

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**PREPARAÇÃO DE FILMES INDICADORES DE ALTAS DOSES  
POR VARIAÇÃO DE COR**

**Helena Katsuko Nakahira**

**Dissertação apresentada ao Instituto de  
Pesquisas Energéticas e Nucleares como  
parte dos requisitos para obtenção do  
Grau de "Mestre - Área Tecnologia  
Nuclear".**

**Orientador: Gian Maria A. A. Sordi**

**São Paulo  
1980**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA

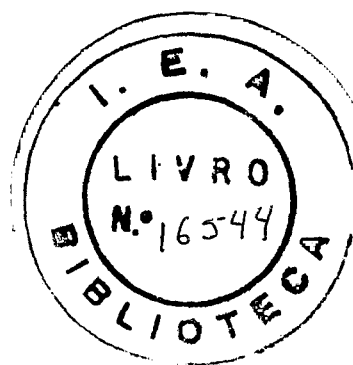
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

# PREPARAÇÃO DE FILMES INDICADORES DE ALTAS DOSES POR VARIAÇÃO DE COR

Helena Katsuko Nakahira

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Pesquisas Energéticas e Nucleares como  
parte dos requisitos para obtenção do  
grau de "Mestre-Área Tecnologia Nuclear".

Orientador : Gian Maria A. A. Sordi



SÃO PAULO  
1980

*Ao meu esposo Silvio*

## AGRADECIMENTOS

- Dr. Gian Maria A.A.Sordi, orientador da dissertação.

- Eng<sup>o</sup> Antonio Carlos Gerônimo Castagnet, Gerente do Centro de Aplicações de Radioisótopos e Radiações na Engenharia e na Indústria.

- Eng<sup>o</sup> Ernani Augusto Lopes de Amorim, Superintendente do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares.

- Dr. Hajime Kadoi, colaborador internacional, professor da Universidade de Tóquio, Japão.

- Dora de Castro Rúbio Poli, Vera Lúcia Cervini Prócida, Maria Cecília Pereira, Lizete Fernandes, Selma M. L. Guedes, Leonardo G. de Andrade, Ho Wouí Ling Wang e colegas do CARREI.

Pela orientação, sugestões, colaboração e estímulo.

PREPARAÇÃO DE FILMES INDICADORES DE ALTAS DOSES  
POR VARIAÇÃO DE COR

RESUMO

O presente trabalho teve a finalidade de estudar a possibilidade de utilização do filme de poliestireno no controle dosimétrico de processos industriais por irradiação.

O estudo foi baseado na mudança de propriedades ópticas do filme de poliestireno quando submetido à irradiação.

A mudança de densidade óptica, verificada em um espectrofotômetro, na região do visível, permite sua correlação com a dose absorvida.

O filme foi preparado a partir do poliestireno industrial usando como corante o amarelo de metila.

Escolheu-se o comprimento de onda ideal para as medições no espectrofotômetro e estabeleceu-se a calibração do dosímetro.

Este dosímetro, apresentou uma boa correlação linear para doses e entre 1 Mrad a 3 Mrad. Acima deste intervalo, até em torno de 5 Mrad, a resposta não é linear obrigando o uso da curva de calibração.

Concluiu-se que o filme de poliestireno pode ser empregado na medição de doses em processos industriais por irradiação no intervalo de dose de 1 Mrad a 5 Mrad e oferece baixo custo, fácil manuseio e uma precisão compatível para o uso industrial (o erro foi em torno de 9%).

PREPARATION OF HIGH DOSE INDICATOR FILMS BY  
COLOUR CHANGE

ABSTRACT

The purpose of this paper is to study the possibility of the application of polystyrene film for the dosimetric control of industrial processes by irradiation.

The study was established on the change of optical properties of polystyrene film when it is exposed to irradiation.

The change in optical density verified in a spectrophotometer in the visible region, makes possible its correlation with the absorbed dose.

The film was prepared from industrial polystyrene and methyl yellow as dye.

The ideal wavelength for the measurements in the spectrophotometer was chosen and the dosimeter calibrated.

This dosimeter presented a good linear correlation for doses in the range 1 to 3 Mrad. Above 3 Mrad up to about 5 Mrad, the response is not linear, being necessary the use of a calibration curve.

It follows that the polystyrene film can be applied for dose measurements in industrial processes by irradiating it with a dose in the range 1 to 5 Mrad.

Its cost is low and it is easy to handle and it offers a compatible precision (a deviation  $\pm$  9%) for the industrial application.

## ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	1
1.2. DOSIMETRIA DE RADIAÇÕES .....	2
1.2.1. MEDIÇÃO DA DOSE ABSORVIDA .....	3
1.2.2. DOSÍMETROS ABSOLUTOS .....	4
1.2.3. DOSÍMETROS DE ROTINA .....	6
1.2.4. CRITÉRIO GERAL PARA SELEÇÃO DO DOSÍMETRO .....	8
1.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	9
1.4. OBJETIVO .....	12
1.5. JUSTIFICATIVA .....	12
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	15
2.1. POLIMERIZAÇÃO INDUZIDA POR RADIAÇÃO .....	15
2.2. PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS AFETADOS PELA RADIAÇÃO .....	18
2.2.1. PROPRIEDADES QUÍMICAS .....	18
2.2.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	24
2.2.3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS .....	25
2.2.4. MUDANÇAS DE CORES .....	27
2.3. APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS NO MEIO IRRADIADO ...	28
2.4. POLIESTIRENO .....	28
2.4.1. PROPRIEDADES DO POLIESTIRENO .....	28
2.4.2. EFEITOS DA RADIAÇÃO NO POLIESTIRENO ...	30
2.5. INDICADORES .....	32
2.5.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	32
2.5.2. COMPOSTOS AZÓICOS .....	33
2.5.3. MECANISMOS DE REAÇÃO DO AMARELO DE METILA .....	36

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS .....	37
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	37
3.2. SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS .....	37
3.2.1. MONÔMEROS E POLÍMEROS .....	37
3.2.2. CORANTES .....	37
3.2.3. SOLVENTES .....	38
3.2.4. BASES .....	38
3.2.5. CATALISADOR .....	38
3.2.6. PLACA DE PETRI COM MERCÚRIO .....	38
3.3. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES .....	38
3.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	39
3.4.1. CORTE DO FILME .....	39
3.4.2. IDENTIFICAÇÃO, LIMPEZA E ARMAZENAGEM..	40
3.5. MÉTODOS DE IRRADIAÇÃO .....	40
3.5.1. CARACTERÍSTICAS DA FONTE .....	40
3.6. MEDIDA DE DENSIDADE ÓPTICA .....	41
3.7. ESPECTRO DE ABSORÇÃO COM ESPECTROFOTÔMETRO INFRAVERMELHO .....	42
3.8. VARIAÇÃO DA DENSIDADE ÓPTICA COM A ESPESSURA DO FILME .....	42
CAPÍTULO 4 - EXPERIMENTOS E RESULTADOS .....	45
4.1. POLIMERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS .....	45
4.2. SELEÇÃO DOS CORANTES E DAS BASES .....	47
4.3. PREPARAÇÃO DOS FILMES .....	48
4.4. DISCRIMINAÇÃO DA COR .....	49
4.5. ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA INDUZIDA POR IRRADIAÇÃO .....	50
4.6. VARIAÇÃO DA DENSIDADE ÓPTICA COM O TEMPO APÓS A IRRADIAÇÃO .....	50



	Pág.
4.7. REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS COM O FILME DE POLIESTIRENO .....	53
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES .....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	78

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O processamento industrial por irradiação, na atualidade, tem demonstrado um crescimento rápido e um potencial comercial bastante promissor. A base científica do campo é o conhecimento extensivo dos efeitos químicos, biológicos e físicos da radiação nos materiais.

Atualmente, a aplicação de radioisótopos e radiações na engenharia e indústria, contribue decisivamente na solução econômica, efetiva e muitas vezes única, de problemas específicos. Os traçadores radioativos são usados em engenharia para determinação de parâmetros, tais como: tempo de residência, velocidade de recirculação, volume confinado, tempo de trânsito, vazão, transporte de sedimentos, estudo de difusão do lançamento submarino de esgoto e localização de fugas (15). Na indústria, os traçadores são utilizados para se determinar desgastes de peças, índices de corrosão, eficiência de lubrificantes, etc. As fontes radioativas de intensidades moderadas são empregadas em controle de processos industriais, ensaios não destrutivos, perfilagem de poços petrolíferos e compactação de solos. As fontes intensas de radiação, produzidas por radioisótopos ou aceleradores de partículas, são utilizadas industrialmente para irradiação de alimentos, reticulação de polímeros, polimerização de monômeros, tratamentos de águas e radioesterilização (14).

Os aceleradores de partículas, em particular o acelerador de elétrons, podem ser usados para produção de

raios X <sup>(14)</sup>. Esta radiação, possui grande aplicação no campo da irradiação de alimentos e radioesterilização.

## 1.2. DOSIMETRIA DE RADIAÇÕES

Desde a descoberta de raios X por Roentgen em 1895 e das radiações nucleares em 1896 pelo casal Curie, vem se desenvolvendo paralelamente com o uso de radiações ionizantes, os estudos e métodos para quantificar a energia cedida ao homem e a diferentes materiais e suas consequências. Em virtude disto, a dosimetria encontra dois amplos campos de aplicações, um em proteção radiológica e outro no controle de qualidade dos níveis de irradiações de materiais.

A energia cedida é quantificada pela grandeza física "dose absorvida", D, definida como quociente de  $\overline{d\epsilon}$  por dm, onde  $\overline{d\epsilon}$  é a energia média cedida pela radiação ionizante à matéria e dm é a massa da matéria naquele elemento.

$$D = \frac{\overline{d\epsilon}}{dm}$$

A unidade especial de dose absorvida é o rad.

$$1 \text{ rad} = 10^{-5} \text{ W.s/g} = 100 \text{ erg/g} = 6,24 \cdot 10^{13} \text{ eV/g}$$

Em junho de 1975, esta unidade foi substituída por Gray <sup>(14)</sup>, Gy, se bem que o rad possa ser usada nos próximos dez anos a partir daquela data.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 100 \text{ rad} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV/g.}$$

### 1.2.1. MEDIÇÃO DA DOSE ABSORVIDA

A medição de doses intensas de radiação é feita com dosímetros especiais, baseados nas mudanças de suas propriedades físicas, químicas ou ambas, de certos materiais, quando submetidos a radiações ionizantes (1).

O controle dosimétrico nos processos industriais é feito com dosímetros de rotina, que por sua vez, são previamente calibrados com dosímetros absolutos.

Em princípio, qualquer efeito induzido pela radiação, que seja reproduzível e quantificável em termos de dose absorvida, é susceptível de ser usado em dosimetria (14). A mudança de valores do efeito, provocados pelas diferentes doses de radiação, definem a curva dose-efeito. Se a curva dose-efeito é linear, a resposta  $f$  do dosímetro é proporcional à magnitude do efeito que é medido e inversamente proporcional à dose  $D$ .

$$f = \frac{A - A_0}{D}$$

onde:

$A$  = leitura do sistema irradiado;

$A_0$  = leitura do sistema não irradiado.

O recíproco da resposta pode ser usado como um fator de calibração para converter a leitura de um determinado sistema dosimétrico em valor de dose absorvida.

$$D = 1/f (A - A_0)$$

Se a resposta entre a dose absorvida e efeito não for linear, deve-se levantar a curva de calibração dosimétrica.

A figura 2.1 ilustra os casos típicos de resposta linear e não linear (14).

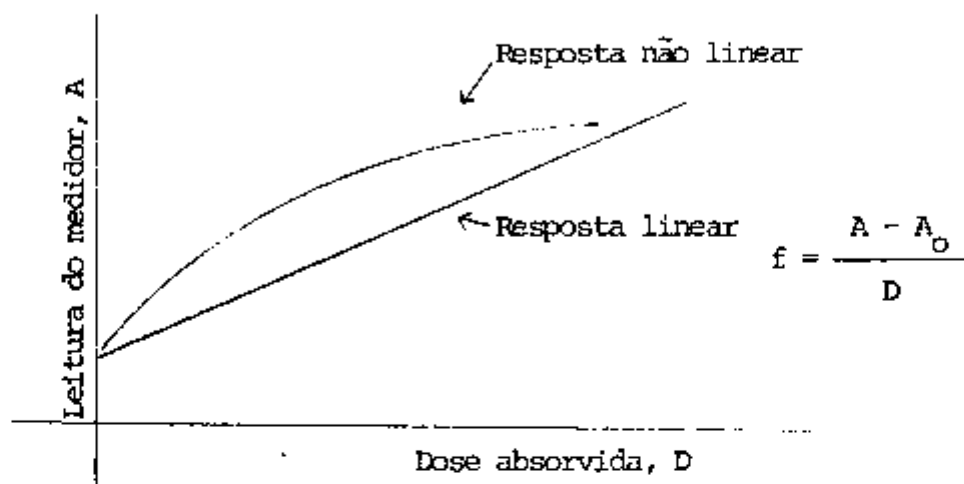


FIGURA 2.1 - Curvas típicas de dosímetros com respostas linear e não linear.

Os dosímetros utilizados em controle de processos industriais devem proporcionar leituras relativamente altas (2 Krad a 10 Mrad).

### 1.2.2 - DOSÍMETROS ABSOLUTOS

Os dosímetros absolutos, isto é, dosímetros de características bem conhecidas e que não necessitam de calibração, atualmente existentes são:

- (a) Calorímetro;
- (b) Dosímetro de Fricke;
- (c) Câmara de ionização a ar livre.

Os calorímetros medem o aumento da temperatura , provocado pela energia cedida ao corpo do dosímetro <sup>(2)</sup>. Esta energia é representada pela equação:

$$E = m.c.t$$

onde:

m = massa do calorímetro (absorvedor);

c = calor específico;

t = variação da temperatura.

O calorímetro fornece leitura direta da dose, é especialmente útil para medição de altas doses, empregadas em processamentos industriais por irradiação.

O dosímetro de sulfato ferroso (dosímetro de Fricke) é baseado no processo químico de oxidação dos íons ferrosos, em solução aquosa ácida, em íons férricos pela radiação ionizante. O método pode ser usado para determinação de doses absorvidas em materiais no intervalo de 4 a 40 Krad. Para determinação de quantidade de íons férricos formados é usado o método de titulação potenciométrica <sup>(2)</sup>.

O dosímetro de câmara de ionização a ar livre, permite medir a exposição de uma fonte de fótons. Passa-se um feixe estreito e definido de fótons, centralmente, entre as duas placas da câmara. A ionização produzida é coletada e medida. A exposição em unidades Roentgen, R, é calculada em função da corrente coletada, da abertura da janela e do comprimento das placas <sup>(2)</sup>. Estes sistemas, são tecnicamente complexos, exigindo materiais e equipamentos sofisticados, assim como laboratórios especiais. Em virtude desses fatores, são usados, prin

principalmente, para calibração de dosímetros de rotina, se bem que estes sejam menos precisos, em contrapartida são muito mais simples e versáteis.

### 1.2.3 - DOSÍMETROS DE ROTINA

As funções dos dosímetros de rotina são diferentes daqueles de referência. Os sistemas de rotina devem ser de fácil manuseio e devem ter uma resposta de rápida análise. Eles são empregados em maior quantidade e frequência que os de referência, uma vez que o efeito mensurável seja correlacionado com a dose absorvida no material de interesse.

Eles podem ser usados na monitoração de cada material irradiado, na perfilagem do campo de radiação ou também como monitores "passa não passa". Em outras palavras, apesar deles não serem tão precisos e reprodutíveis como os dosímetros de referência, são, geralmente, muito mais práticos para o uso cotidiano.

Os dosímetros de rotina, ainda, podem ser afetados em virtude da variação de certos parâmetros, tais como:

- Taxa de dose;
- Condições ambientais (temperaturas, umidade, luz, etc.);
- Instabilidade antes e após irradiação;
- Anomalias geométricas;
- Impurezas ou efeitos químicos;
- Variações entre bateladas;
- Variações no tamanho;
- Respostas não lineares;

- Erros e imprecisão nas leituras.

É aconselhável que todos estes parâmetros sejam analisados e computados antes do uso de um sistema dosimétrico de rotina, para possibilitar correções ou compensações que se façam necessárias.

Os dosímetros de rotina, utilizados em processos industriais com fontes intensas de radiação, atualmente, são:

(a) Filme de PVC (cloroeto de polivinila) - O dosímetro de filme de PVC rígido é muito usado em processos de radioesterilização de produtos médicos, particularmente em plantas de irradiação por elétrons. Este dosímetro é baseado na mudança de densidade óptica com a dose absorvida. Pode ser calibrado num intervalo de dose de 0,5 Mrad a 6 Mrad. As principais desvantagens são a baixa precisão e influência da temperatura de irradiação (22).

(b) "Red Perspex" - São dosímetros em forma de placas com 3 mm de espessura, aproximadamente. São usados em plantas de irradiação com cobalto 60. Eles são baseados na variação da densidade óptica com a dose absorvida, e podem ser calibrados num intervalo de dose de 0,1 Mrad a 10 Mrad. A sua espessura constitui uma das principais desvantagens na medição da distribuição de doses. A absorção de ar e água, pode, também, influir na precisão deste dosímetro (28).

(c) PMMA (polimetacrilato de metila) - São dosímetros em forma de placa transparente, constituídos de polimetacrilato, com espessura de 1 mm e 3 mm, aproximadamente. Eles são baseados na variação da densidade óptica com a dose absorvida e podem ser utilizados na faixa de doses de 0,1 Mrad a



5 Mrad. A sua reprodutibilidade é relativamente baixa, devem ser calibrados para cada batelada produzida e devem ser pré-irradiado (pré-doagem) para ser obter uma boa correlação entre dose absorvida e variação de densidade óptica (12).

