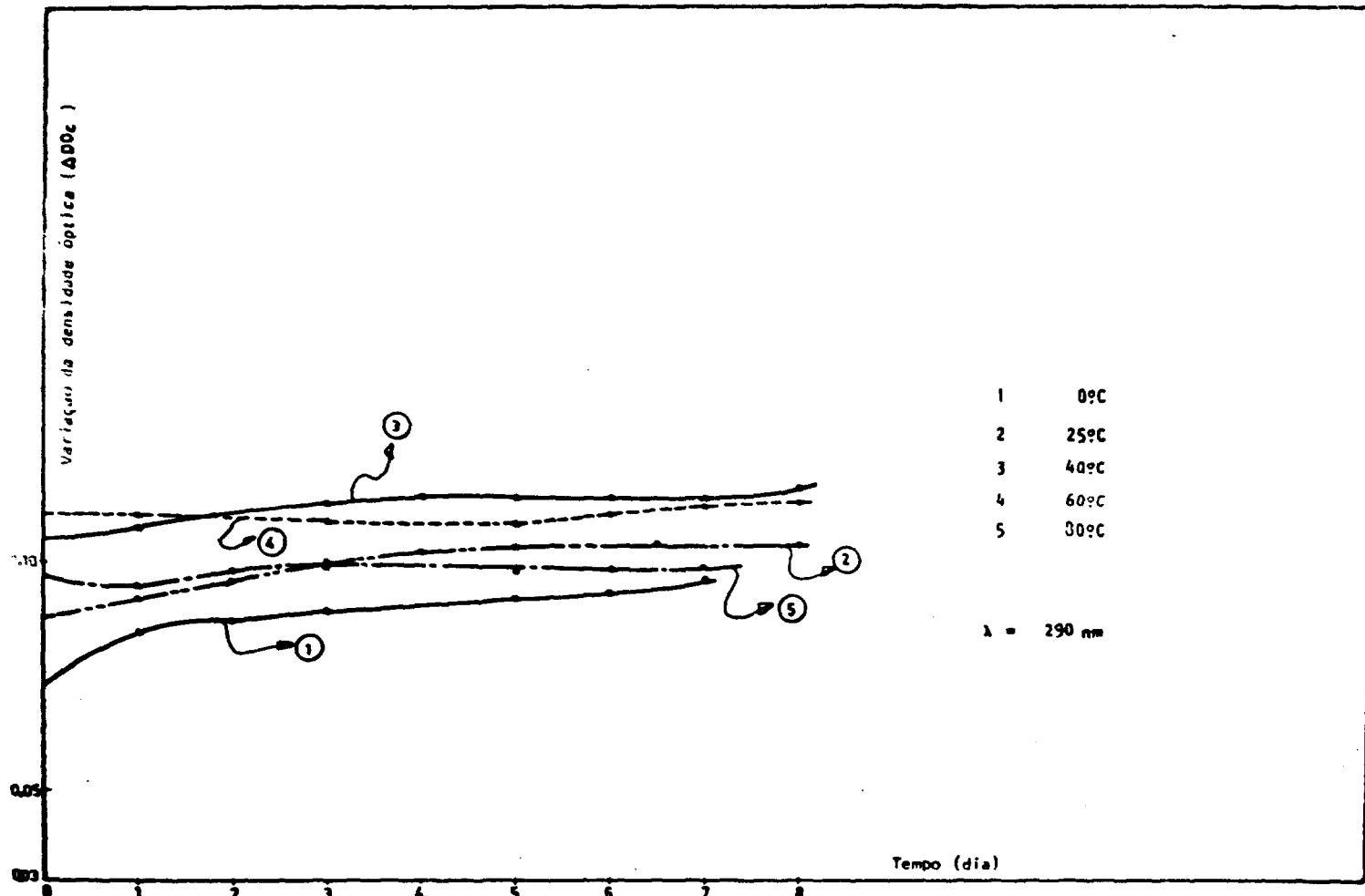


Figura 23 - Variação da Densidade Óptica Corrigida em Função do Tempo após a Irradiação para Diferentes Temperaturas de Irradiação para o Filme de CTA-Francês Irradiado a 1,550 Mrad

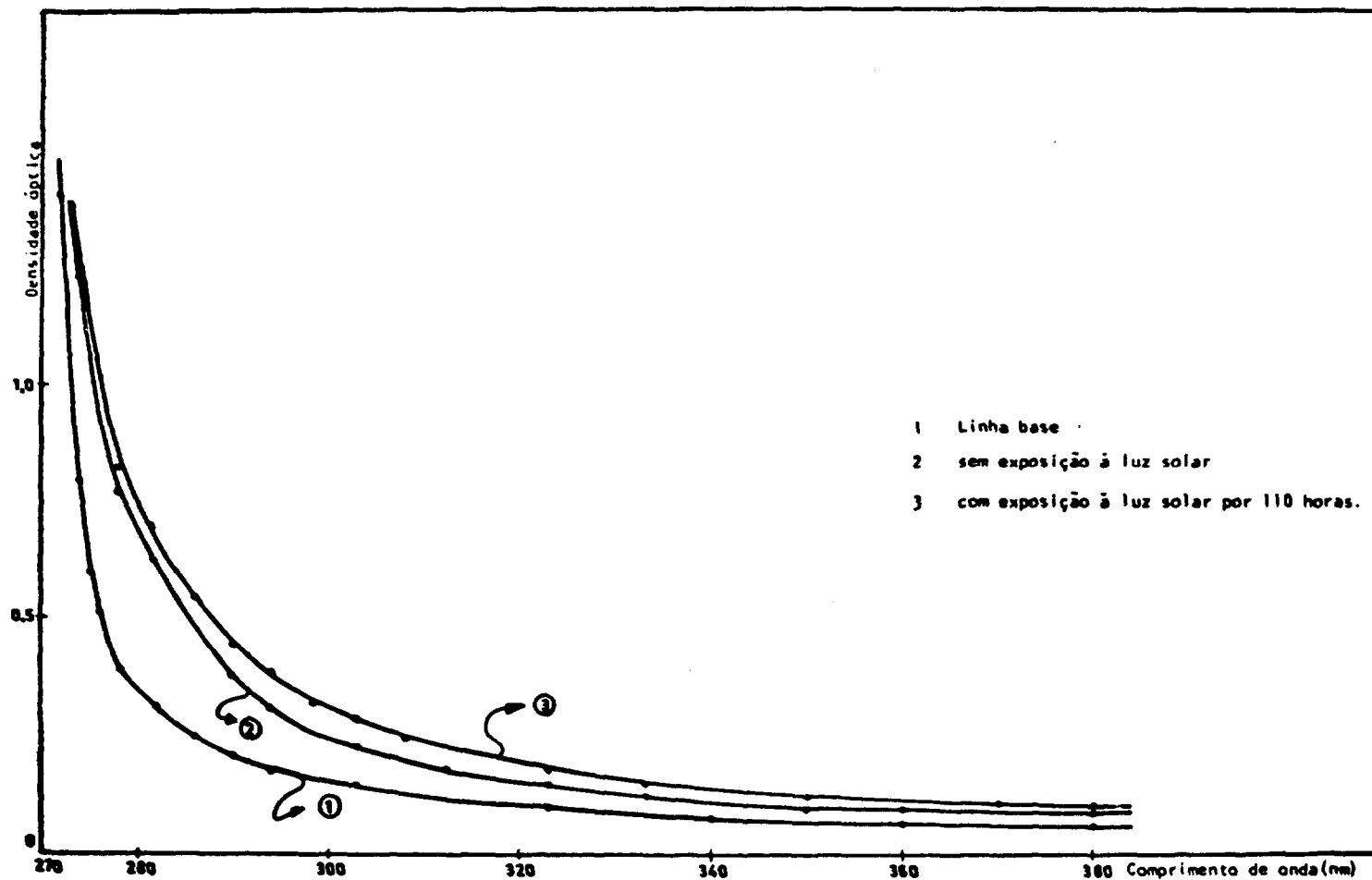


Figura 24 - Efeito da Luz Solar no Espectro de Absorção Óptica do Filme de CTA-Francois Irradiado a 2,984 Mrad

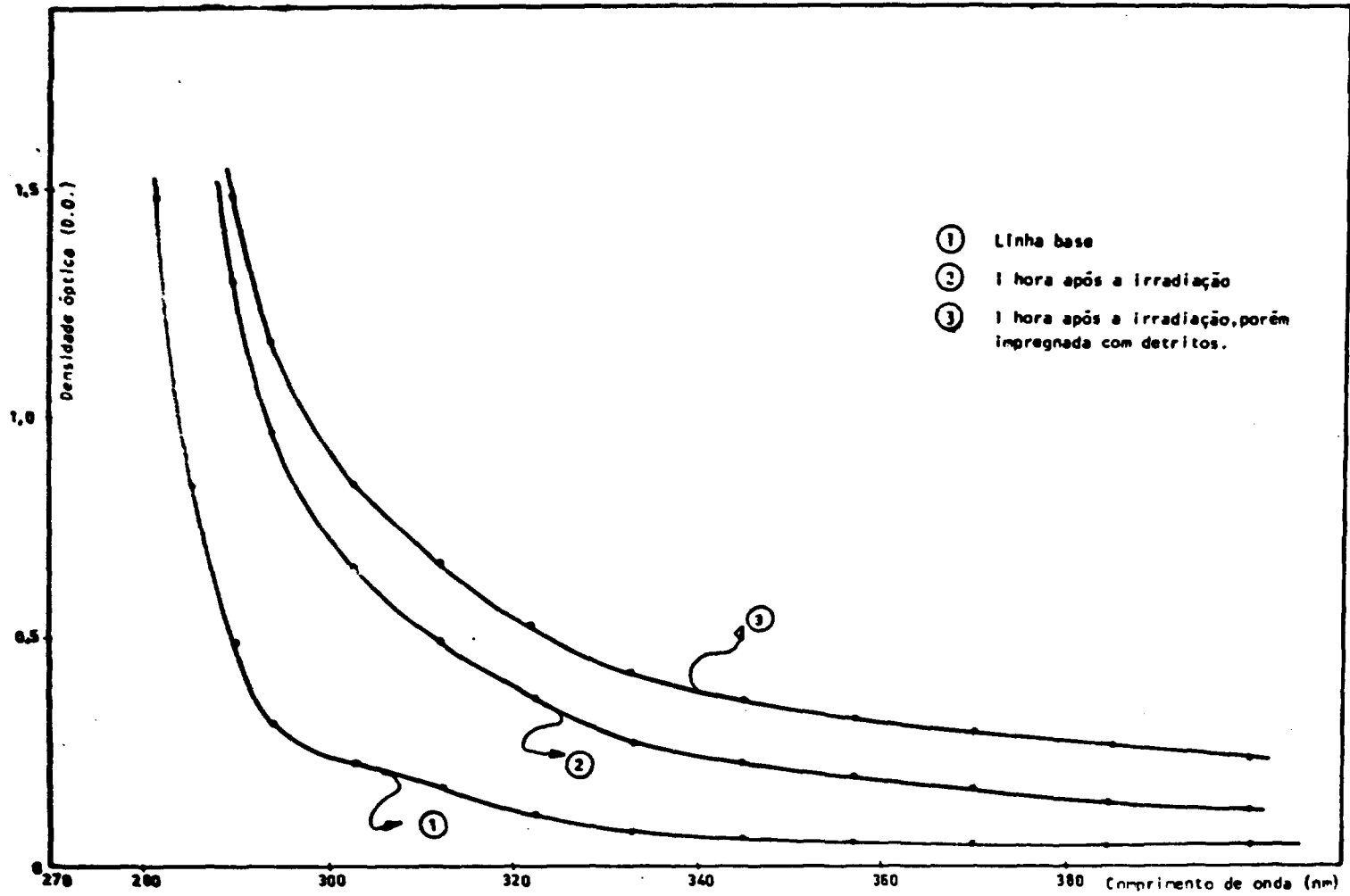


Figura 25 — Efeito de Danos Superficiais no Espectro de Absorção Óptica do Filme de CTA-Japonês Irradiado a 11,822 Mrad

4.8.4 – Regime de Irradiação

Como para este tipo de filme o dano causado pela radiação gama apresenta um caráter permanente e como este dano é função da dose absorvida pelo filme, fez-se um estudo da influência do regime de irradiação na resposta do filme. Irradiaram-se diversas amostras a uma mesma dose, porém variando-se o regime de irradiação: contínuo e ininterrupto com um intervalo de 3 horas de tempo de espera.

A variação da densidade óptica observada foi quase a mesma para os dois conjuntos de amostras, a variação verificada foi a mesma observada para um conjunto de amostras irradiado nas mesmas condições. Portanto o regime de irradiação não apresentou influência na resposta dos filmes.

4.8.5 – Efeito da Luz Ultravioleta

Sabe-se que ocorre a formação de radicais livres como também outras modificações quando se expõem filmes de triacetato de celulose a um feixe de luz ultravioleta e estes danos podem ser estudados por espectroscopia ESR ("electron spin resonance"), notando-se portanto uma degradação fotoquímica⁽¹⁴⁾. Porém, esta degradação ocorre em menor ou maior grau em função do comprimento de onda da luz ultravioleta incidente, tempo de exposição etc.

Pelo método de espectrofotometria ultravioleta usado com propósito dosimétrico, emprega-se um feixe de luz ultravioleta por um período de tempo muito pequeno (alguns segundos), suficiente apenas para registrar o valor da densidade óptica do filme e insuficiente para causar qualquer dano na estrutura do filme de CTA.

4.8.6 – Absorção de Água pelo Filme de CTA

Para verificar a absorção de água pelo filme de CTA foram feitos os testes segundo as normas ASTM-Designação – 570 – 63 (reaprovada em 1972)⁽²⁰⁾, com um conjunto de 10 filmes de procedência japonesa, colocando-os em água destilada por: 1 hora, 1 dia, 1 semana, 2 semanas e 1 mês, onde ocorreu a saturação. Verificou-se um aumento em peso de 1,5% em média.

Para verificar a influência desta absorção de água no filme tirou-se o espectro ultravioleta dos filmes no espectrofotômetro ZEISS, antes e depois dos ensaios, verificando-se uma modificação no seu espectro como pode ser visto na Figura 26. Posteriormente as amostras foram irradiadas a 0,4 Mrad, 0,8 Mrad, 3 Mrad e 5 Mrad. Na Figura 26, vê-se o espectro induzido pela radiação para 5 Mrad.

Neste caso notou-se que a variação de densidade óptica induzida pela radiação foi semelhante a induzida sem o pré-tratamento com água, onde o erro apresentado foi da ordem do experimental (5,3%).

O comportamento da resposta em relação ao tempo foi semelhante ao apresentado pelas amostras que não tiveram este tratamento.

Levando-se em conta todos estes efeitos descritos acima e sua influência na resposta do filme pode-se minimizar os erros daí decorrentes e portanto aumentar a reprodutibilidade das medidas de doses.