(d) Corantes radiocrômicos - Este sistema dosimétrico é baseado na produção de coloração intensa e permanente, de soluções de corantes do tipo cianeto de trifenil metano e metóxidos. O sistema com corantes pode ser usado em solução líquida ou sólida (27). O sistema é sensível à luz ultra violeta, incluindo a luz solar e alguns podem ser afetados por unidade relativa alta. Plásticos ou materiais plásticos coloridos são comumente usados como dosímetros de rotina na região de 0,1 Mrad a 20 Mrad. As vantagens destes dosímetros, relativamente simples, são: boa uniformidade, baixo custo e facilidade no manuseio. Dentre os vários filmes plásticos disponíveis para uso em controle de qualidade, os materiais radiocrômicos além de fornecerem uma boa precisão possuem vantagens particulares na estabilidade, variação mínima da resposta com taxa de dose e fatores ambientais e na resposta equivalente para diferentes tipos de radiação. A resposta deste tipo de dosímetro é baseada na mudança de coloração na região da luz visível, é proporcional à dose absorvida, é simples de se medir e possui boa estabilidade com o tempo e pode ser armazenado por tempo razoável sem alteração digna de nota na leitura.

#### 1.2.4 - CRITÉRIO GERAL PARA SELEÇÃO DO DOSÍMETRO

Para seleção de um sistema dosimétricos de rotina em processamento por irradiação, todos os seguintes critérios devem ser satisfeitos para assegurar uma dosimetria adequada

quada.

O dosímetro deve ter <sup>(14)</sup>;

(a) uma resposta calibrada (efeito mensurável para uma dada dose) acima da taxa de dose a utilizar;

(b) boa reprodutibilidade do efeito em todos níveis de dose;

(c) variação limitada na resposta quando usado com diferentes espectros de radiação (limitada dependência da energia na resposta);

(d) não variação da resposta dentro da faixa de taxa de dose utilizada;

(e) características equivalentes ao produto;

(f) variação limitada da resposta com condições ambientais (efeito de luz, temperatura, gases, umidade, impurezas, armazenagem, etc.);

(g) um período estável após irradiação para se efetuar medição;

(h) um tamanho adequado, para dar uma resolução especial definida da dose lida;

(i) baixo custo, manuseio e leitura simples.

### 1.3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diferentes materiais sólidos com propriedades do simétricas baseadas nas mudanças de coloração induzidas pela radiação ionizantes, na região de comprimento de onda visível ou ultra violeta, são relatados na literatura. Estes materiais estão distribuídos em três principais categorias: vidros, cris

tais simples e plásticos. Com a crescente aplicação de fontes intensas de radiação, vários pesquisadores estudaram as propriedades dosimétricas de diferentes tipos de materiais plásticos.

Day e Stein <sup>(8)</sup> em 1951, estudaram a mudança óptica de polimetilmetacrilato colorido, chamado comercialmente de "Perspex Red 400". Constataram que a densidade óptica aumenta na região de 600 nm, mas a descoloração induzida pelo oxigênio resultou num problema para as aplicações práticas. Porém Wittaker em 1964 e Orton <sup>(20)</sup> em 1966, fizeram um estudo mais apurado deste material para o comprimento de onda de 640 nm, verificando uma variação de 4% no desvanecimento para 25 dias após a irradiação, e constataram sua aplicabilidade na faixa de 0,1 Mrad e 5 Mrad.

Henley e Miller <sup>(11)</sup> em 1951, estudaram o filme de cloreto de polivinila com corante violeta de metila na região de comprimento de onda de 600 nm, verificando a mudança de coloração causada pela liberação de HCl e sua aplicabilidade no intervalo de 0,5 Mrad a 100 Mrad. A principal dificuldade encontrada na sua utilização foi a preparação das amostras.

Henley e Richman <sup>(10)</sup> em 1954 e 1966, estudaram o sistema celofane colorido para dosimetria, o qual cobre o intervalo de dose de 0,5 Mrad e 15 Mrad. Constataram que a variação da densidade óptica no comprimento de onda de 655 nm é permanente e linear com a dose.

Taimuty e colaboradores <sup>(25)</sup> em 1958, concluíram que este filme apresentava resposta independente da taxa de dose até  $10^5$  rad/s. A variação dos celofanes comercialmente dis

poníveis limita a reprodutibilidade na indicação de dose dentro de 5% a 10%.

Fowler e Day <sup>(9)</sup> em 1955 estudaram a mudança de cor de poliestireno sólido com a dose. Sua resposta foi linear até 20 Mrad, e não apresentou saturação até pelo menos 200 Mrad. A principal desvantagem relatada foi a grande variação na coloração após a irradiação (cerca de 50% em quatro dias). Isto limita sua aplicação a leitura logo após a irradiação. Bishop, Humpherys e Randtke <sup>(4)</sup> em 1973, publicaram estudos referentes a filme de poliestireno com corantes. Utilizaram o poliestireno com metóxido de trifênil metano (verde de malaquita) como corante. Após a irradiação, os valores de absorção aumentam levemente durante várias semanas. Duas bandas de absorção são formadas pela irradiação, com limites de 0,1 Mrad a 3 Mrad para 630 nm e 1 Mrad a 20 Mrad para 400 nm.

Estes sistemas com corantes radiocrômicos, possuem grandes perspectivas de uso no controle dosimétricos de rotina em processos por irradiação com fontes intensas.

K.C. Humpherys e A.D.Kantz <sup>(13)</sup> em 1977 estudaram filmes plásticos utilizando corantes radiocrômicos que foram especialmente desenvolvidos para o controle de qualidade do processamento por radiação o que consiste do hexahidroxietil pararosalina em nylon. A leitura no pico de absorção de 600 nm fornece um intervalo de dose de  $5 \cdot 10^4$  rad a  $3 \cdot 10^6$  rad. A leitura a 510 nm estendeu o intervalo de dose acima de  $2 \cdot 10^7$  rad. O desvio padrão de uma medida de dose está dentro de  $\pm 5\%$ .

#### 1.4 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é a obtenção de um dosímetro colorimétrico que apresente variação acentuada da cor em função da dose, estabilidade, reprodutibilidade, resposta equivalente para campos de elétrons e raios gama, independente dos parâmetros ambientais, e que sua preparação fosse acessível a qualquer laboratório medianamente equipado. Para tanto, estudou-se a possibilidade de utilizar corantes sensíveis às mudanças de pH em um meio em que, por irradiação, libera-se quantidade definida de ácido. Estudou-se também o plástico utilizado na preparação do filme.

#### 1.5. JUSTIFICATIVA

A maioria das técnicas dosimétricas, independentemente de seu grau de exatidão, são complexas e exigem pessoal especializado.

Nas plantas de irradiação industrial necessita-se, além de uma dosimetria exata, de dosímetro simples e de interpretação rápida.

Esta última característica adquire uma importância particular nos processos de esterilização de produtos para uso médico ou em processos de preservação de alimentos.

Comercialmente existem dosímetros que atuam por mudança de cor, na forma de etiquetas auto-adesivas. No entanto, estas apresentam alguns problemas fundamentais a saber:

(a) a coloração após irradiação permanece estável

por tempo relativamente curto;

(b) em geral não permitem discriminação visual adequada de cor para doses entre 1 Mrad a 5 Mrad;

(c) são, geralmente, de fabricação complexa.

O dosímetro que se pretende desenvolver será usado no sistema Dynamitron pertencente ao CARREI.

O Dynamitron consiste num acelerador de elétrons, de aplicação industrial, classificado como uma máquina de voltagem relativamente baixa e corrente alta.

Dentre as muitas aplicações deste acelerador, podemos citar as seguintes:

- reticulação de polímeros (cabos e condutores elétricos, espuma de polietileno, materiais encolhíveis, etc.);
- vulcanização de elastômeros;
- enxerto de monômeros em polímeros (tratamento de fibras e materiais têxteis, fabricação de materiais compostos);
- cura instantânea de pintura e recobrimentos;
- esterilização de alimentos e produtos médicos.

O modelo "Dynamitron II" é destinado fundamentalmente para as aplicações industriais, que enfocam o tratamento de materiais por irradiação com um feixe intenso de elétrons energéticos. Existe a possibilidade de se utilizar este acelerador para produzir raio X, para tais efeitos é utilizado um alvo de ouro ou tungstenio acoplado ao sistema obturador do feixe eletrônico. É capaz de produzir radiação X equivalente a uma fonte de  $3,6 \cdot 10^5$  Ci de um radioisótopo emissor gama, de 1 MeV/desintegração (5).

O Dynamitron possui as seguintes características:

(a) intervalo de tensão (voltagem de aceleração dos elétrons): pode-se variar continuamente entre 300 kV a 1500 kV;

(b) corrente do feixe de elétrons: varia linearmente de 5 mA a 25 mA entre 300 kV a 750 kV e mantém-se constante em 25 mA desde 750 kV a 1500 kV.

## CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

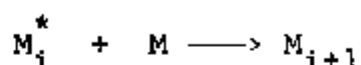
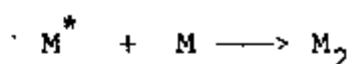
### 2.1. POLIMERIZAÇÃO INDUZIDA POR RADIAÇÃO

A interação da radiação ionizante com as moléculas orgânicas se traduz na dissociação de ligações químicas e na formação de íons e de radicais livres. Estes fragmentos ativos ficam então disponíveis para sua recombinação e são os responsáveis do processo de polimerização por reações em cadeia aditivas, isto quando o produto irradiado é um monômero. A sequência das reações de polimerização pode ser escrita da seguinte forma (19):

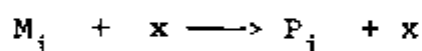
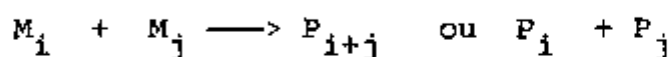
(a) Iniciação:



(b) Propagação:



(c) Terminação



onde:

M: representa a molécula do monômero;

M<sup>\*</sup>: representa centro ativo;

P: molécula do polímero;

x: aditivo de terminação da cadeia.



São susceptíveis de serem polimerizados os com postos cíclicos e aqueles que contêm ligações duplas (compos - tos vinílicos).

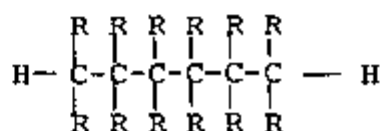
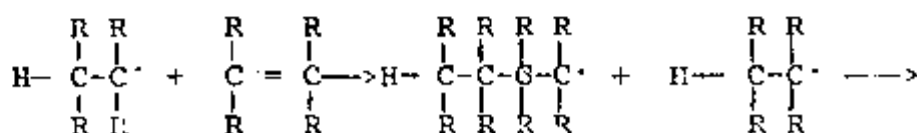
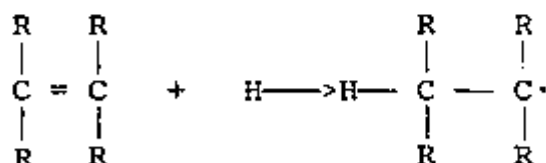
As reações de polimerização com radical catiôni co ou aniônico são iniciadas através de espécies ativas tais como radicais, radicais iônicos (cátions e ânions) e moléculas excitadas.

As reações que ocorrem dependem das condições de polimerização tais como o estado do sistema, a natureza do monômero, a temperatura de polimerização e os efeitos dos adi tivos.

Os radicais livres são produzidos por cisão homo lítica:

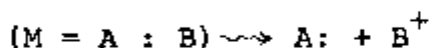


onde, geralmente um dos fragmentos formados é o átomo de hidro gênio que inicia a reação em cadeia do seguinte modo:



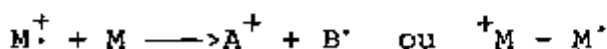
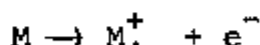
Os íons ativos podem resultar dos seguintes processos:

(a) Por heterólise:

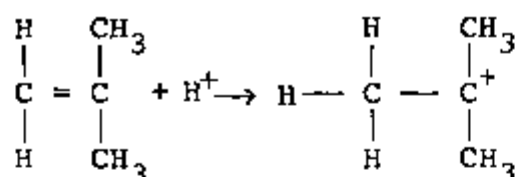


onde dois elétrons de ligação ficam presos a um dos fragmentos.

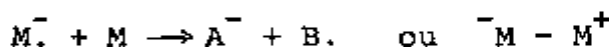
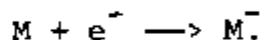
(b) Ejeção de um elétron seguida da transferência de um átomo de hidrogênio.



(c) Adição de um íon positivo (próton), a dupla ligação:



(d) Captura e transferência de um elétron



Quaisquer espécies ativas assim formadas (radicais livres ou íons) podem atuar como agente iniciador da reação.

Radiações ionizantes são utilizadas para iniciar todos os tipos de processos de polimerização, em qualquer fase, a qualquer temperatura e sem necessidade de catalisadores.

Como consequência, temos polímeros totalmente livres de impurezas que acarreta assim, vantagens sobre os métodos químicos clássicos.

## 2.2. PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS AFETADOS PELA RADIAÇÃO

### 2.2.1. PROPRIEDADES QUÍMICAS

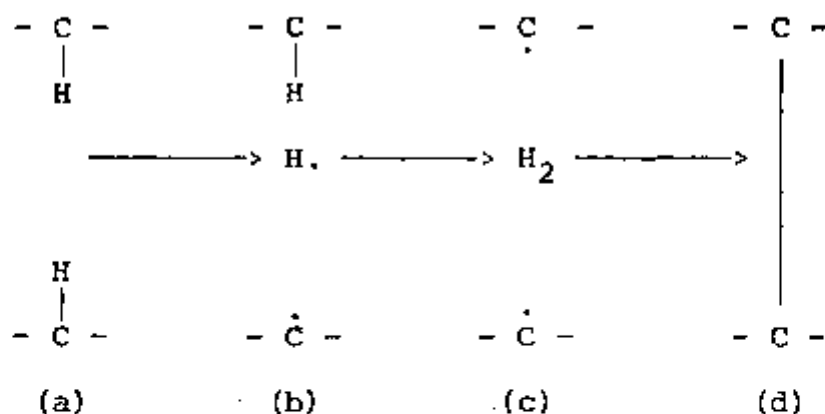
#### (a) Reticulação e degradação

Nos polímeros, a irradiação produz modificações químicas pela mudanças das ligações dentro das macromoléculas. Como resultado, observou-se alterações na estrutura química, no peso molecular, etc.

Observou-se que a maioria dos efeitos de irradiação são causados pela reticulação e degradação (19).

Reticulação é a formação de novas ligações transversais entre as moléculas do polímero. É caracterizada pelo aumento do peso molecular médio e resulta na formação de um reticulado insolúvel, nas três dimensões.

A reticulação pode ser iniciada por íons ou por radicais livres. Um dos vários mecanismos propostos para explicar a reticulação via radical é a seguinte:



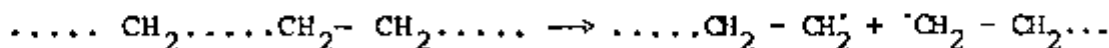
(a) a radiação rompe a ligação C - H;

(b) formação de um átomo de hidrogênio e um radical polímero;

(c) o átomo de hidrogênio livre subtrai um átomo de hidrogênio da cadeia vizinha e resulta uma molécula de H<sub>2</sub> e outro radical polímero;

(d) ambos os radicais combinam-se para formar a ligação transversal.

Contrariamente a reticulação, a degradação consiste na ruptura de ligações na cadeia principal do polímero. É caracterizada pela diminuição do peso molecular médio e conseqüentemente nas perdas das propriedades mecânicas. Se a ligação entre os átomos da cadeia principal é covalente, a ruptura da macromolécula envolverá a formação de macroradicais livres, os quais poderão ser detectados por ressonância paramagnética de elétrons.



Os macroradicais formados durante a degradação podem entrar em várias reações, resultando em produtos finais

de estrutura linear, ramificada ou interligadas.

Quando um polímero é exposto à radiação, reticulação e degradação ocorrem simultaneamente, mas geralmente um ou outro será predominante. Resultando na alteração das propriedades mecânicas do produto.

As tabelas 1 e 2 mostram certos polímeros com tendência à reticulação e degradação (27).

Analisando a estrutura desses materiais, descobriu-se que o polímero vinila da tabela 1, possui a tendência à reticulação e se dá quando temos pelo menos um átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono. Caso contrário, quando temos só radicais diferentes do hidrogênio ligados ao carbono, temos degradação, veja por exemplo no caso do cloreto de polivinila, da tabela 2.

#### (b) Formação de gases

A irradiação dos polímeros pode ser acompanhada pela formação de produtos gasosos.

A tabela 3 mostra a quantidade de gás e sua composição para vários polímeros irradiados (27).

De acordo com esta tabela poderá observar-se que a quantidade e a natureza dos gases produzidos depende da composição do polímero. Gás hidrogênio é liberado principalmente pelos polímeros que tendem a reticulação.

Os polímeros que degradam produzem gases compostos principalmente de moléculas formadas pela ruptura das ligações laterais dos átomos de carbono tetravalente.

TABELA 1 - Polímeros com tendência a reticulação

Polietileno	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  - \text{CH}_2 - \text{C} - \\    \\  \text{H}  \end{array}  $
Poliestireno	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  - \text{CH}_2 - \text{C} - \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $
Poliacrilamida	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  - \text{CH}_2 - \text{C} - \\    \\  \text{COOR}  \end{array}  $
Cloreto de polivinila	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  - \text{CH}_2 - \text{C} - \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $
<p>Polipropileno</p> <p>Polínivil álcool</p> <p>Poliâmidas</p> <p>Poliéster</p> <p>Borrachas (naturais e sintéticas exceto as butílicos e polisulfetos)</p>	

TABELA 2 - Polímeros com tendência a degradação

Poliisobutileno	$- \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} -$
Poli a metil estireno	$- \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} -$
Polimetacrilato	$- \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \\   \\ \text{COOR} \end{array} -$
Polimetacrilamida	$- \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} -$
Cloreto de polivinilideno	$- \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{C} - \\   \\ \text{Cl} \end{array} -$
Celulose e derivados fluor-polímeros	

TABELA 3 - Quantidade de gás e sua composição

Polímeros	Quantidade de gás * (ml/g m rad)	Composição do gás
Poliétileno	$7,0 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> (95,5%); C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (3,4%)
Poliestireno	$1,5 \cdot 10^{-9}$	H <sub>2</sub> (100%)
Álcool polivinílico	$3,0 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> (95%); CO (4,3%)
Polimetilmetacrilato (Plexiglass)	$3,0 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> (18%); CH <sub>4</sub> (15%) CO (36%); CO <sub>2</sub> (25%) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (5,3%)

\* As formações dos gases são medidas na amostra de 0,2 a 0,5 g.