No que se refere aos efeitos da temperatura comprovou-se que para a temperatura no interior da câmara durante as irradiações sendo da ordem de 35°C a medida de dose não fica influenciada. Evitando-se danos superficiais, o que é perfeitamente possível, a resposta do filme não se altera. Como a exposição à luz ultravioleta é apenas de alguns segundos, isso não afeta a resposta do filme. Controle-se perfeitamente a influência da luz solar na resposta do filme mantendo-se o filme sempre envolto em

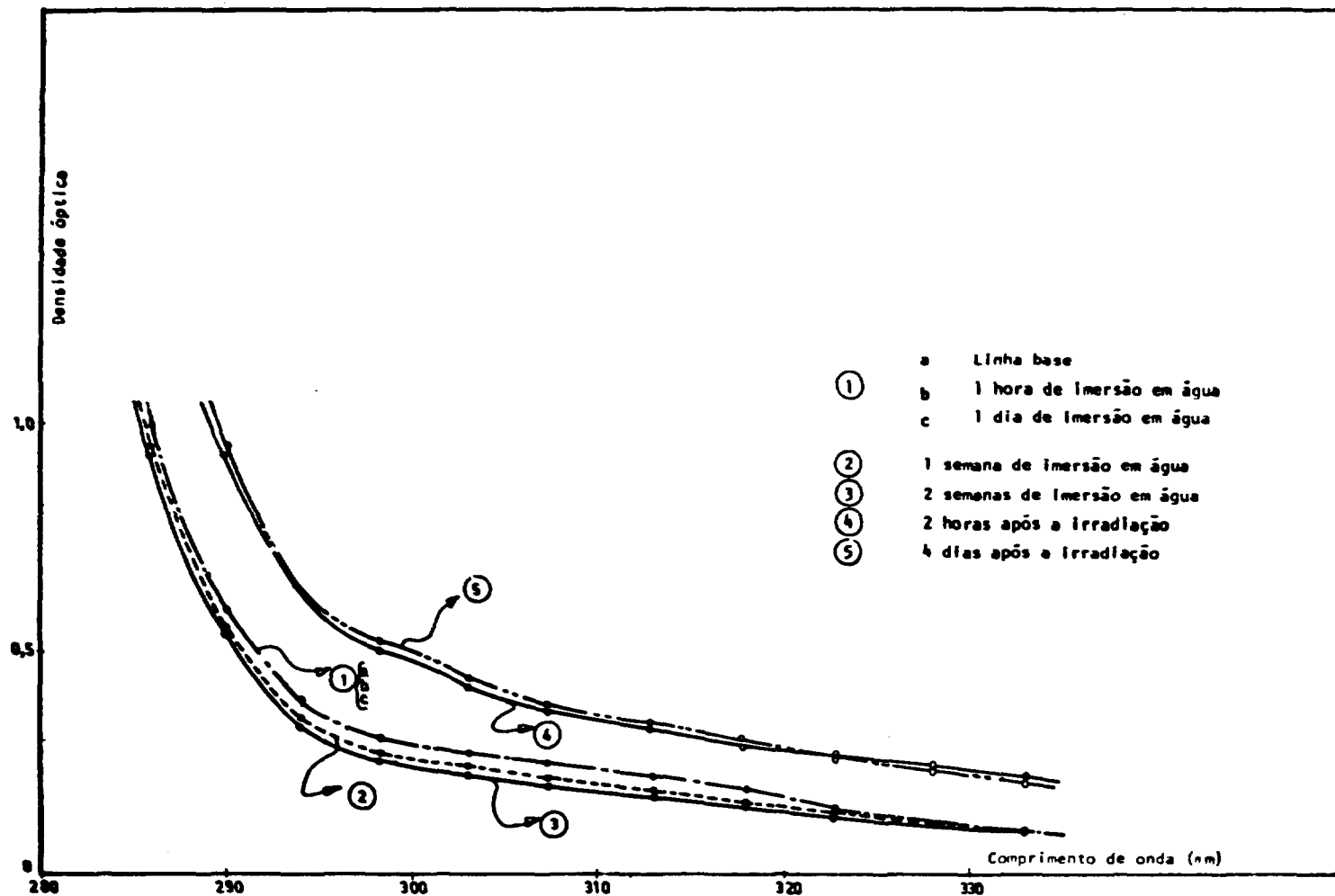


Figura 26 — Efeito da Absorção de Água no Espectro de Densidade Óptica para uma Amostra de CTA-Japonês Irradiada a 5 Mrad

papel alumínio. A resposta do filme não sofre influência do regime de irradiação, medindo doses totais absorvidos pelo filme.

A absorção de água pelo filme foi pequena, não influenciando na variação da densidade óptica induzida pela radiação gama.

Concluiu-se que esses filmes podem ser usados para a determinação de altas doses de radiação gama com uma boa reprodutibilidade nas medidas, levando-se em conta estas influências.

4.9 – Análise Estatística dos Dados Obtidos

Como os dados obtidos das variações de densidade óptica apresentadas pelos filmes CTA francês e japonês, em função das doses absorvidas, obteve-se então a curva de calibração destes filmes, para os dois espectrofotômetros utilizados nas leituras espectrofotométricas.

Para a determinação da curva da calibração empregou-se a regressão linear pelo método dos mínimos quadrados; calcularam-se, assim, os coeficientes de regressão \underline{a} e \underline{b} das retas e estimaram-se as respectivas variâncias S_a^2 e S_b^2 , por meio de acumulação de erros⁽¹⁸⁾.

Fez-se o teste para verificação da linearidade dos pontos e este forneceu o coeficiente de correlação \underline{r} .

Tendo em vista a região de linearidade mais ampla, em termos do intervalo de dose a ser utilizado na prática, dividiram-se as retas em quatro regiões calculando-se os respectivos coeficientes de regressão \underline{a} e \underline{b} e os coeficientes de correlação \underline{r} .

Os valores encontrados para a , b , e r de cada reta, bem como suas respectivas variâncias, inclusive S_0^2 das retas, encontram-se nas Tabelas IV.1 à IV.4.

Teoricamente, essas retas devem passar pela origem, uma vez que a medida de densidade óptica é uma diferença entre a leitura depois da irradiação e a leitura antes da irradiação. Como pode ser verificado pelas tabelas, os valores do coeficiente de regressão a em todos os casos apresentou valores muito próximos de zero. Assim sendo, fez-se necessário aplicar o teste t da "distribuição de Student 'S'", para verificação da possibilidade de aproximar os valores de a encontrados para o valor esperado teoricamente (zero).

Os valores de t foram calculados pela expressão:

$$t = \frac{a - a_t}{S_a}$$

onde:

a é o valor do coeficiente de regressão encontrado

a_t é o valor do coeficiente de regressão teórico

S_a é o desvio padrão do coeficiente de regressão a

estão mostrados na Tabela IV.5, tomando como base os dados das Tabelas IV.1 à IV.4.

Os valores de t tabelados⁽¹⁸⁾ que estão na Tabela IV.5, foram tomados para o nível de significância igual a 0,05.

Tabela IV.1

Coeficientes de Regressão e Correlação e as Respectivas Variâncias para o Filme CTA
Francês para o Espectrofotômetro ZEISS

| Reta | Região de dose (Mrad) | Coeficientes de Regressão a e b e de correlação r | Variância da reta S_o^2 e dos coeficientes de regressão S_a^2 e S_b^2 |
|-------|------------------------|--|--|
| Y_1 | 0,249 até 9,348 | $a_1 = 0,0030191030$ $b_1 = 0,069409771$ $r_1 = 0,999140557$ | $S_{o1}^2 = 0,000057547$ $S_{a1}^2 = 0,000011240$ $S_{b1}^2 = 0,000000921$ |
| Y_2 | 0,249 até 15,785 | $a_2 = 0,000733873$ $b_2 = 0,071874505$ $r_2 = 0,998885198$ | $S_{o2}^2 = 0,000392205$ $S_{a2}^2 = 0,000052785$ $S_{b2}^2 = 0,000000769$ |
| Y_3 | 0,249 até 17,784 | $a_3 = -0,003087339$ $b_3 = 0,072524159$ $r_3 = 0,999169094$ | $S_{o3}^2 = 0,000385793$ $S_{a3}^2 = 0,000048749$ $S_{b3}^2 = 0,000000515$ |
| Y_4 | 0,249 até 24,084 | $a_4 = 0,011680858$ $b_4 = 0,069608087$ $r_4 = 0,998144160$ | $S_{o4}^2 = 0,005615348$ $S_{a4}^2 = 0,000632491$ $S_{b4}^2 = 0,000004488$ |

Tabela IV.2

Coefficientes de Regressão e Correlação e as Respectivas Variâncias para o Filme CTA Japonês para o Espectrofotômetro ZEISS

| Reta | Região de dose (Mrad) | Coefficientes de Regressão a e b e de correlação r | Variância da reta S_o^2 e dos coeficientes de regressão S_a^2 e S_b^2 |
|-------|------------------------|--|--|
| Y_1 | 0,249 até 10,824 | $a_1 = -0,008873109$ $b_1 = 0,055590086$ $r_1 = 0,999134916$ | $S_{o1}^2 = 0,000092343$ $S_{a1}^2 = 0,000017300$ $S_{b1}^2 = 0,000000535$ |
| Y_2 | 0,249 até 20,064 | $a_2 = 0,006972466$ $b_2 = 0,0555551192$ $r_2 = 0,999332877$ | $S_{o2}^2 = 0,000222704$ $S_{a2}^2 = 0,000030688$ $S_{b2}^2 = 0,000000258$ |
| Y_3 | 0,249 até 24,084 | $a_3 = 0,002972699$ $b_3 = 0,053696960$ $r_3 = 0,998355508$ | $S_{o3}^2 = 0,000689636$ $S_{a3}^2 = 0,000087279$ $S_{b3}^2 = 0,000000528$ |
| Y_4 | 0,249 até 28,728 | $a_4 = 0,006063005$ $b_4 = 0,053222433$ $r_4 = 0,998402217$ | $S_{o4}^2 = 0,000881678$ $S_{a4}^2 = 0,000050816$ $S_{b4}^2 = 0,000000226$ |

Tabela IV.3

Coefficientes de Regressão e de Correlação e suas Respectivas Variâncias para o Filme de CTA
Francês para o Espectrofotômetro HITACHI

| Reta | Região de dose (Mrad) | Coefficientes de Regressão a e b e de correlação r | Variância da reta S_o^2 e dos coeficientes de regressão S_a^2 e S_b^2 |
|-------|------------------------|---|--|
| Y_1 | 1,055 até 10,128 | $a_1 = 0,030859453$ $b_1 = 0,070631251$ $r_1 = 0,969305710$ | $S_{o1}^2 = 0,003480545$ $S_{a1}^2 = 0,000158427$ $S_{b1}^2 = 0,000005228$ |
| Y_2 | 1,055 até 18,128 | $a_2 = 0,022174060$ $b_2 = 0,075498553$ $r_2 = 0,987612482$ | $S_{o2}^2 = 0,005217053$ $S_{a2}^2 = 0,000153531$ $S_{b2}^2 = 0,000001502$ |
| Y_3 | 1,055 até 26,586 | $a_3 = 0,040703575$ $b_3 = 0,073428449$ $r_3 = 0,986853808$ | $S_{o3}^2 = 0,010078194$ $S_{a3}^2 = 0,000694547$ $S_{b3}^2 = 0,000003615$ |

Tabela IV.4

Coefficientes de Regressão e de Correlação e suas Respectivas Variâncias para o Filme de CTA Japonês para o Espectrofotômetro HITACHI

| Reta | Região de dose (Mrad) | Coefficientes de Regressão a e b e de correlação r | Variância da reta S_o^2 e dos coeficientes de regressão S_a^2 e S_b^2 |
|-------|------------------------|--|--|
| Y_1 | 1,055 até 10,128 | $a_1 = 0,002406115$ $b_1 = 0,058620754$ $r_1 = 0,985813970$ | $S_{o1}^2 = 0,000850105$ $S_{a1}^2 = 0,000107562$ $S_{b1}^2 = 0,000003831$ |
| Y_2 | 1,055 até 18,128 | $a_2 = 0,008854759$ $b_2 = 0,061407788$ $r_2 = 0,995395674$ | $S_{o2}^2 = 0,001143003$ $S_{a2}^2 = 0,000082698$ $S_{b2}^2 = 0,000000920$ |
| Y_3 | 1,055 até 28,586 | $a_3 = 0,003184649$ $b_3 = 0,0593922186$ $r_3 = 0,997219217$ | $S_{o3}^2 = 0,001301393$ $S_{a3}^2 = 0,000634427$ $S_{b3}^2 = 0,000000428$ |

Tabela IV.5

Resultados do Teste t para Nível de Significância 0,05 da Distribuição de Student "S"
para Verificação do Valor do Coeficiente de Regressão a

| Tabela | reta Y_1 | | reta Y_2 | | reta Y_3 | | reta Y_4 | |
|--------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|
| | teste t | Conclusão | teste t | Conclusão | teste t | Conclusão | teste t | Conclusão |
| 4.1 | $t_{cal} = 0,40$ $t_{tab} = 2,20$ | a = 0 | $t_{cal} = 0,04$ $t_{tab} = 2,11$ | a = 0 | $t_{cal} = 0,16$ $t_{tab} = 2,09$ | a = 0 | $t_{cal} = 0,16$ $t_{tab} = 2,08$ | a = 0 |
| 4.2 | $t_{cal} = 2,13$ $t_{tab} = 2,23$ | a = 0 | $t_{cal} = 1,26$ $t_{tab} = 2,12$ | a = 0 | $t_{cal} = 0,32$ $t_{tab} = 2,10$ | a = 0 | $t_{cal} = 0,85$ $t_{tab} = 2,09$ | a = 0 |
| 4.3 | $t_{cal} = 2,45$ $t_{tab} = 2,09$ | a \neq 0 | $t_{cal} = 1,79$ $t_{tab} = 2,04$ | a = 0 | $t_{cal} = 1,54$ $t_{tab} = 2,02$ | a = 0 | | |
| 4.4 | $t_{cal} = 0,23$ $t_{tab} = 2,00$ | a = 0 | $t_{cal} = 0,97$ $t_{tab} = 2,02$ | a = 0 | $t_{cal} = 0,13$ $t_{tab} = 2,01$ | a = 0 | | |

Quando o valor de t calculado for inferior ou igual ao valor de t tabelado, então o valor de a encontrado pelo método dos mínimos quadrados poderá ser tomado igual ao valor esperado teoricamente. Observa-se da Tabela IV.5 que houve somente um caso em que isto não foi verificado.

Fez-se necessário uma comparação das equações das retas, a fim de determinar a região de dose mais adequada na determinação da curva de calibração.

Fez-se a verificação da hipótese da linearidade bem como a comparação dos gráficos graduados comparando-se as equações das retas. Esta comparação foi feita da seguinte maneira: dividiu-se cada reta em 3 e 4 regiões conforme o intervalo de dose (ver Tabela IV.1 à IV.4). Tomou-se como referência a equação da reta Y_1 em cada caso e compararam-se as equações das outras retas em relação à reta Y_1 , para verificar a hipótese da coincidência entre elas por meio do teste t da distribuição de Student "S", conforme o método exposto em⁽¹⁸⁾.

Para os dados apresentados na Tabela IV.1, verificou-se que as retas Y_2 , Y_3 e Y_4 são coincidentes, portanto a região de dose para o filme CTA francês escolhida situa-se no intervalo de 0,249 Mrad até 24,084 Mrad, para as leituras efetuadas no espectrofotômetro ZEISS DMR-21 de feixe duplo.

Para os dados da Tabela IV.2 o intervalo situa-se entre 0,249 Mrad até 28,728 Mrad, no caso do filme CTA japonês para o espectrofotômetro ZEISS DMR-21 de feixe duplo.

Para o filme CTA francês, porém, para as medidas efetuadas no espectrofotômetro HITACHI Modelo 100-40, as retas cujas equações são Y_2 e Y_3 foram coincidentes com a reta de equação Y_1 , selecionando-se o intervalo de linearidade de 0,25 Mrad até 26,586 Mrad, o mesmo ocorrendo para o filme de CTA japonês para as medições feitas no mesmo aparelho (dados das Tabelas IV.3 e IV.4).

O teste t da distribuição de Student "S" aplicado para verificação da hipótese da coincidência foi tomado para o nível de significância 0,05.

Para a verificação da reprodutibilidade da resposta do filme de CTA, irradiaram-se 40 amostras do filme japonês simultaneamente a uma dose gama de 5,000 Mrad. Mediu-se o valor da densidade óptica antes e depois da irradiação no espectrofotômetro HITACHI para um comprimento de onda de 294 nm.