A formação desses gases é influenciada também pela ação dos seguintes fatores: estado físico do polímero, sua permeabilidade para gases e temperatura na qual é feita a irradiação.

Os gases liberados produzem na substância tensões internas as quais podem modificar consideravelmente as suas propriedades mecânicas e elétricas.

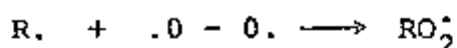
### (c) Atmosfera

A irradiação do polímero em gás inerte, tais como: hélio, neônio, nitrogênio, etc, não apresenta nenhuma diferença com respeito a irradiação no vácuo.

A presença do oxigênio pode ter uma influência decisiva no resultado final da irradiação dos polímeros em estado sólido. Sabe-se que os radicais produzidos pela radiólise



tem uma grande afinidade pelo oxigênio bi-radical de acordo com a reação abaixo:



Os peróxidos assim formados são instáveis quimicamente e podem ser decompostos sob efeito de uma energia moderada (radiação, calor, etc.).

Com um número elevado de polímeros, notou-se que a degradação das propriedades mecânicas é sempre mais acentuada quando o material é irradiado em uma atmosfera oxidante do que em atmosfera inerte e mais ainda se a irradiação é lenta e o material delgado.

A irradiação no ar pode originar a formação de quantidades apreciáveis de ozônio, na atmosfera ambiente. Em certos casos, é necessário levar em consideração a possibilidade da reação com ozônio. O efeito é particularmente perceptível na irradiação de certos elastômeros deformados onde trinças profundas são produzidas sob a ação do ozônio (27).

#### 2.2.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS

A natureza e o ritmo de modificações que afetam as propriedades mecânicas dos polímeros irradiados são vinculadas na relação da taxa do processo de reticulação e do processo de degradação. Geralmente a reticulação é caracterizada por (27):

- um aumento na resistência à tração, dureza, módulo de Young, etc.;

- uma diminuição da solubilidade, alongação, elasticidade, etc.

### 2.2.3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Mostrou-se que a condutibilidade específica de certos materiais sob corrente contínua aumenta apreciavelmente durante a irradiação em virtude do aparecimento de grande número de íons livres e elétrons formados depois da reação primária entre a radiação e o material (27).

A condutibilidade do polietileno, poliestireno, plexiglass, mylar e teflon aumenta de um modo contínuo sob irradiação, e então estabiliza-se num certo máximo. Esta máxima condutibilidade depende da intensidade da radiação e da composição do polímero irradiado. A relação entre a condutibilidade e a intensidade da radiação  $I$  é dada pela equação:

$$\sigma = I\alpha$$

onde:

$\alpha$  = coeficiente de condutibilidade

A tabela 4 dá os valores do coeficiente para alguns polímeros.

Assim que a irradiação cessa, a condutibilidade decresce, mas não retorna ao seu valor inicial.

A tabela 5 (27) mostra as modificações permanentes nas propriedades elétricas de alguns polímeros industriais.

TABELA 4 - Valores de coeficientes de condutibilidade

Polímero	$\alpha$
Polietileno	0,73
Mylar	0,83
Plexiglass	0,55
Teflon	0,63
Poliestireno	0,5 - 0,6

TABELA 5 - Propriedades elétricas de polímeros industriais

Material	Dose absorvida	Espessura da Amostra (mm)	Resistividade Volumétrica (ohm.cm)
Acetato de celulose (plastacele)	$3,4 \cdot 10^7$ $1,7 \cdot 10^8$	3,75	$5 \cdot 10^{12}$ $2 \cdot 10^{12}$ $2 \cdot 10^{12}$
Poli $\alpha$ -metil estireno (Q - 817)	$4,3 \cdot 10^8$	4	$1,0 \cdot 10^{15}$ $5 \cdot 10^9$
Poliéster (selectron 5,038)	$8 \cdot 10^8$	6,25	$1 \cdot 10^{11}$ $6 \cdot 10^{12}$
Poliamida (nylon FM-1)	$3,9 \cdot 10^9$	3,5	$1 \cdot 10^{13}$ $4 \cdot 10^{13}$
Poliétileno tereftalato (mylar)	$3,6 \cdot 10^8$	0,05	$1 \cdot 10^{15}$ $1 \cdot 10^{12}$
Poliestireno (Anfenol)	$3,6 \cdot 10^8$	2	$1 \cdot 10^{14}$ $1 \cdot 10^{14}$
Cloreto de polivinila (geon 2048)	$5,3 \cdot 10^8$	2	$1 \cdot 10^{13}$ $1 \cdot 10^6$
Cloreto de polivinilideno (saran)	$1,4 \cdot 10^8$	3	$3 \cdot 10^7$

## 2.2.4 - MUDANÇAS DE CORES

Sob o efeito da radiação certos polímeros sofrem mudanças características de cores. A maioria dos polímeros torna-se amarelo ou marron sob o efeito da irradiação. A dose mínima na qual a mudança de cor torna-se perceptível e muito variável, depende da composição química do polímero e das condições de irradiação (atmosfera, temperatura, etc.). Várias hipóteses são consideradas para explicar tais mudanças de cor. Parece estabelecido de que depende essencialmente de dois processos: a formação das ligações insaturadas entre as moléculas, a fixação dos íons livres e de radicais na estrutura cristalina. A tabela 6 mostra alguns exemplos típicos (27).

TABELA 6 - Mudanças de cores e doses

Polímeros *	cor depois de uma hora de exposição			Dose para iniciar a coloração (rad)
	$10^6$ rad	$10^7$ rad	$10^8$ rad	
Teflon	não muda	não muda	não muda	$\sim 1,5 \cdot 10^8$
Polietileno	não muda	não muda	castanho	$\sim 10^8$
Poliestireno	não muda	amarelo	amarelo	$\sim 8 \cdot 10^6$
Poliâmida	não muda	amarelo	amarelo	$\sim 8 \cdot 10^6$
Plexiglass	amarelo verde	amarelo verde	amarelo castanho	$\sim 10^6$
Cloreto de polivinila	castanho	acastanhado verde	preto	$\sim 5 \cdot 10^5$

\* Amostras de 2 mm de espessura, a irradiação efetuou-se no ar e a taxa de dose foi de  $3 \cdot 10^8$  rad/h.

### 2.3. APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS NO MEIO IRRADIADO

A tecnologia nuclear usa diariamente substâncias macromoleculares as quais são expostas à radiação relativamente intensa ( $10^6$  a  $10^9$  rad).

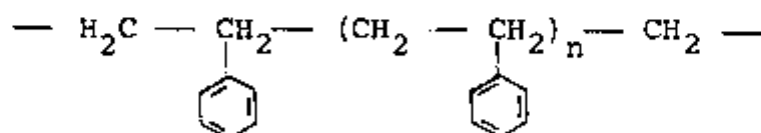
Estes polímeros ocupam lugares importantes em:

- Construção de câmaras de alto vácuo;
- Isolamento de circuitos elétricos;
- Dispositivos e acessórios usados para proteção contra radiação;
- Equipamentos usados para detecção e medição de radiação de alta intensidade.

### 2.4. POLIESTIRENO

#### 2.4.1. PROPRIEDADES DO POLIESTIRENO (17)

O poliestireno tem a seguinte fórmula:



Quando preparado pelos métodos tradicionais o poliestireno é completamente amorfo. Isto se deve a natureza volumosa dos anéis de benzeno, como se vê da estrutura acima, que não permitem um aproximação maior das cadeias poliméricas, resultando então sempre um arranjo ao acaso das cadeias moleculares.

O poliestireno é termoplástico incolor, transparente com um som tipicamente metálico quando deixado cair sobre

bre uma superfície dura. É duro com uma resistência à tração bastante elevada de 450 a 700 Kg/cm<sup>3</sup> e um elevado índice de refração de 1,59. Ele amolece acerca de 90°C a 95°C, enquanto que a 140°C é um líquido móvel, excelente para uso em moldagem por injeção. Intrinsecamente é bastante quebradiço e pode ser reforçado com borracha para aplicações mais severas.

Suas excelentes propriedades elétricas incluem um fator de potência muito baixo, alta constante dielétrica e alta resistividade volumétrica. Quimicamente é resistente aos ácidos e aos álcalis e é insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos e nos álcoois inferiores. É, no entanto, solúvel em ésteres hidrocarbonetos aromáticos, álcoois superiores e hidrocarbonetos clorados. Até hoje foram fabricados muitos tipos de poliestireno, para os mais variados usos. De uma maneira geral, são fáceis de trabalhar e altamente resistentes ao calor comparados com os demais polímeros. Os vários tipos de poliestireno são obtidos variando o peso molecular do polímero ou variando a distribuição dos pesos moleculares e ainda variando as quantidades de lubrificantes.

Entre os lubrificantes de uso geral temos os ésteres, ácidos orgânicos e ácidos minerais. Para melhorar o fluxo do poliestireno, o uso de lubrificantes é quase obrigatório e tem a vantagem adicional de reduzir a fragilidade natural deste polímero, abaixar seu ponto de amolecimento e aumentar a temperatura de assentamento.

## 2.4.2. EFEITOS DA RADIAÇÃO NO POLIESTIRENO

Em virtude da sua resistência, seu uso abundante em muitas aplicações e sua simplicidade química, o poliestireno foi estudado quanto aos efeitos da radiação. O estudo estatístico da reticulação induzida por radiação estudado por Charlesby <sup>(21)</sup> foi aplicado experimentalmente no poliestireno. O interesse continua porque o poliestireno é um sistema simples com estabilização aromática, mas os processos induzidos por radiação não são ainda bem esclarecidos.

O poliestireno pode ser reticulado pela exposição de radiação de alta energia ou quimicamente pela copolimerização com pequenas quantidades de divinilbenzeno.

Dentre os polímeros, o poliestireno possui cadeia longa e possui também maior resistência à radiação, ainda que reticule, a energia requerida, cerca de 2000 eV/reticulação é aproximadamente 100 vezes maior do que a maioria dos polímeros lineares como por exemplo o poliestireno.

Esta resistência é devido aos anéis benzênicos que o protegem pelo efeito esponja, como ocorre em soluções de benzeno e outros compostos aromáticos. Esta proteção não é somente para salvaguardar a unidade do monômero de estireno, mas se estende também pelos grupos vizinhos como copolímeros de estireno e isobutileno <sup>(6)</sup>.

As experiências sobre as propriedades de solubilidade do poliestireno irradiado mostram que o polímero reticula-se e torna-se parcialmente insolúvel quando submetido à radiação nuclear <sup>(6)</sup>. A solubilidade do poliestireno no tolueno

ou benzeno é independente do solvente, mas decresce rapidamente com a dose de radiação. Esta redução na solubilidade segue os prognósticos teóricos para uma distribuição ao acaso do peso molecular, supondo que a reticulação ocorre também ao acaso e proporcional à dose de radiação. Para altas doses, a solubilidade tende a zero.

A produção de gás no poliestireno, principalmente hidrogênio e metano, é também muito baixa. Esta baixa velocidade de reticulação e ruptura significa que as propriedades mecânicas do poliestireno mudam muito pouco para dose de até  $10^{10}$  rad. Plastificantes e copolímeros geralmente reduzem a resistência à radiação do poliestireno. O efeito do oxigênio no dano de radiação para amostras espessas parece ser pequena, mas há uma pequena oxidação após irradiação no ar que depende da dose de radiação e da espessura.

O efeito do oxigênio no poliestireno irradiado foi também estudado por Sears e Parkinson (23), usando medições no infra vermelho e determinando as mudanças na estrutura. O poliestireno foi irradiado no vácuo com uma dose acumulada de  $10^{10}$  Mrad. As bandas associadas com a presença dos anéis benzênicos perderam muito sua intensidade, mas isto pode ser em virtude da alta dose usada. Quando o ar foi admitido foram produzidas as ligações OH e CO. As medições indicam que as espécies reativas tais como radicais ou compostos insaturados formados durante a radiação persistem por longos períodos à temperatura ambiente. Estes podem ser relacionados com a mudança na cor do poliestireno sobre irradiação. A cor amarela formada desta maneira, contudo não parece ser em virtude da captura dos radicais livres, desde que estes persistem no poliestireno irradiado (6).



O efeito do oxigênio nas mudanças induzidas por irradiação no poliestireno pode ser relacionado com uma observação de Winogradoff (29), que verificou a mudança nas características de fluorescência na superfície do poliestireno irradiado por raios X.

Usando as medidas no infravermelho, Steigman e colaboradores (24), também concluíram que os produtos oxigenados são formados quando o poliestireno é irradiado no ar. O poliestireno em pó, irradiado no ar ou vácuo, reagiu em maior grau com o DPPH (difenilpirohidrazil) do que com a amostra não irradiada, indicando a presença dos radicais.

## 2.5. INDICADORES

### 2.5.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS (26)

Os indicadores químicos são fundamentalmente substâncias que de uma forma ou outra tornam visível o ponto final de uma determinação volumétrica. A maioria deles o fazem por mudança de cor, que ocorre dentro da solução do indicador, e por esta razão são freqüentemente chamados de indicadores coloridos.

Indicadores coloridos no sentido exato do termo são em sua maioria corantes orgânicos que são sensíveis a concentração do íon hidrogênio e desta maneira são incolores em soluções ácidas e alcalinas.

Outros corantes mudam sua cor ou são descoloridos pela ação dos vários agentes oxidantes ou redutores, em

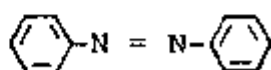
quanto suas mudanças de cores são afetadas nas várias etapas pela concentração do íon hidrogênio na solução. Tais substâncias agindo como indicadores podem efetuar determinações volumétricas verificadas nos processos de oxidação e redução, ou podem caracterizar os vários sistemas redox por exemplo em animais ou vegetais.

Há também, considerável número de corantes orgânicos que fluorescem, e o tom de sua fluorescência varia na solução, dependendo se algumas substâncias são precipitadas ou não. Sem precipitação, as concentrações de certos componentes da solução são apreciavelmente mudados. Alguns desses corantes podem ser absorvidos no precipitado produzido e podem tingí-los em várias cores. Eles incluem a adsorção, fluorescência e indicadores fosforescentes.

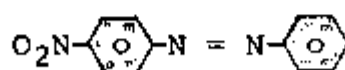
Finalmente, há certos indicadores que dão reação de cor "Sui generis" com uma determinada substância como por exemplo, amido em presença de iôdo ou íon tiocianato em presença de sais férricos.

### 2.5.2. COMPOSTOS AZÓICOS (18)

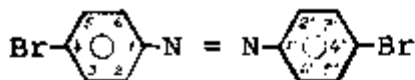
Os compostos azóicos,  $Ar - N = N - Ar'$ , podem designar-se de dois modos. Os mais simples designam-se como se fossem derivados do azobenzeno. As posições dos grupos substituintes existentes nos anéis indicam-se normalmente por números, a distinção entre os anéis faz-se acrescentando linhas a eles. Por exemplo:



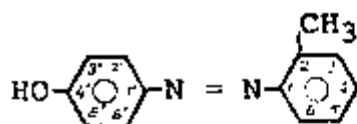
Azobenzeno



p-nitroazobenzeno



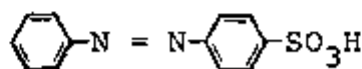
4,4' dibromoazobenzeno



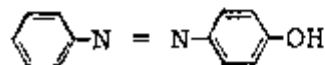
2-metil-4' hidroxiazobenzeno

O uso de números com linhas para distinguir os substituintes existentes em duas ou mais posições análogas da molécula é normal na nomenclatura da Química Orgânica.

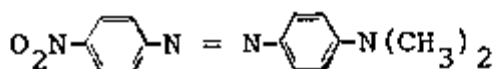
Para designar os compostos azóicos mais complicados pode considerar-se o grupo arilazóico, Ar - N = N - , como um grupo substituinte. Por exemplo:



Ác. p-(fenilazo) benzeno sulfônico

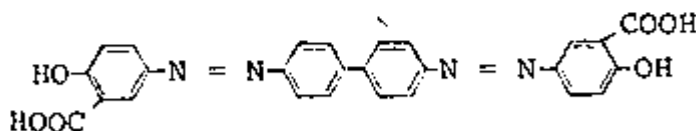


p-(fenilazo) - fenol



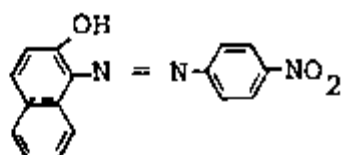
N,N- dimetil -p- (p-nitrofenilazo) anilina.

Os compostos azóicos foram os primeiros a serem analisados e apresentaram cor intensa como características gerais da classe. Estas cores são: amarelo, alaranjado, vermelho, azul ou mesmo verde. É por esta razão que os compostos azóicos são extremamente importantes como corantes. Alguns dos indicadores ácido-base mais conhecidos são também compostos azóicos. Exemplos de compostos azóicos:



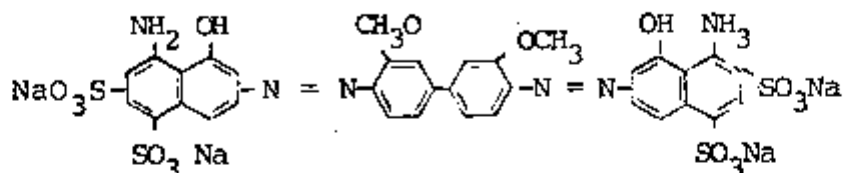
crisamina G

corante amarelo



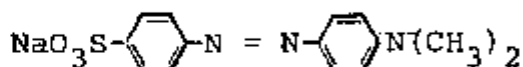
vermelho de para-nitroazoanilina

corante vermelho



Azul de Chicago 6 B ou azul directo 1

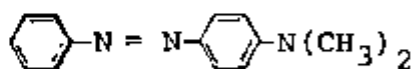
corante azul



alaranjado de metila indicador ácido-base

vermelho em meio ácido

amarelo em meio alcalino



amarelo de metila (p-dimetilaminoazobenzeno)

indicador ácido-base pH = 2,9 - 4,0

Este último composto é um sólido cristalino amarelo alaranjado. É usado como indicador ácido-base com pH na faixa de 2,9 a 4,0.

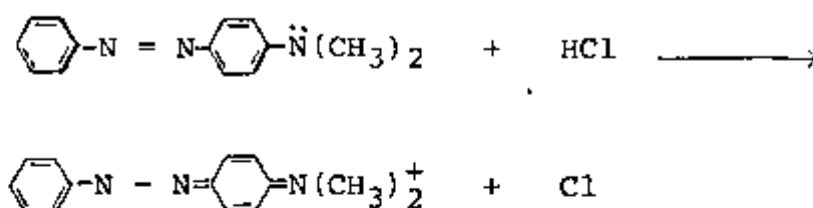
É também usado para determinar a acidez não dissociada em diferentes solventes.

### 2.5.3. MECANISMOS DE REAÇÃO DO AMARELO DE METILA (7)

Observou-se nesta e em investigações anteriores que os efeitos dos raios X no amarelo de metila dependem do solvente, e, portanto o mecanismo para a mudança química pode ser diferente em cada um deles. No clorofórmio, a irradiação do amarelo de metila produz cor vermelha na solução, em virtude do sal ácido do composto.

Isto evidencia a produção do ácido clorídrico no clorofórmio pela irradiação.

A reação entre a irradiação do ácido produzido e o amarelo de metila é:



## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

### 3.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O plástico utilizado neste trabalho foi o poliestireno industrial, em virtude de sua resistência à radiação e da sua simplicidade química. O corante incorporado no poliestireno foi o amarelo de metila com agregado de dietilamina como base.

### 3.2. SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS

Com a finalidade de se alcançar os objetivos propostos neste trabalho foram estudadas várias substâncias a saber:

#### 3.2.1. MONÔMEROS E POLÍMEROS

A) Monômeros	Marca
- metacrilato de metila (comercial)	Backer
- estireno (comercial)	Reforplás S.A
B) Polímero	Procedência
- poliestireno	Elclor

#### 3.2.2. CORANTES

Corante	Marca
- azul de timol (timolsulfoftaleína)	E. Merck
pH ácido: 1,2 - 2,8	
pH básico: 8,0 - 9,6	

Corante	Marca
- Amarelo de metila (p-dimetilaminoazobenzeno)	E. Merck
pH : 2,9 - 4,0	

## 3.2.3. SOLVENTES

Solventes	Marca
- benzeno ( $C_6H_6$ )	Merck
- álcool etílico ( $C_2H_6O$ )	Merck
- clorofórmio ( $CHCl_3$ )	J.T. Backer
- acetona ( $C_3H_6O$ )	Merck
- tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ )	J.T. Backer

## 3.2.4. BASES

Bases	Marca
- trietanolamina U.S.P.	J.T. Backer
- dietilamina	Merck

## 3.2.5. CATALISADOR

Catalisador	Marca
- peróxido de benzoíla	Merck

## 3.2.6. PLACA DE PETRI COM MERCÚRIO

## 3.3. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES

Para a preparação dos filmes foram ensaiadas várias técnicas.

Inicialmente a solução de polímero e solvente , perfeitamente homogeneizada e com viscosidade adequada, foi vertida em uma cuba com água, porém se conseguiu um laminado com espessura uniforme em toda sua extensão. Em seguida fizeram - se ensaios em placa de vidro e o resultado foi laminado com espessura não uniforme e com vários pontos de bolhas, causadas pela rápida evaporação do solvente à temperatura ambiente. Outra técnica adotada foi utilizando a placa de Petri com mercúrio previamente filtrado e limpo, onde a solução vertida espalhou-se uniformemente, resultando assim, um filme com espessura uniforme em toda sua extensão. A evaporação do excesso do solvente fez-se com a placa de Petri fechada durante 48 horas para secagem parcial e em seguida, mantida aberta para a secagem total.

O filme foi retirado cuidadosamente da placa de Petri e mantido prensado para evitar deformações.

### 3.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.4.1. CORTE DO FILME

O laminado de poliestireno com espessura aproximada de 0,065 mm foi medido com um micrômetro tipo mostrador vertical, da Ozaki Seisakusho Co. Ltda (Tôquio) e cortado em tamanho padrão de 1,0 cm x 3,0 cm para o seu perfeito ajuste à fenda do porta amostra usado nas leituras espectrofotométricas. Tomou-se o cuidado de não riscar a sua superfície e evitou-se ranhuras nas bordas do filme.



### 3.4.2. IDENTIFICAÇÃO, LIMPEZA E ARMAZENAGEM

Antes de se fazer as medições de densidade óptica no espectrofotômetro as amostras foram identificadas com adesivo em uma de suas bordas, fez-se a limpeza somente com gaze seco e limpo e foram armazenados em envelopes de papel.

### 3.5. MÉTODOS DE IRRADIAÇÃO

As amostras foram irradiadas na fonte de cobalto-60, energia média do gama de 1,25 MeV e meia vida de 5,25 anos, pertencente ao Centro de Radioquímica do IPEN. Variou-se o tempo de irradiação, obtendo-se um intervalo de dose de 1,0 Mrad a 5,0 Mrad. Estas irradiações foram feitas mantendo-se a mesma posição de irradiação no interior da câmara com temperatura de 33°C.

#### 3.5.1. CARACTERÍSTICAS DA FONTE

##### I . GERAIS

##### Irradiador Gammacell - 220

Este irradiador foi manufaturado pela Atomic Energy of Canadá Limited, para pesquisa com radiação gama de alta intensidade. Possuia uma atividade igual a 9236 Ci em 08/05/1974 e foi previamente calibrado com o dosímetro de Fricke.

Possui também um painel de controle que permite a operação manual ou automática, um "timer" calibrado em horas, minutos, segundos que permite o controle do tempo de irradia

ção da amostra.

## II - FONTE RADIOATIVA

A fonte de cobalto - 60 consiste em 26 elementos de fonte, dispostos com espaçamento linear numa rede de aço inoxidável. Cada elemento linear consiste em um barra de aço inoxidável, preenchida com Co - 60 na forma metálica. As dimensões internas de cada barra são:

- 1 cm de diâmetro;
- 20,3 cm de comprimento.

A fonte está fixa no centro da câmara de irradiação que coincide com o centro de blindagem.

## III - CÂMARA DA AMOSTRA

A câmara da amostra consiste em um cilindro ôco de parede fina e feito com alumínio anodizado. Possui uma janela removível que fornece acesso fácil à câmara. As dimensões internas da câmara são:

- altura: 20,6 cm
- diâmetro: 15,2 cm;
- volume: 3610 cm<sup>3</sup>;
- abertura da porta: 20 cm x 15,2 cm

### 3.6. MEDIDA DE DENSIDADE ÓPTICA

Após o corte das amostras em tamanho padrão de 1,0 cm x 3,0 cm com espessura determinada, foram feitas as medidas da densidade óptica antes da irradiação, logo após a ir

radiação e em vários tempos após a irradiação.

Estas medidas foram feitas utilizando dois espectrofotômetros:

a) Espectrofotômetro ZEISS modelo DMR - 21 de feixe duplo, automático, equipado com um registrador gráfico. Empregaram-se comprimento de onda desde 480 nm até 620 nm, obtendo-se então o valor de 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 do comprimento de onda variou de 520 nm a 580 nm.

### 3.7. ESPECTRO DE ABSORÇÃO COM ESPECTROFOTÔMETRO INFRAVERMELHO

Espectro de absorção no infravermelho foi obtido colocando-se a amostra de tamanho padrão de 1,0 cm x 3,0 cm no espectrofotômetro infravermelho de feixe duplo pertencente ao Centro de Proteção Radiológica e Dosimetria, Área de Materiais Dosimétricos, manufaturado pela Perkin-Elmer - Modelo 186, cuja resolução é de 1 a 3  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.8. VARIAÇÃO DA DENSIDADE ÓPTICA COM A ESPESSURA DO FILME

As densidades ópticas (DO) induzidas por radiação no filme dependem da espessura da amostra, portanto, para filmes com espessura diferentes do padrão pré-estabelecido, são necessários as correções dos valores de variação da densidade óptica ( $\Delta$  DO) das amostras, correlacionando-as sempre com a es

grossura pré-estabelecida.

Neste trabalho, o valor da densidade óptica foi corrigida do seguinte modo:

$$(\Delta DO)_c = (\Delta DO) \text{ da amostra} \cdot \frac{0,065}{x}$$

onde:

$x$  = é a espessura real da amostra (mm)

$(\Delta DO)_c$  = é a variação da densidade óptica corrigida

$(\Delta DO)$  = é a variação de 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.

Fez-se um estudo da distribuição estatística da espessura em duas diferentes bateladas, utilizando quantidades diferentes de plásticos e solventes.

A figura 1 representa esta distribuição, e notou-se por esta figura a existência razoável de variação na espessura de mesma batelada e também de batelada para batelada.

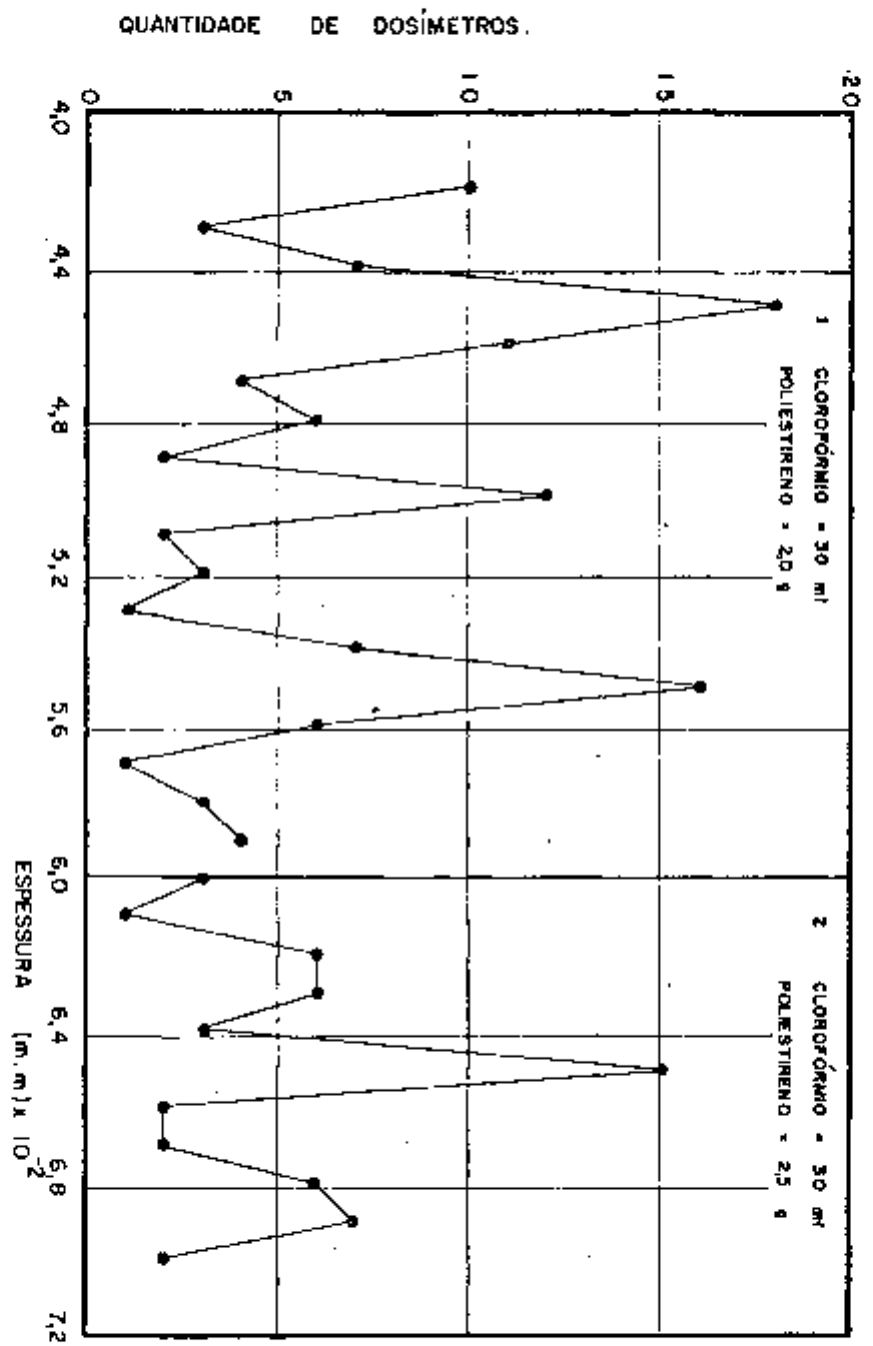


FIGURA 1 Distribuição do espessuro em duas bateladas de dosímetros.

4.1. POLIMERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS

Como o objetivo inicial era obtenção de filme a partir da polimerização dos monômeros fez-se então, a tentativa de polimerização do monômero de estireno e metacrilato de metila induzida por irradiação, sob a exposição na fonte de Co-60.

Nas experiências de polimerização utilizaram-se monômeros com grau de pureza comumente denominado de "comercial". Em virtude deste fato a polimerização não teve o resultado esperado. Segundo Donald J. Metz <sup>(16)</sup>, a polimerização deste monômeros via irradiação, somente ocorre quando forem empregados monômeros puros e secos, isto é, de grau P.A.

Como não se encontrou monômeros de grau P.A. no mercado abandonou-se o método por irradiação, passando para polimerização pelo método convencional.

O monômero de estireno foi aquele que melhor correspondeu aos nossos interesses.

Para isto utilizaram-se as seguintes substâncias:

- monômero de estireno
- peróxido de benzofila (catalisador)
- benzeno (solvente)
- álcool etílico (precipitante)

Uma quantidade definida de estireno foi aquecida em banho de água com temperaturas inferiores a 100°C e utili

zou-se como iniciador (catalisador) 1% de peróxido de benzoíla. A temperatura inicial foi na faixa de 50°C a 70°C, pois em temperatura muito elevada, verificou-se a formação de bolhas no produto ou descontrole no processo de polimerização, acarretando a carbonização do polímero e ebulição do monômero. Esta etapa durou aproximadamente 16 horas em banho de água, com um controle rígido de temperatura.

O produto resultante consiste num polímero rígido e de aparência cristalina. Finalmente este foi dissolvido em benzeno e precipitado em álcool etílico.

O poliestireno produzido desta forma, além do rendimento ser muito baixo, o processo é bastante trabalhoso e demorado. Então, procurou-se ensaiar o poliestireno industrial como matéria prima para preparação de filmes dosimétricos.

Em virtude da presença de estabilizantes e aditivos correlatos na formulação dos polímeros industriais, foi necessário ensaiar o teor destes ingredientes para evitar dificuldade na preparação dos filmes.

Inicialmente ensaiou-se a sua solubilidade em vários solventes como: acetona, tetracloreto de carbono, benzeno e clorofórmio.

Escolheu-se o clorofórmio, como o solvente mais adequado devido a sua facilidade de solubilizar tanto o poliestireno quanto o corante e a base.

Dissolveu-se o poliestireno em clorofórmio, tomando-se os devidos cuidados com as quantidades destas substâncias.

cias para obtenção de uma viscosidade adequada para ser vertida nos recipientes testados. A solução perfeitamente homogeneizada, foi vertida sobre uma superfície de mercúrio contida em uma placa de Petri.

A evaporação do solvente em excesso, fez-se em duas etapas, a 1ª com a placa de Petri aberta e a 2ª fechada. Finalmente retirou-se o filme com cuidado, e deixou-se prensado para se evitar o enrugamento.

O filme acabado, foi cortado em tamanho padrão de 1,0 cm x 3,0 cm para a medida no espectrofotômetro infravermelho e o resultado do espectro foi coincidente com o espectro padrão.

#### 4.2. SELEÇÃO DOS CORANTES E DAS BASES

Os corantes selecionados foram os azocorantes, porque apresentam cor intensa como característica da classe e possuem uma faixa razoável de pH.

Inicialmente empregou-se o timolsulfoftaleína (azul de timol) e como base a dietilamina.

Após os primeiros ensaios, o azul de timol foi abandonado porque a viragem do amarelo a violeta dava-se em doses baixas demais para o nosso objetivo.

Em seguida utilizou-se o 4 dimetilaminoazobenzeno (amarelo de metila) que resultou ser o corante mais adequado para este trabalho.

Nos primeiros ensaios com este corante utilizou-se como base a trietanolamina que possui a vantagem sobre a



dietilamina, de não ser volátil, mas a sua distribuição dentro do filme não é homogênea e conseqüentemente a sua coloração também, não é uniforme. Teve-se, então que optar pela utilização da dietilamina.

Dos dois corante investigados, o amarelo de metila (dimetilaminoazobenzeno) dissolvido em clorofórmio, apresentou resultados de melhor reprodutibilidade.

#### 4.3. PREPARAÇÃO DOS FILMES

Pelo fato de que a mudança na densidade óptica, induzida por irradiação no filme, ocorre através da sua espessura e das concentrações da base, as concentrações ótimas das substâncias utilizadas foram definidas fazendo-se vários ensaios.

Para se conseguir um laminado com espessura uniforme, distribuição homogênea da cor, boa rigidez e facilidade de manuseio, realizaram-se várias experiências com concentrações diferentes do poliestireno, clorofórmio, amarelo de metila e dietilamina.

Os filmes são preparados dissolvendo-se o poliestireno no clorofórmio com agregado de amarelo de metila e uma quantidade suficiente de dietilamina (base) para controlar o intervalo de viragem.

A solução perfeitamente homogeneizada, foi vertida sobre o mercúrio, previamente limpo e seco e colocado em placa de Petri, uma vez evaporado o solvente em excesso, obteve-se um filme completamente solidificado, com aspecto cristalino e rígido.

Na preparação dos filmes tomou-se alguns cuidados especiais, a saber:

- solubilização lenta do poliestireno em clorofórmio para evitar a formação de bolhas;
- solubilização completa, e em separado do amarelo de metila em clorofórmio;
- adição lenta da dietilamina fazendo o controle do pH;
- perfeita homogeneização da solução;
- verter lentamente a solução sobre o mercúrio;
- manter a placa de Petri fechada até a secagem parcial do filme;
- manter a placa de Petri aberta após a secagem parcial do filme;
- prensar os filmes antes do corte;
- limpeza de poeira e outros detritos é feita somente com gaze seco;
- os filmes são armazenados em envelopes antes e após o uso.

As quantidades finais das substâncias utilizadas na preparação dos filmes foram:

- clorofórmio - 30 ml
- poliestireno - 2,5 g
- indicador - 0,05 g
- base - 1,5 ml

#### 4.4. DISCRIMINAÇÃO DA COR

Para se conseguir uma discriminação da cor em faixa relativamente ampla de doses, fizeram-se vários experimentos,

mantendo-se constante as quantidades de poliestireno e do clo-rofórmio e variando-se somente as concentrações do corante e da base, conforme descritas na tabela 4.1.

Para a composição escolhida dada acima a cor va-riou de amarelo a vermelho no intervalo de dose de 1,0 Mrad a 5 Mrad. A cor uma vez virada é suficientemente estável. Esta mudança de cor, do amarelo inicial para o estado intensamente vermelho ocorre gradualmente, em função direta da dose de ra-diação recebida.

A correspondência entre a densidade óptica e do-se linear de 1,0 Mrad a 3,0 Mrad e o filme pode ser usado como dosímetro, especificamente na região de 1,0 Mrad a 5,0 Mrad.

#### 4.5. ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA INDUZIDA POR IRRADIAÇÃO

O filme de poliestireno preparado com polímero, corante solvente e base quando exposto à radiação ionizante so-fre variação no seu espectro de absorção, ou seja, a alteração na densidade óptica em função do comprimento de onda. A figura 2 mostra o espectro de absorção óptica de um filme sem irradia-ção e com irradiação de 1 Mrad para leituras espectrofotomêtri-cas efetuadas a 1 hora e 20 horas após a irradiação.

#### 4.6. VARIAÇÃO DA DENSIDADE ÓPTICA COM O TEMPO APÓS A IRRADIAÇÃO

Com a finalidade de se verificar a estabilidade das leituras espectrofotométricas leram-se os filmes em tempos crescentes após a irradiação para os comprimentos de onda na

TABELA 4.1 - Quantidades de plástico, solvente, corante e base usados na preparação do filme

Poliestireno (g)	Clorofórmio (ml)	amarelo de metila (g)	dietilamina (ml)
2,5	30	0,008	0,3
2,5	30	0,009	0,4
2,5	30	0,01	0,5
2,5	30	0,01	0,6
2,5	30	0,02	0,7
2,5	30	0,02	0,8
2,5	30	0,03	0,9
2,5	30	0,04	1,0
2,5	30	0,05	0,9
2,5	30	0,05	1,0

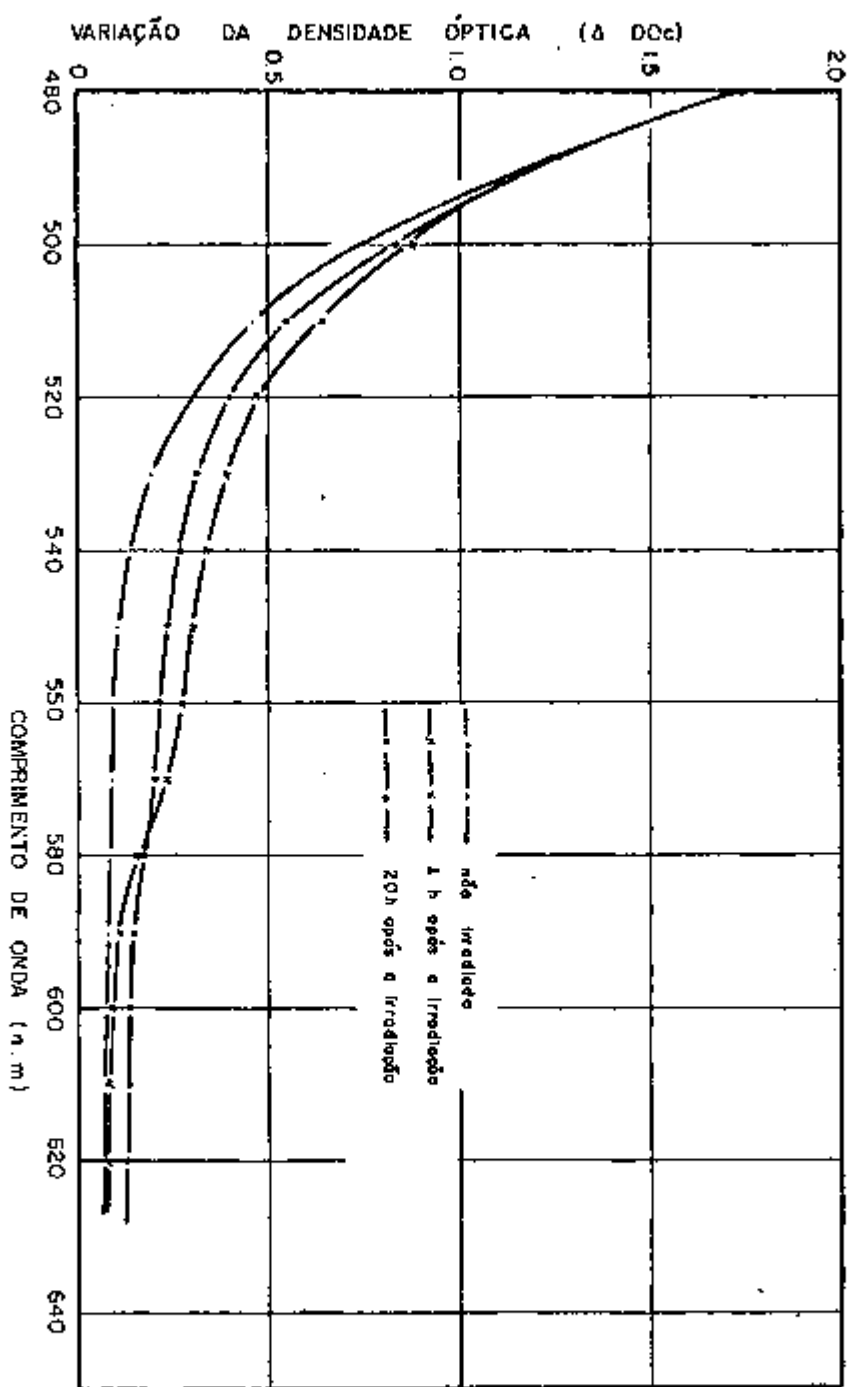


FIGURA 2 Espectro de absorção óptica induzido por irradiação por dose 1.0 Mrad, com espectro fotômetro Zeiss de feixe duplo.

faixa de 520 nm a 580 nm para várias doses. As figuras 3 a 9, mostram esta variação de densidade óptica em função do tempo após a irradiação. Para cada ponto da curva mediram-se quatro amostras e tomou-se a média aritmética dos valores obtidos.

Não foram medidas amostras com doses acima de 5 Mrad, pois o incremento da densidade óptica acima desta região torna-se difícil de ser lido no espectrofotômetro utilizado e também, acima dessas doses verificou-se a saturação da densidade óptica.

#### 4.7. REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS COM O FILME DE POLIESTIRENO

Para calcular a reprodutibilidade da resposta do filme de poliestireno, irradiaram-se 40 amostras com uma dose de 2,2 Mrad. Mediu-se a densidade óptica antes e depois da irradiação no espectrofotômetro Hitachi para os comprimentos de onda de 550 nm e 580 nm.

Os resultados da análise estatística foram os seguintes:

$$\lambda = 580 \text{ nm}$$

$$n = 40$$

$$\text{dose} = 2,2 \text{ Mrad}$$

$$\text{- valor médio : } \bar{x} = 0,18$$

$$\text{- variância : } s^2 = 0,000286$$

$$\text{- coeficiente de variação : } v = 9,335\%$$

$$\lambda = 550 \text{ nm}$$

$$n = 40$$

$$\text{dose} = 2,2 \text{ Mrad}$$

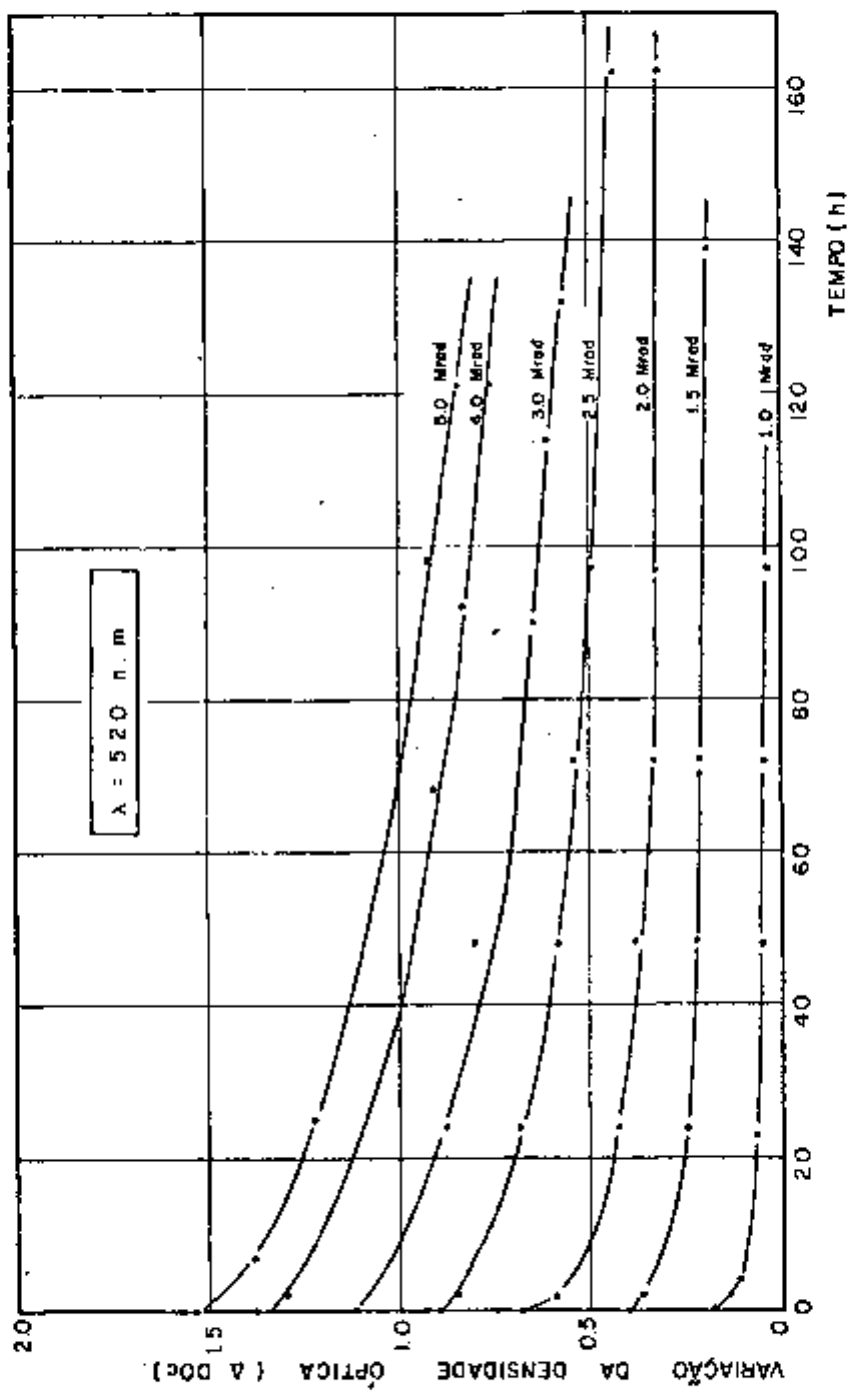


FIGURA 3 Variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação

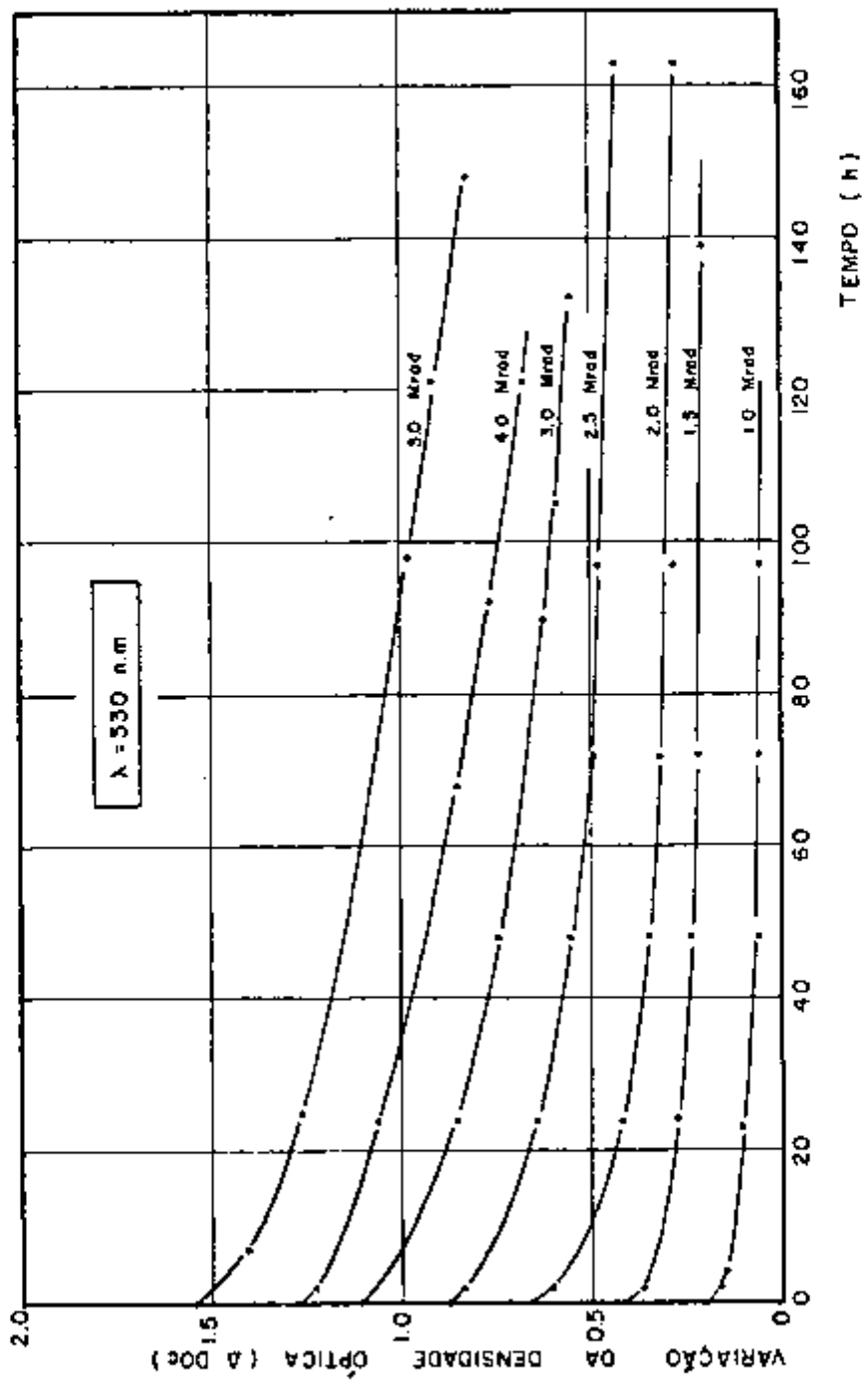


FIGURA 4 Variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação.



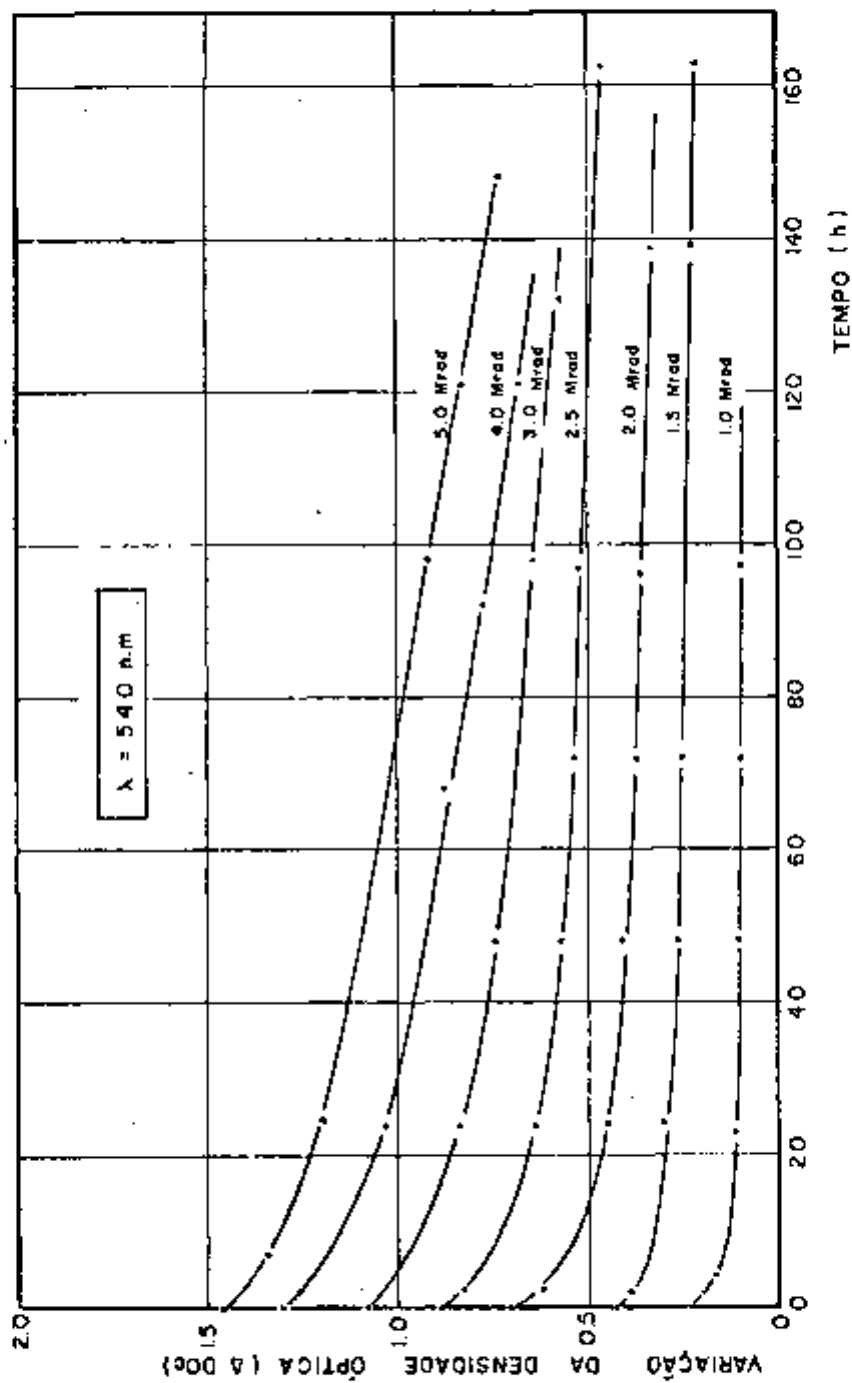


FIGURA 5 Variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação.

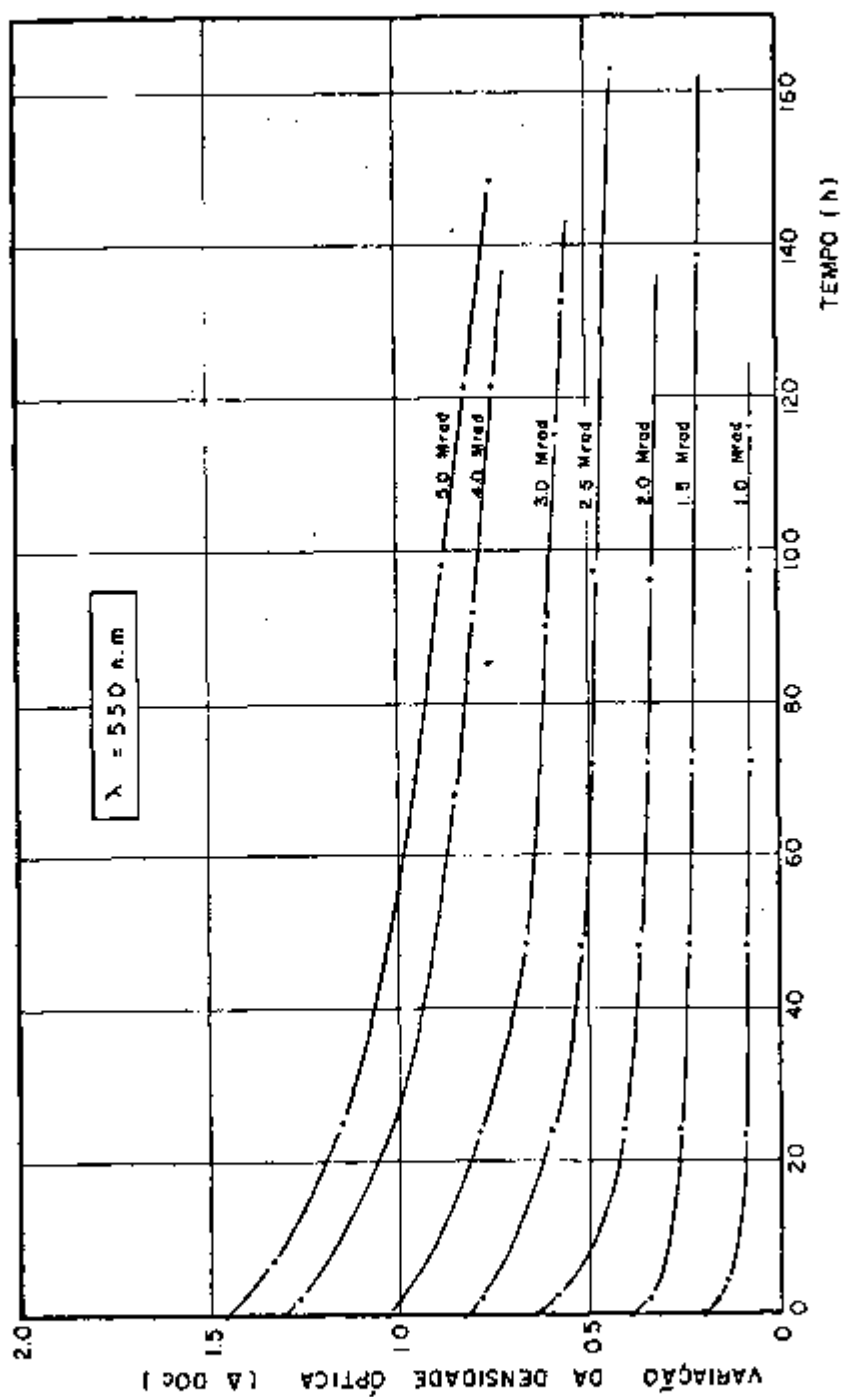


FIGURA 6 Variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação.

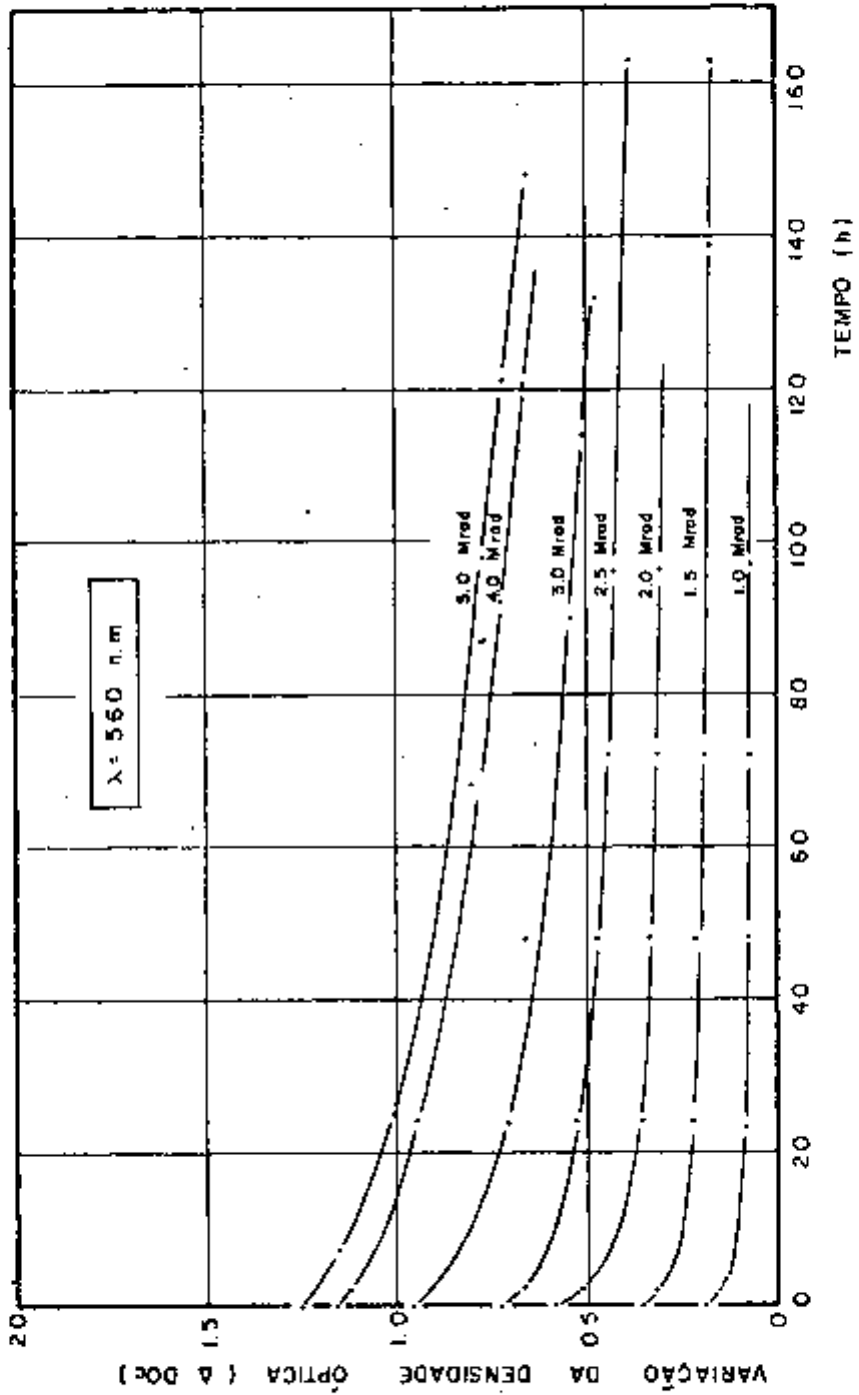


FIGURA 7 Variação do densidade óptica com o tempo após irradiação

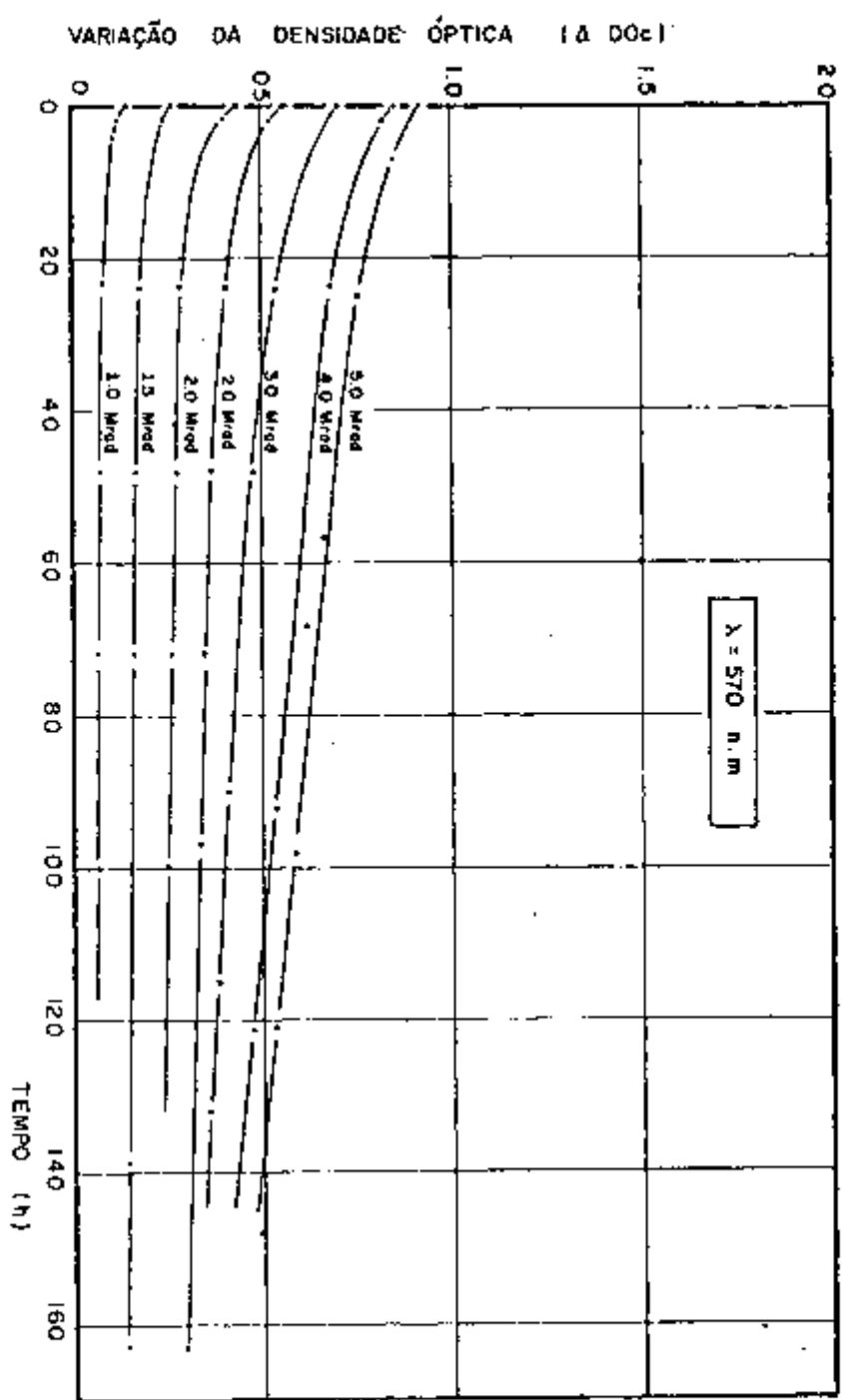


FIGURA 8 Variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação

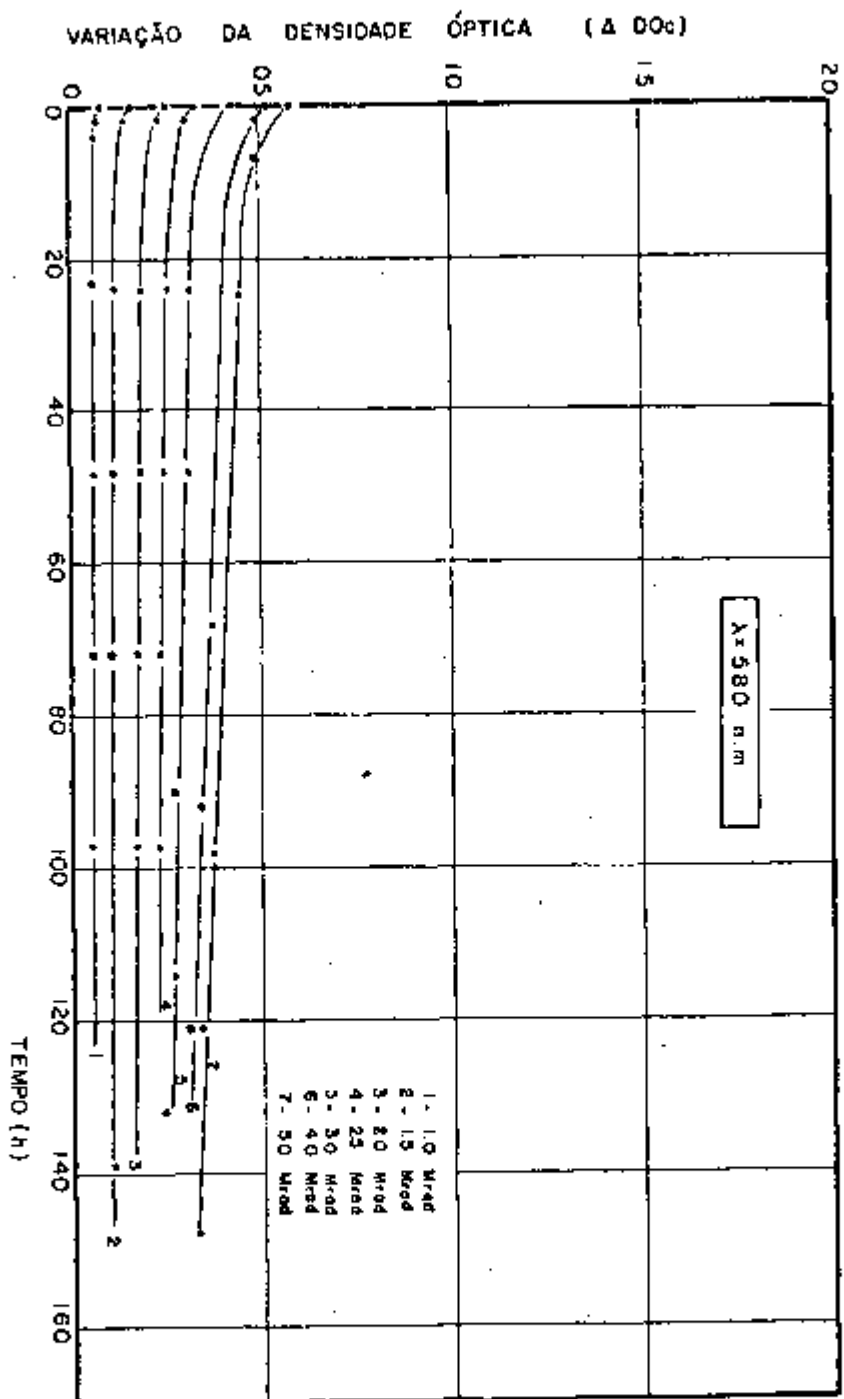


FIGURA 9 Variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação

- valor médio :  $\bar{x} = 0,46$
- variância :  $s^2 = 0,002010$
- coeficiente de variação :  $v = 9,738\%$

De acordo com estudos realizados por K.Backer<sup>(3)</sup>, a precisão mínima desejável está em torno de 10% para intervalo de dose de  $10^4$  a  $10^7$  rad. Portanto, os filmes estudados, servem perfeitamente para dosimetria em processos de alimentos e radioesterilização.

Fez-se também experimentos para analisar o grau de confiabilidade do aparelho Hitachi utilizado na medição de densidade óptica do filme colorimétrico.

Para estes resultados foram feitas 40 medidas da densidade óptica da mesma amostra, irradiada nas mesmas condições das amostras anteriores.

As medições realizaram-se sucessivamente, a intervalo curto entre elas. Os resultados obtidos através de uma análise estatística foram os seguintes:

$$\lambda = 580 \text{ nm}$$

$$n = 40$$

$$\text{dose} = 2,2 \text{ Mrad}$$

- valor médio :  $\bar{x} = 0,298$
- variância :  $s^2 = 0,000000410$
- coeficiente de variação :  $v = 0,215\%$

$$\lambda = 550 \text{ nm}$$

$$n = 40$$

$$\text{dose} = 2,2 \text{ Mrad}$$

- valor médio =  $\bar{x}$  : 0,530
- variância =  $s^2$ : 0,000000421
- coeficiente de variação :  $v = 0,122\%$

## CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

A idéia inicial de se produzir um polímero, susceptível de ser utilizado como dosímetro colorimétrico, pelo processo de polimerização via irradiação não teve sucesso. Em virtude da falta de um monômero de alta pureza, não se conseguiu sequer uma polimerização parcial.

Adotando-se o processo convencional de polimerização, o monômero de estireno industrial apresentou boa vantagem sobre os demais monômeros polimerizados.

O poliestireno possui boa estabilidade aromática, alta resistência à irradiação, possui estrutura simples e os aditivos incorporados no processo industrial não interferiram na preparação dos filmes.

Entre os vários solventes utilizados, o clorofórmio, apresentou melhor resultado na dissolução uniforme dos componentes do filme.

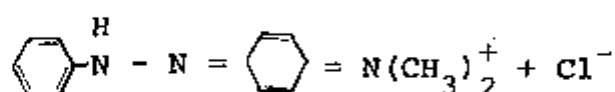
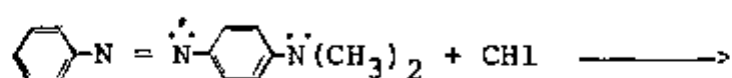
Como o objetivo principal do presente trabalho é a produção de um dosímetro industrial, que responda na faixa de dose utilizada em processamento rotineiros com o acelerador de elétrons, e portanto, visando uma operação essencialmente prática e de baixo custo, abandonou-se a técnica de se produzir polímeros a partir de monômeros.

O estudo mais detalhado de monômeros foi deixado como sugestão para futuro trabalho de pesquisa.

Entre os dois corantes investigados, o amarelo de



metila (dimetilaminoazobenzeno) dissolvido em clorofórmio apresentou uma melhor faixa de coloração do que o azul de timol (timsulfotaleína). De acordo com George L. Clark e Paul Bierstedt (7) irradiando-se a solução de clorofórmio e amarelo de metila verifica-se a produção de cor avermelhada na solução. Em consequência da irradiação do clorofórmio ocorre a produção de ácido clorídrico, que por sua vez, reage com o amarelo de metila conforme a reação abaixo (7):



O filme dosimétrico de poliestireno, sob irradiação em uma fonte de Co -60, apresentou uma correlação entre a dose absorvida e a variação de cor. A linearidade verificou-se no intervalo de 1 Mrad a 3 Mrad. Acima deste intervalo, a curva toma forma assintótica, atingindo a saturação, ao redor de 5 Mrad (fig. 10 a 16).

Pela análise do espectro de absorção óptica induzida por irradiação (fig. 2), com leituras efetuadas após 1 hora e 20 horas da irradiação, podemos concluir que o dosímetro apresenta uma forte absorção para comprimentos de onda inferiores a 487 (azul esverdeado), para comprimentos de onda maiores que 550 nm (verde amarelado) o dosímetro é praticamente transparente.

Pelas leituras efetuadas após 1 hora da irradiação, verifica-se que há um aumento na absorção na faixa de

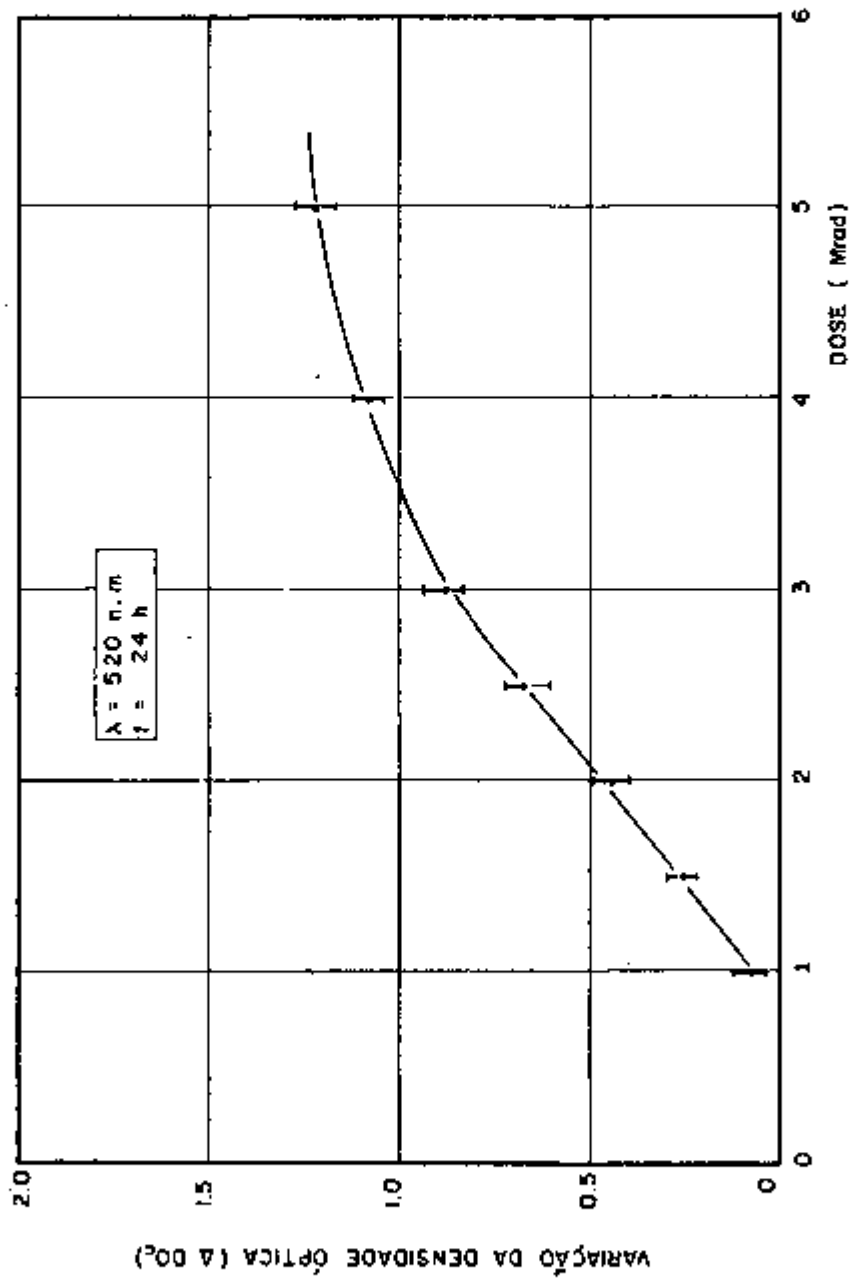


FIGURA 10 Correlação entre a variação da densidade óptica e dose, para tempo de 24 h após a irradiação.

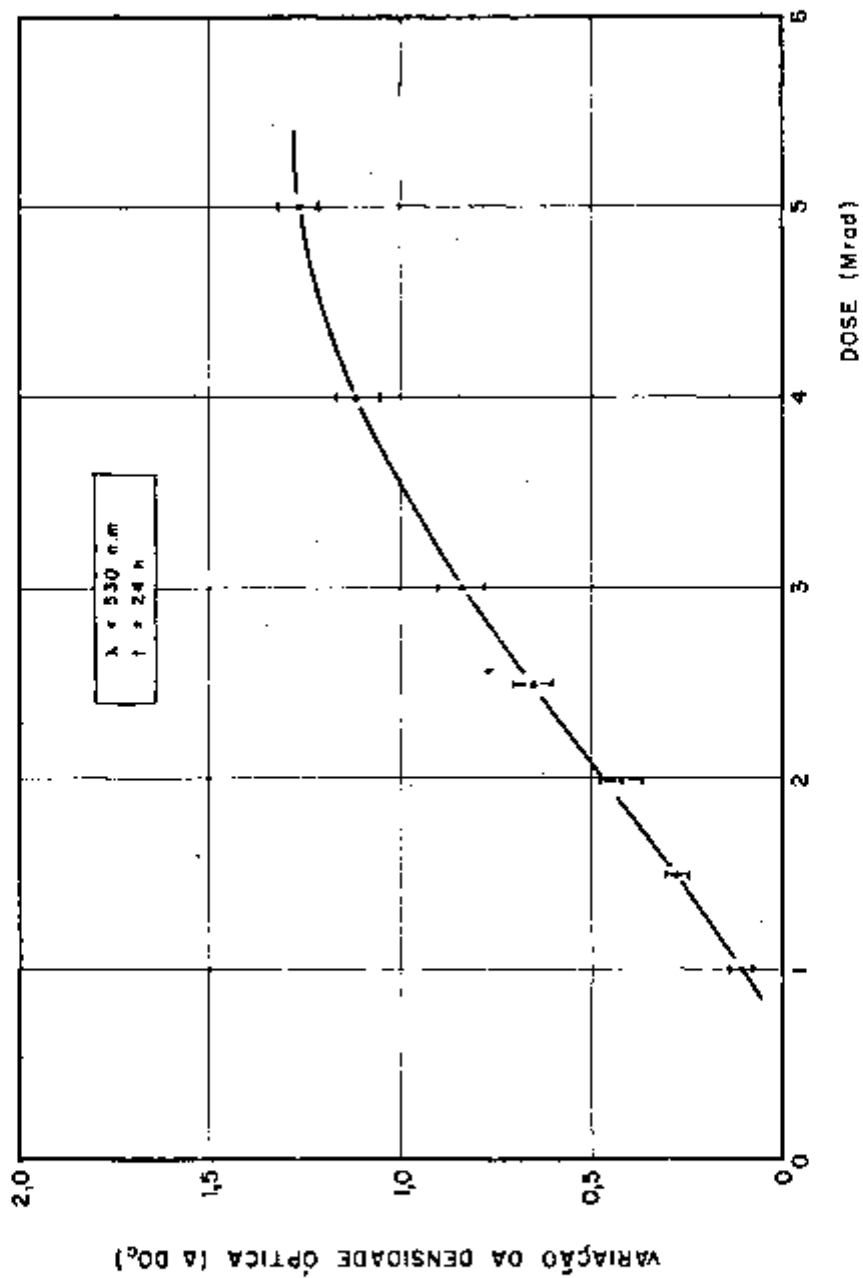


FIGURA 11 Correlação entre a variação da densidade óptica e dose , para tempo de 24 h após a irradiação .

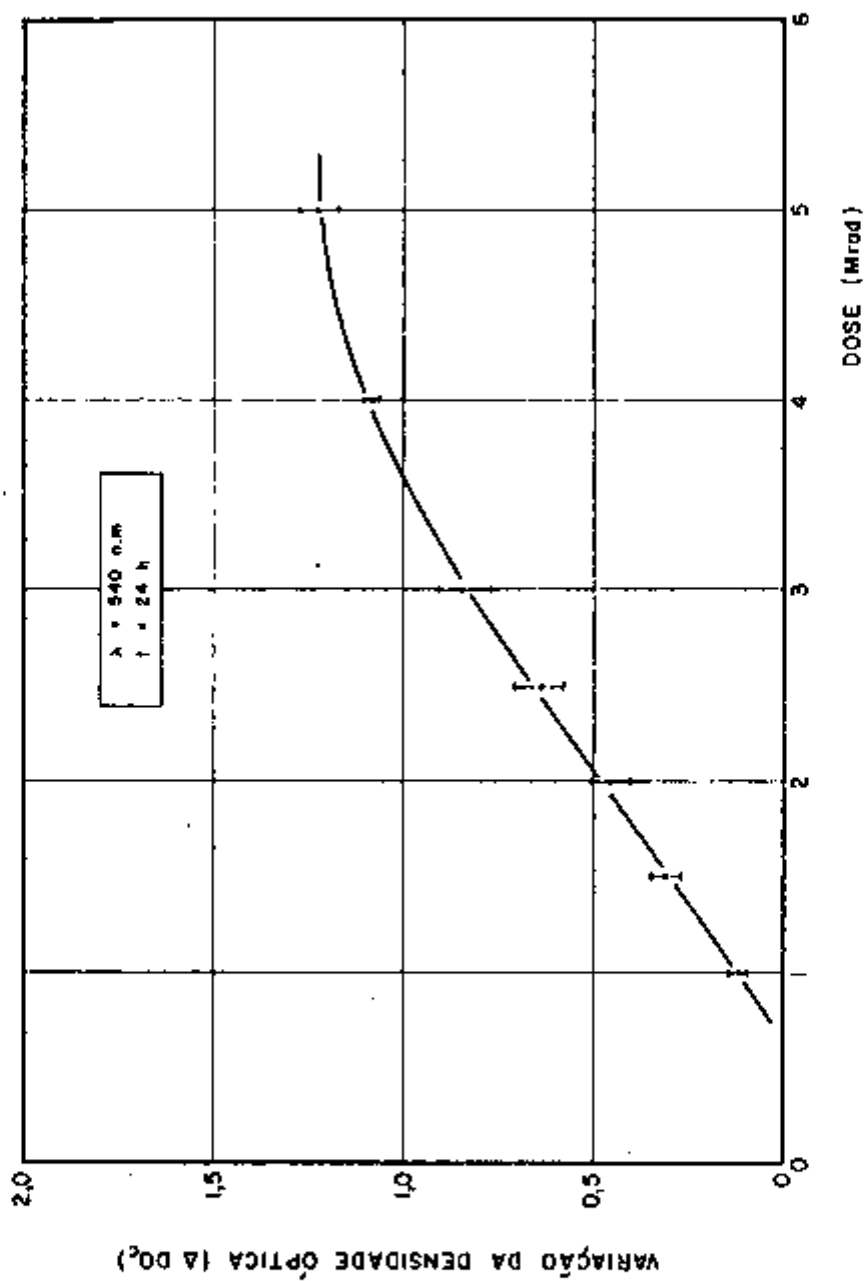


FIGURA 12 Correlação entre a variação da densidade óptica e dose, para tempo de 24 h após a irradiação.

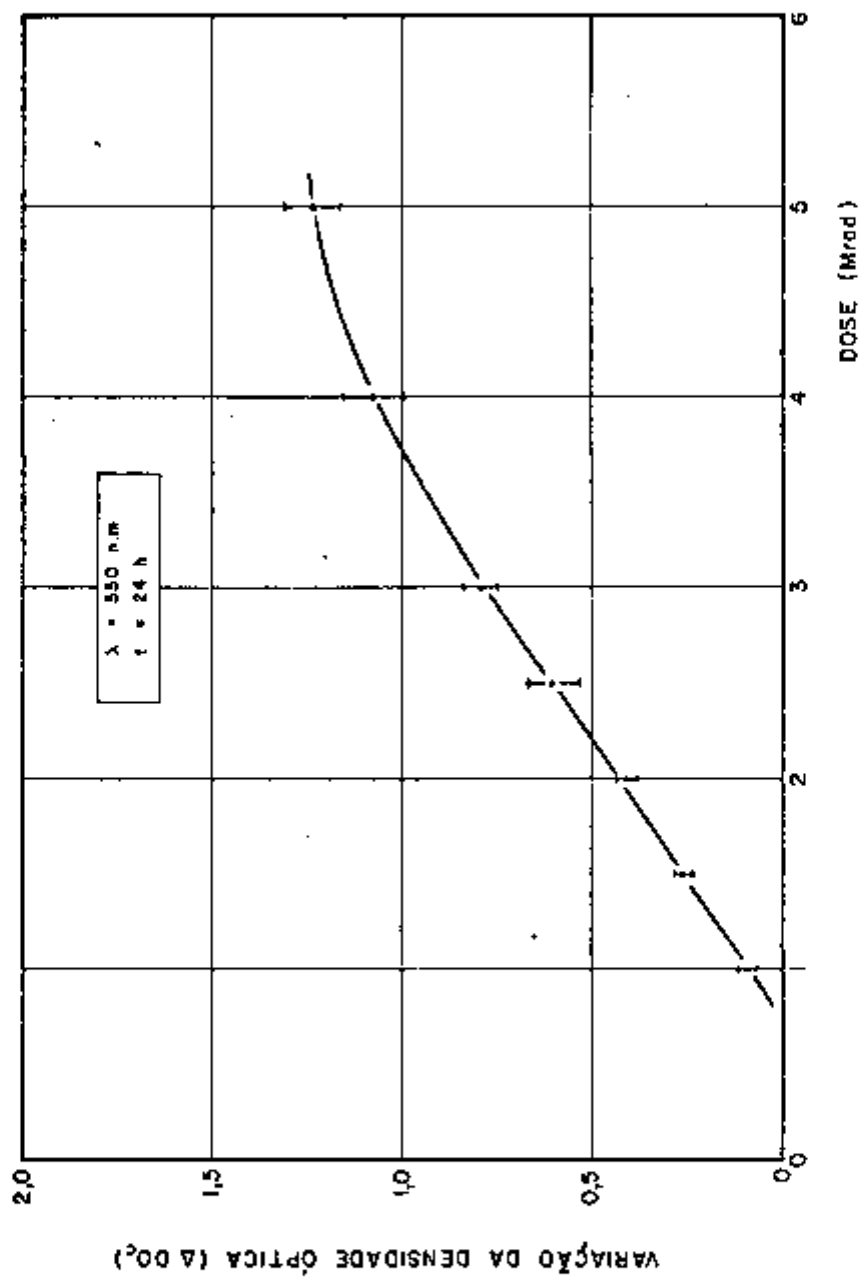


FIGURA 13 Correlação entre a variação da densidade óptica e dose, para tempo de 24 h após a irradiação

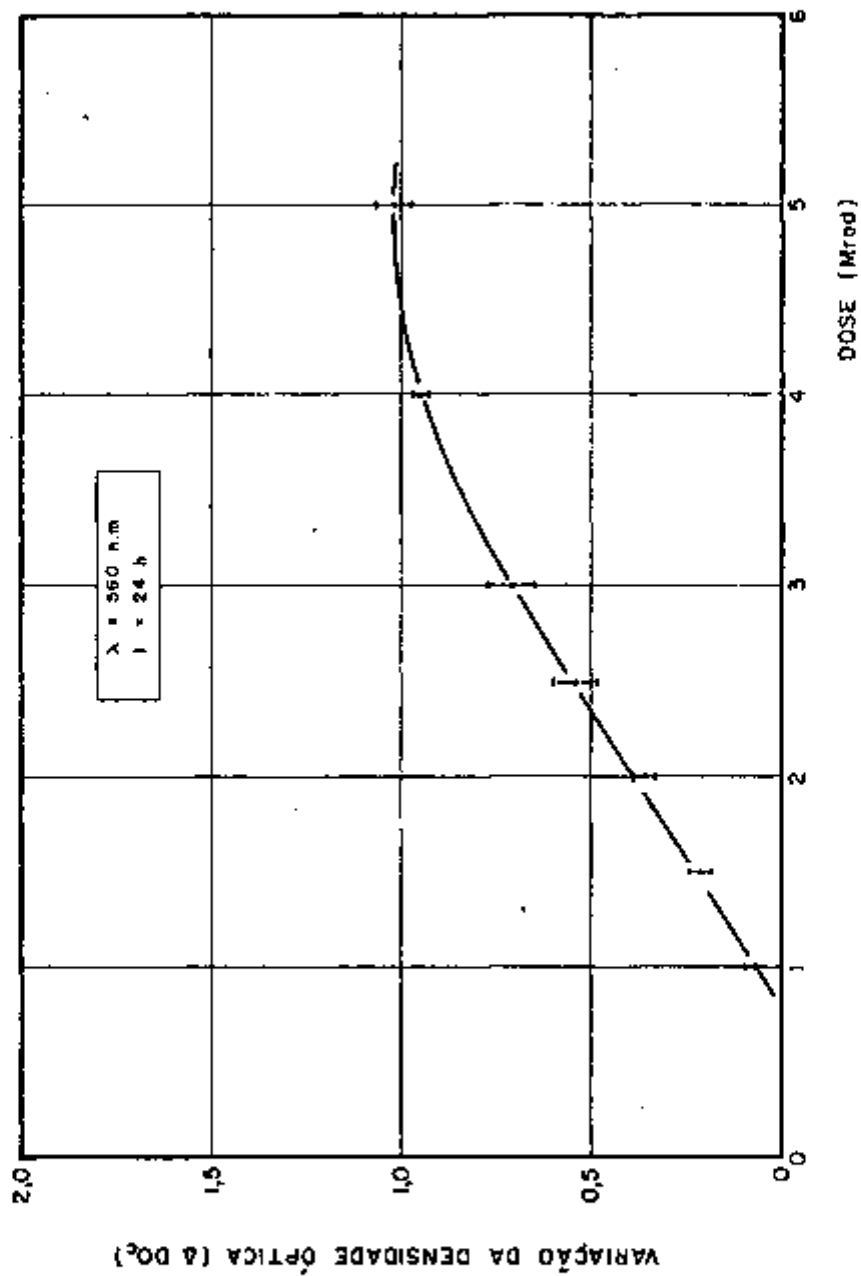


FIGURA 14 Correlação entre a variação da densidade óptica e dose, para tempo de 24 h após a irradiação.

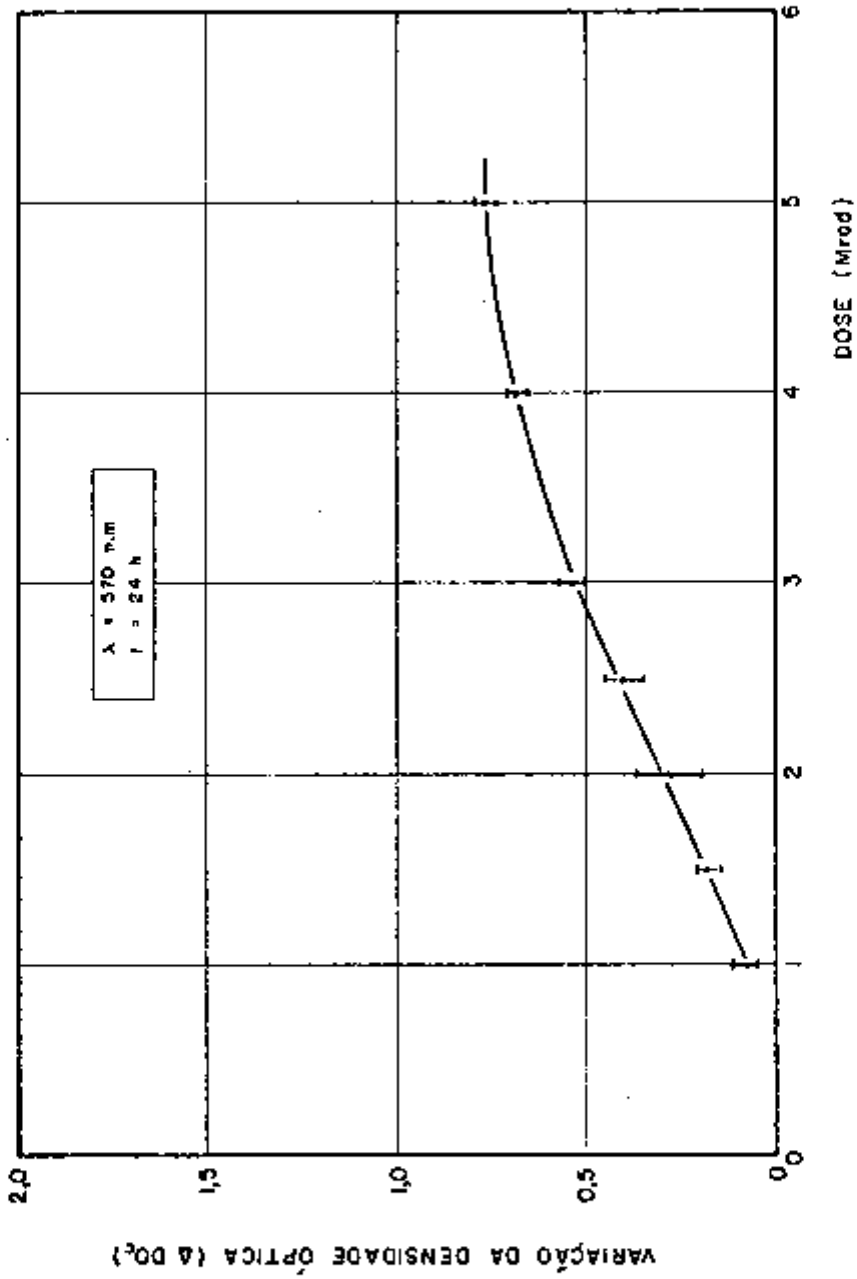


FIGURA 15 Correlação entre a variação da densidade óptica e dose, para tempo de 24 h após a irradiação.

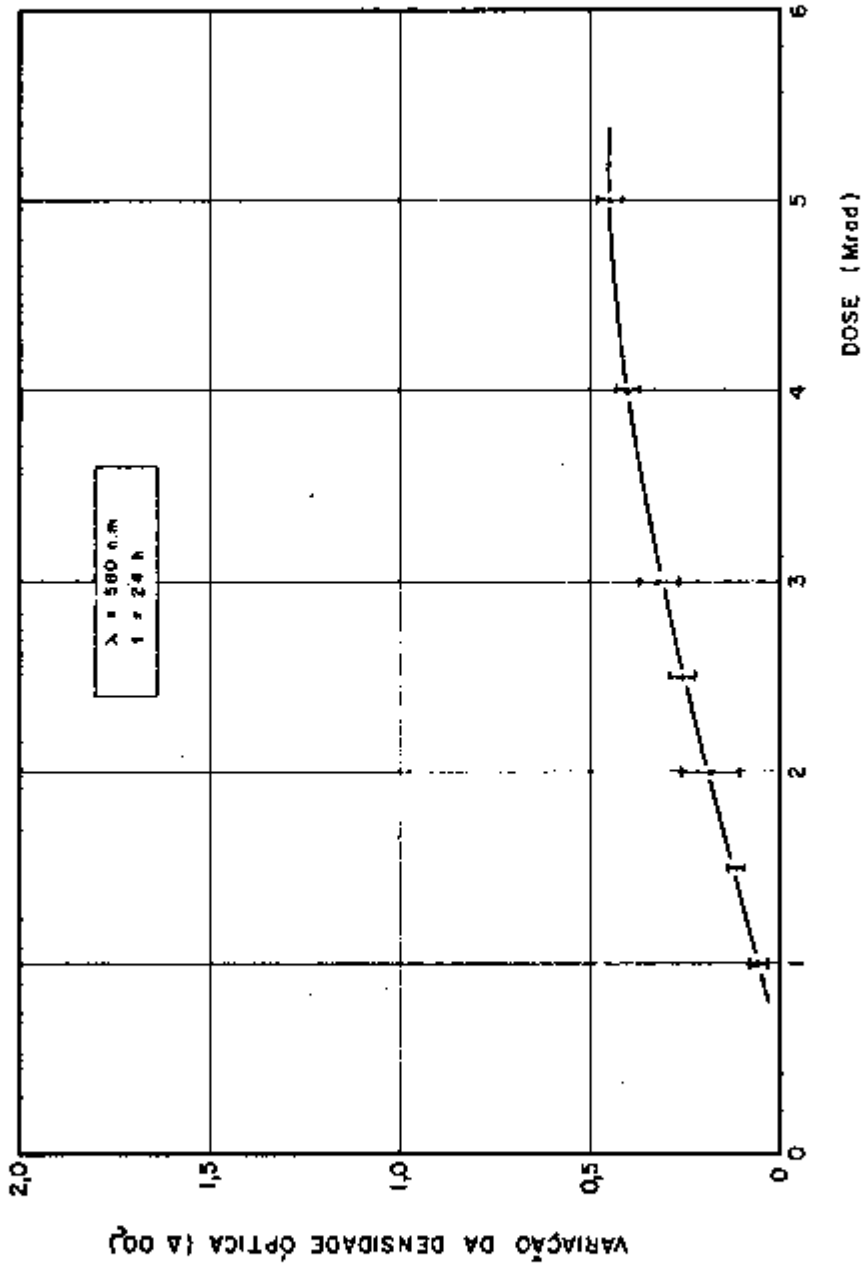


FIGURA 16 Correlação entre a variação da densidade óptica e dose, para tempo de 24 h após a irradiação.



487 nm a 590 nm ou seja entre o azul esverdeado e amarelo, e cujo complemento corresponde a faixa do amarelo a púrpura, exatamente a faixa de cores observadas no dosímetro com a irradiação.

A curva de absorção relativa a 20 horas após a irradiação apresenta uma forma mais estável em relação à primeira, isto nos mostra que o filme torna-se mais estável com o tempo. Para comprimentos de onda maiores que 576 nm, houve um decréscimo na absorção que mostra uma desexcitação do filme, isto é, uma degradação da energia absorvida.

Pela análise dos gráficos relativos à variação de densidade óptica em função do tempo após irradiação, para faixa de dose de 1 Mrad a 5 Mrad e para vários comprimentos de onda (fig. 3 a 9), verifica-se um decréscimo acentuado na densidade óptica para as primeiras horas e uma estabilização gradativa após 10 horas. Esta estabilidade depende da dose absorvida e este fato pode ser verificado nos gráficos obtidos, onde o tempo de estabilização aumenta com o crescimento da dose.

Tendo em vista a variação da densidade óptica com o decorrer do tempo pós-irradiação, todas as medidas deverão ser feitas para um mesmo tempo de espera, principalmente acima de 3 Mrad onde o declínio é mais acentuado.

Escolheu-se o tempo de 24 horas após a irradiação para o levantamento da curva de calibração.

Com esse tempo, o filme se encontra numa faixa de estabilidade, de tal forma que o erros introduzidos pela variação da densidade óptica com o tempo, são insignificantes e geralmente compatíveis com os erros experimentais. Eventualmen

te, a calibração pode ser efetuada para tempos inferiores a 24 horas, contudo as leituras de densidades óptica deverão realizar-se rigorosamente no tempo pré-fixado.

Com os dados das figuras 3 e 9 e para o tempo de espera selecionado (24 horas), construíram-se os gráficos que correlacionam a densidade óptica e dose para vários comprimentos de onda corrigida no intervalo de 520 a 580 nm (fig. 10 a 16).

O comprimento de onda, na qual o filme apresenta boa linearidade e uma sensibilidade razoável é de 530 nm.

Podemos observar pela figura 11 que existe uma correspondência linear até 3 Mrad, acima desse valor a densidade óptica tende a estabilizar, chegando a saturação para doses acima de 5 Mrad. Nota-se pelas curvas obtidas, que a variação de densidade óptica é constatada a partir de 1 Mrad aproximadamente, este fato é decorrente da existência de um limiar de dose para viragem da cor.

Estabeleceu-se para a curva de calibração, o comprimento de onda de 530 nm para um tempo de espera de 24 horas, onde a equação de calibração é a seguinte:

$$D \text{ (Mrad)} = 0,64 + 3,04 \Delta DO_c$$

$$0 < \Delta DO_c \leq 0,8$$

Portanto, para leituras de dose acima de 3 Mrad, a maneira prática é usar diretamente a curva da calibração pois, para variações de densidade óptica acima de 0,8 não há mais

uma correspondência linear entre  $\Delta DO_c$  e Dose.

O erro que se pode cometer com esse tipo de dosímetro, está em torno de 9% (item 4.7), portanto, para processos industriais por irradiação tais como: esterilização, irradiação de alimentos, reticulação de espumas e em outros processos na faixa de dose entre 1 Mrad a 5 Mrad, este dosímetro representa uma ferramenta de bastante utilidade.

Além de ser um dosímetro bastante prático, ele apresenta vantagens de ser de fácil preparação, de baixo custo e com todos os componentes encontrados no comércio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATTIX, F.H. (editor) & ROESCH, W.C. (editor) Radiation dosimetry: I, Fundamentals, 2. ed. New York, N.Y. Academic Press, 1966.
2. ATTIX, F.H. (editor) & ROESCH, W.C. (editor) Radiation dosimetry: II, Instrumentation, 2. ed. New York, N.Y. Academic Press, 1966.
3. BECKER, K. Solid state dosimetry. Cleveland, Ohio, CRC Press, sem data, p. 6.
4. BISHOP, W.P.; HUMPHERYS, K.C.; RANDTKE, P.T. Poly (halo) styrene thin film dosimeters for high doses. Rev. Sci. Instrum., 44:443, 1973.
5. CASTAGNET, A.C.G.; SZULAK, C.; NAKAHIRA, S. Projeto da câmara de irradiação para um acelerador industrial de elétrons de 1,5 MeV e 25 mA. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-Inf.28).
6. CHARLESBY, A. (editor) Atomic radiation and polymers. Oxford, Pergamon Press, 1960. p. 284-296 (International series of monographs on radiation effects in materials, 1).
7. CLARK, G.L. & BIERSTED JR., P.E. X Ray dosimetry by radiolysis of some organic solutions: I, Dithizone and methyl yellow solutions. Radiat. Res., 2:199-218, 1955.
8. DAY, M.J. & STEIN, G. Effects of X rays upon plastics: electronic processes. Nature, (London), 168:644, 1951.
9. FOWLER, J.F. & DAY M.J. High-dose measurement by optical absorption. Nucleonics, 13 (12):52-3, 1955.
10. HENLEY, E.J. & MILLER, A. Gamma ray dosimetry with polyvinylchloride films. Nucleonics, 9(6):62, 1951.

11. HENLEY, E.J. & RICHMAN, D. Cellophane-dye dosimeter for  $10^5$  to  $10^7$  roentgen range. Anal. Chem., 28:1580, 1956.
12. HOLM, N.W. (editor) & BERRY, R.J. (editor) Manual on radiation dosimetry, New York, N.Y. Marcel Dekker, 1970.
13. HUMPHERYS, K.C. & KANTZ, A.D. Radiochromic: a radiation monitoring system. Radiat. Phys. Chem., 9:737-747, 1977.
14. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Manual of food irradiation dosimetry. Vienna, 1977 (Technical reports series, 178).
15. LLOYD, B.E. Radiation uses in industry and science. sem local, Unites States Atomic Energy Commission, 1961.
16. MACHI, S.; SILVERMAN, J.; METZ, D.J. Radiation induced polymerization of pure styrene at low temperature. In: DOBÓ, J. (editor) & HEDVIG, P. (editor) Radiation chemistry: proceeding of the third tihany symposium on..., Budapest, Akademiai Kiadó, 1972. p. 573-588.
17. MILLES, D.C. & BRISTOL, J.N. Tecnologia dos polímeros. São Paulo, EDUSP. 1965.
18. MORRISON, R.T. & BOYD, R.N. Química orgânica 5. ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1972.
19. O'DONNELL, J.H. & SANGSTER, D.F. Principles of radiation chemistry. London, Edward Arnold, 1970. p. 1113-124.
20. ORTON, C.G. Red perspex dosimetry. Phys. Med. Biol., 11(3):551, Jul. 1966.
21. PARKINSON, W.W. & KEYSER, R.M. Polystyrene and related polumers. In: DOLE, M. (editor) The radiation chemistry of macromolecules. New York, N.Y. Academic Press, 1973, p. 58-96.

22. POPOVIC, I.J. The use of polyvinyl-chloride film for electron beam dosimetry. (Riso Rep. 141) apud HOLM, N.W. (editor) & BERRY, R.J. (editor) Manual on radiation dosimetry. New York, N.Y. Marcel Dekker, 1970. p. 561.
23. SEARS, W.C. & PARKINSON, W.W. J. Polymer Sci., 21:325, 1956 apud CHARLESBY, A. (editor) Atomic radiation and polymers. Oxford, Pergamon Press, 1960. (International series of monographs on radiation effects in materials, 1) p. 284-296.
24. STEIGMAN, J.; BRILL, R.; AROND, L.; BENDER, A.; CORTH, R.; GOODMAN, J.; COPPERMAN, A. (AD. 16978, AD. 28234) July-October 1953 apud CHARLESBY, A. (editor) Atomic radiation and polymers. Oxford, Pergamon Press, 1960. p. 284-296. (International series of monographs on radiation effects in materials, 1).
25. TAIMUTY, S.I.; GLASS, R.A.; DEEVER, B.S. High level dosimetry of gamma and electron beam sources. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second international conference on ... held in Geneve, 1-13, September, 1958. v. 21. p. 204.
26. TOMICEK, O. Chemical indicators. London, Butterworths, 1951. p. 1.
27. VOORDE, M. VAN DE Radiation effects on polymers. sem local, United States Atomic Energy Commission, 1967, p. 1-17 (AEC-Tr-6920).
28. WHITTAKER, B. apud HOLM, N.W. (editor) & BERRY, R.J. Manual on radiation dosimetry. New York, N.Y. Marcel Dekker, 1970. p. 562.
29. WINOGRADOFF, N.N. Nature, 165: 123, 1950 apud CHARLESBY, A. (editor) Atomic radiation and polymers. Oxford, Pergamon Press, 1960. p. 284-296 (International series of monographs on radiation effects in materials, 1).

### SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Verificar se há problema de solarização, isto é, uma diminuição de DO quando a dose de radiação for muito alta, comparada com o intervalo estudado.
2. Estudo detalhado da polimerização do monômero de estireno e metacrilato de metila.
3. Utilização de outros corantes e bases na preparação do filme colorimétrico.
4. Preparação dos filmes dosimétricos, utilizando outros polímeros industriais como por exemplo, o cloreto de polivinila e polietileno.