Fez-se a análise estatística dos dados obtidos, obtendo-se:

$$\text{Variância: } S^2 = 0,000358$$

$$\text{Valor médio} = 0,291925$$

$$\text{Coeficiente de variação} = 6,48\%$$

Para a verificação da reprodutibilidade da resposta do aparelho tomou-se uma amostra do filme CTA japonês, irradiou-se e mediu-se mantendo as mesmas condições das amostras anteriores, porém as leituras de densidade óptica foram feitas durante 40 minutos para um intervalo de tempo de um minuto entre cada leitura totalizando assim 40 leituras. Com esses resultados fez-se a análise estatística, obtendo-se:

$$\text{Variância: } S^2 = 0,000000442$$

$$\text{Valor médio} = 0,290726$$

$$\text{Coeficiente de variação} = 0,23\%$$

Verifica-se, portanto, pelo coeficiente de variação da amostra (6,48%) que este apresentou um valor relativamente alto, porém inferior ao estabelecido na literatura para aplicações com doses de radiação gama no intervalo de 10^4 até 10^7 rad, onde a precisão mínima desejável está em torno de $\pm 10\%$ ⁽¹⁶⁾.

O valor encontrado para o coeficiente de variação para verificar a reprodutibilidade da resposta do aparelho está dentro do estabelecido pelo fabricante.

4.10 – Curva de Calibração do Filme de Triacetato de Celulose

Tomando por base as conclusões da análise estatística determinaram-se as equações da curva de calibração do filme de triacetato de celulose de procedência francesa e japonesa, para os dois tipos de aparelhos empregados nas leituras de densidade óptica, bem como a região de linearidade em cada caso. A diferença dos intervalos decorre do fato das experiências não terem sido efetuadas nos mesmos intervalos para cada caso considerado.

A equação da reta de calibração para o filme de CTA francês no caso das leituras efetuadas no espectrofotômetro ZEISS DM-21 de feixe duplo (Figura 27) é:

$$\Delta D.O. = 0,0696 \times \text{dose total}$$

Para o filme de CTA francês porém utilizando-se o espectrofotômetro HITACHI Modelo 100-40 (Figura 28) a equação é:

$$\Delta D.O. = 0,0734 \times \text{dose total}$$

Para o filme de CTA japonês (Figura 29) e espectrofotômetro ZEISS DMR-21 de feixe duplo obteve-se:

$$\Delta D.O. = 0,0532 \times \text{dose total}$$

Para o filme de CTA japonês e espectrofotômetro HITACHI a equação é:

$$\Delta D.O. = 0,0594 \times \text{dose total}$$

Justifica-se o fato das equações das retas serem diferentes em cada aparelho porque as calibrações dos espectrofotômetros são diferentes, pois a rigor a variação da densidade óptica sendo uma grandeza física e característica do filme não deveria se alterar.

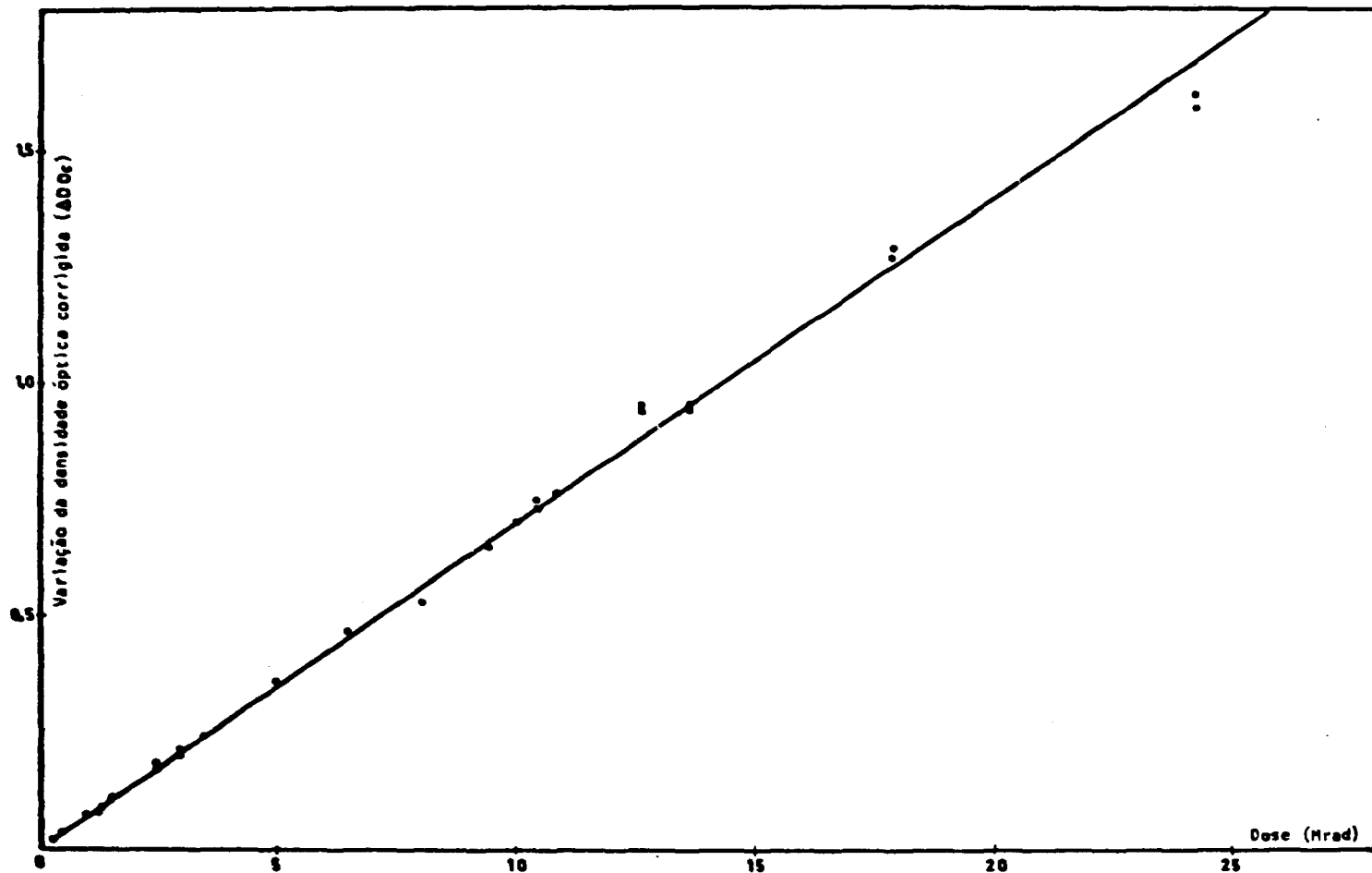


Figura 27 - Curva de Calibração do Filme de CTA-Francês - Espectrofotômetro ZEISS de Feixe Duplo
Comprimento de Onda: 290 nm - Espessura: 0,130 mm

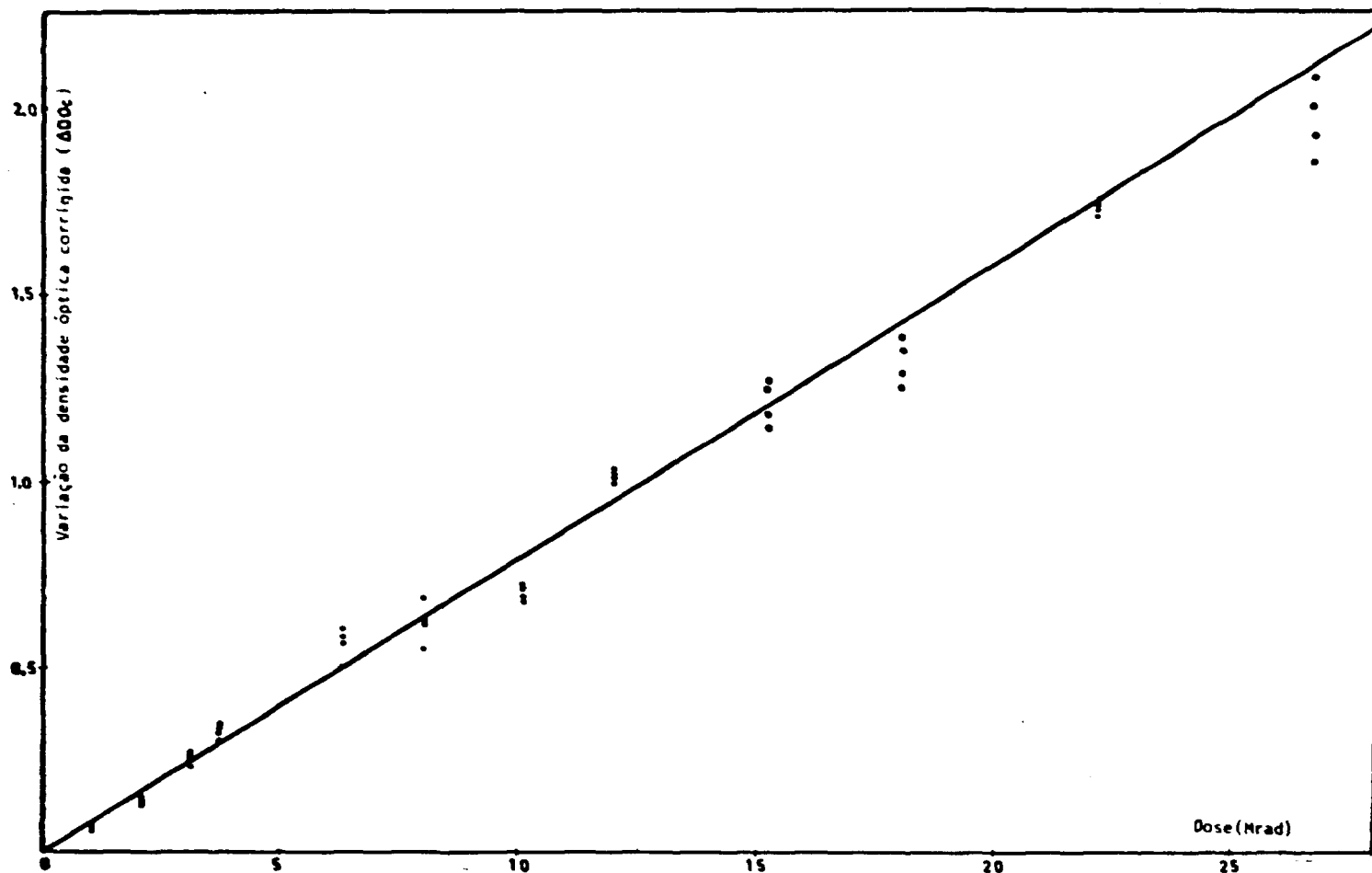


Figura 28 - Curva de Calibração do Filme de CTA-Francês - Espectrofotômetro HITACHI de Feixe Simples
Comprimento de Onda: 290 nm - Espessura: 0,130 mm

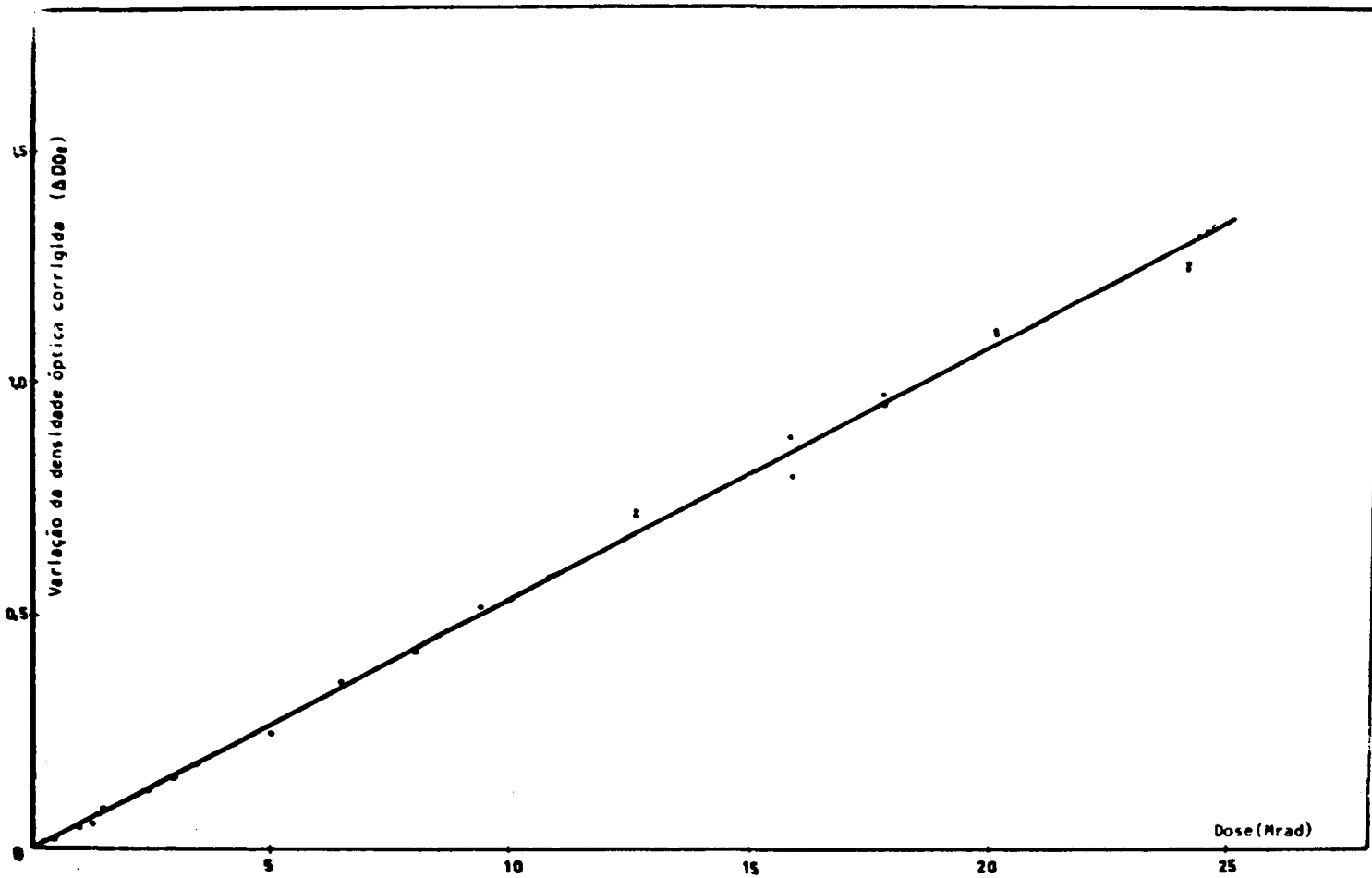


Figura 29 — Curva de Calibração do Filme de CTA-Japonês — Espectrofotômetro ZEISS de Feixa Duplo
 Comprimento de Onda: 294 nm — Espessura: 0,125 mm

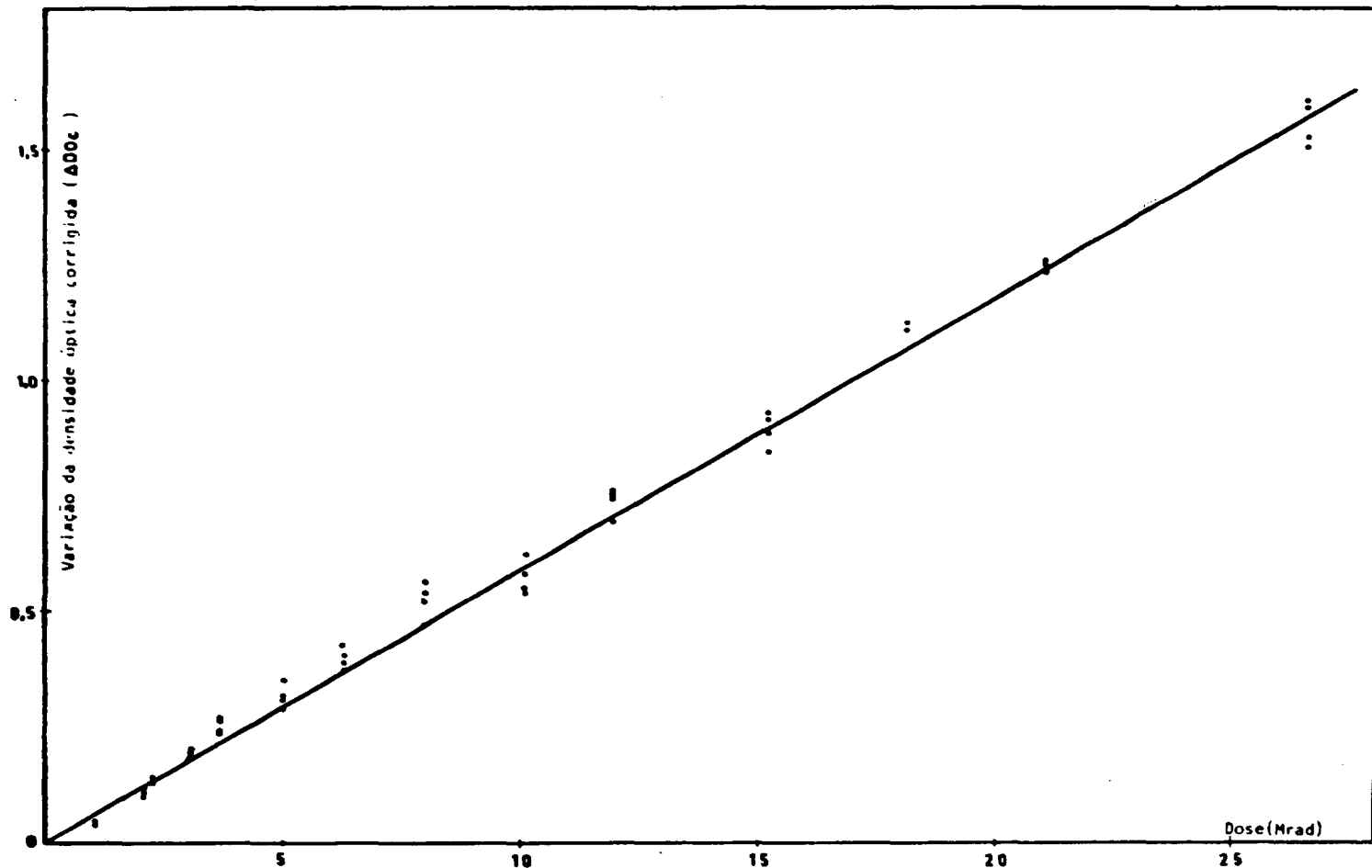


Figura 30 - Curva de Calibração do Filme de CTA-Japonês - Espectrofotômetro HITACHI de Feixe Simples
 Comprimento de Onda: 294 nm - Espessura: 0,125 mm

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com base nos objetivos estabelecidos neste estudo, ou seja determinar a curva de calibração do filme de triacetato de celulose (CTA), verificar o comportamento da densidade óptica do filme induzida pela radiação gama do ^{60}Co , determinar a influência dos parâmetros que possam alterar a resposta do filme como: espessura do filme, tempo de espera entre o término da irradiação e leitura espectrofotométrica, temperatura, comprimento de onda utilizado na leitura de densidade óptica, determinar a reprodutibilidade da resposta do filme e comparar os resultados obtidos para dois tipos de CTA, porém de diferentes procedências, submetidos às mesmas condições de irradiação verificou-se que:

- o espectro de absorção na região do ultravioleta induzido nos filmes pela radiação gama foi o mesmo verificado por Puig, Laizier e Sundardi⁽¹⁹⁾.
- a variação da densidade óptica do filme verificada experimentalmente é diretamente proporcional à dose total absorvida fornecendo a curva de calibração do filme, desde que sejam mantidas as mesmas condições de irradiação e de leituras espectrofotométricas. Esta linearidade abrangeu um intervalo de 0,25 Mrad até 25 Mrad para um comprimento de onda de 290 nm para o filme de CTA francês e de 294 nm para o filme de CTA japonês.

Este intervalo de linearidade foi o mesmo evidenciado por Broszkiewicz e Bulhak⁽³⁾, para um comprimento de onda de 284 nm, utilizando um filme de procedência polonesa com características de espessura e de densidade semelhantes as dos filmes empregados neste estudo.

Miller e outros⁽¹⁷⁾, verificou esta linearidade até 6 Mrad, empregando um comprimento de onda de 290 nm, enquanto que Tanaka e outros⁽²²⁾ e Puig e outros⁽¹⁹⁾, foram até 10 Mrad utilizando o comprimento de onda de 280 nm.

Para os comprimentos de onda de 280 e 284 nm não foi possível determinar as variações de densidade ópticas dos filmes quando sujeitos a doses superiores a 17 Mrad.

Os comprimentos de onda selecionados neste estudo estão dentro da região de menor influência do tempo de espera entre o término das irradiações e as leituras de densidade óptica, possibilitando um intervalo de medida de dose maior, atingindo doses de radiação gama até 25 Mrad, além do que estão bastante próximos dos comprimentos de onda utilizados por Puig e outros⁽¹⁹⁾, Broszkiewicz e outros⁽³⁾, Miller e outros⁽¹⁷⁾, Tanaka e outros⁽²²⁾.

A variação da resposta do filme com o tempo pós-irradiação obtida experimentalmente assemelha-se à verificada por Puig e outros⁽¹⁹⁾, Broszkiewicz e outros⁽³⁾, para um tempo total de 200 horas. A variação por eles observada foi de uns poucos porcentos e a reprodutibilidade é da ordem de $\pm 8\%$ e 10% respectivamente, valores estes muito próximos do obtido experimentalmente que foi de $\pm 6,5\%$. Para as primeiras 70 horas depois do término das irradiações a densidade óptica sofre um pequeno aumento, atingindo posteriormente um valor estável, sendo mais pronunciado para comprimentos de onda superiores a 300 nm, por este motivo todas as leituras de densidades ópticas são efetuadas para um mesmo tempo de espera.

No que se refere à influência da temperatura verificou-se que:

- para um tratamento térmico pós-irradiação houve uma pequena variação na resposta do filme não sendo estatisticamente significativa, porém da ordem do erro experimental, concluindo-se que esta variação não é devida à temperatura. Este comportamento é concordante com o verificado por Puig e outros⁽¹⁹⁾, para um mesmo tratamento térmico.

- para as irradiações em temperaturas diferentes da ambiente verificou-se que o comportamento observado experimentalmente foi semelhante ao verificado por Miller e outros⁽¹⁷⁾, porém há uma grande influência da temperatura na resposta do filme.

A reprodutibilidade da resposta dos filmes fica influenciada por heterogeneidades locais do filme, bem como pelo manuseio inadequado.

As variações na espessura contribuem com um erro apreciável na determinação da dose absorvida pelo filme, devendo-se portanto, tomar uma espessura padrão para a normalização, a fim de minimizar este erro. Uma limpeza perfeita é aconselhável, pois detritos, gorduras e substâncias estranhas causam uma absorção da luz ultravioleta incidente, não característica das propriedades do filme e que apresentam influência na reprodutibilidade da resposta.

Por meio de manuseio cuidadoso evitam-se riscos e ranhuras que causam reflexão da luz ultravioleta incidente, fazendo que haja uma diminuição na luz transmitida pela amostra e conseqüentemente um aumento aparente na absorção óptica, não decorrente das propriedades do filme. Exposições à luz solar e luz ultravioleta por longos períodos de tempo influem sensivelmente na reprodutibilidade da resposta do filme. Na exposição à luz solar indireta verificou-se que houve um aumento na absorção do filme de cerca de 5,6% para uma exposição de 110 horas, para o comprimento de onda de 290 nm. Não há influência da luz ultravioleta utilizada nas leituras de densidade óptica como foi verificado por Nyok-Sai Hon⁽¹⁴⁾, pois as leituras são efetuadas num intervalo de tempo muito curto.

A absorção de água (cerca de 1,5% em peso) causa uma mudança no seu espectro de absorção ultravioleta antes da irradiação, porém a variação da densidade óptica induzida pela radiação gama não se modificou, apresentando um desvio da ordem do erro experimental (5,5%). Quanto ao comportamento da resposta do filme em função do tempo, após esta absorção de água foi o mesmo ao apresentado pelas amostras que não sofreram este tratamento com água.

Não foram estudados aqui os tipos de danos causados nos filmes, responsáveis pela modificação no espectro de absorção ultravioleta quando sujeitos a altas doses de radiação gama do ⁶⁰Co, uma vez que o objetivo deste estudo foi de determinar a curva de calibração do filme CTA e determinar a influência dos parâmetros que alteram a resposta do filme, bem como determinar os cuidados necessários no seu manuseio.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

O filme de triacetato de celulose (CTA) apresentou um conjunto de características favoráveis à sua utilização como dosímetro de altas doses linearidade da resposta com a dose total absorvida, pequena variação da resposta com o tempo, possibilidade de determinar doses pontuais pois estes podem ser cortados em diversos tamanhos e apresentam espessura fina, sistema de leitura fácil e prático fornecendo uma medida direta e de fácil interpretação. Estas características associadas à sua fácil aplicabilidade fazem que se tornem perfeitamente úteis ao controle dosimétrico de processos industriais.

Algumas vezes são fornecidos juntamente com a curva de calibração, porém justifica-se uma nova calibração, pois as condições de irradiação, leituras de densidade óptica e aparelho utilizado não são os mesmos empregados pelo fabricante, requerando assim uma nova calibração nas condições reais que serão utilizadas nas aplicações práticas dos filmes.

Não se deve empregar os filmes em condições diferentes das estabelecidas na sua calibração ou seja: deve-se tomar todos os cuidados no manuseio, evitar riscos, detritos e outros agentes que interferem na densidade óptica do filme, controle de espessura e posterior correção para a espessura normalizada, as leituras de densidade óptica devem ser efetuadas sempre no comprimento de onda estabelecido na calibração e para um mesmo intervalo de tempo após o término das irradiações, no caso foi de 25 horas.

Os filmes de CTA permitem medir satisfatoriamente doses de até 25 Mrad para um mesmo comprimento de onda, apresentou uma boa reprodutibilidade, sendo que para dose de radiação gama de 5 Mrad se verificou que o coeficiente de variação dos filmes foi de 6,48% e inferior ao estabelecido na literatura⁽¹⁶⁾, para aplicações em radioesterilização de alimentos e produtos médicos e processamento de materiais por radiação, no intervalo de 10^4 a 10^7 rads, cuja precisão mínima desejável é de $\pm 10\%$.

Selecionou-se o comprimento de onda de 290 nm e 294 nm para os filmes de CTA francês e japonês, respectivamente.

Verificou-se, portanto que o uso dos filmes plásticos como sistema dosimétrico nas aplicações de processos de radiação necessitam de inúmeros cuidados e de precauções:

- a dependência da resposta com a temperatura pode contribuir para grandes erros nas medições de doses, particularmente se a calibração for efetuada sob condições diferentes das aplicações práticas.

Calibrando-se precisamente a resposta sob as condições de uso, os erros podem ser minimizados.

- reprodutibilidade da resposta do dosímetro pode ser melhorada pelo manuseio cuidadoso, medições de espessura, condições constante nas leituras de densidade óptica antes das irradiações e depois destas. Deve-se fazer calibrações para diferentes bateladas de filmes.

Devido ao seu tamanho pequeno, fácil manuseio, estes filmes dosimétricos podem ser usados com vantagens nas aplicações de rotina dosimétrica para determinações de altas doses de radiação gama. É importante contudo, estar a par das limitações de reprodutibilidade e erros sistemáticos pois há necessidade de calibrações periódicas.

ABSTRACT

The dosimetric characteristics of a cellulose triacetate dosimetric film (CTA) from different places of origin, recently placed on the market to be used in dosimetry, ^{was} investigated.

The change in the optical absorption in the ultraviolet region induced by gamma radiation of Co-60 ^{is} found to be a linear behavior with the absorbed total dose, within a range of 0,25 to 25 Mrad.

For the spectrophotometric reading the wavelength of 290 nm was chosen for the French CTA film, while 294 nm was used for the Japanese one. The response of the film is stable in time after the irradiation.

By means of an adequate and careful handling the response does not change. One must always maintain, in practical usage, the same conditions of irradiation and the spectrophotometric reading used in the calibration.

This film appears well suited for monitoring and control the dose of industrial irradiation processes such as: process that involve application of chemical effects undergone by polymers when irradiated (polymerization), radioesterilization of medical products and equipments, food sterilization etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARTANDI, C. Plastics dosimetry. *Nucleonics*, 17(10) 62-63, 1959.
2. BOAG, J. W.; DOLPHIN, G. W.; ROTBLAT, J. Radiation dosimetry by transparent plastics. *Radiat. Res.*, 9(6) 586-610, Dec. 1958.
3. BROSZKIEWICZ, R. K. & BULHAK, Z. Plastic film dosimeters. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Dosimetry in agriculture, industry, biology and medicine: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 17-21, April 1972*. Vienna, 1973. p.599-606.
4. CASTAGNET, A. C. G.; SZULAK, C.; NAKAHIRA, S. Projeto da câmara de irradiação para um acelerador industrial de elétrons de 1,5 MeV e de 25 mA. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-Inf 28).
5. CALDER, A. B. Absorption photometric methods. In: CALDER, A. B. *Photometric methods of analysis*. London, Adam Hilger, 1969. p.115-74.
6. CALDER, A. B. Spectral theory. In: CALDER, A. B. *Photometric methods of analysis*. London, Adam Hilger, 1969. p.1-12.
7. CHADWICK, K. H. Facility calibration, the commissioning of a process, and routine monitoring practices. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radiosterilization of medical products 1974: proceedings of the symposium on... held at Bombay, 9-13, December 1974*. Vienna, 1975. p.69-81.
8. CHARLESBY, A. *Atomic radiation and polymers*. Oxford, Pergamon, 1960. (International series of monographs on radiation effects in material, 1).
9. DAY, M. J. & STEIN, G. Effects of X rays upon plastics: electronic processes. *Nature*, London, 168:644, 1951.
10. FOWLER, J. F. & DAY, M. J. High-dose measurements by optical absorption. *Nucleonics*, 13(12) 52-3, Ec. 1955.
11. FOWLER, J. F. Solid state dosimetry. *Phys. Med. Biol.*, 8(1):1-32, 1963.
12. HARRIS, K. K. & PRICE, W. E. A thin plastic radiation dosimeter. *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, 11:114-22, 1961.
13. HOLM, N. W. & BERRY, R. J. eds. *Manual on radiation dosimetry*. New York, Marcel Dekker, 1970.
14. HON, NYOK-SAI. Formation of free radicals in photoradiated cellulose. 1. Effect of wavelength. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 13:1347-61, 1975.
15. KIRCHER, J. F. & BOWMAN, R. E., eds. *Effects of radiation on materials and components*. New York, Reinhold, /s.d./.
16. MAIN areas of application for solid state dosimeters: Table I.3. In: BECKER, K. *Solid state dosimetry*. Cleveland, Ohio, CRC Press, /s.d./ p.6.
17. MILLER, A.; BJERGBAKKE, E.; McLAUGHLIN, W. L. Some limitations in the use of plastic and dyed plastic dosimeters. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 26:611-20, 1975.

18. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Oxford, Pergamon, 1963. (ADIWES international series in chemistry).
19. PUIG, J. R.; LAIZIER, J.; SUNDARDI, F. Le film TAC, dosimetre plastique pour la mesure pratique des doses d'irradiation reçues en sterilization. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radiosterilization of medical products 1974: proceedings of the symposium on ... held in Bombay, 9-13, December 1974*. Vienna, 1975. p.113-34 (Proceedings series).
20. STANDARD method of test water absorption of plastics. In: 1975 ANNUAL book of ASTM standard, part 35: plastics-general tests methods, nomenclature. Philadelphia, Pa, American Society for Testing and Materials, 1975.
21. TAGER, A. *Physical chemistry of polymers*. Moscow, Mir Publishers, 1972. (Translated from the Russian by David Sobolev).
22. TANAKA, R.; YOTUMOTO, K.; TAJIMA, S.; KAWAI, M.; MIZUHASHI, K.; KAGEYAMA, E. *Calibration of the CTA film dosimeter for ⁶⁰Co gamma rays and electron beam*. Tokio, Japan: Atomic Energy Research Institute, 1974. (JAERI-M-5608).



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR