



**ESTUDO DE SISTEMAS DOSIMÉTRICOS – SULFATO FERROSO – SULFATO
FÉRRICO, PLACAS DE VIDRO E SOLUÇÕES AQUOSAS COLORIDAS**

Lizete Fernandes

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 101
IEA - DT - 101**

JANEIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente

Roberto D'Utra Vaz

Helcio Modesto da Costa

Ivano Humbert Marchesi

Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Baretta

Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**ESTUDO DE SISTEMAS DOSIMÉTRICOS – SULFATO FERROSO – SULFATO
FÉRRICO, PLACAS DE VIDRO E SOLUÇÕES AQUOSAS COLORIDAS**

Lizete Fernandes

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre –
Área Tecnologia Nuclear" – Orientador Prof. Dr.
Fausto Walter de Lima. Apresentada e defendida
em 1^ª de Junho de 1978, no Instituto de Energia Atômica.

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B14

Chemical dosimeters

Aqueous solutions

Glass

Colorimetric dosimeters

Gamma radiation

Dyes

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

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
II.1 – Os Mecanismos de Oxidação da Solução de Sulfato Ferroso	5
CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	9
III.1 – O Dispositivo de Irradiação	9
III.2 – O Dosímetro de Sulfato Ferroso	12
III.2.1 – Equipamento e Vidraria	12
III.2.2 – Reagentes	12
III.2.3 – Preparação das Soluções	15
III.2.4 – Estudo de Soluções Dosimétricas Preparadas com Água de Diferentes Graus de Pureza	15
III.2.5 – Estudo de Soluções Dosimétricas de Sulfato Ferroso Aeradas, com Borbulhamento de Oxigênio e com Borbulhamento de Nitrogênio	17
III.2.5.1 – Estudo de Soluções Aeradas	17
III.2.5.2 – Estudo de Soluções com Borbulhamento de Oxigênio	17
III.2.5.3 – Estudo de Soluções com Borbulhamento de Nitrogênio	17
III.2.6 – Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Câmara de Amostras do Dispositivo de Irradiação	18
III.3 – Estudo de Vidros como Sistemas Dosimétricos	19
III.3.1 – Equipamento	19
III.3.2 – Placas de Vidro	20
III.3.3 – Suporte para Irradiação das Placas de Vidro	20
III.3.4 – Suporte para Fixar as Placas de Vidro no Espectrômetro	20
III.3.5 – Estudo do Enfraquecimento da Coloração Induzida no Vidro por Irradiação ...	20
III.3.6 – Estudo da Influência da Dose	22
III.4 – Estudo de Indicadores Coloridos como Dosímetros	23
III.4.1 – Equipamento e Vidraria	23
III.4.2 – Reagentes	23
III.4.3 – Preparação das Soluções	24

III.4.4 – Estudo das Soluções Aquosas dos Indicadores Coloridos Aeradas e com Borbulhamento de Nitrogênio	24
CAPÍTULO IV	
DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA DISTRIBUIÇÃO DA TAXA DE DOSE NA CÂMARA DE AMOSTRAS DO DISPOSITIVO DE IRRADIAÇÃO	25
CAPÍTULO V	
RESULTADOS	30
V.1 – O dosímetro de Sulfato Ferroso	30
V.1.1 – Estudo de Soluções Dosimétricas Preparadas com Água de Diferentes Graus de Pureza	30
V.1.2 – Estudo de Soluções Dosimétricas Irradiadas na Presença e na Ausência de Oxigênio	32
V.1.3 – Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Câmara de Amostras do Dispositivo de Irradiação	36
V.2 – Vidros como Sistemas Dosimétricos	39
V.2.1 – Aspectos de Absorção Obtidos para as Placas de Vidro “EM” e “MSG” Submetidas a Ação de Radiação Gama	39
V.2.2 – Estudo do Enfraquecimento da Coloração induzida na Placa de Vidro por Radiação Gama	39
V.2.3 – Correspondência entre a Dose de Radiação Absorvida e a “Resposta” da Placa de Vidro	39
V.3 – Estudo de Indicadores Coloridos como Dosímetros	54
V.3.1 – Espectros de Absorção das Soluções Aquosas dos Indicadores Azul de Bromotimol, Alaranjado de Metila, Vermelho do Congo, Vermelho Neutro e p-Nitrofenol, sem Irradiação e Após Diferentes Tempos de Irradiação	54
V.3.2 – Estudo das Soluções Aquosas dos Indicadores Coloridos Quando Aeradas e Quando por Elas foi Passada uma Corrente de Nitrogênio Gasoso	54
V.4 – Aplicação do Programa “KIFE” na Determinação da Distribuição da Taxa de Dose na Câmara de Amostras do Dispositivo de Irradiação	77
CAPÍTULO VI	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

ESTUDO DE SISTEMAS DOSIMÉTRICOS – SULFATO FERROSO – SULFATO FÉRRICO, PLACAS DE VIDRO E SOLUÇÕES AQUOSAS COLORIDAS

Lizete Fernandes

RESUMO

Estudou-se o efeito de algumas variáveis que podem afetar a preparação da solução dosimétrica de sulfato ferroso. Entre elas estão o grau de pureza da água usada na preparação da solução e a presença (ou ausência) de oxigênio na solução dosimétrica. Fêz-se um estudo da distribuição da taxa de dose na câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co efetuando medidas segundo as secções transversal e longitudinal da câmara de amostras, experimentalmente, usando a solução dosimétrica e, teoricamente, usando um programa de computação "KIFE".

Usando como referência os resultados obtidos com o sistema dosimétrico de sulfato ferroso, fêz-se um estudo com lâminas de vidro de marca "EM" e "MSG" para aplicação como sistema dosimétrico. Estudou-se o efeito do enfraquecimento da coloração induzida no vidro por radiação gama (^{60}Co). Estudou-se também a correspondência entre a dose de radiação absorvida e a razão entre a variação do valor da absorbância e do valor da espessura da placa de vidro irradiada.

Fêz-se um estudo das soluções aquosas dos indicadores coloridos azul de bromotimol, alaranjado de metila, vermelho do Congo, vermelho neutro e p-nitrofenol para aplicações em medida de doses. Usou-se como referência os resultados obtidos com o sistema dosimétrico de sulfato ferroso. Estudou-se a descoloração da solução aquosa de cada indicador, em atmosfera de oxigênio e em atmosfera de nitrogênio, quando submetidas à ação da radiação gama (^{60}Co).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O presente trabalho refere-se ao estudo de três tipos de sistemas dosimétricos usados em Química de Radiações, a saber: o sistema dosimétrico de sulfato ferroso – sulfato férrico, os vidros e as soluções de corantes com aplicações dosimétricas.

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

No dosímetro de Fricke é envolvida a transformação de íons ferrosos a íons férricos, na presença de oxigênio e sob a influência da radiação.

Fricke e Morse⁽¹⁰⁾ propuseram este sistema como dosímetro de raios X, escolhendo uma solução de ácido sulfúrico numa concentração inicialmente selecionada (0,8N) para proporcionar o mesmo coeficiente de absorção de massa para raios X tanto na solução de sulfato ferroso como no ar. Ou seja, é constituído de tal forma que, dentro de um dado intervalo de energias de raios X, a resposta seja a mesma que aquela das câmaras de ionização padrões de ar.

Vários procedimentos são usados para a preparação da solução dosimétrica. A solução dosimétrica geralmente usada é uma solução de sulfato ferroso ou sulfato ferroso amoniacal cuja concentração pode se encontrar no intervalo entre 1×10^{-3} M e 5×10^{-3} M, sendo ainda 4×10^{-1} M em ácido sulfúrico e 1×10^{-3} M em cloreto de sódio, preparada com água destilada e saturada com ar. Segundo Dewhurst⁽⁸⁾, o cloreto de sódio é adicionado à solução dosimétrica para inibir a oxidação dos ions ferrosos por impurezas orgânicas e é desnecessário se ambos, água e reagentes usados, são purificados.

Outros aspectos a serem considerados dizem respeito à geometria e dimensões das celas de irradiação. Segundo Weiss⁽³¹⁾, as celas de sílica ou de vidro "pyrex" são satisfatórias, não importando o seu tamanho ou forma. Todavia é conveniente que tenham um diâmetro interno mínimo de aproximadamente 8 milímetros, quando usadas para determinações envolvendo radiação gama, a fim de evitar que a parede da cela influencie a reação radiolítica.

Quando se usa o dosímetro de Fricke o método mais comumente usado para a medida do ion férrico formado é o espectrofotométrico. Este método consiste em comparar a absorbância da solução dosimétrica irradiada com a absorbância da solução não irradiada no comprimento de onda em que os ions férricos mostram absorção máxima (cerca de 304 nm). Este método foi proposto em 1952 por Hardwick⁽¹³⁾ e é o que foi usado no presente trabalho.

A absorvidade molar de soluções de ions Fe^{3+} em H_2SO_4 0,4 M no comprimento de onda de 304 nm foi determinada por diferentes pesquisadores, tais como Hardwick⁽¹³⁾, Henderson e Miller⁽¹⁷⁾. Como a absorvidade molar das soluções de ions Fe^{3+} em H_2SO_4 em 304 nm tem um coeficiente de temperatura de 0,7% por grau centígrado, as medidas devem ser feitas em um espectrofotômetro termostaticado ou, se isto não for possível, deve-se anotar a temperatura da amostra durante a determinação da absorbância e introduzir uma correção no cálculo da absorvidade molar. Para tal, costuma-se usar a expressão (1.1)⁽²⁴⁾:

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 [1 + 0,007 (T_2 - T_1)] \quad (1.1)$$

onde T_1 é a temperatura em que a absorvidade molar ϵ_1 foi determinada, T_2 é a temperatura da amostra durante a medida e ϵ_2 é a absorvidade molar da solução de ions Fe^{3+} nessa temperatura. Um valor típico de absorvidade molar de soluções de ions Fe^{3+} é $2197 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C .

A densidade da solução dosimétrica é, praticamente, aquela da solução de ácido sulfúrico 0,8 N, isto é, $1,024 \pm 0,001$ entre 15°C e 25°C (International Critical Tables⁽²⁰⁾).

O rendimento químico da radiação, $G(Fe^{3+})$, (que é, por definição, o número de ions férricos formados por 100 eV de energia absorvida pelo sistema irradiado) para raios X, radiação gama e feixes de elétrons rápidos foi determinado por vários autores (Tabela II.2). É, em geral, aceito o valor 15,6 ions/100 eV quando as soluções de sulfato ferroso são irradiadas na presença de oxigênio e 8,2 ions/100 eV para irradiações na ausência de oxigênio, dentro de um amplo intervalo de energias de radiações.

O dosímetro de Fricke é um dosímetro para baixas e médias doses. O limite superior de medida da dose é determinado pelo consumo de todo o oxigênio molecular presente na solução, pois no

mecanismo pelo qual os íons ferrosos são oxidados a íons férricos há consumo de oxigênio. Os limites das doses que podem ser medidas quando é utilizado o dosímetro de Fricke são 4×10^3 rad e 4×10^5 rad. As doses mais altas que uma solução saturada com ar pode medir exatamente são cerca de 50 krad. Segundo Weiss e colaboradores⁽³²⁾, doses da ordem de 10^6 rad podem ser medidas se ar ou oxigênio puro for continuamente borbulhado na solução durante todo o tempo em que durar a irradiação e se for usada uma solução de íons ferrosos de concentração 0,05 M. Segundo Thielens⁽²⁹⁾ podem ser medidas doses da ordem de 400 rad se a espessura da cela usada para a medida espectrofotométrica for de 10 cm, em lugar de 1 cm, como normalmente se usa.

Conforme anteriormente citado, já são bastante conhecidos e estabelecidos vários parâmetros que são úteis (como por exemplo, o valor de $G(\text{Fe}^{3+})$, a concentração de íons ferrosos na solução, a concentração de ácido sulfúrico, etc.) nas determinações da dose absorvida pelo sistema dosimétrico de sulfato ferroso. Uma das finalidades do presente trabalho foi preparar soluções dosimétricas de maneira rápida e que levem a resultados precisos da medida, a fim de que se pudesse determinar a dose por elas absorvida, utilizando, em seguida essas soluções para determinar a distribuição da taxa de dose na câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co ("Gamma Cell 220" da "Atomic Energy of Canada Limited"), que se encontra instalada na Área de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica.

Entre as variáveis que podem afetar a preparação da solução dosimétrica e que foram estudadas, está o grau de pureza da água usada na preparação das soluções dosimétricas.

Outra variável estudada foi a presença (e ausência) de oxigênio na solução dosimétrica. Este estudo foi realizado primeiramente com uma solução dosimétrica aerada, depois com uma solução pela qual se fez passar uma corrente de oxigênio gasoso e finalmente com uma solução pela qual se fez passar uma corrente de nitrogênio gasoso. Usaram-se, para esses estudos, duas soluções de sulfato ferroso amoniacal sendo uma de concentração 1×10^{-3} M e outra de concentração 4×10^{-2} M, que eram ao mesmo tempo 1×10^{-3} M em cloreto de sódio e 4×10^{-1} M em ácido sulfúrico. Isto porque, conforme será mostrado no Capítulo referente à parte experimental, a resposta do dosímetro preparado com a solução de menor concentração deixa de ser linear quando o dosímetro é submetido a altas doses, comparativamente àquele preparado com a solução mais concentrada, o qual tem seu intervalo de resposta aumentado.

Para realizar o estudo da distribuição da taxa de dose na câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co foram efetuadas as respectivas medidas em diferentes posições, quer segundo a secção transversal quer segundo a secção longitudinal da câmara de amostras.

O objetivo de terem sido realizados os experimentos com o sistema dosimétrico de sulfato ferroso foi usar os resultados obtidos como referência para o estudo do uso de vidros e de soluções coloridas como sistemas dosimétricos.

Vários tipos de vidros têm sido propostos por diferentes autores para a medida da dose de raios X e de radiação gama absorvida^(16,22,25). A razão é que certos tipos de vidro têm tendência a tornarem-se coloridos quando submetidos à ação da radiação. Ou seja, sob exposição à radiação os vidros escurecem e o grau de escurecimento pode ser usado como medida da dose absorvida. Por outro lado, em certos vidros podem ser criados centros fluorescentes e essa fluorescência (radiofotoluminescência) permite estimar a dose absorvida. Ambas as técnicas têm sido úteis em dosimetria, sendo a primeira para a medida de doses elevadas (maiores que 1000 rad) e a segunda para a medida de doses baixas (menores que 1000 rad).

No início dos estudos que tinham como objetivo o uso de vidros como sistemas dosimétricos, certos tipos de vidro ativados com prata ou cobalto, foram recomendados como dosímetros químicos (Schulman e colaboradores⁽²⁵⁾, Kraidl e Blair⁽²²⁾). O vidro fosfatado ativado com prata pode ser usado para a medida de doses compreendidas no intervalo entre 10^3 rad e 2×10^6 rad utilizando-se a coloração produzida pela radiação⁽²⁵⁾. Nesse caso, o que é medido é a variação do valor da absorbância em

comprimentos de onda iguais ou maiores do que 350 nm. Uma das principais dificuldades que essa técnica apresenta é a velocidade grande de enfraquecimento da cor induzida no vidro. Um modo usual de contornar esta dificuldade é fazer as medidas somente depois de decorrido determinado intervalo de tempo após o fim da irradiação. Outro modo consiste em aquecer o vidro depois da irradiação durante aproximadamente 15 minutos a 150°C. Tal aquecimento, relativamente moderado, destrói os centros de cor mais instáveis, que são os responsáveis principais pela queda inicial, e permite que permaneçam apenas centros mais estáveis que só caem gradualmente. Como se trabalha com vidros em cuja composição entram elementos de número atômico elevado, a resposta à irradiação é muito dependente da energia da radiação que o atinge, particularmente abaixo de 200 keV e não é linear em todo o intervalo de dose. A mudança no valor da absorvância com o aumento da dose torna-se pequena para doses maiores que 10^5 rad.

Segundo Kreidl e Blair⁽²²⁾, o vidro de borossilicato de sódio contendo 0,1% de óxido de cobalto pode ser empregado para medir doses entre 10^4 rad e 10^7 rad. Esse vidro é menos dependente da energia da radiação, uma vez que os elementos bário e prata, de número atômico elevado, presentes no vidro fosfatado, estão ausentes nesse vidro.

A mudança de cor do vidro é inibida se em sua composição estiverem incluídos certos íons que podem apresentar mais de um estado de oxidação (Ce^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e outros)⁽¹⁶⁾. Tais vidros mudam suas propriedades ópticas somente se a dose absorvida for suficientemente alta. De acordo com Hedden e colaboradores⁽¹⁶⁾, Sb^{3+} pode ser usado como um dos íons que conferem ao vidro tal característica. Nesse caso, vidros contendo até 50% de Sb_2O_3 , bem como MnO_2 , Co_3O_4 , As_2O_3 ou ReO_2 , podem ser usados para determinar doses de 10^6 rad a 10^9 rad.

A finalidade do estudo feito com vidros neste trabalho foi obter um sistema dosimétrico consistindo de um simples vidro sensível à radiação que pudesse ser útil para a medida de doses, em determinações de rotina, de radiações de energias da ordem de 1 MeV.

Utilizou-se, para medida da dose, a intensidade da coloração produzida pela radiação.

Para estudar a correspondência entre a dose absorvida e a resposta da placa de vidro, as lâminas em estudo foram irradiadas no irradiador de ^{60}Co , considerando-se o intervalo de dose compreendido entre 6×10^3 rad e $3,6 \times 10^6$ rad. Devido ao efeito de enfraquecimento da coloração induzida no vidro pela radiação, determinou-se o intervalo de tempo que deve decorrer entre o fim da irradiação e o momento em que são feitas as medidas espectrofotométricas.

A parte do trabalho referente ao uso de soluções aquosas de corantes como sistemas dosimétricos está fundamentada no fato de muitos corantes em soluções aquosas apresentarem altos valores de absorvidade molar. Por essa razão, uma mudança pequena na concentração do corante levará a uma variação considerável no valor da absorvância da solução. Assim, se os indicadores coloridos puderem ser usados como dosímetros, isso simplificará muito os estudos, pois a alteração da cor das soluções dos indicadores, por efeito da ação da radiação gama, poderá ser observada pelo simples uso de um espectrofotômetro de absorção.

As soluções aquosas de azul de metileno foram as mais investigadas. Skekhtman e colaboradores⁽²⁷⁾ estudaram este corante do ponto de vista de seu uso potencial como um dosímetro de raios X. Determinaram o rendimento químico da descoloração irreversível do corante ($G \approx 0,4$), quando soluções aquosas de azul de metileno acidificadas e saturadas com ar, são expostas à ação dos raios X. De acordo com os dados de Day e Stein⁽⁷⁾, o rendimento da descoloração do azul de metileno em soluções de concentração 6×10^{-5} M é de 0,33 moléculas por 100 eV e é independente da dose até 6×10^4 rad.

Kabachi e colaboradores⁽²¹⁾ estudaram a descoloração de soluções aquosas e acidificadas de amaranjado de metila e vermelho de fenol sob ação da radiação gama (^{60}Co). De acordo com seus dados,

os rendimentos de descoloração para alaranjado de metila e vermelho de fenol são 1,37 e 0,12 moléculas por 100 eV, respectivamente. Para o alaranjado de metila, a descoloração é função linear da dose no intervalo compreendido entre 20 rad e 2×10^4 rad, e para vermelho de fenol a descoloração é função linear da dose entre 400 rad e 10^5 rad.

Nessa parte do trabalho, estudou-se a descoloração das soluções aquosas dos indicadores azul de bromotimol, alaranjado de metila, vermelho do Congo, vermelho neutro e *p*-nitrofenol, quando submetidas à ação da radiação gama (^{60}Co). Determinou-se o rendimento químico da descoloração de cada indicador em soluções aquosas aeradas e em soluções aquosas pelas quais se fez passar uma corrente de nitrogênio gasoso.

Dentre os indicadores coloridos experimentados, o vermelho neutro mostrou-se promissor para uso em dosimetria, principalmente quando usado em atmosfera de nitrogênio.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Apresentar-se-á neste Capítulo uma explanação teórica dos mecanismos de oxidação de uma solução de íons ferrosos à férricos, com o objetivo de ilustrar o modo como é obtido o valor do rendimento químico da radiação, ou seja, o valor de $G(\text{Fe}^{3+})$.

Serão apresentados os mecanismos de oxidação que ocorrem quando é irradiada uma solução de sulfato ferroso aerada e quando é irradiada uma solução na qual o oxigênio está ausente.

Apresentar-se-ão, sob a forma de Tabela, os valores de $G(\text{Fe}^{3+})$ encontrados por alguns pesquisadores usando diferentes métodos de determinação, em um amplo intervalo de energias de radiação.

Far-se-á uma apresentação dos mecanismos das reações em que impurezas presentes na solução podem tomar parte competindo com as reações de oxidação dos íons ferrosos, alterando o valor de $G(\text{Fe}^{3+})$.

Mostrar-se-ão os intervalos de concentrações das soluções de íons ferrosos, de cloreto de sódio e de ácido sulfúrico, dentro dos quais podem ser preparadas as soluções dosimétricas, sem alterar o valor de $G(\text{Fe}^{3+})$.

II.1 – Os Mecanismos de Oxidação da Solução de Sulfato Ferroso

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



Átomos de hidrogênio (H.), radicais hidroxila (.OH) e elétrons hidratados (e_{aq}^-) constituem os radicais livres produzidos. Hidrogênio molecular (H_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) constituem os produtos moleculares.

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

A oxidação de soluções de sulfato ferroso induzida por radiação é uma das reações mais estudadas em Química de Radiações. Considerações detalhadas sobre esse assunto foram publicadas por Allen⁽¹⁾ e por Hart e Platzman⁽¹⁴⁾ em 1961 e por Spinks e Woods⁽²⁸⁾ em 1964. Essa oxidação é sempre estudada em solução ácida e na presença ou ausência de ar.

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



Nota-se que cada átomo de hidrogênio proveniente da reação (II.1) forma um radical hidroperoxila ($HO_2.$). Cada um desses radicais hidroperoxila oxida três íons ferrosos: um pela reação (II.4) e dois de acordo com o mecanismo mostrado pelas reações (II.5), (II.6) e (II.2) (uma vez que o peróxido de hidrogênio formado na reação (II.5) oxida um íon ferroso originando o aparecimento de um radical hidroxila (II.6) que por sua vez oxida outro íon ferroso segundo a reação (II.2)). Assim, cada átomo de hidrogênio proveniente da radiólise da água concorre para a oxidação de três íons ferrosos.

Nota-se também que cada radical hidroxila originário da reação (II.1) oxida um íon ferroso (II.2) e cada molécula de peróxido de hidrogênio proveniente da reação (II.1) concorre para a oxidação de dois íons ferrosos, sendo um deles de acordo com a reação (II.6) e o outro, indiretamente, por meio do radical hidroxila segundo a reação (II.2). Portanto o rendimento do íon férrico está relacionado aos produtos moleculares e aos radicais livres, provenientes da radiólise da água, pela expressão (II.7).

$$G(Fe^{3+})_{gr} = 2 G_{H_2O_2} + 3 G_H + G_{OH} \quad (II.7)$$

Substituindo os valores de $G_{H_2O_2}$, G_H e G_{OH} apresentados na Tabela II.1 na expressão (II.7), obtém-se $G(Fe^{3+})_{gr} = 15,6$, que foi o valor usado neste trabalho.

Alguns valores de $G(Fe^{3+})$ para vários tipos de radiação são apresentados na Tabela II.2.

Para raios X, raios gama e feixes de elétrons rápidos (intervalo de energia de 0,03 MeV a 30 MeV) o valor de $G(Fe^{3+})$ permanece praticamente constante. Com uma exatidão de cerca de 5%, esse valor de $G(Fe^{3+})$ é considerado como sendo de 15,5 a 15,6 íons/100 eV.

Tabela II.1

Rendimentos da Radiação em Soluções Aquosas Aeradas

Radiação	Solução	G_H	G_{OH}	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	$G_{e^-_{aq}}$
raios gama ^{60}Co	0,8 N H_2SO_4 ^(a)	3,70	2,92	0,39	0,78	0,00
deutério 18 MeV	0,8 N H_2SO_4 ^(a)	2,39	1,75	0,71	1,03	0,00
partícula alfa 32 MeV	0,8 N H_2SO_4 ^(a)	1,71	1,45	1,05	1,17	0,00
partícula alfa 11 MeV	0,8 N H_2SO_4 ^(a)	1,28	1,06	1,14	1,25	0,00
$^{10}B(n,\alpha)^7Li$	0,8 N H_2SO_4 ^(a)	0,23	0,41	1,66	1,57	0,00
raios gama ^{60}Co	água ^(b) , livre de ar	0,55	2,20	0,45	0,70	2,85

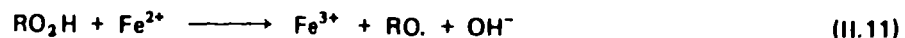
(a) Barr e Schuler ⁽⁵⁾(b) Allen ⁽²⁾

Tabela II.2

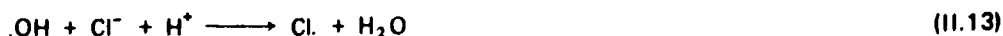
Valores de $G(Fe^{3+})$ para o Dosímetro de Fricke
(Diferentes Energias de Radiação)

Radiação	Energia dos fótons e elétrons incidentes (MeV)	Método de medida da energia	$G(Fe^{3+})$	Volume irradiado (ml)	Material da cela de irradiação	Referência
elétrons Betratron	6,3	calorimetria	15,3	1	cavidade de carbono recoberta de polistireno	Geisselsoder e colaboradores ⁽¹¹⁾
raios γ ^{60}Co	1,25	calorimetria	15,8	4-6	vidro	Lazo e colaboradores ⁽²³⁾
raios γ ^{60}Co	1,25	calorimetria	15,7	470	vidro	Holm e colaboradores ⁽¹⁸⁾
raios γ ^{60}Co	1,25	ionização	15,9	27	"perspex"	Haybittle e colaboradores ⁽¹⁵⁾
raios γ ^{137}Cs	0,66	ionização	15,7	2	teflon	Shalek e colaboradores ⁽²⁶⁾

Impurezas orgânicas (RH) podem aumentar o valor de $G(\text{Fe}^{3+})$ em soluções aeradas⁽⁸⁾ de acordo com a seguinte seqüência de reações:



Nota-se que nesse caso cada radical hidroxila provoca a oxidação de três íons ferrosos em lugar de apenas um, aumentando, assim, falsamente, o rendimento do íon férrico. Na presença de íons cloreto os radicais hidroxila formam átomos de cloro (Cl \cdot).



que podem reagir ou com os íons ferrosos ou com a impureza orgânica, de acordo com as reações seguintes:



ou



Como na prática a reação (II.14) predomina, o resultado da adição de íons cloreto num intervalo de concentração de 10^{-3} M a 10^{-2} M, é que, novamente, cada radical hidroxila oxida um íon ferroso. E sendo assim, o rendimento de íon férrico não é afetado pela impureza.

O $G(\text{Fe}^{3+})$ não é afetado, também, pela concentração de íons ferrosos no intervalo de concentração de 10^{-4} M a 10^{-2} M. Dainton e Sutton⁽⁶⁾ fizeram um estudo detalhado da oxidação de Fe^{2+} em soluções muito diluídas e verificaram que o valor de $G(\text{Fe}^{3+})_{\text{ar}}$ decresce quando se trata de soluções de concentrações de sulfato ferroso menores que 10^{-4} M. Esse decréscimo é devido ao fato de que em soluções de baixas concentrações de sulfato ferroso, a reação entre Fe^{2+} e o peróxido de hidrogênio (II.6) não atingiu ainda seu término ao final da irradiação por causa da baixa constante de velocidade dessa reação. Ghormley e Hochanadel⁽¹²⁾ notaram um aumento no $G(\text{Fe}^{3+})_{\text{ar}}$ em concentrações maiores que 10^{-2} M. É provável que nessas concentrações um número maior de radicais livres formados a partir das moléculas de água excitadas participe da reação de oxidação dos íons Fe^{2+} .

A concentração de ácido sulfúrico geralmente usada é 0,8 N, mas essa concentração pode ser diminuída para 0,1 N com uma queda de apenas 2% no valor de $G(\text{Fe}^{3+})_{\text{ar}}$, de acordo com Allen e colaboradores⁽⁴⁾.

Quando oxigênio está ausente da solução, a reação (II.3) é substituída pela reação (II.16).



e as reações (11.4) e (11.5) não ocorrem. O $G(Fe^{3+})$ de soluções de sulfato ferroso livres de oxigênio é dado pela expressão:

$$G(Fe^{3+})_{\text{livre de ar}} = 2G_{H_2O_2} + G_H + G_{OH} \quad (11.17)$$

Substituindo-se, na expressão (11.17) os valores de $G_{H_2O_2}$, G_H e G_{OH} da Tabela 11.1, obtém-se:

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

De acordo com os trabalhos de Allen e Rothschild⁽³⁾ esse valor de $G(Fe^{3+})_{\text{livre de ar}}$ varia entre 8,0 e 8,2.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Neste Capítulo são apresentados os experimentos realizados visando à obtenção de dosímetros utilizáveis para baixas e médias doses de radiação. Foram três os tipos de dosímetros estudados, a saber: o dosímetro de sulfato ferroso – sulfato férrico, os vidros e as soluções de indicadores coloridos com aplicações dosimétricas.

Inicialmente serão apresentadas algumas características do irradiador de ^{60}Co utilizado no desenvolvimento da parte experimental.

III.1 – O Dispositivo de Irradiação

O dispositivo de irradiação usado neste trabalho foi a "Gamma Cell 220" que é um irradiador de ^{60}Co cuja atividade, em 8 de maio de 1974, era de 9235 curies sendo este o valor que foi apresentado pela "Atomic Energy of Canada Limited", firma da qual o equipamento foi adquirido.

As Figuras 3.1a e 3.1b mostram a parte externa correspondente à blindagem do dispositivo de irradiação, quando a amostra não está ou está sendo irradiada, respectivamente.

A câmara de amostras deste dispositivo (Figura 3.2) é um cilindro ôco de paredes finas feito de alumínio e dotado de uma porta removível, possui 15,49 cm de diâmetro interno por 20,47 cm de altura.

A descida da câmara de amostras para o interior da cavidade é automática. A subida da câmara de amostras, também automática, ocorre após o esgotamento do tempo pré-selecionado de duração da irradiação.



Figura 3.1a – Irradiador de ^{60}Co Quando a Amostra Não Está Sendo Irradiada



Figura 3.1b - Irradiador de ^{60}Co Durante uma Irradiação

A irradiação das soluções neste trabalho foi sempre efetuada em frascos de vidro "pyrex" que foram colocados na câmara de amostras.

O ^{60}Co , sob a forma de pastilhas metálicas, está localizado no centro de uma blindagem de chumbo e distribuído em 26 cilindros ôcos de aço inoxidável, que neste trabalho denominaremos de "lâpis". Estes "lâpis" estão igualmente distribuídos num suporte também de aço inoxidável, como pode ser visto na Figura 3.3. Este suporte tem o formato de uma cápsula cilíndrica com 20,91 cm de diâmetro, valor este medido entre as posições centrais de "lâpis" opostos. Cada "lâpis" que mede 21,11 cm de comprimento encerra 7 pastilhas de ^{60}Co .

III.2 – O Dosímetro de Sulfato Ferroso

III.2.1 – Equipamento e Vidraria

Espectrofotômetro Beckman Modelo DB

Registrador Automático Potenciométrico Linear-Logarítmico Beckman.

Celas de quartzo para medidas espectrofotométricas, de 5 e 10 milímetros de espessura.

Destilador de quartzo.

Destilador comum.

Balões volumétricos com capacidade para 1 litro.

Agulhas de vidro "pyrex" de 20 cm por 0,18 cm de diâmetro interno.

Frascos de vidro "pyrex" dotados de tampas esmerilhadas, com diâmetro interno de 1,34 cm, diâmetro externo de 1,42 cm e altura de 19 cm (Figura 3.4, Cella Tipo A).

Frascos de vidro "pyrex" dotados de torneiras de teflon, com diâmetro interno de 1,34 cm, diâmetro externo de 1,42 cm e altura de 19 cm. (Figura 3.4, Cella Tipo B).

Frascos de vidro "pyrex" dotados de tampas esmerilhadas com diâmetro interno de 1,02 cm, diâmetro externo de 1,2 cm e altura de 19 cm. (Figura 3.4, Cella Tipo C).

Frascos de vidro "pyrex" dotados de tampas esmerilhadas, com diâmetro interno de 5 cm, diâmetro externo de 5,4 cm e altura de 3,2 cm. (Figura 3.4, Cella Tipo D).

III.2.2 – Reagentes

Sulfato ferroso amoniacal, Carlo Erba, de pureza 99%.

Ácido sulfúrico, Merck, p.a.

Cloreto de sódio, Merck, p.a.

Permanganato de potássio, Merck, p.a.

Dicromato de potássio, Merck, p.a.

Hidróxido de sódio, Carlo Erba, de pureza 97%.

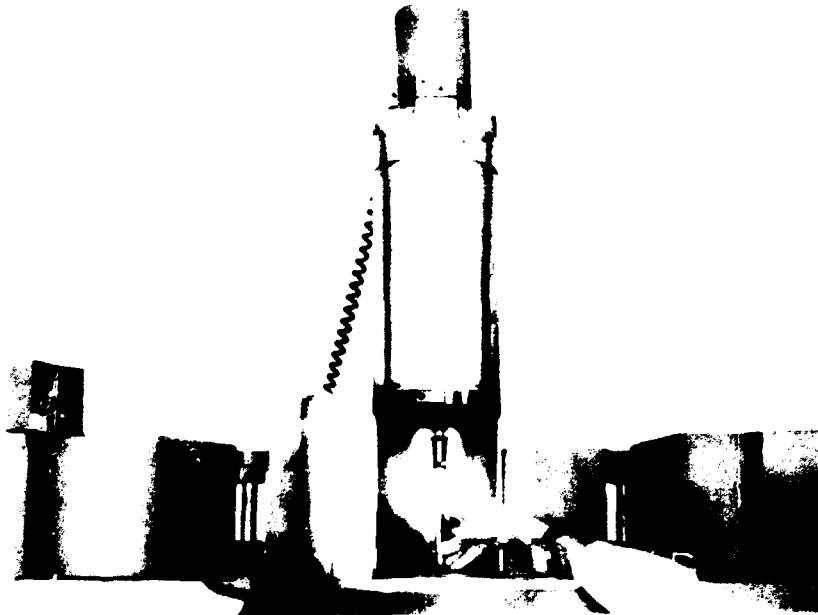


Figura 3.2 – Câmara de Amostras do Irradiador de ^{60}Co

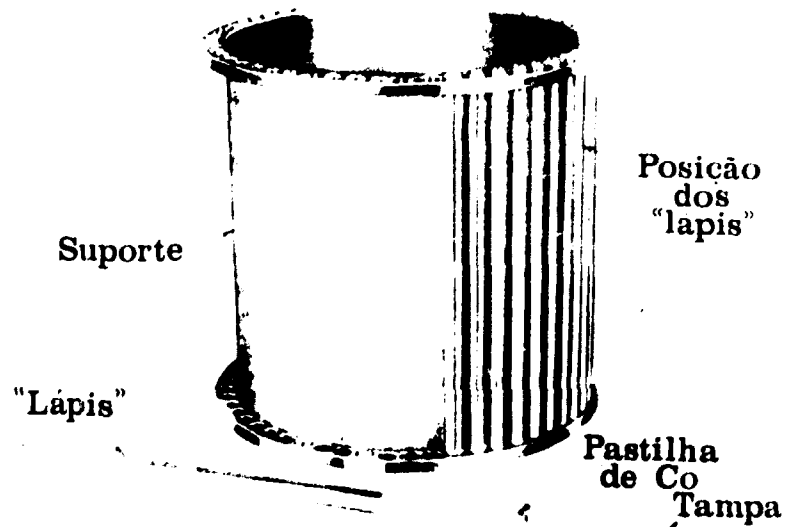


Figura 3.3 – Suporte Onde se Encontra o Cobalto Radioativo no Dispositivo de Irradiação

Celas Tipos A e B

Altura = 19,00 cm
 Diâmetro Externo = 1,42 cm
 Diâmetro Interno = 1,34 cm



A



B

Cela Tipo C

Altura = 19,00 cm
 Diâmetro Externo = 1,20 cm
 Diâmetro Interno = 1,02 cm



C

Cela Tipo D

Altura = 3,20 cm
 Diâmetro Externo = 5,40 cm
 Diâmetro Interno = 5,00 cm



D

Figura 3.4 – Celas de Irradiação

Oxigênio gasoso.

Nitrogênio gasoso.

III.2.3 – Preparação das Soluções

A água utilizada no preparo de todas as soluções usadas neste trabalho, sofreu um tratamento prévio de purificação. Com a água destilada no destilador de quartzo (água mono-distilada), preparou-se um litro de solução de permanganato de potássio de concentração $6,3 \times 10^{-3}$ M, sendo ao mesmo tempo $2,5 \times 10^{-2}$ M em hidróxido de sódio e dessa solução redestilou-se a água. A água resultante desta redestilação foi novamente destilada (água tri-distilada). Com a água tri-distilada, preparou-se um litro de solução de dicromato de potássio $3,4 \times 10^{-3}$ M, sendo ao mesmo tempo 1×10^{-2} M em ácido sulfúrico, que foi redestilada. O produto desta redestilação foi novamente destilado (água penta-distilada).

Preparo das Soluções de Sulfato Ferroso

Foram preparadas soluções que eram ao mesmo tempo 0,001 M em sulfato ferroso amoniacal, 0,001 M em cloreto de sódio e 0,4 M em ácido sulfúrico, usando-se as águas que neste trabalho foram chamadas de mono-, tri- e penta-distilada. As soluções foram guardadas em frascos de cor ambar, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz, por um período máximo de um mês.

Usando-se a água tri-distilada foi preparada uma solução 0,04 M em sulfato ferroso amoniacal, 0,001 M em cloreto de sódio e 0,4 M em ácido sulfúrico. Na estocagem desta solução foram observadas as mesmas condições anteriormente citadas, isto é, guardou-se a solução em frascos de cor ambar, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz por um período máximo de um mês.

III.2.4 – Estudo de Soluções Dosimétricas Preparadas com Água de Diferentes Graus de Pureza

As soluções que eram ao mesmo tempo 0,001 M em sulfato ferroso amoniacal, 0,001 M em cloreto de sódio e 0,4 M em ácido sulfúrico, preparadas com as águas que, neste trabalho, estão sendo denominadas de mono-, tri- e penta-distilada, foram saturadas com oxigênio gasoso durante 20 minutos cada uma, antes de serem expostas à radiação gama no irradiador de ^{60}Co .

Com esta finalidade, alíquotas de 5 ml da solução em estudo foram colocadas em cada uma das celas de irradiação (Figura 3.4, Cela do Tipo A), que foram, em seguida, submetidas a uma corrente de oxigênio gasoso durante 20 minutos.

O esquema montado para o processo de borbulhamento de oxigênio gasoso na solução é apresentado na Figura 3.5.

Após decorrido o tempo de borbulhamento, as celas de irradiação foram retiradas sucessivamente, tendo-se o cuidado de somente fechar o registro que dá passagem à corrente de gás, depois de retirada a última cela.

Tomou-se também a precaução de fechar cada uma das celas com tampa esmerilhada a fim de evitar contacto com a atmosfera, da solução já saturada.

As celas, assim fechadas, foram submetidas à irradiação durante diferentes tempos, que variaram desde 0,5 até 9 minutos, no caso da solução dosimétrica preparada com água tri-distilada. Nos casos em que foram usadas as águas mono-distilada e penta-distilada o tempo máximo de irradiação foi de 5 minutos.

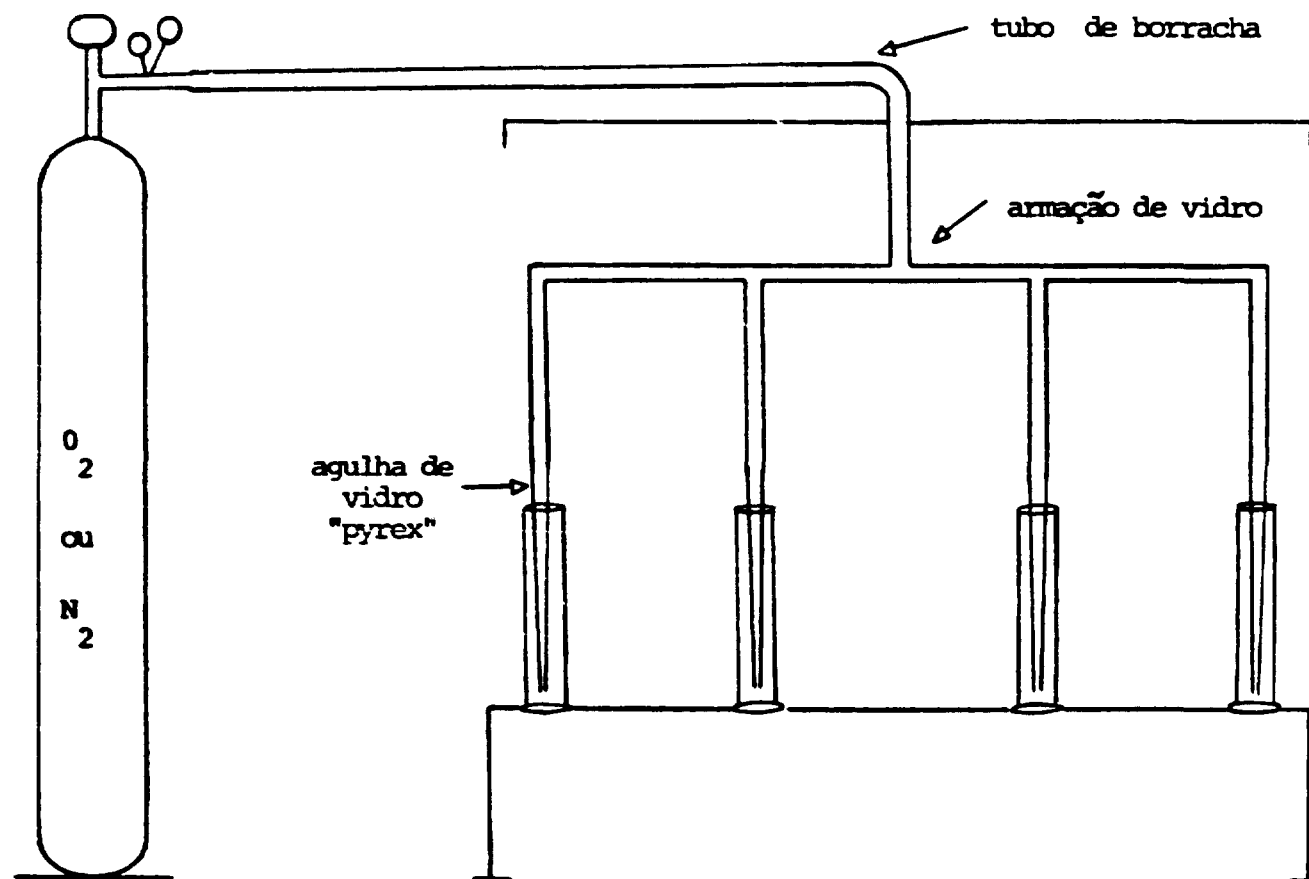


Figura 3.5 - Processo de Borbulhamento

Finda a irradiação, determinou-se o comprimento de onda correspondente ao pico de absorção máxima das soluções contendo os íons férricos formados. Usou-se para tal o espectrofotômetro Beckman Modelo DB, acoplado ao registrador automático potenciômetro linear-logarítmico Beckman.

O valor encontrado para o pico de absorção máxima foi de 304 nm.

Subtraindo-se o valor da absorbância da solução irradiada, correspondente ao comprimento de onda de 304 nm, do valor da absorbância da solução não irradiada, também em 304 nm, obteve-se o valor que neste estudo será representado por ΔA .

O experimento completo, incluindo a operação de borbulhamento, a irradiação e as medidas espectrofotométricas, foi repetido três vezes, para cada uma das soluções preparadas com a água mono-, tri- e penta-destilada.

III.2.5 – Estudo de Soluções Dosimétricas de Sulfato Ferroso Aeradas, com Borbulhamento de Oxigênio e com Borbulhamento de Nitrogênio

III.2.5.1 – Estudo de Soluções Aeradas

Para este estudo foram usadas soluções de sulfato ferroso amoniacal de concentração 0,001 M e 0,04 M, que eram ao mesmo tempo 0,001 M em cloreto de sódio e 0,4 M em ácido sulfúrico, ambas preparadas com água tri-destilada.

Para facilitar, chamaremos de agora em diante a solução 0,001 M de sulfato ferroso de "solução 1" e a solução 0,04 M de sulfato ferroso de "solução 2".

No estudo feito com a solução 1, foram usadas celas de irradiação do Tipo A (Figura 3.4), ao passo que no estudo feito com a solução 2, usaram-se celas de irradiação do Tipo B (Figura 3.4). O volume de solução contido em cada cela foi de 5 mililitros.

Os tempos de irradiação das soluções 1 e 2 variaram desde 0,5 minutos até 17 minutos e desde 0,5 minutos até 20 minutos, respectivamente.

Todas as irradiações foram feitas na mesma posição da câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co .

III.2.5.2 – Estudo de Soluções com Borbulhamento de Oxigênio

Pela solução 1 passou-se uma corrente de oxigênio gasoso durante 20 minutos, de modo descrito no item III.2.4. Também neste caso a duração das irradiações variou desde 0,5 até 17 minutos. Neste estudo usaram-se somente celas do Tipo A.

III.2.5.3 – Estudo de Soluções com Borbulhamento de Nitrogênio

Ambas as soluções, 1 e 2 de sulfato ferroso amoniacal foram usadas neste trabalho.

A passagem de uma corrente de nitrogênio gasoso, tanto pela solução 1 como pela solução 2, foi feita conforme o processo de borbulhamento de gás descrito no item III.2.4. Entretanto, as celas de irradiação usadas no processo de saturação da solução 1 foram as do Tipo A, ao passo que na saturação da solução 2 foram as do Tipo B. Estas celas de irradiação do Tipo B possuem, em sua extremidade superior, uma torneira de teflon, de fácil manejo, que permita um fechamento mais rápido e mais seguro após decorridos os 20 minutos de borbulhamento.

Os tempos de irradiação da solução 1 e da solução 2, variaram entre 0,5 e 17 minutos e entre 0,5 e 20 minutos, respectivamente. Todos os estudos realizados com a solução 1 e com a solução 2, foram repetidos duas vezes.

III.2.6 – Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Câmara de Amostras do Dispositivo de Irradiação

Este estudo foi realizado com a solução 1, preparada com água tri-distilada e saturada com oxigênio gasoso durante 20 minutos.

A saturação foi feita conforme descrito no item III.2.4, sendo, porém, de 9 mililitros o volume de solução contido em cada cela de irradiação.

Para estudar a distribuição da taxa de dose na secção transversal da câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co , foram usadas as celas do Tipo C com diâmetro interno de 1,02 cm e altura de 19 cm (Figura 3.4).

As celas do Tipo D, com diâmetro interno de 5 cm e altura de 3,2 cm, foram usadas para o estudo da distribuição da taxa de dose na secção longitudinal da câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co .

As dimensões das celas de irradiação foram escolhidas levando em consideração as dimensões internas da câmara de amostras de dispositivo de irradiação, que são 15,49 cm de diâmetro e 20,47 cm de altura.

O estudo da distribuição da taxa de dose segundo a secção transversal da câmara foi realizado considerando-se quatro posições, a saber: 1) posição central, 2) posição à direita, 3) posição à esquerda e 4) posição frontal e que estão esquematizadas na Figura 3.6.

Em cada uma das quatro posições escolhidas, foram realizadas irradiações cuja duração variou desde 0,5 até 17 minutos, com repetição dos experimentos.

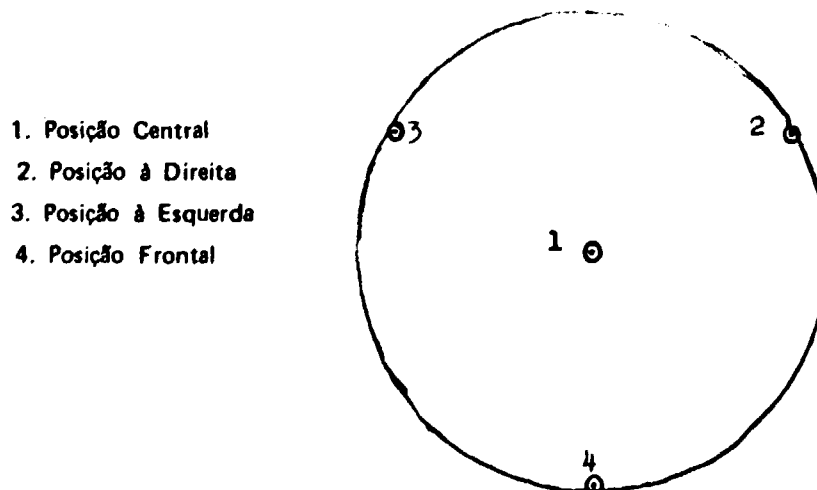


Figura 3.6 -- Secção Transversal da Câmara de Amostras do Dispositivo de Irradiação

O estudo da distribuição da taxa de dose segundo a secção longitudinal da câmara foi realizado em três posições, que estão esquematizadas na Figura 3.7, e são: 1) posição inferior, 2) posição média e 3) posição superior.

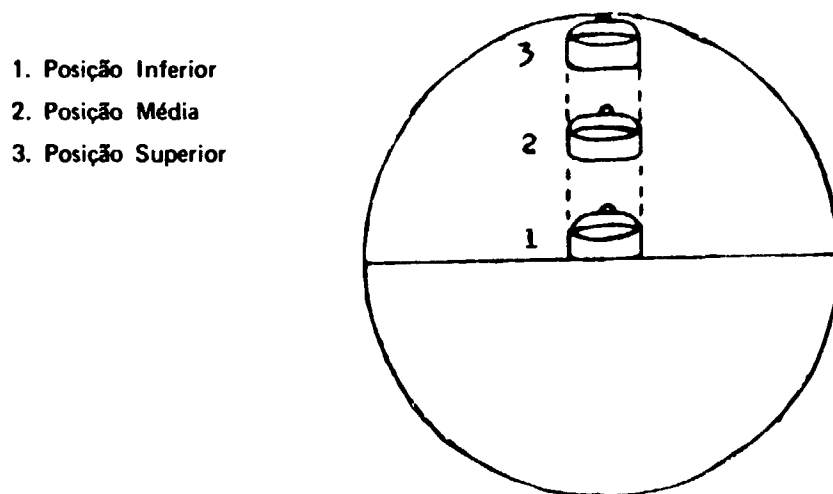


Figura 3.7 – Secção Longitudinal da Câmara de Amostras no Dispositivo de Irradiação

A posição de irradiação inferior corresponde àquela em que a cela de irradiação é colocada no centro da câmara de amostras estando apoiada na própria superfície da câmara.

Na posição de irradiação média, a cela foi colocada no centro da câmara de amostras, sobre um suporte de vidro de 8,5 cm de altura, de tal modo que essa posição correspondesse à altura média da câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co .

Para as irradiações na posição superior, colocou-se a cela de irradiação no centro, apoiada sobre um suporte de vidro de 14 cm de altura.

As celas de irradiação, colocadas em qualquer uma das posições mencionadas, foram irradiadas durante intervalos de tempo de 0,5 minutos a 17 minutos.

O experimento completo, com todos esses tempos de irradiação, foi realizado duas vezes em cada posição escolhida.

III.3 – Estudo de Vidros como Sistemas Dosimétricos

III.3.1 – Equipamento

Espectrofotômetro Beckman Modelo DB

Registrador Automático Potenciométrico Linear-Logarítmico Beckman

Estufa

Cortador de vidro com ponta de diamante

Medidor de micro-espessuras

III.3.2 – Placas de Vidro

Foram testadas quatro marcas diferentes de lâminas de vidro lapidadas usadas para exames microscópicos, a saber: lâminas de vidro de marcas "Invicta" e "Dragão" de procedência nacional, lâminas da marca "EM" de procedência alemã e lâminas da marca "Micro Slide Glass" ("MSG") de procedência japonesa.

As lâminas "Invicta", "Dragão" e "EM" são de cor verde e as lâminas "MSG" são incolores.

Essas lâminas de vidro com espessura da ordem de 1 mm foram cortadas, com um cortador de vidro com ponta de diamante, em pequenas placas de 12 mm por 60 mm.

As placas assim obtidas foram lavadas com detergente e enxaguadas várias vezes com água destilada. Após a lavagem, elas foram secadas na estufa e envoltas em papel alumínio.

III.3.3 – Suporte para Irradiação das Placas de Vidro

Foi confeccionado um suporte apropriado para irradiação das placas de vidro na câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co , de modo a manter as placas na posição vertical durante a irradiação.

O material usado para a confecção foi lucite e as dimensões do suporte foram escolhidas de acordo com as dimensões internas da câmara de amostras.

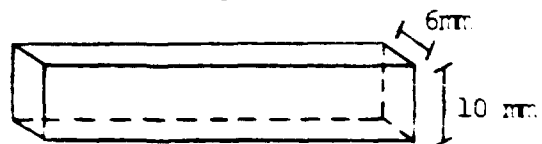
O suporte, conforme mostra a Figura 3.8, é constituído por duas meias esferas de igual tamanho que se encaixam horizontalmente na câmara de amostras formando uma esfera e por dezesseis retângulos que possuem o mesmo comprimento, dois a dois, num total de oito comprimentos diferentes. Os retângulos são fixados, horizontalmente, sobre as meias esferas (oito em cada uma), permitindo a colocação vertical das placas de vidro entre um retângulo e outro. Assim, a irradiação de uma placa de vidro, verticalmente, na posição central da câmara de amostras é feita encaixando-se a placa entre os dois tubos R.

III.3.4 – Suporte para Fixar as Placas de Vidro no Espectrofotômetro

Foram confeccionados dois suportes iguais, de lucite, conforme o esquema apresentado na Figura 3.9, de modo a fixar as placas de vidro no espectrofotômetro. Um dos suportes foi usado para fixar a placa de vidro, não irradiada, na posição "referência" do compartimento apropriado do espectrofotômetro e o outro para fixar as placas de vidro, irradiadas, na posição onde deve ser colocada a "amostra" cuja absorbância está sendo medida.

III.3.5 – Estudo do Enfraquecimento da Coloração Induzida no Vidro por Irradiação

Tubos de
diferentes comprimentos



K = 5,0 cm

L = 8,0 cm

M = 11,0 cm

N = 12,2 cm

O = 13,6 cm

P = 14,2 cm

Q = 14,8 cm

R = 15,2 cm

Meias esferas

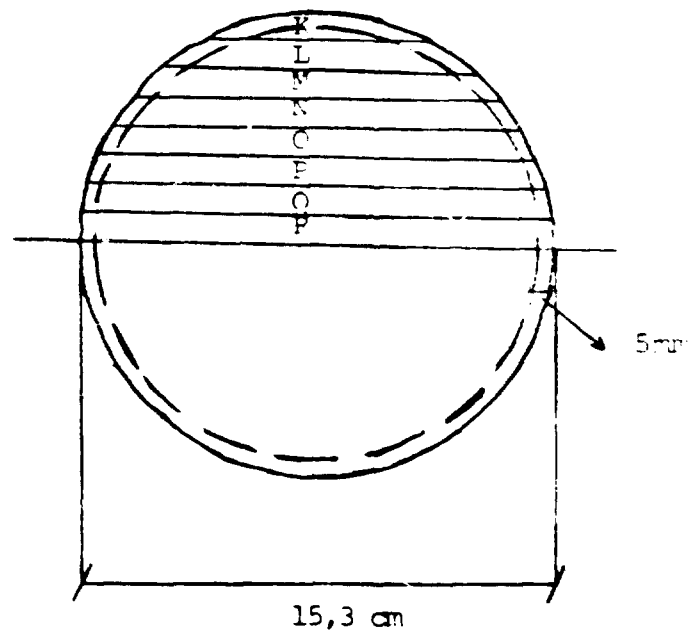


Figura 3.8 – Suporte para Irradiação das Placas de Vidro na Câmara de Amostras do Irradiador de ^{60}Co

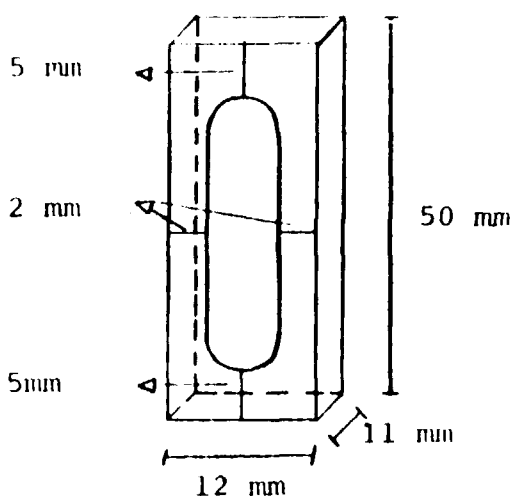


Figura 3.9 – Suporte para Fixar as Placas de Vidro no Espectrofotômetro Beckman-DB

Foram irradiadas simultaneamente e durante 4 horas, uma placa de cada marca citada no item III.3.2. As placas foram colocadas no centro da superfície da câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co , isto é, entre os dois tubos R do suporte para irradiação, Figura 3.8.

A finalidade deste teste inicial foi ter elementos para determinar o comprimento de onda de absorção máxima associada às placas irradiadas, por ter sido observado que, após a irradiação, as placas de vidro apresentavam coloração marrom-avermelhada. Foram registrados os espectros de absorção correspondentes às placas de vidro de marca "EM" e "MSG", antes e depois da irradiação, no intervalo de comprimentos de onda compreendido entre 320 nm e 800 nm.

As placas de vidro de marca "Invicta" e "Dragão" foram, posteriormente, eliminadas do estudo por apresentarem manchas em sua superfície, que mesmo após várias lavagens não puderam ser eliminadas.

Após esse teste inicial, acompanhou-se o fenômeno do enfraquecimento, com o passar do tempo, da coloração induzida na placa de vidro de marca "EM". Mediram-se os valores da absorbância associada às mesmas placas de vidro antes e depois da irradiação, decorridos intervalos de tempo desde 45 minutos até 91 horas após o final da irradiação.

O valor de ΔA (variação da absorbância) é obtido subtraindo os valores correspondentes à absorbância da placa depois e antes da irradiação. Estas diferenças foram correlacionadas aos tempos decorridos entre o fim da irradiação e a realização da medida espectrofotométrica.

III.3.6 – Estudo da Influência da Dose

Fêz-se o estudo da influência da dose sobre a resposta da placa de vidro submetida à radiação gama, isto é, estudou-se a razão entre a variação do valor da absorbância e do valor da espessura da placa de vidro como função da dose absorvida. Usaram-se para isto as placas de vidro "EM" e "MSG".

De início, fizeram-se irradiações dessas placas de vidro no intervalo de dose compreendido entre $3,6 \times 10^5$ rad e $3,6 \times 10^6$ rad. As placas de vidro foram irradiadas, verticalmente e uma de cada vez, na posição central da câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co , durante intervalos de tempo que variaram desde 1 hora até 10 horas.

Somente 24 horas após o final da irradiação é que se mediram os valores da absorvância correspondente a todas as placas de vidro irradiadas (placas "EM" em 418 nm e placas "MSG" em 400 nm). Foram os resultados obtidos no estudo anterior, os quais mostraram haver um enfraquecimento rápido na coloração induzida na placa de vidro, que levaram a adotar o mesmo tempo de espera (24 h) antes de efetuar as medidas. Notou-se que este enfraquecimento tornava-se menos pronunciado após, aproximadamente, 24 horas depois de finda a irradiação.

Como as placas de vidro não possuem uma espessura uniforme, determinou-se o valor médio da espessura medindo essa grandeza em três pontos diferentes de cada placa, a saber, ambas as extremidades e a parte central. Isto foi feito devido ao fato de se considerar como resposta da placa de vidro, à dose absorvida, a razão entre a variação do valor da absorvância e o valor da espessura da placa de vidro irradiada.

Os valores de dose absorvida que aparecem nas Figuras referentes aos estudos realizados com as placas de vidro, foram calculados com base no valor de taxa de dose ($3,6 \times 10^5$ rad/h) determinado usando a solução aerada de sulfato ferroso amoniacal na concentração de 4×10^{-2} M.

A resposta obtida não foi linear com a dose. Partindo desse fato, realizaram-se novos experimentos, semelhantes aos anteriormente descritos, usando um intervalo de dose de 6×10^3 rad a $3,6 \times 10^5$ rad, o que corresponde a tempos de irradiação de 1 minuto a 60 minutos.

Os novos experimentos foram realizados em um intervalo de doses menores por achar que, no intervalo anteriormente estudado, já pudesse ter ocorrido a saturação do vidro desde o limite de dose absorvida ($3,6 \times 10^5$ rad).

III.4 – Estudo de Indicadores Coloridos como Dosímetros

III.4.1 – Equipamento e Vidraria

Utilizou-se o mesmo equipamento citado no estudo feito com o dosímetro de sulfato ferroso, sendo que foram substituídas as agulhas de vidro "pyrex" por agulhas de aço inoxidável de 20 cm por 0,18 cm de diâmetro interno.

Usaram-se frascos de vidro "pyrex" de cor ambar com capacidade para 250 mililitros e celas de irradiação do Tipo A e B da Figura 3.4.

III.4.2 – Reagentes

- ✓ Azul de Bromotimol (3,3'-dibromotimol sulfoftaleína), Merck, p.a.
 - ✓ Alaranjado de Metila (p-dimetilamino-azobenzeno-sulfonato de sódio), Merck, p.a.
 - ✓ Vermelho do Congo (difenildiazo-bis- α -naftilamina-sulfonato de sódio), Merck, p.a.
 - ✓ Vermelho Neutro (hidroclorato de aminodimetilaminotoluaminozina), Merck, p.a.
- Para-Nitrofenol, Carlo Erba, p.a.

Hidróxido de sódio, Carlo Erba, de pureza 97%

Água tri-distilada

Nitrogênio gasoso

III.4.3 – Preparação das Soluções

a) Solução de Azul de Bromotimol

Dissolveram-se 50 miligramas do indicador com solução de hidróxido de sódio de concentração 0,1 N, preparada com água tri-distilada, obtendo-se uma solução de concentração $3,2 \times 10^{-4}$ M.

b) Solução de Alaranjado de Metila

c) Solução de Vermelho do Congo

d) Solução de Vermelho Neutro

Para o preparo das soluções b, c e d, dissolveram-se 50 miligramas de cada um dos respectivos indicadores com água tri-distilada, obtendo-se soluções de concentrações $6,1 \times 10^{-4}$ M, $2,9 \times 10^{-4}$ M e $6,9 \times 10^{-4}$ M, respectivamente.

e) Solução de p-Nitrofenol

Dissolveram-se 5 miligramas do indicador em água tri-distilada, obtendo-se uma solução de concentração $3,6 \times 10^{-4}$ M.

III.4.4 – Estudo das Soluções Aquosas dos Indicadores Coloridos Aeradas e com Borbulhamento de Nitrogênio

Ensaíram-se, inicialmente, várias diluições das soluções não irradiadas de cada um dos indicadores citados com o objetivo de encontrar a concentração adequada para a obtenção dos respectivos espectros de absorção.

Os picos de absorção máxima das soluções de azul de bromotimol ($1,6 \times 10^{-5}$ M), alaranjado de metila (3×10^{-5} M), vermelho do Congo ($2,9 \times 10^{-5}$ M), vermelho neutro ($3,4 \times 10^{-5}$ M) e p-nitrofenol ($7,2 \times 10^{-5}$ M) situam-se respectivamente em 620 nm, 460 nm, 500 nm, 530 nm e 400 nm.

Determinou-se também o tempo de irradiação adequado para induzir variações no valor da absorbância que pudessem ser facilmente detectáveis. Fizeram-se várias irradiações das soluções de cada um dos indicadores durante diferentes períodos de tempo, até atingir o tempo de irradiação além do qual a variação no valor da absorbância era muito pequena. O intervalo de tempo de irradiação escolhido variou entre 5 minutos e 60 minutos para as soluções dos indicadores azul de bromotimol e alaranjado de metila, cujas concentrações eram, respectivamente, $1,6 \times 10^{-5}$ M e 3×10^{-5} M; entre 1,5 e 40 minutos para a solução de vermelho do Congo de concentração $2,9 \times 10^{-5}$ M; entre 10 e 45 minutos para a solução de vermelho neutro ($3,4 \times 10^{-5}$ M) e entre 2 e 30 minutos para a solução de p-nitrofenol ($7,2 \times 10^{-5}$ M).

Depois de terem sido determinados o tempo de irradiação e os valores das concentrações adequadas das diferentes soluções, passou-se ao estudo da possibilidade do emprego das soluções aquosas destes indicadores como dosímetros. Estes estudos foram feitos com as soluções que foram aeradas bem como com as soluções nas quais se borbulhou, previamente, nitrogênio gasoso.

As irradiações das soluções originais de cada indicador foram efetuadas na posição central da câmara de amostras, estando as respectivas celas de irradiação apoiadas sobre a superfície da câmara, sendo observados os respectivos intervalos de tempo escolhidos.

Para o estudo das soluções aeradas dos indicadores usaram-se celas de irradiação do Tipo A (Figura 3.4). O volume de solução irradiado em cada cela foi de 5 mililitros. Findas as irradiações, fêz-se a diluição correspondente a cada tipo de indicador, sendo que a medida de absorbância foi feita tanto para as soluções irradiadas diluídas, como para as soluções não irradiadas diluídas.

O estudo das soluções aquosas, quando se fêz passar uma corrente de nitrogênio gasoso, foi feito apenas com as soluções dos indicadores azul de bromotimol, vermelho neutro e p-nitrofenol. Isto foi devido à reprodutibilidade pouco satisfatória dos pontos encontrados no estudo das soluções, desses indicadores, quando aeradas.

Para o estudo das soluções aquosas nas quais foi feito o borbulhamento de nitrogênio, usaram-se celas de irradiação do Tipo B (Figura 3.4), contendo 5 mililitros de solução.

O esquema montado para o processo de borbulhamento de gás, usado neste estudo, foi semelhante ao da Figura 3.5, em que as agulhas de vidro "pyrex" foram substituídas por agulhas de aço inoxidável.

Todos os resultados obtidos nos estudos realizados com o dosímetro de sulfato ferroso, com os vidros e com as soluções aquosas dos indicadores coloridos são apresentados no Capítulo V deste trabalho.

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA DISTRIBUIÇÃO DA TAXA DE DOSE NA CÂMARA DE AMOSTRAS DO DISPOSITIVO DE IRRADIAÇÃO

Elaborou-se um programa, "KIFE", em linguagem FORTRAN-IV, a fim de determinar a distribuição da taxa de dose na câmara de amostras do dispositivo de irradiação (Gamma Cell 220). Essa determinação, considerada como ideal devido às suposições feitas na elaboração do programa, teve por finalidade permitir que se calculasse a dose em qualquer posição da câmara e se fizesse uma comparação com os dados obtidos experimentalmente por meio das medidas de dose feitas com o dosímetro de sulfato ferroso. Com base nos resultados obtidos teórica e experimentalmente, foram feitas irradiações de vários sistemas dosimétricos em todas as posições desejadas, tais como, irradiações de filmes de polimetilmetacrilato (PPMA) fixados junto à parede da câmara de amostras, irradiações de amostras de ácido succínico, sob a forma de pó e de cristais, na posição central da câmara com a cela de irradiação apoiada na superfície da câmara, sendo que esses experimentos fazem parte de outros trabalhos de Dissertação.

Na elaboração do programa, levaram-se em consideração as seguintes suposições:

- a) O espalhamento da radiação é desprezível.
- b) A absorção da radiação gama pelo próprio suporte dos "lâpis" e por todo o dispositivo de irradiação é desprezível.
- c) Os "lâpis" são iguais e homogêneos.

- d) Os vinte e seis "lápis" estão distribuídos em posições simétricas sobre o suporte cilíndrico de aço inoxidável.

O programa foi aplicado para a determinação da distribuição da taxa de dose, interior e exteriormente à câmara de amostras do dispositivo de irradiação usado neste trabalho, que foi o irradiador de ^{60}Co "Gamma Cell 220". Os resultados são apresentados no Capítulo V.

A aplicação do programa, para determinações exteriores à câmara de amostras, será de grande utilidade no futuro quando se dispuser de outro tipo de dispositivo de irradiação (radiação gama), como por exemplo o tipo "caverna" em que o ^{60}Co é mantido em uma pequena sala blindada ou "caverna", podendo-se submeter os materiais a diferentes intensidades de radiação variando a distância entre o dispositivo de irradiação e a amostra.

Os parâmetros usados no programa são apresentados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1

Parâmetros Usados na Elaboração do Programa "KIFE"

Câmara de Amostras	
Diâmetro (cm)	15,49
Raio (R) (cm)	7,745
Altura (cm)	20,47
Metade da Altura (Z) (cm)	10,235
"Lápis"	
Número (NP)	26
Comprimento (cm)	21,11
Ângulo formado entre dois "lápis" (Ang CO) (radiano)	0,24166
Diâmetro médio entre os centros de "lápis" opostos (cm)	20,91
Raio medido entre os centros de "lápis" opostos (RP) (cm)	10,455
Quantidade de "pastilhas" de cobalto-60 por "lápis"	7
Atividade do dispositivo de irradiação por "lápis" (Ci)	281,40

PROGRAMA "KIFE" USADO PARA CÁLCULO DA TAXA DE DOSE NA CÂMARA DE
AMOSTRAS DO DISPOSITIVO DE IRRADIAÇÃO. (LINGUAGEM FORTRAN-IV)

```
C   TENTATIVE CALCULATION OF DOSE IN GAMMACELL
      DIMENSION DR(50), DZ(50), PA(50), DDOSE(50)
      REAL LENG
      READ(5,10) CURIE, LENG, ANGCO

C   CURIE OF CO, HALF LENGTH OF PENCIL, ANGLE BETWEEN
      TWO PENCILS
10  FORMAT(F8.2, F7.3, F8.5)
      READ(5,20) NR, NZ, NANG, NP, RP

C   NO OF R, NO OF Z, NO OF ANGLES FOR CALCULATION, NO
      OF PENCILS, RADIUS

C   OF PENCIL CAGE (CENTRE)
20  FORMAT (4I4, F7.3)
      DO 31 IANGL=1,NP
      AEPEN=(IANGL-1)*ANGLO
      PA(IANGL)=AEPEN
31  CONTINUE
      READ(5,30) (DR(IR), IR=1,NR)
      READ(5,30) (DZ(IZ), IZ=1,NZ)
30  FORMAT(12F6.2)
      ALP=1.35*CURIE/(2.0*LENG)
      DO 100 I=1,NZ
```

```

Z=DZ (I)
WRITE (6,40) Z

40 FORMAT(1H1//10X, 'CALCULATION OF DOSE AT THE LEVEL
OF Z=', F7.3, 'CM' 1//)
DO 200 J=1, NANG
THETA=(J-1)*ANGCO/(2.0*(NANG-1))
WRITE (6,50) THETA,Z

50 FORMAT(1H,10X, 'DOSE AT THETA=', F8.5, 'RAD', 'LEVEL Z=',
F7.3, 'CM' 1)
WRITE (6,60)

60 FORMAT(1H/10X,5(' R(CM) DOSE (REN/HR) '))
DO 300 K=1,NR
R=NR(K)
DOSE=0.0
DO 400 L=1,NP
THEPEN=PA(L)
DIST=SQRT(R*R+RP*RP-2.0*R*RP*COS(THETA-THEPEN))
FA=ALP/DIST
FXM=(LENG-Z)/DIST
FXP=(LENG+Z)/DIST
DOSE=DOSE+FDOSE(FA,FXM,FXP)

400 CONTINUE
DDOSE(K)=DOSE

300 CONTINUE
WRITE (6,70) (DR(IW),DDOSE(IW),IW=1,NR)

70 FORMAT(1H/10X,5(F7.3 E14.6))

200 CONTINUE

```

100 CONTINUE

STOP

END

FUNCTION FDOSE (F1, F2, F3)

FDOSE=F1*(ATAN(F2)+ATAN(F3))

RETURN

END

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Serão apresentados, neste Capítulo, os resultados dos experimentos referentes aos estudos realizados com o dosímetro de sulfato ferroso, com as placas de vidro, com as soluções aquosas dos indicadores coloridos, bem como os dados teóricos dos estudos realizados com o uso do programa de computação "KIFZ".

V.1 – O Dosímetro de Sulfato Ferroso

V.1.1 – Estudo de Soluções Dosimétricas Preparadas com Água de Diferentes Graus de Pureza

A Tabela V.1 e a Figura 5.1 apresentam os dados experimentais obtidos no estudo da solução dosimétrica preparada com as águas mono-, tri- e penta-destilada.

Calculou-se o coeficiente de correlação (r) para cada conjunto de pontos e acharam-se os seguintes resultados: $r = 0,999$ para as soluções dosimétricas preparadas com água mono- e tri-destilada e $r = 0,995$ para a solução dosimétrica preparada com água penta-destilada.

Como os coeficientes de correlação achados têm um valor muito próximo de 1, fica comprovado neste estudo que, dentro do intervalo considerado (de 0,5 a 5 minutos de irradiação) os pontos pertencem a uma reta.

Tabela V.1

Diferenças entre o Valor da Absorbância da Solução Antes e Depois de Irradiada (ΔA), Usando-se Soluções Preparadas com Água Mono-, Tri- e Penta-Destilada

Tempo de Irradiação (minuto)	Água "mono-destilada"	Água "tri-destilada"	Água "penta-destilada"
	ΔA em 304 nm	ΔA em 304 nm	ΔA em 304 nm
0,5	0,175	0,201	0,191
1,0	0,357	0,368	0,361
1,5	----*	0,500	----*
2,0	0,699	0,699	0,671
2,5	----*	0,877	----*
3,0	1,045	1,065	1,114
4,0	1,320	1,381	1,379
5,0	1,712	1,721	1,609
6,0	----*	1,914	----*
7,0	----*	2,364	----*
8,0	----*	2,346	----*
9,0	----*	2,727	----*

ΔA é a média de três determinações

* não foi feita a medida

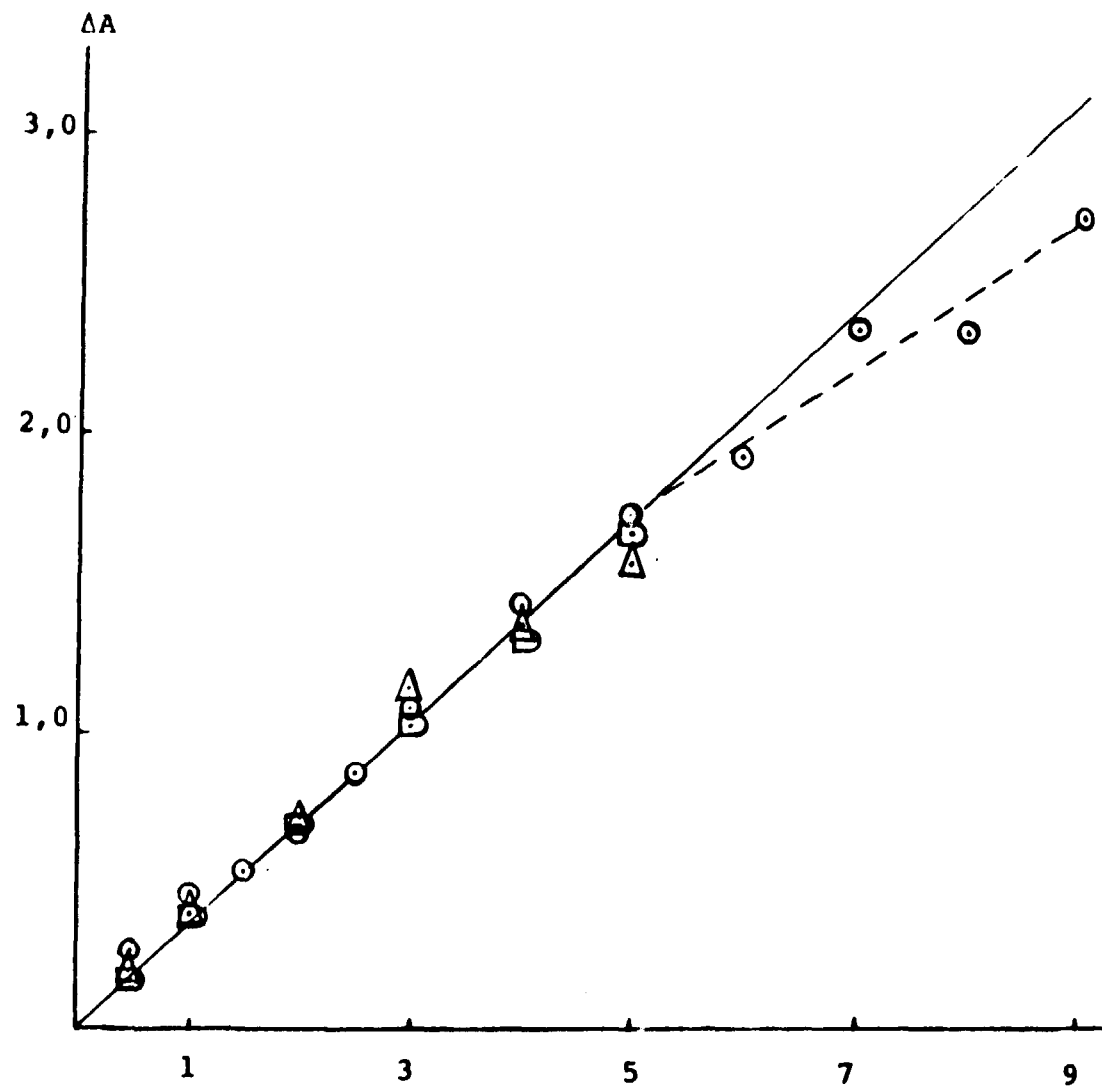


Figura 5.1 - Variação do Valor da Absorvância (ΔA) da Solução Contendo Íons Fe^{3+} em Função do Tempo de Irradiação
⊙ - Água "Mono-Destilada"
⊠ - Água "Tri-Destilada"
⊡ - Água "Penta-Destilada"

V.1.2 – Estudo de Soluções Dosimétricas Irradiadas na Presença e na Ausência de Oxigênio

Na Tabela V.2 e Figura 5.2 apresentam-se os resultados obtidos no estudo realizado com a solução de sulfato ferroso amoniacal de concentração 1×10^{-3} M, que era ao mesmo tempo 1×10^{-3} M em cloreto de sódio e 4×10^{-1} M em ácido sulfúrico, denominada neste trabalho de solução 1. Na Tabela V.3 e Figura 5.3, apresentam-se os resultados obtidos no estudo realizado com a solução 2, ou seja, aquela solução de sulfato ferroso amoniacal de concentração 4×10^{-2} M sendo ao mesmo tempo 1×10^{-3} M em cloreto de sódio e 4×10^{-1} M em ácido sulfúrico.

Calculou-se o coeficiente de correlação (r) para cada conjunto de pontos e achou-se, dentro do intervalo de 0,5 a 4 minutos de irradiação, que r era igual a 0,992 para a solução 1 quando aerada e igual a 0,997 para a solução 1 quando se fez o borbulhamento de nitrogênio. No intervalo de 0,5 a 7 minutos de irradiação, foi obtido r igual a 0,998 para a solução 1 quando se fez o borbulhamento de oxigênio.

Tabela V.2

Diferenças entre o Valor da Absorbância da Solução Antes e Depois de Irradiada (ΔA), Obtidas no Estudo da Solução 1

Tempo de Irradiação (minuto)	Aerada	Com Borbulhamento de oxigênio	Com Borbulhamento de nitrogênio
	ΔA em 304 nm	ΔA em 304 nm	ΔA em 304 nm
0,5	0,159	0,172	0,166
1,0	0,326	0,337	0,313
2,0	0,687	0,653	0,620
3,0	0,950	0,987	0,978
4,0	1,104	1,232	1,193
5,0	1,683	1,533	1,456
6,0	1,801	2,004	1,543
7,0	2,067	2,235	1,588
8,0	2,067	2,575	1,813
9,0	2,280	2,734	1,922
10,0	2,320	2,820	2,058
11,0	2,492	2,938	2,137
12,0	2,398	2,940	2,246
13,0	2,528	2,859	2,236
14,0	2,607	3,108	2,301
15,0	2,560	2,978	2,400
16,0	2,630	2,901	2,396
17,0	2,626	2,940	2,556

ΔA é a média de duas determinações

Composição da solução 1: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 1×10^{-3} M; NaCl : 1×10^{-3} M e H_2SO_4 : 4×10^{-1} M.

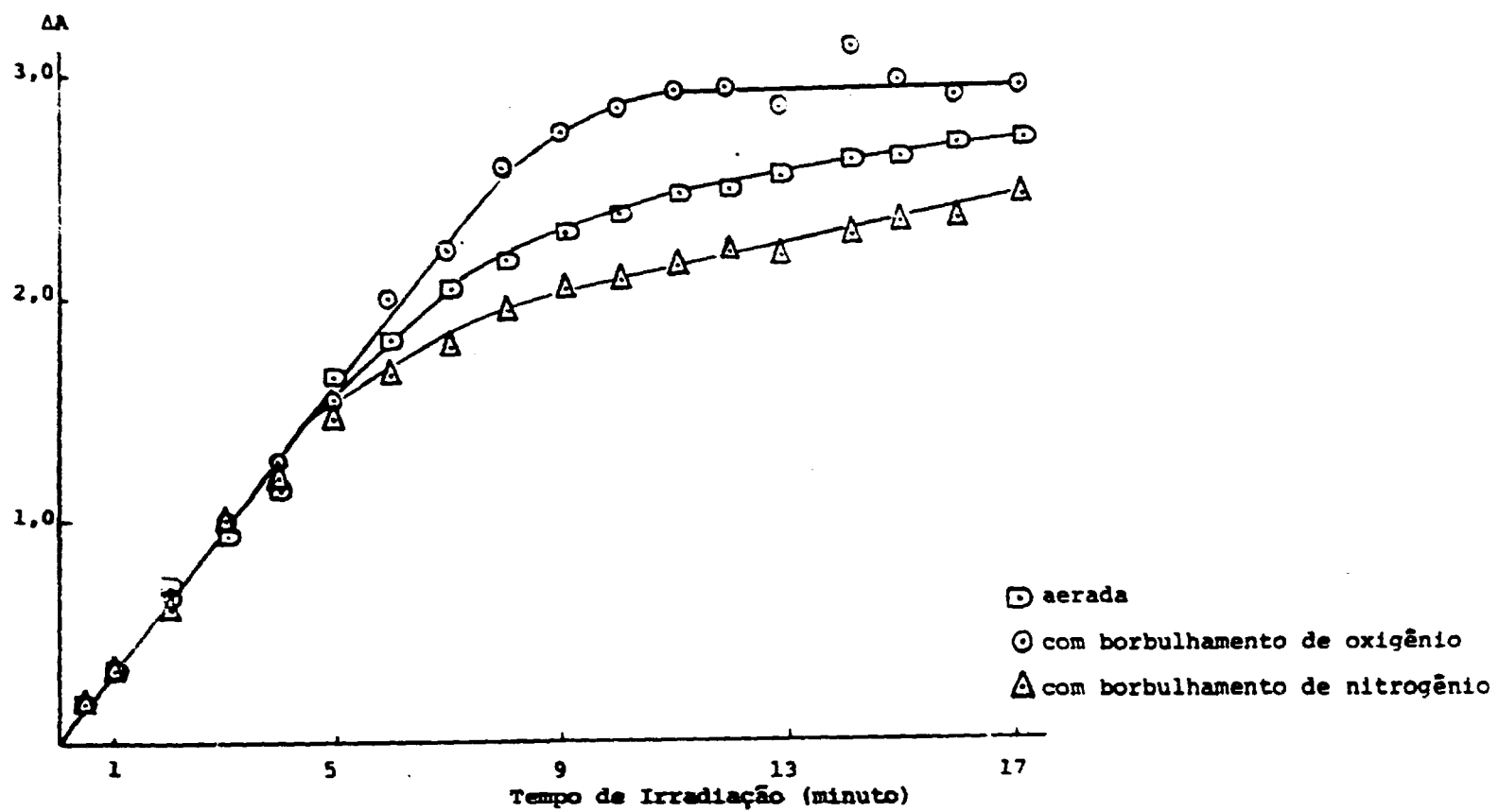


Figura 6.2 - Variação do Valor da Absorvância (ΔA) da Solução Contendo Íons Fe^{3+} em Função do Tempo de Irradiação (Solução 1)

Tabela V.3

Diferenças entre o Valor da Absorbância da Solução Antes e Depois de Irradiada (ΔA)
Obtidas no Estudo da Solução 2

Tempo de Irradiação (minuto)	Aerada	Com Borbulhamento nitrogênio
	ΔA em 304 nm	ΔA em 304 nm
0,5	0,110	0,045
1,0	0,212	---
2,0	0,442	0,242
3,0	0,640	---
4,0	0,874	0,450
5,0	1,082	---
6,0	1,172	0,722
7,0	1,341	---
8,0	1,520	0,920
9,0	1,624	---
10,0	1,761	1,162
20,0	3,080	2,258

ΔA é a média de duas determinações

Composição da solução: $2: \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}: 4 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{NaCl}: 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4: 4 \times 10^{-1} \text{ M}$

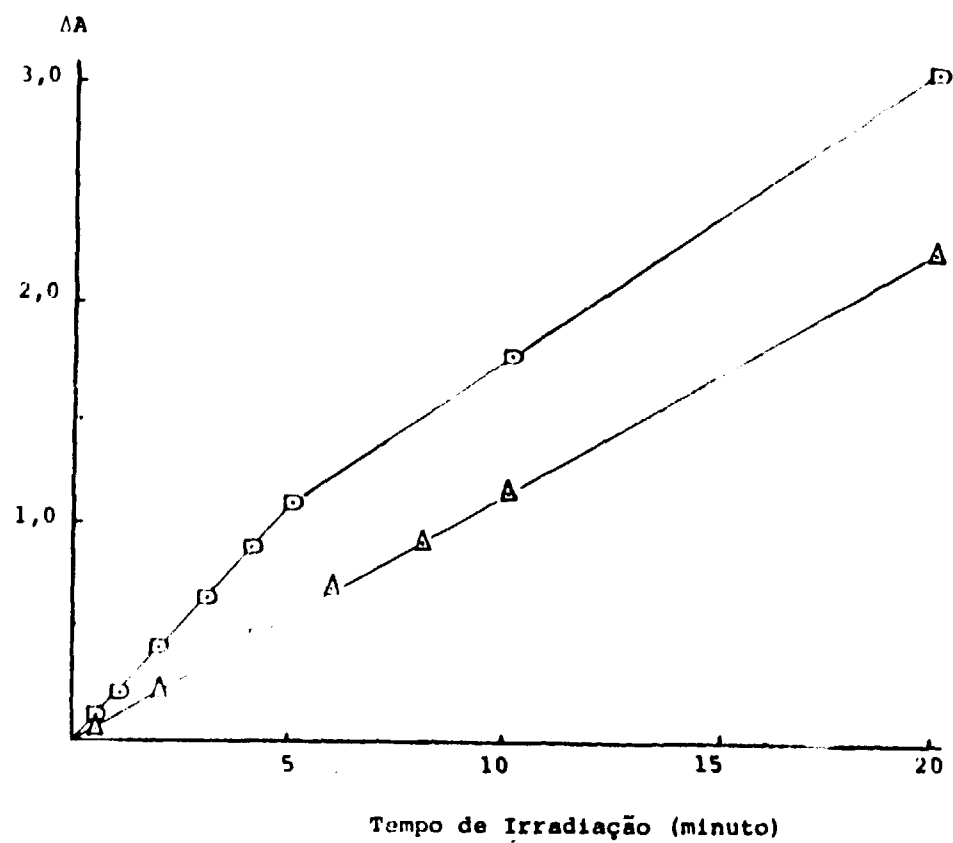


Figure 5.3 - Variação do Valor da Absorvância (ΔA) da Solução Contendo Íons Fe^{3+} em Função do Tempo de Irradiação (Solução 2)
B aerada
A com borbulhamento de nitrogênio

Comprovou-se que, dentro dos intervalos considerados, os pontos pertencem a uma reta.

Calculou-se o coeficiente de correlação (r) para cada conjunto de pontos e achou-se, dentro do intervalo de 0,5 a 5 minutos de irradiação, que r é igual a 0,999 para a solução 2 quando aerada. Ao passo que, dentro do intervalo de 0,5 a 20 minutos, r é igual a 0,998 para a solução 2 quando se fez o borbulhamento de nitrogênio.

Fica comprovado que, dentro dos intervalos considerados, os pontos pertencem a linhas retas.

V.1.3 – Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Câmara de Amostras do Dispositivo de Irradiação

A Tabela V.4 e a Figura 5.4, apresentam os resultados obtidos no estudo da distribuição da taxa de dose na secção transversal da câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co .

Calculou-se o coeficiente de correlação (r) para cada conjunto de pontos e acharam-se os seguintes resultados:

$r = 0,999$ para a solução dosimétrica irradiada na posição central da câmara de amostras,

$r = 0,999$ para a solução dosimétrica irradiada na posição à direita da câmara de amostras,

$r = 0,999$ para a solução dosimétrica irradiada na posição à esquerda da câmara de amostras e

$r = 0,999$ para a solução dosimétrica irradiada na posição frontal da câmara de amostras.

Fica assim comprovado que, dentro do intervalo considerado (de 0,5 minuto a 7 minutos de irradiação) os pontos pertencem a retas, que são somente duas, uma vez que os pontos obtidos das irradiações feitas nas posições: à direita, à esquerda e frontal são praticamente coincidentes. Portanto, as retas obtidas se referem a irradiações feitas nas posições: central e extremas da câmara.

Determinou-se a dose e também a taxa de dose absorvida pela solução dosimétrica em irradiações feitas na posição central e na posição extrema da câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co . Usou-se, para tal, a equação (V.1)⁽⁹⁾:

$$D \text{ (rad)} = \frac{N_A \times \Delta A \times 100}{\Delta \epsilon \times 10^3 \times (G(\text{Fe}^{3+})) \times f \times \rho \times d} \quad (\text{V.1})$$

onde:

N_A número de Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$ moléculas ou íon/mol

ΔA diferença no valor da absorbância entre a solução irradiada e a solução não irradiada.

$\Delta \epsilon$ diferença no valor da absorvidade molar entre íons férricos e ferrosos, no comprimento de onda usado para medida da absorbância = $2165 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 304 nm e a 23°C .

$G(\text{Fe}^{3+})$ número de íons de Fe^{3+} formados por 100 eV de energia absorvida = $15,6$

ρ densidade da solução irradiada = $1,024 \text{ g/cm}^3$ (para ácido sulfúrico $0,8 \text{ N}$)

d caminho óptico = 1 cm

f fator de conversão = $6,24 \times 10^{13} \text{ eV/g.rad}$

Tabela V.4

Diferenças entre o Valor da Absorbância da Solução Antes e Depois de Irradiada (ΔA) Obtidas no Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Secção Transversal da Câmara de Amostras

Posição Central		Posição à Direita		Posição à Esquerda		Posição Frontal	
Tempo de Irradiação (minuto)	ΔA em 304 nm	Tempo de Irradiação (minuto)	ΔA em 304 nm	Tempo de Irradiação (minuto)	ΔA em 304 nm	Tempo de Irradiação (minuto)	ΔA em 304 nm
0,5	0,140	0,5	0,178	0,5	0,162	0,5	0,148
1	0,268	1	0,306	1	0,306	1	0,297
2	0,557	2	0,658	2	0,616	2	0,613
3	0,824	3	0,974	3	0,916	3	0,896
4	1,046	4	1,249	4	1,202	4	1,190
5	1,325	5	1,608	5	1,478	5	1,436
6	1,598	6	1,914	6	1,800	6	1,708
7	1,865	7	2,222	7	2,018	7	2,012
8	2,125	8	2,422	8	2,348	8	2,386
9	2,455	9	2,449	9	2,425	9	2,468
10	2,420	10	2,402	10	2,443	10	2,400
11	2,445	11	2,322	11	2,431	11	2,484
12	2,665	12	2,301	12	2,425	12	2,506
13	2,469	13	2,339	13	2,324	13	2,408
14	2,456	14	2,368	14	2,404	14	2,382
15	2,468	15	2,422	15	2,292	15	2,433
16	2,447	16	2,404	16	2,389	16	2,502
17	2,468	17	2,362	17	2,265	17	2,416

ΔA é a média de duas determinações

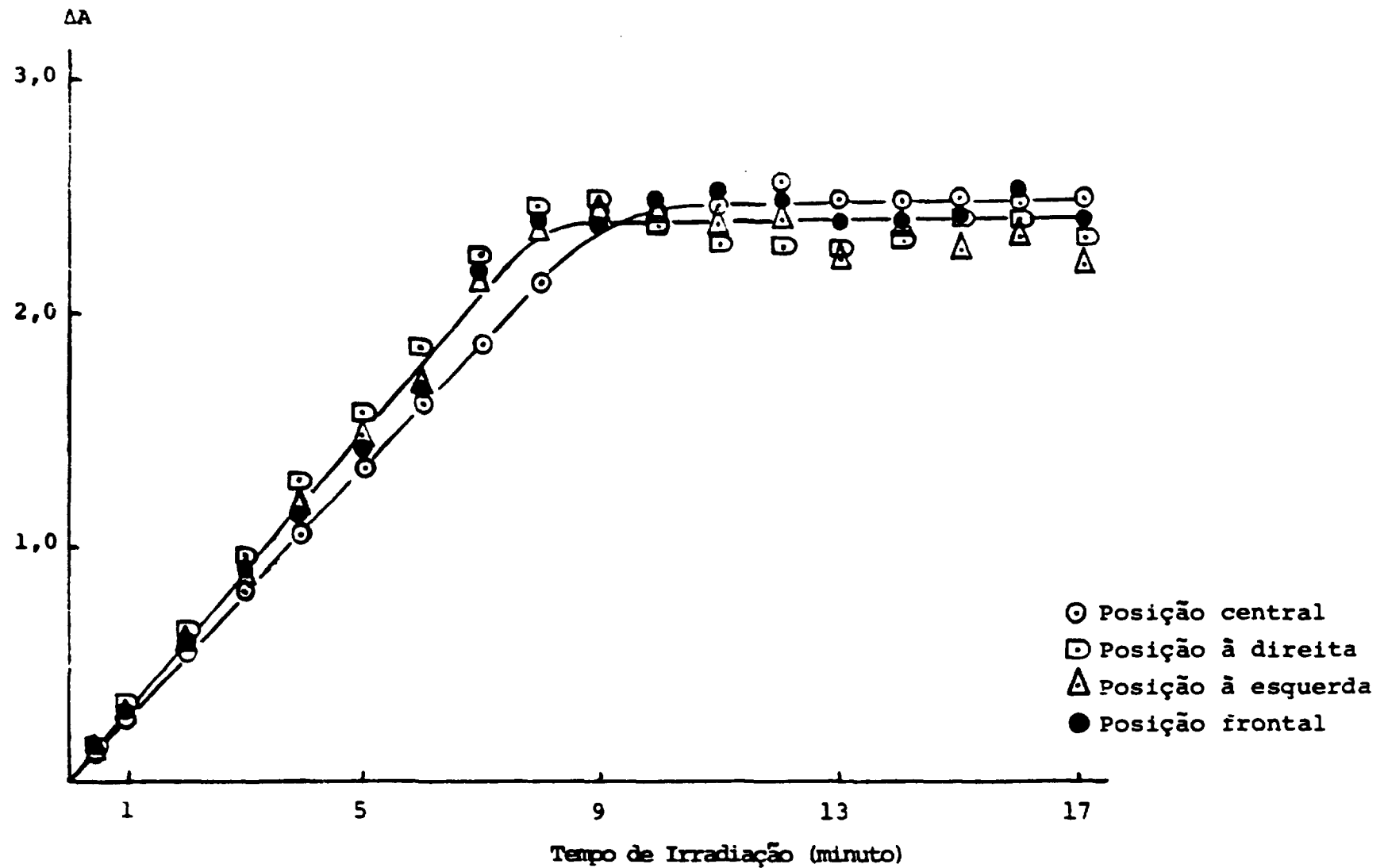


Figura 5.4 – Variação do Valor da Absorvância (ΔA) da Solução Contendo Íons Fe^{3+} em Função do Tempo de Irradiação no Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Secção Transversal da Câmara de Amostras

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela V.5.

Calculou-se o coeficiente de correlação (r) para cada conjunto de pontos obtidos no estudo realizado na secção longitudinal (Tabela V.6 e Figura 5.5) e acharam-se os seguintes resultados:

$r = 0,993$ para a solução dosimétrica irradiada na posição inferior da câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co .

$r = 0,998$ para a solução dosimétrica irradiada na posição média e

$r = 0,999$ para a solução dosimétrica irradiada na posição superior.

Fica assim, comprovado que, dentro do intervalo de 0,5 a 7 minutos de irradiação, os pontos pertencem a retas.

Usando-se a equação (V.1) calculou-se a dose e a taxa de dose absorvida pela solução dosimétrica nas três posições estudadas. Alguns valores são apresentados na Tabela V.7.

V.2 – Vidros como Sistemas Dosimétricos

V.2.1 – Espectros de Absorção Obtidos para as Placas de Vidro “EM” e “MSG” Submetidas a Ação de Radiação Gama

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam os espectros de absorção das placas de vidro “EM” e “MSG”, respectivamente, não irradiadas e irradiadas durante 4 horas na câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co .

V.2.2 – Estudo do Enfraquecimento da Coloração Induzida na Placa de Vidro por Radiação Gama

A Tabela V.8 e a Figura 5.8 apresentam os resultados do estudo realizado sobre o enfraquecimento da coloração induzida na placa de vidro “EM”, irradiada durante 4 horas na câmara de amostras do irradiador de ^{60}Co .

V.2.3 – Correspondência entre a Dose de Radiação Absorvida e a “Resposta” da Placa de Vidro

A Tabela V.9, bem como as Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os resultados obtidos para a correspondência entre o valor da dose absorvida e a resposta das placas de vidro “EM” e “MSG”, no intervalo de dose compreendido entre $3,6 \times 10^5$ rad e $3,6 \times 10^6$ rad.

Os resultados obtidos para o estudo realizado com as placas de vidro “EM” e “MSG”, no intervalo de dose que vai de 6×10^3 rad e $3,6 \times 10^5$ rad, são apresentados na Tabela V.10 e Figuras 5.11 e 5.12.

Calculou-se o coeficiente da correlação (r) para cada conjunto de pontos e achou-se que, dentro do intervalo de $1,2 \times 10^5$ rad e $3,6 \times 10^5$ rad,

$r = 0,983$ para o estudo realizado com as placas de vidro “EM” e

$r = 0,998$ para o estudo realizado com as placas de vidro “MSG”.

Tabela V.5

Valores da Dose Absorvida e da Taxa de Dose Obtidos no Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Secção Transversal da Câmara de Anóstras do Irradiador de ^{60}Co

Posição Central			Posição Extrema		
Pontos Considerados	Dose Absorvida $\times 10^{-4}$ rad	Taxa de Dose $\times 10^{-5}$ rad/h	Pontos Considerados	Dose Absorvida $\times 10^{-4}$ rad	Taxa de Dose $\times 10^{-5}$ rad/h
$t^* = 7$ minutos $\Delta A = 1,865$	5,2	4,46	$t = 7$ minutos $\Delta A = 2,079$	5,8	4,97
$t = 6$ minutos $\Delta A = 1,603$	4,47	4,47	$t = 6$ minutos $\Delta A = 1,785$	4,98	4,98
$t = 5$ minutos $\Delta A = 1,335$	3,72	4,46	$t = 5$ minutos $\Delta A = 1,488$	4,15	4,98
$t = 4$ minutos $\Delta A = 1,070$	2,98	4,47	$t = 4$ minutos $\Delta A = 1,190$	3,32	4,98

(*) Tempo de Irradiação

Tabela V.6

Diferenças entre o Valor da Absorbância da Solução Antes e Depois de Irradiada (ΔA) Obtidas no Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Secção Longitudinal da Câmara de Amostras

Posição Inferior		Posição Média		Posição Superior	
Tempo de Irradiação (minuto)	ΔA em 304 nm	Tempo de Irradiação (minuto)	ΔA em 304 nm	Tempo de Irradiação (minuto)	ΔA em 304 nm
0,5	0,096	0,5	0,146	0,5	0,134
1	0,164	1	0,283	1	0,256
2	0,408	2	0,560	2	0,510
3	0,606	3	0,938	3	0,781
4	0,736	4	1,106	4	1,010
5	1,027	5	1,366	5	1,277
6	1,174	6	1,650	6	1,558
7	1,244	7	1,939	7	1,765
8	1,575	8	2,325	8	1,980
9	1,830	9	2,523	9	2,158
10	2,084	10	2,512	10	2,410
11	2,140	11	2,501	11	2,494
12	2,388	12	2,435	12	2,422
13	2,378	13	2,462	13	2,324
14	2,478	14	2,415	14	2,328
15	2,446	15	2,530	15	2,388
16	2,354	16	2,393	16	2,381
17	2,233	17	2,328	17	2,332

ΔA é a média de duas determinações

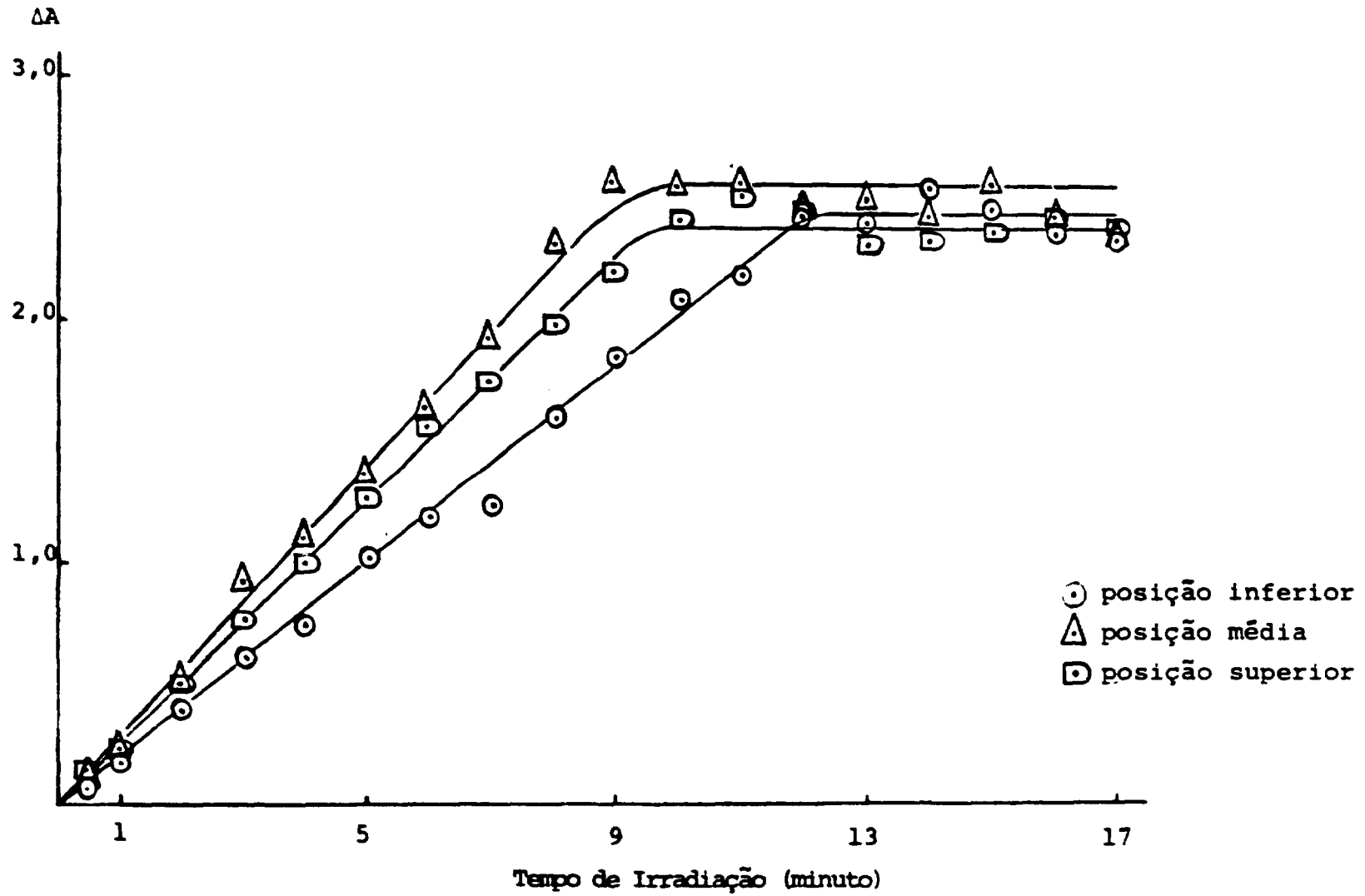


Figura 5.5 - Variação do Valor da Absorvância (ΔA) da Solução Contendo Íons Fe^{3+} em Função do Tempo de Irradiação no Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Secção Longitudinal da Câmara de Amostras

Tabela V.7

Valores da Dose Absorvida e da Taxa de Dose Obtidos no Estudo da Distribuição da Taxa de Dose na Secção Longitudinal da Câmara de Amostras do Irradiador de ^{60}Co

Posição Inferior			Posição Média			Posição Superior		
Pontos considerados	Dose Abs. [*] (x 10 ⁻⁴ rad)	Taxa de dose (x 10 ⁻⁵ rad/h)	Pontos considerados	Dose Abs. (x 10 ⁻⁴ rad)	Taxa de dose (x 10 ⁻⁵ rad/h)	Pontos considerados	Dose Abs. (x 10 ⁻⁴ rad)	Taxa de dose (x 10 ⁻⁵ rad/h)
t ^{**} = 7 minutos ΔA = 1,389	3,87	3,32	t = 7 minutos A = 1,940	5,41	4,64	t = 7 minutos A = 1,750	4,88	4,18
t = 6 minutos ΔA = 1,190	3,32	3,32	t = 6 minutos A = 1,665	4,64	4,64	t = 6 minutos A = 1,500	4,18	4,18
t = 2 minutos ΔA = 0,398	1,11	3,33	t = 2 minutos A = 0,555	1,55	4,65	t = 2 minutos A = 0,500	1,39	4,17

(*) Dose Absorvida

(**) Tempo de Irradiação

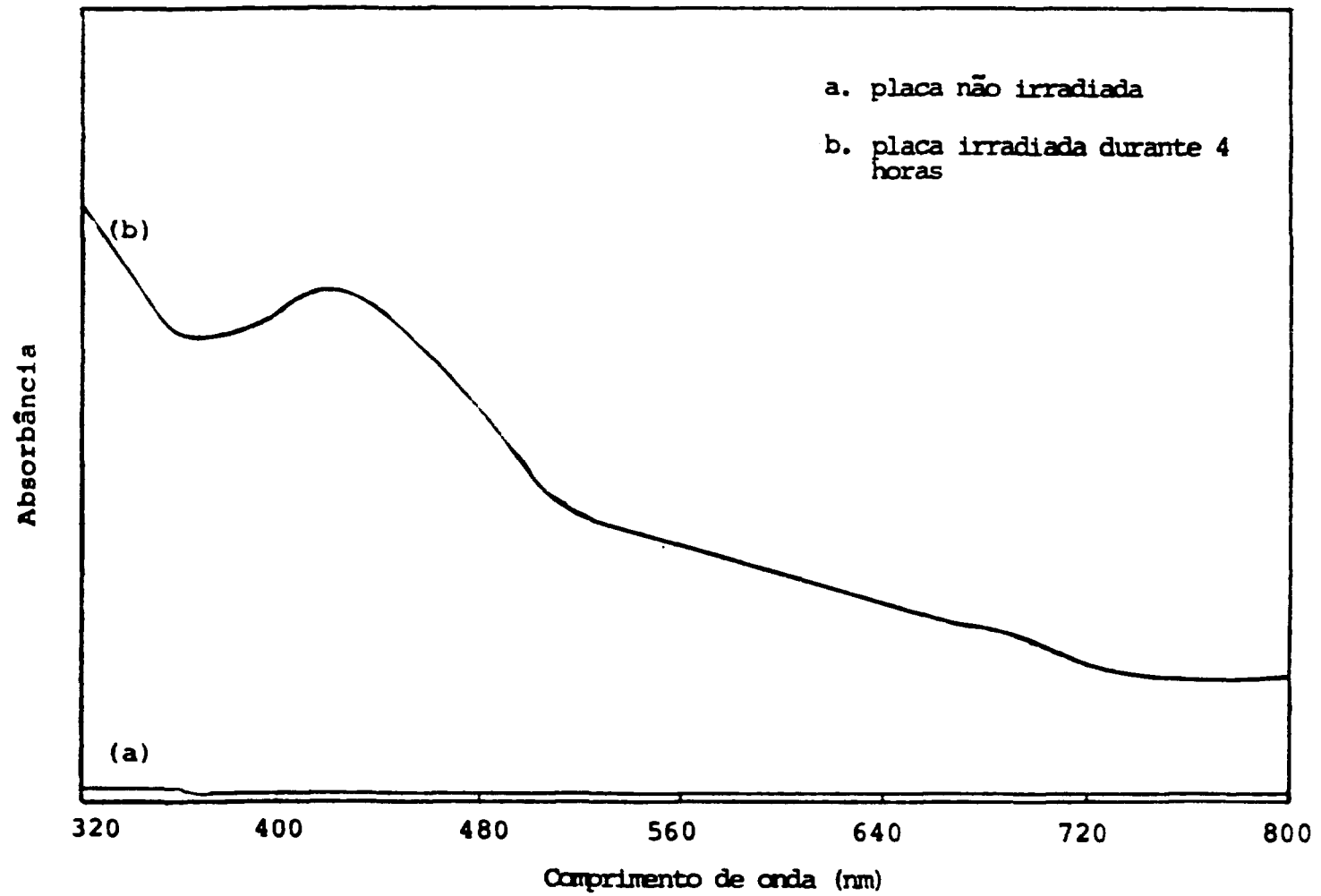


Figura 5.6 – Espectros de Absorção da Placa de Vidro "EM"

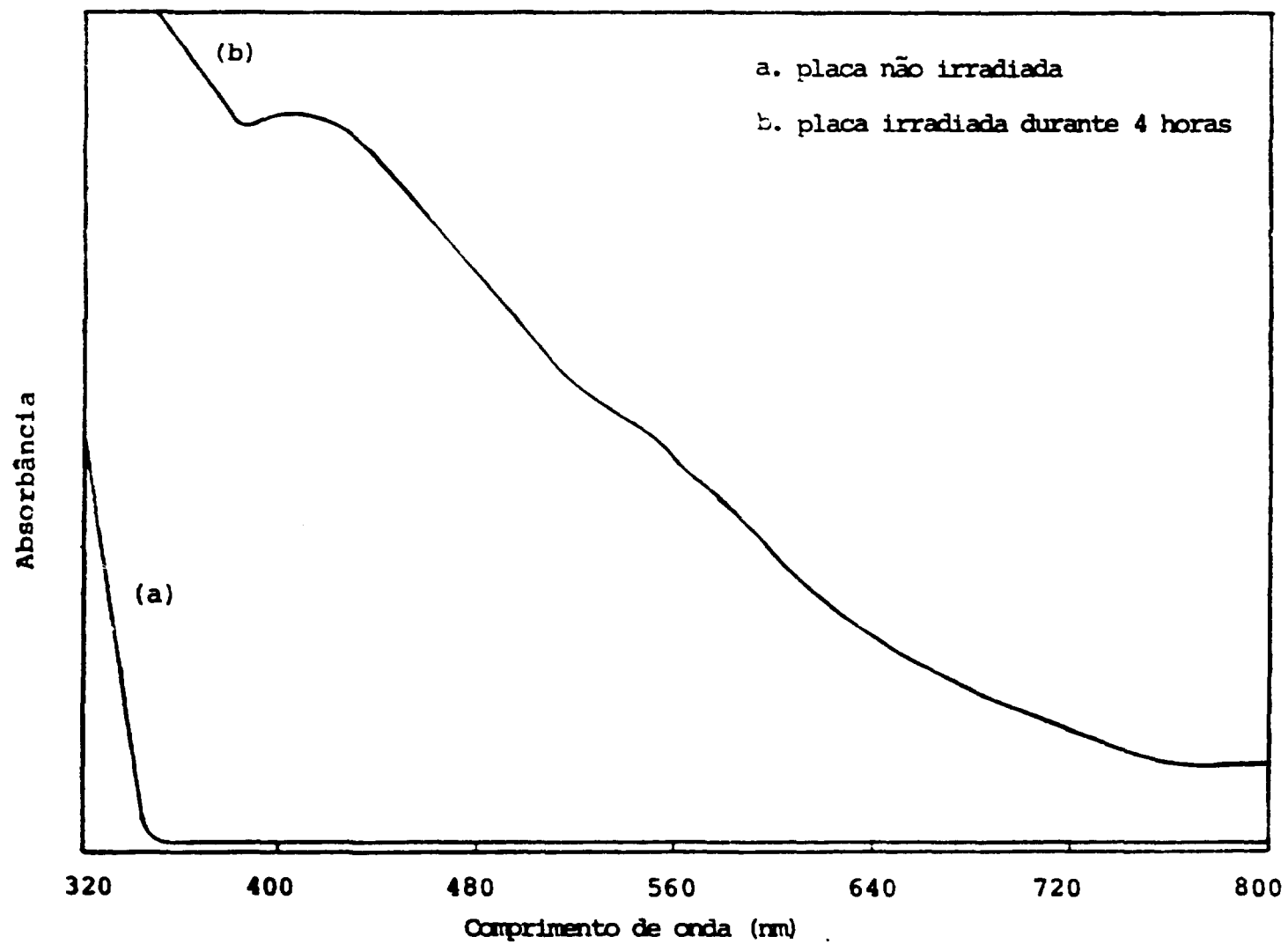


Figura 5.7 - Espectros de Absorção da Placa de Vidro "MSG"

Tabela V.8

Estudo do Enfraquecimento da Coloração Induzida
na Placa Irrradiada de Vidro "EM"

Tempo decorrido após o final da Irradiação (hora)	ΔA em 418 nm
0,75	0,524
1,75	0,514
2,75	0,495
20	0,377
24	0,373
27	0,370
43	0,326
48,75	0,320
75,5	0,302
91	0,272

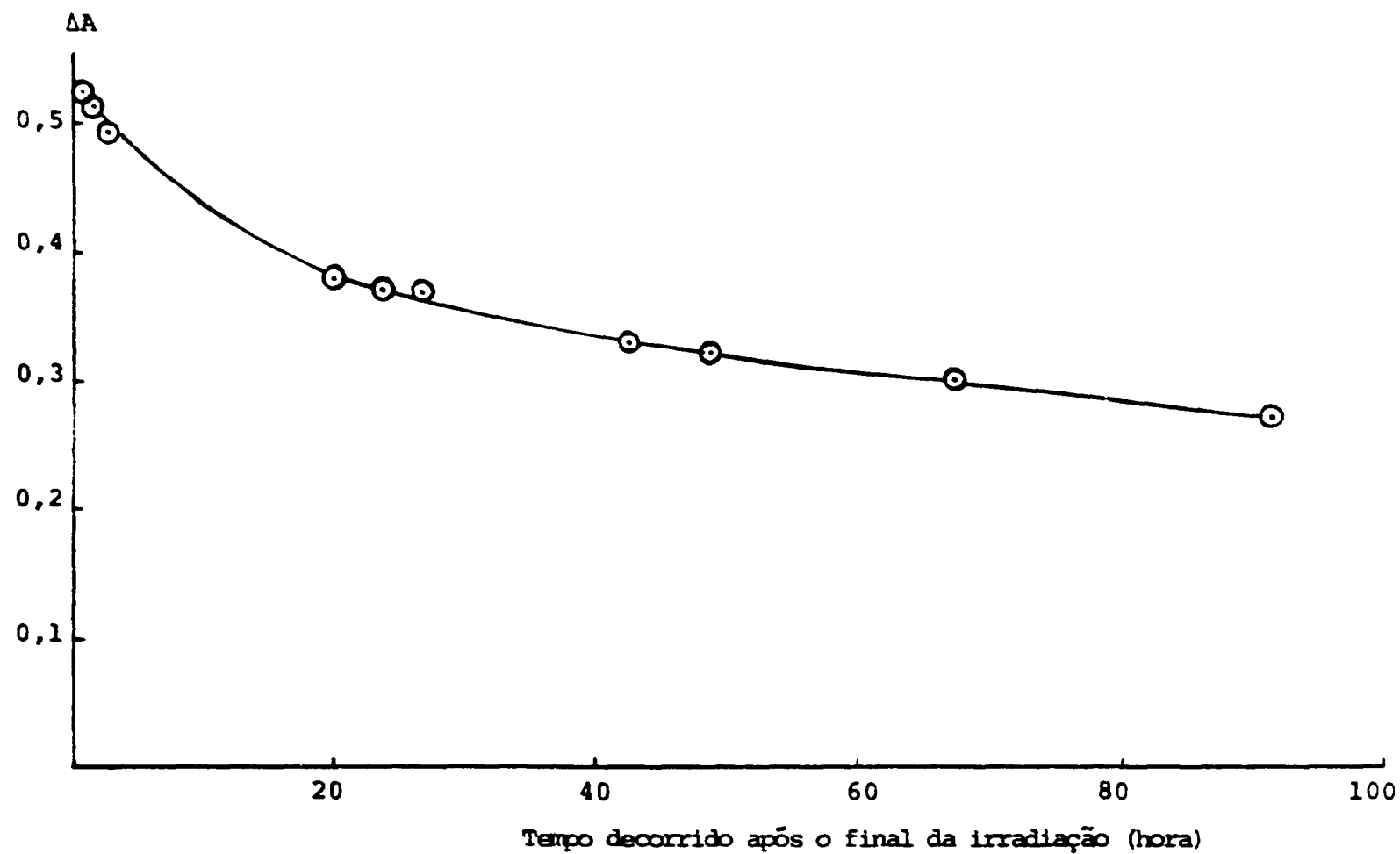


Figura 5.8 - Variação do Valor da Absorvância (ΔA) da Placa de Vidro "EM" em Função do Tempo Decorrido Após o Final da Irradiação

Tabela V.9

Correspondência entre a Dose de Radiação Absorvida e a Resposta ($\Delta A/mm$) das Placas de Vidro "EM" e "MSG" no Intervalo de Dose Compreendido entre $3,6 \times 10^5$ Rad e $3,6 \times 10^6$ Rad

Tempo de Irradiação (hora)	Dose Absorvida (rad)	Placas de Vidro (EM)			Placas de Vidro (MSG)		
		ΔA em 418 nm	Espessura (mm)	$\Delta A/mm$	ΔA em 400 nm	Espessura (mm)	$\Delta A/mm$
1	$3,6 \times 10^5$	0,177	0,995	0,178	0,233	0,868	0,268
2	$7,2 \times 10^5$	0,267	0,999	0,267	0,383	0,870	0,440
3	$1,08 \times 10^6$	0,325	0,997	0,326	0,493	0,864	0,571
4	$1,44 \times 10^6$	0,350	0,993	0,352	0,544	0,865	0,629
5	$1,8 \times 10^6$	0,383	0,995	0,385	0,617	0,859	0,718
6	$2,16 \times 10^6$	0,389	0,990	0,393	0,702	0,869	0,808
7	$2,52 \times 10^6$	0,408	0,990	0,412	0,723	0,873	0,828
8	$2,66 \times 10^6$	0,432	0,993	0,435	0,748	0,865	0,865
9	$3,24 \times 10^6$	0,450	0,992	0,454	0,758	0,869	0,872
10	$3,6 \times 10^6$	0,449	0,992	0,453	0,778	0,878	0,885

ΔA é a média de duas determinações

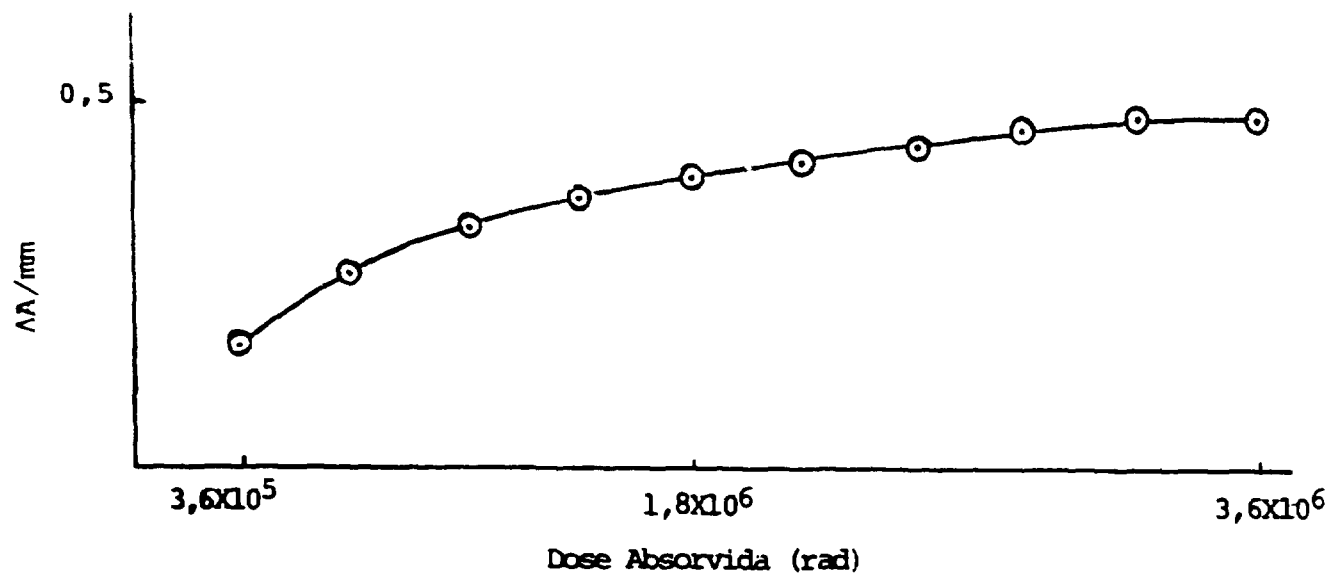


Figura 5.9 - Razão entre a Variação do Valor da Absorvância e do Valor da Espessura das Placas de Vidro "EM" em Função da Dose de Radiação Gama Absorvida

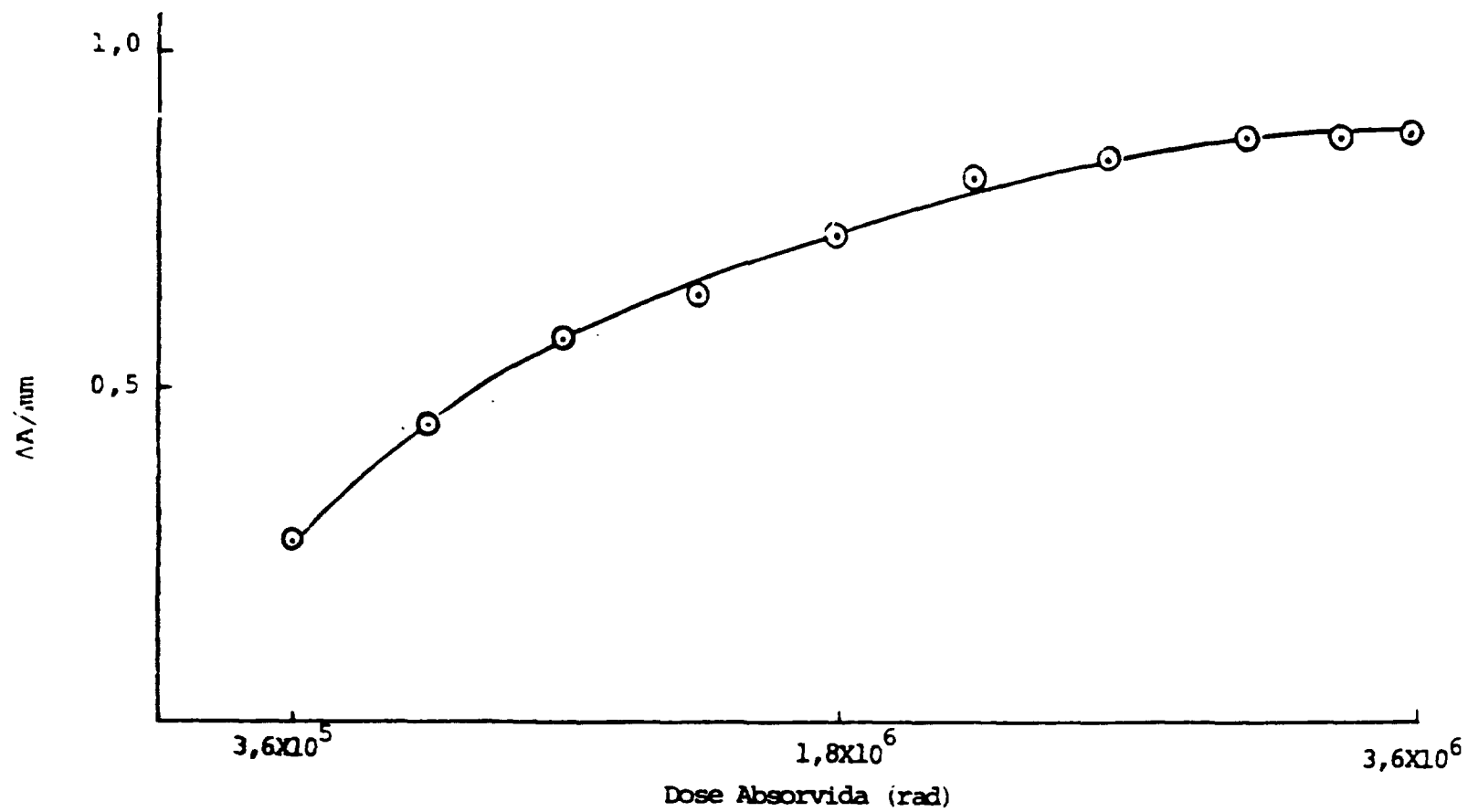


Figura 5.10 – Razão entre a Variação do Valor da Absorvância e do Valor da Espessura das Placas de Vidro "MSG" em Função da Dose de Radiação Gama Absorvida

Tabela V.10

Correspondência entre a Dose de Radiação Absorvida e a Resposta ($\Delta A/mm$) das Placas de Vidro "EM" e "MSG" no Intervalo de Dose Compreendido entre 6×10^3 Rad e $3,6 \times 10^5$ Rad

Tempo de Irradiação (hora)	Dose Absorvida (rad)	Placas de Vidro (EM)			Placas de Vidro (MSG)		
		ΔA em 418 nm	Espessura (mm)	$\Delta A/mm$	ΔA em 400 nm	Espessura (mm)	$\Delta A/mm$
1	6×10^3	0,006	0,990	0,006	0,017	0,860	0,020
2	$1,2 \times 10^4$	0,011	0,992	0,011	0,022	0,880	0,022
4	$2,4 \times 10^4$	0,027	0,992	0,027	0,032	0,865	0,037
6	$3,6 \times 10^4$	0,045	0,990	0,045	0,042	0,880	0,048
8	$4,8 \times 10^4$	0,046	0,990	0,046	0,048	0,850	0,056
10	6×10^4	0,046	0,993	0,046	0,051	0,865	0,059
20	$1,2 \times 10^5$	0,082	0,993	0,083	0,099	0,868	0,114
30	$1,8 \times 10^5$	0,101	0,995	0,102	0,129	0,890	0,145
40	$2,4 \times 10^5$	0,142	0,997	0,142	0,164	0,865	0,190
50	3×10^5	0,167	0,997	0,168	0,202	0,870	0,232
60	$3,6 \times 10^5$	0,177	0,995	0,178	0,233	0,868	0,268

ΔA é a média de duas determinações

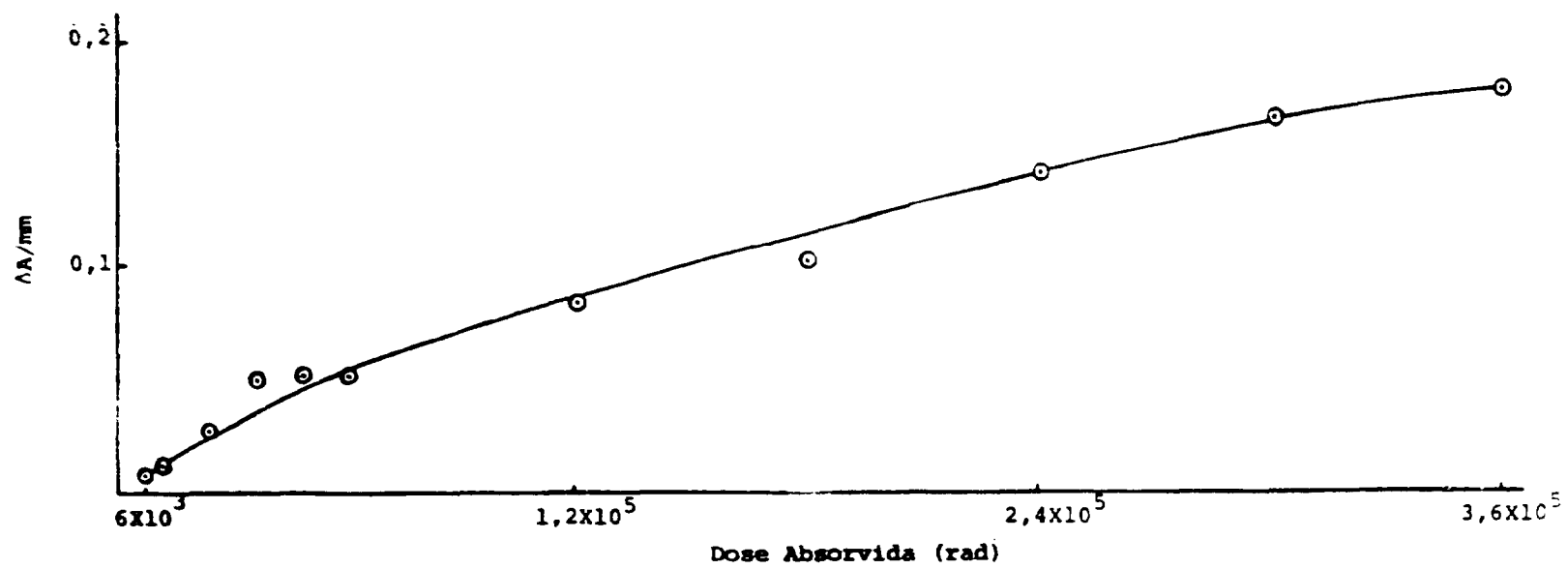


Figura 5.11 — Razão entre a Variação do Valor da Absorvância e do Valor da Espessura das Placas de Vidro "EM" em Função da Dose de Radiação Gama Absorvida

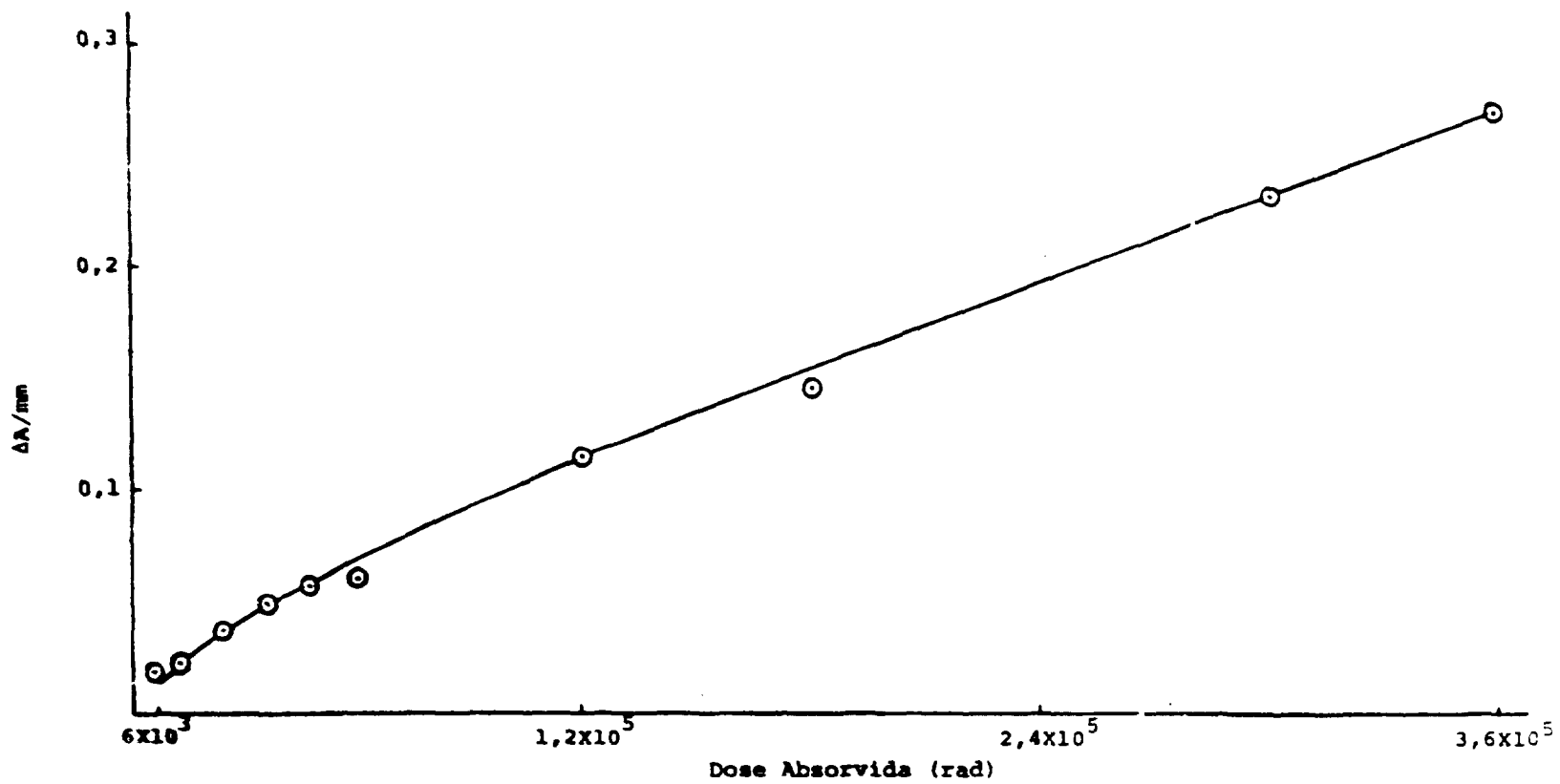


Figura 5.12 — Razão entre a Variação do Valor da Absorbância e do Valor da Espessura das Placas de Vidro "MSG" em Função da Dose de Radiação Gama Absorvida

Dentre os valores encontrados para r , nota-se que somente aquele obtido no estudo realizado com as placas de vidro "MSG" está muito próximo de 1, o que comprova que, dentro do intervalo de dose considerado, os pontos pertencem a uma reta.

V.3 – Estudo de Indicadores Coloridos como Dosímetros

V.3.1 – Espectros de Absorção das Soluções Aquosas dos Indicadores Azul de Bromotimol, Alaranjado de Metila, Vermelho do Congo, Vermelho Neutro e p-Nitrofenol, sem Irradiação e Após Diferentes Tempos de Irradiação

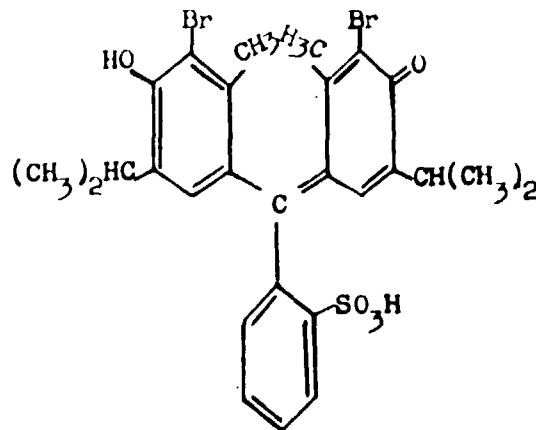
V.3.2 – Estudo das Soluções Aquosas dos Indicadores Coloridos Quando Aeradas e Quando por Elas foi Passada uma Corrente de Nitrogênio Gasoso

Para a construção das Tabelas e Figuras referentes aos dados obtidos neste estudo, foram desenvolvidos os seguintes cálculos.

Tomando-se como exemplo a solução do indicador azul de bromotimol, tem-se:

Nome Oficial: 3,3'-dibromotimol-sulfoftaleína

Fórmula Estrutural:



Peso Molecular: 624

Concentração da Solução Original: $3,2 \times 10^{-4}$ M

Concentração da Solução Diluída: 1 ml da solução original para 20 ml de água tri-distilada. ($1,6 \times 10^{-5}$ M).

Absorbância (com diluição): valores medidos (Tabela V.11)

Absorbância (sem diluição): absorbância com diluição (1/20 + 1)

Assim, a absorbância (sem diluição) para S^0 é: $0,562 \times 21 = 11,802$.

Usou-se a expressão (V.2) para calcular o valor da absorvidade molar (ϵ) do indicador.

$$\text{Concentração original da Solução} = A/\epsilon \times d \quad (\text{V.2})$$

onde:

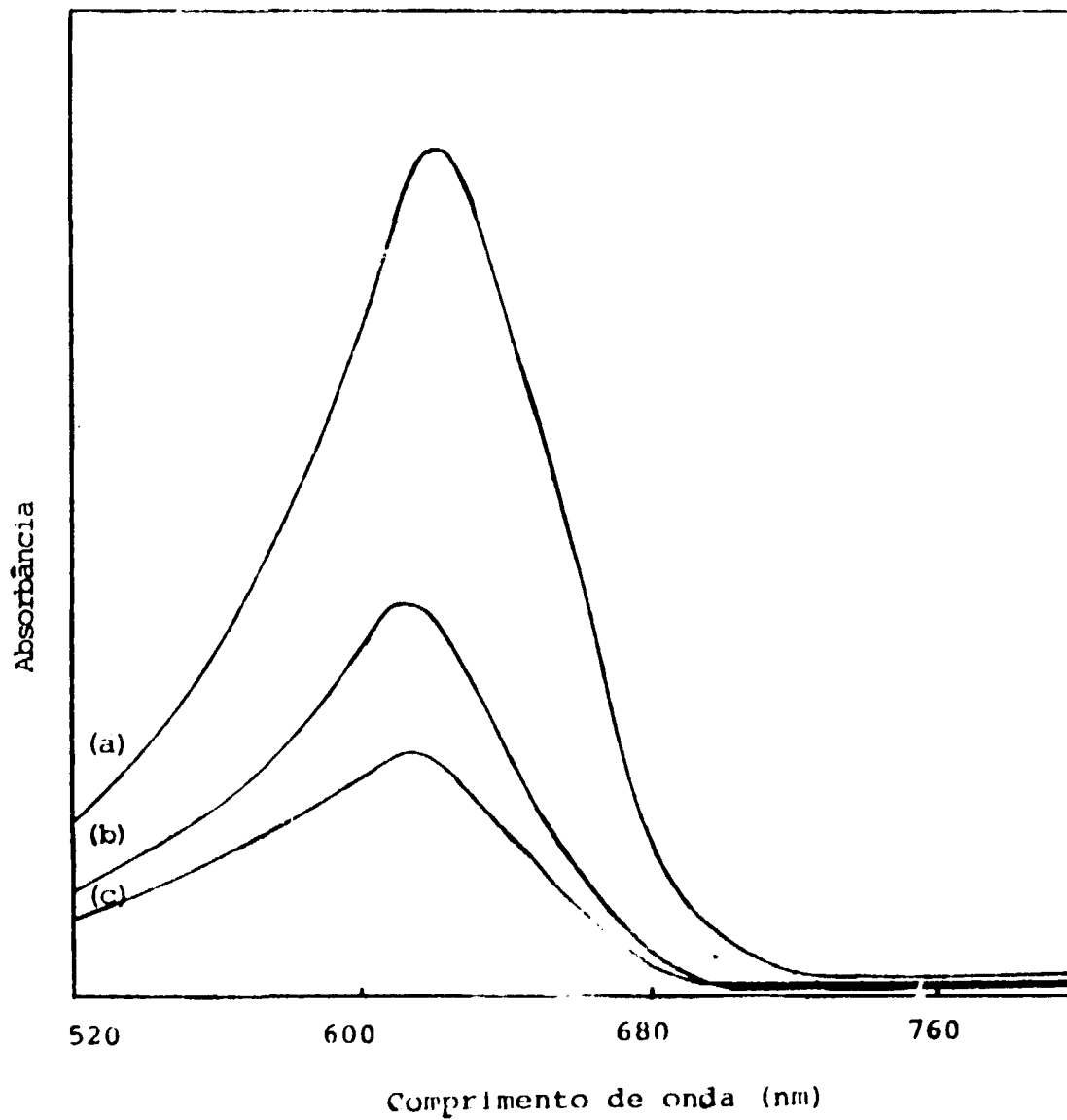


Figura 5.13 – Espectros de Absorção da Solução $1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ do Indicador Azul de Bromotímolo Aerada
a. Não irradiada
b. Com trinta minutos de irradiação
c. Com sessenta minutos de irradiação

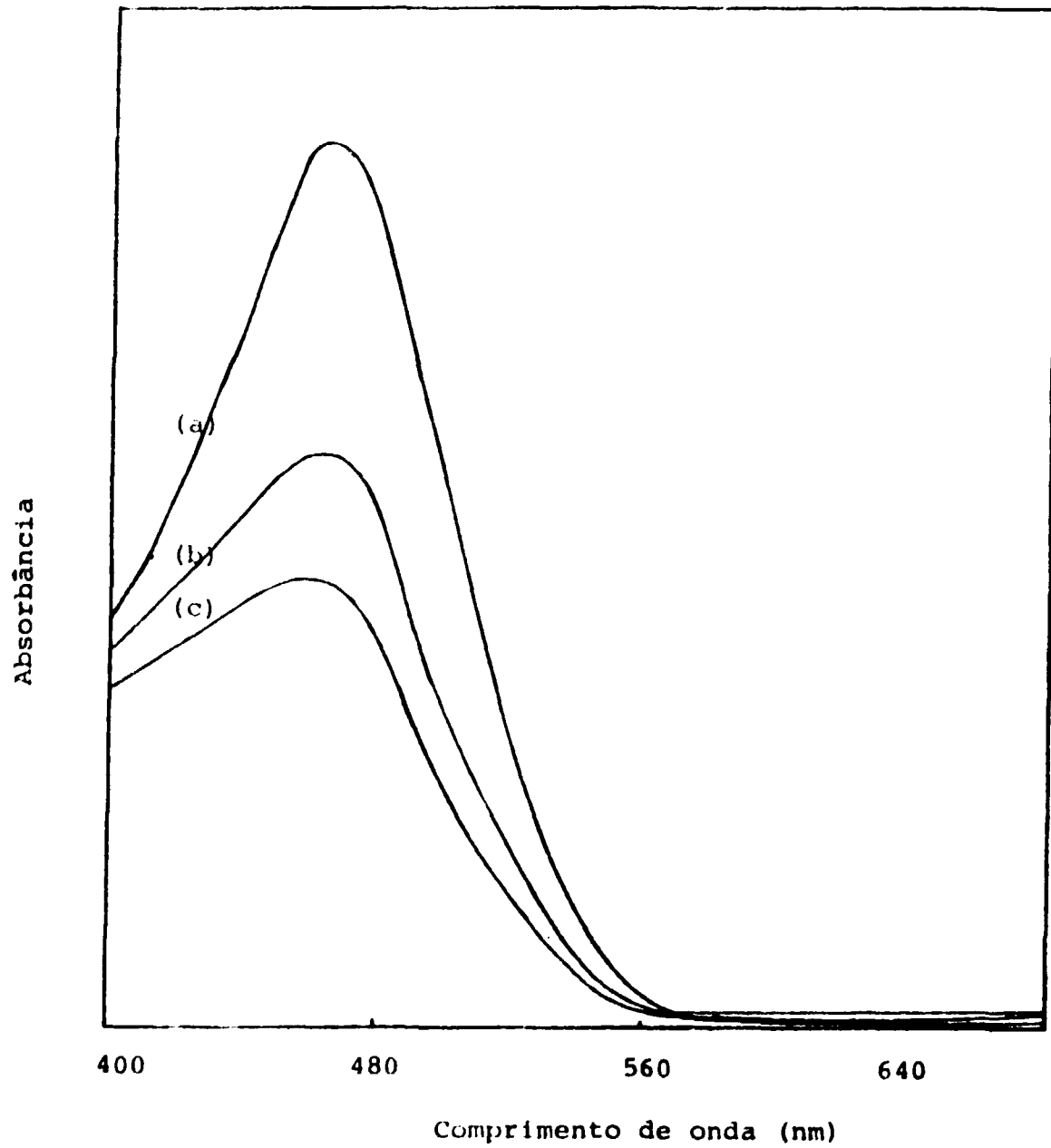


Figura 5.14 – Espectros de Absorção da Solução $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ do Indicador Alaranjado de Metila Aerada
a. Não irradiada
b. Com trinta minutos de irradiação
c. Com cinquenta minutos de irradiação

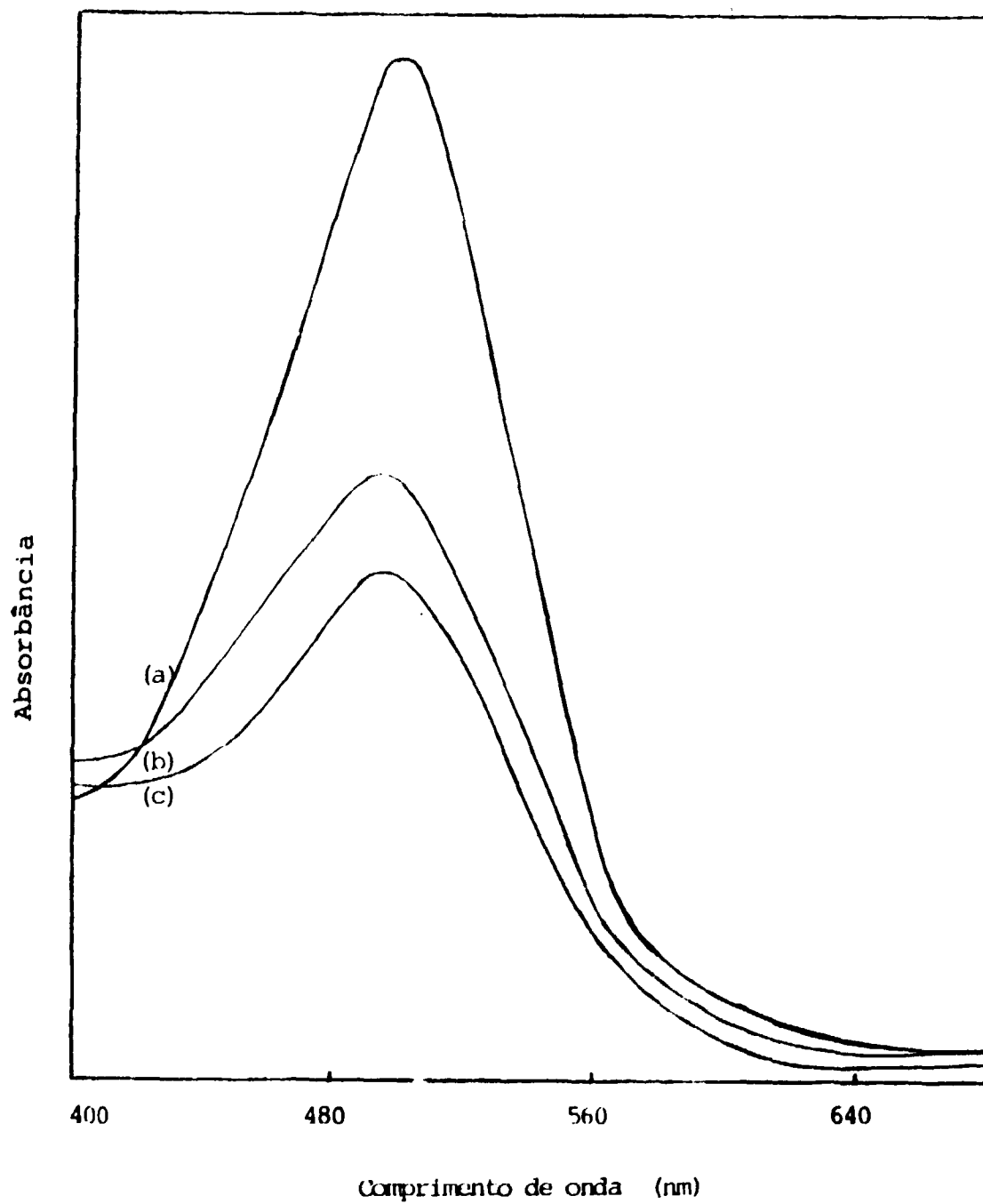


Figura 5.16 – Espectros de Absorção da Solução $2,9 \times 10^{-5} M$ do Indicador Vermelho do Congo Aerada
a. Não irradiada
b. Com vinte e cinco minutos de irradiação
c. Com quarenta minutos de irradiação

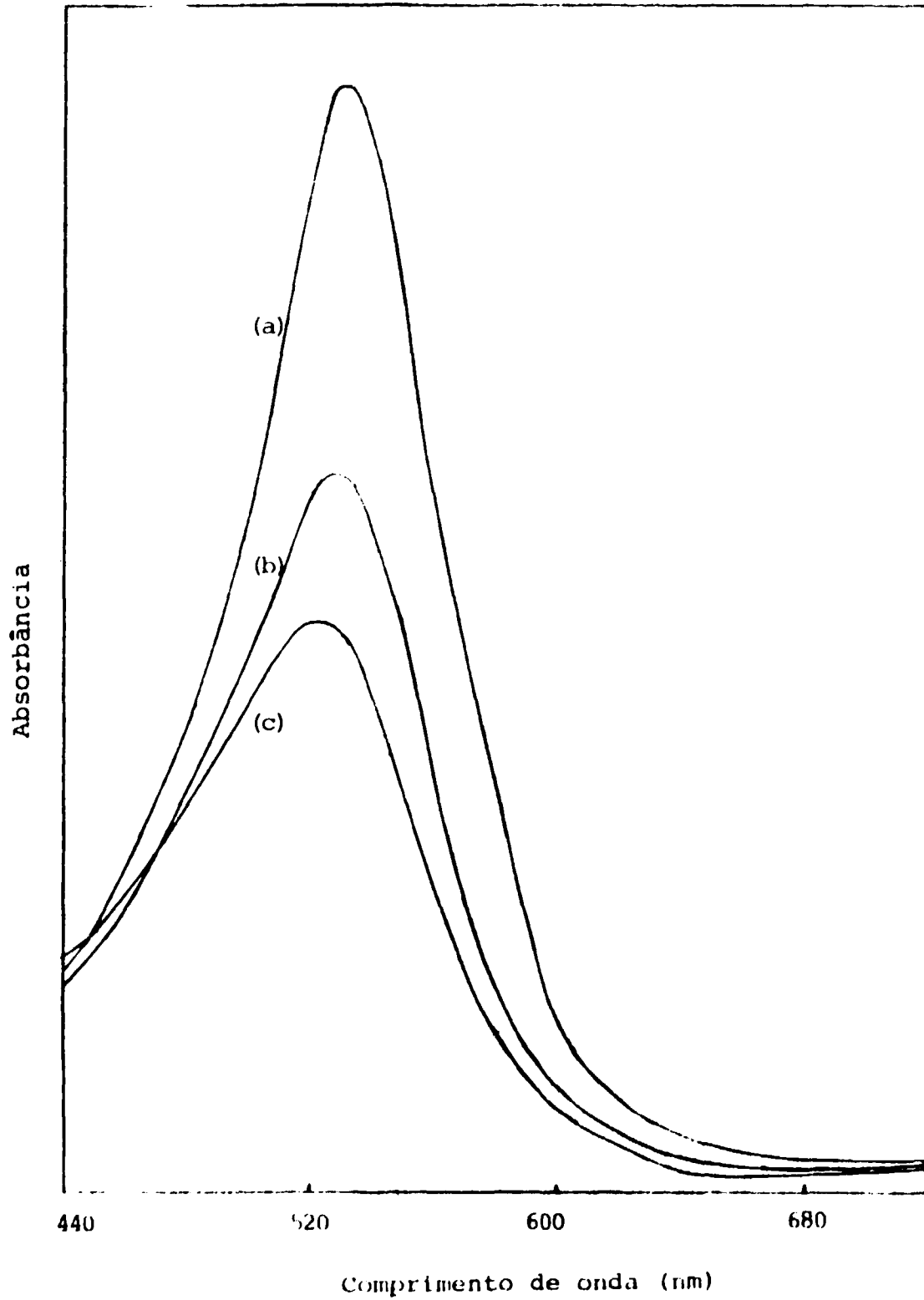


Figura 5.16 – Espectros de Absorção da Solução $3,4 \times 10^{-5} \text{ M}$ do Indicador Vermelho Neutro Aerada
a. Não irradiada
b. Com vinte e cinco minutos de irradiação
c. Com quarenta minutos de irradiação

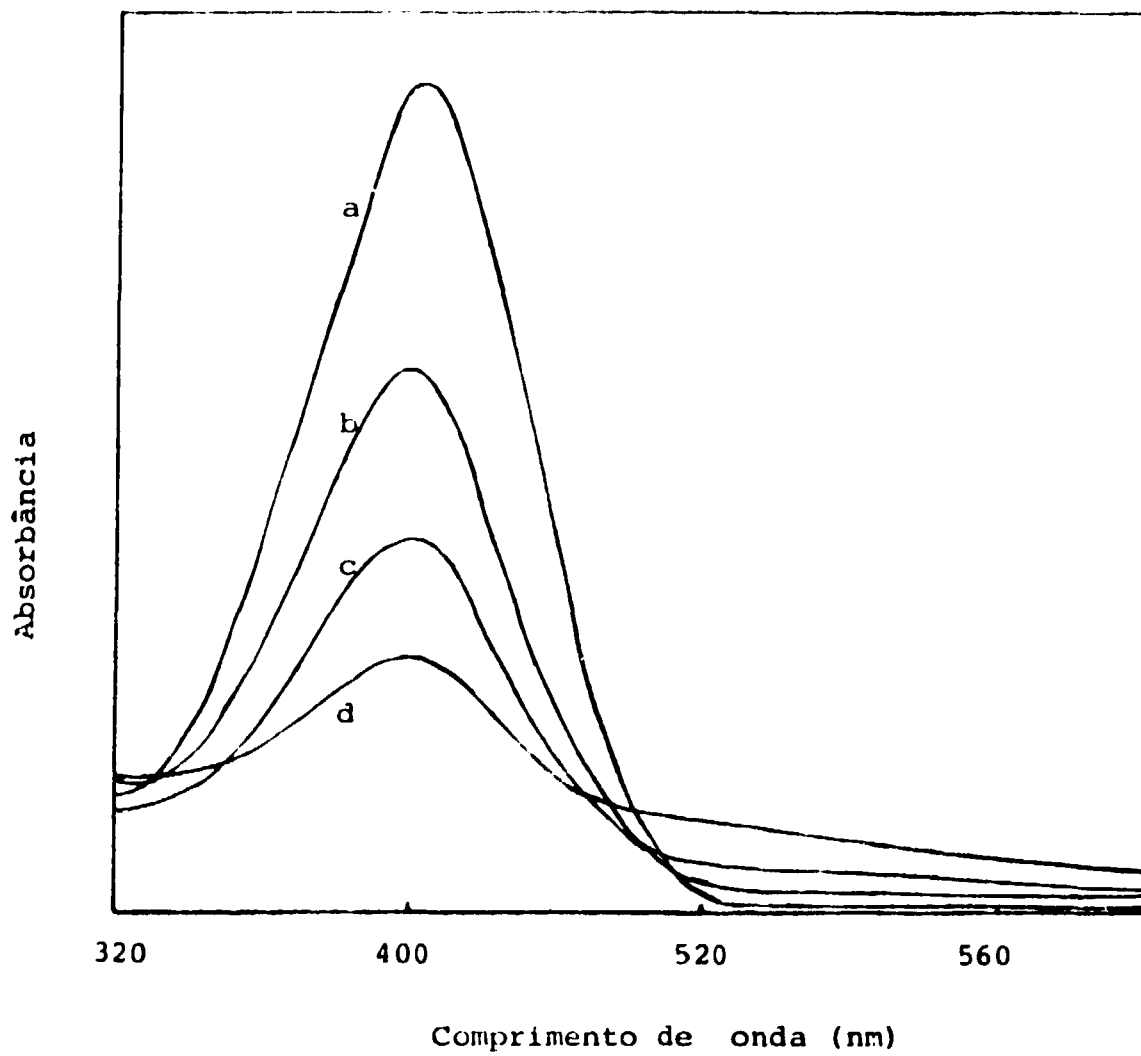


Figura 5.17 – Espectros de Absorção da Solução $7,2 \times 10^{-5} \text{ M}$ do Indicador p-Nitrofenol, Aerata
a. Não Irradiada
b. Com dez minutos de irradiação
c. Com vinte minutos de irradiação
d. Com trinta minutos de irradiação

\underline{A} é o valor da absorbância da solução não irradiada (sem diluição) = 11,802

\underline{d} é a espessura da cela espectrofotométrica = 1 cm

Concentração original da solução = $3,2 \times 10^{-4}$ M

$$\epsilon_{(620 \text{ nm})} = 11,802 / 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \times 1 \text{ cm} = 36881 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

O valor de ΔA (sem diluição), para cada tempo de irradiação é dado pela diferença entre o valor da absorbância (sem diluição) para \underline{S}^* e o valor da absorbância (sem diluição) para cada um dos diferentes tempos de irradiação.

A concentração da solução para cada tempo de irradiação é dada pela expressão (V.3).

$$\text{Concentração}_{(\text{no tempo requerido})} = \frac{\Delta A_{(\text{no tempo requerido})}}{\epsilon \times d} \quad (\text{V.3})$$

Para 5 minutos de irradiação:

$$\text{Concentração}_{(5 \text{ minutos})} = \frac{2,058}{36881 \text{ l/mol cm} \times 1 \text{ cm}} = 5,6 \times 10^{-2} \mu\text{mol/ml}$$

Para 10 minutos de irradiação:

$$\text{Concentração}_{(10 \text{ minutos})} = \frac{2,604}{36881 \text{ l/mol cm} \times 1 \text{ cm}} = 7,1 \times 10^{-2} \mu\text{mol/ml}$$

E assim, sucessivamente, até 60 minutos de irradiação.

A Tabela V.12 apresenta os valores da concentração da solução de azul de bromotimol em cada tempo de irradiação e os valores correspondentes da dose absorvida. Estes valores da dose absorvida são calculados com base no valor encontrado no estudo realizado com a solução de sulfato ferroso amoniacal de concentração 4×10^{-2} M (solução 2). Para tal, usou-se a equação (V.1), encontrando-se o valor $3,6 \times 10^5$ rad/h para a taxa de dose absorvida. Para expressar o valor da taxa de dose em eV/g h, usou-se o fator de conversão f ($1 \text{ rad/h} = 6,24 \times 10^{13} \text{ eV/g h}$). Para determinar o valor da dose absorvida pela solução aquosa do indicador a partir da medida de dose absorvida pelo dosímetro de Fricke, usou-se a equação de conversão de medidas de dose absorvida por materiais diferentes⁽²⁸⁾.

$$D_2 = \frac{D_1 \times (\overline{Z/A})_2}{(\overline{Z/A})_1} \text{ rad} \quad (\text{V.4})$$

onde:

D_2 é a dose absorvida pela solução do indicador.

D_1 é a dose absorvida pelo dosímetro de Fricke e

Tabela V.11

Medidas Obtidas com a Solução $1,6 \times 10^{-5}$ M
de Azul de Bromotimol Aerada

Tempo de Irradiação (minuto)	Absorbância em 620 nm
S*	0,562
5	0,464
10	0,438
15	0,364
20	0,334
25	0,322
30	0,284
35	0,270
40	0,257
45	0,232
50	0,222
55	0,197
60	0,182

S* (sem irradiação)

Tabela V.12

Estudo da Solução Aquosa do Indicador Azul de Bromotimol Aerada

Tempo de Irradiação (minuto)	Concentração $\times 10^2$ ($\mu\text{mol/ml}$)	Dose $\times 10^{-18}$ (eV/g)
5	5,6	1,72
10	7,1	3,4
15	11,3	5,15
20	13,0	6,9
25	13,7	8,86
30	15,8	10,3
35	16,6	12,02
40	17,4	13,7
45	18,8	15,45
50	19,4	17,2
55	20,8	18,9
60	21,6	20,6

(As Tabelas V.14., V.16., V.18., V.20., V.22., V.24., e V.26 são obtidas seguindo o esquema ilustrado no caso da Tabela V.12)

$(\overline{Z/A})_2$ e $(\overline{Z/A})_1$ são as razões entre o número atômico e o peso atômico para estes dois materiais.

A equação (V.4) é válida para materiais que absorvem radiação monoenergética pelo efeito Compton, sendo este o caso de sistemas aquosos, biológicos e muitos outros sistemas orgânicos sob ação de raios gama oriundos de fontes de ^{60}Co e ^{137}Cs .

Assim, conhecendo-se o valor de D_1 ($3,6 \times 10^5 \times 6,24 \times 10^{13} = 2,25 \times 10^{19}$ eV/g h) e sabendo-se que $(\overline{Z/A})$ do dosímetro de Fricke é 0,553^(28 p.88), achou-se o valor de $(\overline{Z/A})$ para cada indicador e calculou-se o valor da taxa de dose para as soluções aquosas dos respectivos indicadores coloridos estudados.

Tomando-se como exemplo a solução do indicador azul de bromotimol, tem-se:

$$(\overline{Z/A})_{\text{azul de bromotimol}} = 0,506$$

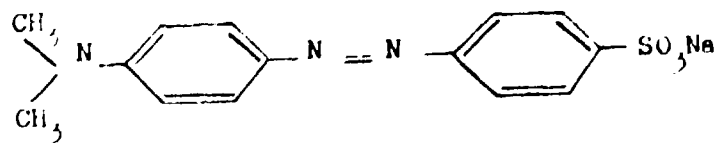
E, portanto, o valor de D_2 é de $2,06 \times 10^{19}$ eV/g h.

A partir do valor de D_2 , calculou-se o valor da dose absorvida em cada tempo de irradiação.

A Tabela V.14 foi obtida com base nos dados apresentados em seguida:

a) Nome Oficial: p-dimetilaminoazobenzeno sulfonato de sódio

b) Fórmula Estrutural:



c) Peso Molecular: 327

d) Concentração da Solução Original: $6,1 \times 10^{-4}$ M

e) Concentração da Solução Diluída: 1 ml da solução original para 20 ml de água tri-distilada (3×10^{-5} M).

A Tabela V.16 foi obtida, conhecendo-se os dados apresentados a seguir:

a) Nome Oficial: difenildiazo-bis- α -naftilamina sulfonato de sódio

b) Fórmula Estrutural:

Tabela V.13

Medidas Obtidas com a Solução 3×10^{-5} M Aerada

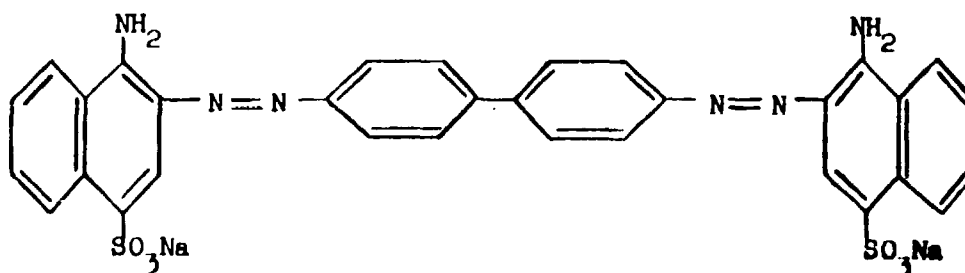
Tempo de Irradiação (minuto)	Absorbância em 460 nm
S*	0,620
5	0,543
10	0,524
15	0,483
20	0,454
25	0,418
30	0,383
35	0,371
40	0,368
45	0,331
50	0,307
55	0,298
60	0,272

S* (sem irradiação)

Tabela V.14

Estudo da Solução Aquosa do Indicador Alaranjado de Metila Aerada

Tempo de Irradiação (minuto)	Concentração $\times 10^2$ ($\mu\text{mol/ml}$)	Dose $\times 10^{-18}$ (eV/g)
5	7,6	1,75
10	9,5	3,5
15	13,5	5,25
20	16,4	7,0
25	19,9	8,75
30	23,4	10,5
35	24,6	12,25
40	24,8	14,0
45	28,5	15,75
50	30,9	17,5
55	31,8	19,25
60	34,3	21,0



c) Peso Molecular: 697

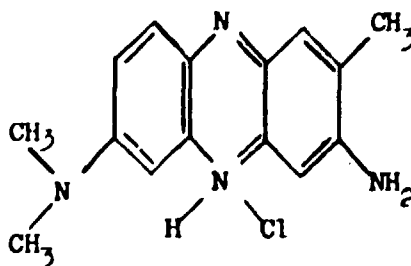
d) Concentração da Solução Original: $2,9 \times 10^{-4}$ M

e) Concentração da Solução Diluída: 1 ml da solução original para 10 ml de água tri-distilada ($2,9 \times 10^{-5}$ M).

A Tabela V.18 foi obtida com base nos dados a seguir:

a) Nome Oficial: hidrocloreto de aminodimetilaminotolaminozina

b) Fórmula Estrutural:



c) Peso Molecular: 289

d) Concentração da Solução Original: $6,9 \times 10^{-4}$ M

e) Concentração da Solução Diluída: 1 ml da solução original para 20 ml de água tri-distilada ($3,4 \times 10^{-5}$ M).

A Tabela V.20 foi obtida, conhecendo-se os dados a seguir:

a) Nome Oficial: p-nitrofenol

b) Fórmula Estrutural

Tabela V.15

Medidas Obtidas com a Solução $2,9 \times 10^{-5}$ M Aerada

Tempo de Irradiação (minuto)	Absorbância em 500 nm
S*	0,740
1,5	0,725
3	0,668
5	0,648
7,5	0,601
10	0,567
12,5	0,524
15	0,501
20	0,451
25	0,423
30	0,388
35	0,378
40	0,374

S* (sem irradiação)

Tabela V.16

Estudo da Solução Aquosa do Indicador Vermelho do Congo Aerada

Tempo de Irradiação (minuto)	Concentração $\times 10^2$ ($\mu\text{mol/ml}$)	Dose $\times 10^{-18}$ (eV/g)
1,5	0,58	0,525
3	2,8	1,06
5	3,6	1,75
7,5	5,4	2,625
10	6,7	3,5
12,5	8,4	4,375
15	9,3	5,25
20	11,2	7,5
25	12,3	8,75
30	13,6	10,5
35	14,0	12,25
40	14,2	14,0

Tabela V.17

Medidas Obtidas com a Solução $3,4 \times 10^{-5}$ M Aerada

Tempo de Irradiação (minuto)	Absorbância em 530 nm
S*	0,848
10	0,742
15	0,710
20	0,675
25	0,564
30	0,458
35	0,515
40	0,352
45	0,398

S* (sem irradiação)

Tabela V.18

Estudo da Solução Aquosa do Indicador Vermelho Neutro Aerada

Tempo de Irradiação (minuto)	Concentração $\times 10^2$ ($\mu\text{mol/ml}$)	Dose $\times 10^{-18}$ (eV/g)
10	8,8	3,5
15	11,3	5,25
20	14,1	7,0
25	23,2	8,75
30	31,8	10,5
35	27,2	12,25
40	40,4	14,0
45	36,7	15,75



c) Peso Molecular: 139

d) Concentração da Solução Original: $3,6 \times 10^{-4}$ M.

e) Concentração da Solução Diluída: 2 ml da solução original, com 5 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 N para 5 ml de água tri-distilada ($7,2 \times 10^{-5}$ M).

A Tabela V.22 foi obtida conhecendo-se os dados a seguir:

a) Concentração da Solução Original: $3,2 \times 10^{-4}$ M.

b) Concentração da Solução Diluída: $1,6 \times 10^{-5}$ M.

A Tabela V.24 foi obtida, conhecendo-se os valores da Tabela V.23, a concentração da solução ($6,9 \times 10^{-4}$ M) e a concentração da solução diluída ($3,4 \times 10^{-5}$ M).

A Tabela V.26 foi obtida conhecendo-se os dados a seguir:

a) Concentração da Solução Original: $3,6 \times 10^{-4}$ M.

b) Concentração da Solução Diluída: $7,2 \times 10^{-5}$ M.

c) Valores Medidos (Tabela V.25)

Calculou-se o rendimento da descoloração da solução aquosa de cada indicador colorido estudado, G(X).

Este cálculo foi efetuado tanto para a solução aquosa aerada, como para a solução pela qual se fez passar uma corrente de nitrogênio gasoso. Para tal usaram-se os dados apresentados na Figura correspondente a cada solução aquosa do indicador estudado. Traçou-se a reta tangente à curva obtida, passando pela origem, e tomou-se nesta reta o valor da concentração da solução correspondente à dose absorvida de 1×10^{18} eV/g. Tomou-se este valor de dose apenas para efeito de facilidade de cálculo.

Segue, como exemplo, o cálculo efetuado para a determinação de G(X) da solução aquosa, aerada, do indicador alaranjado de metila (Figura 5.18).

Tabela V.19

Medidas Obtidas com a Solução $7,2 \times 10^{-5}$ M Aerada
(Foram usadas celas espectrofotométricas de 5 milímetros de espessura)

Tempo de Irradiação (minuto)	Absorbância em 400 nm
S*	0,552
2	0,507
4	0,475
6	0,432
8	0,399
10	0,360
20	0,250
30	0,168

S* (sem irradiação)

Tabela V.20

Estudo da Solução Aquosa do Indicador p-Nitrofenol Aerada

Tempo de Irradiação (minuto)	Concentração $\times 10^2$ ($\mu\text{mol/ml}$)	Dose $\times 10^{-18}$ (eV/g)
2	2,930	0,7
4	5,020	1,4
6	7,820	2,1
8	9,970	2,8
10	12,520	3,5
20	19,690	7,0
30	25,043	10,5

Tabela V.21

Medidas Obtidas com a Solução $1,6 \times 10^{-5}$ M com
Borbulhamento de Nitrogênio

Tempo de Irradiação (minuto)	Absorbância em 620 nm
S*	0,521
5	0,446
10	0,415
15	0,336
20	0,322
25	0,281
30	0,271

Tabela V.22

Estudo da Solução Aquosa do Indicador Azul de Bromotimol
com Borbulhamento de Nitrogênio

Tempo de Irradiação (minuto)	Concentração $\times 10^2$ ($\mu\text{mol/ml}$)	Dose $\times 10^{-18}$ (eV/g)
5	4,6	1,75
10	6,5	3,5
15	9,5	6,25
20	12,2	7,0
25	14,7	8,75
30	15,4	10,5

Tabela V.23

Medidas Obtidas com a Solução $3,4 \times 10^{-5}$ M com
Borbulhamento de Nitrogênio

Tempo de Irradiação (minuto)	Absorbância em 530 nm
S*	0,832
5	0,701
10	0,609
15	0,590
20	0,516
25	0,431
30	0,352

Tabela V.24

Estudo da Solução Aquosa do Indicador Vermelho Neutro
com Borbulhamento de Nitrogênio

Tempo de Irradiação (minuto)	Concentração $\times 10^2$ ($\mu\text{mol/ml}$)	Dose $\times 10^{-18}$ (eV/g)
5	11,0	1,75
10	18,5	3,5
15	20,1	5,25
20	26,3	7,0
25	33,4	8,75
30	39,9	10,5

Tabela V.25

Estudo da Solução Aquosa do Indicador p-Nitrofenol com
Borbulhamento de Nitrogênio

Tempo de Irradiação (minuto)	Concentração $\times 10^2$ ($\mu\text{mol/ml}$)	Dose $\times 10^{-18}$ (eV/g)
2	0,400	0,7
4	0,800	1,4
6	1,829	2,1
8	2,800	2,8
10	3,600	3,5
20	9,200	7,0
30	15,429	10,5

Tabela V.26

Medidas Obtidas com a Solução $7,2 \times 10^{-5}$ M com
Borbulhamento de Nitrogênio

Tempo de Irradiação (minuto)	Absorbância em 400 nm
S°	0,630
2	0,623
4	0,616
6	0,598
8	0,581
10	0,567
20	0,469
30	0,360

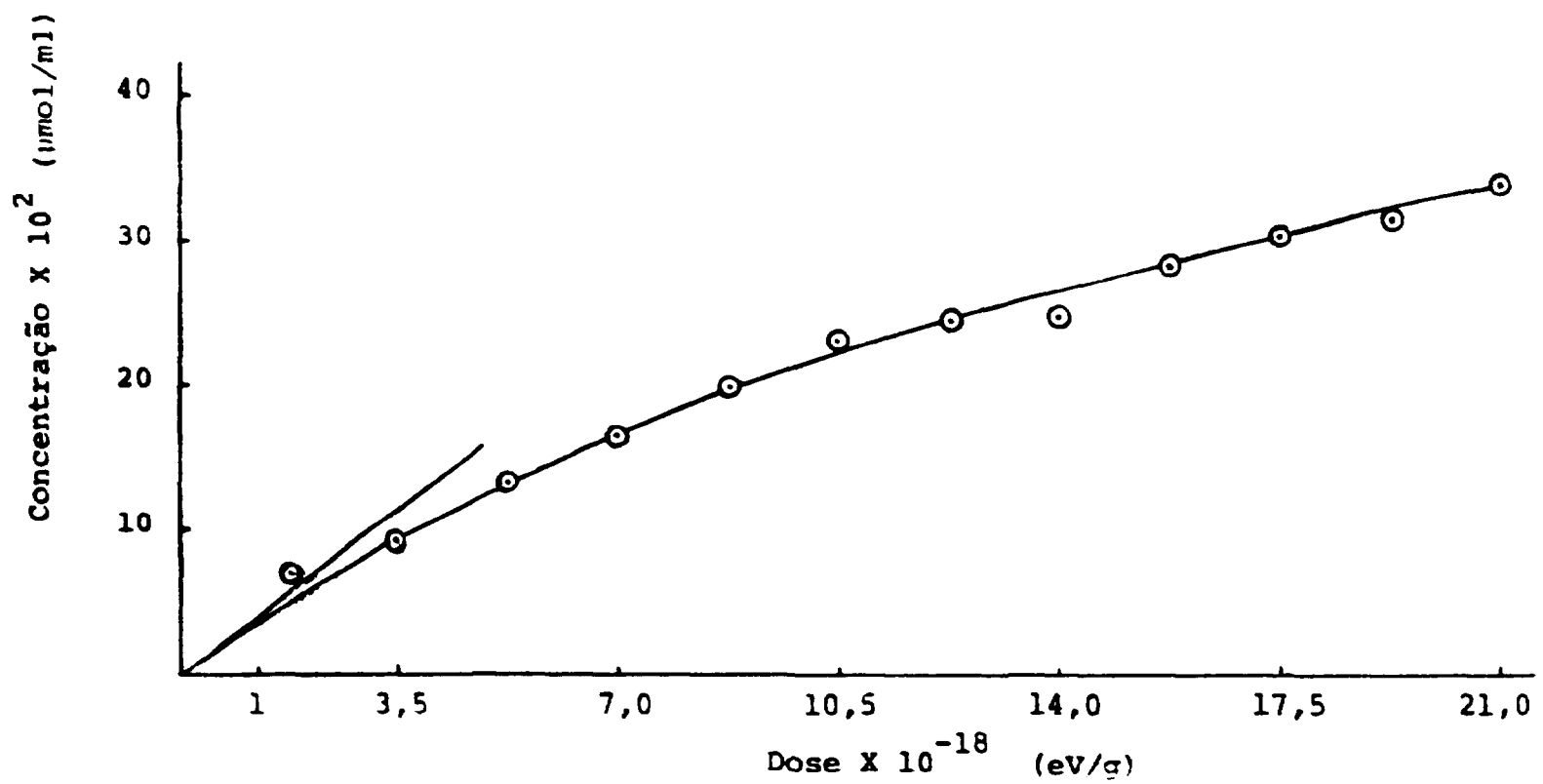


Figura 5.18 - Concentração da Solução Aquosa do Indicador Alaranjado de Metila Aerada em Função da Dose Absorvida

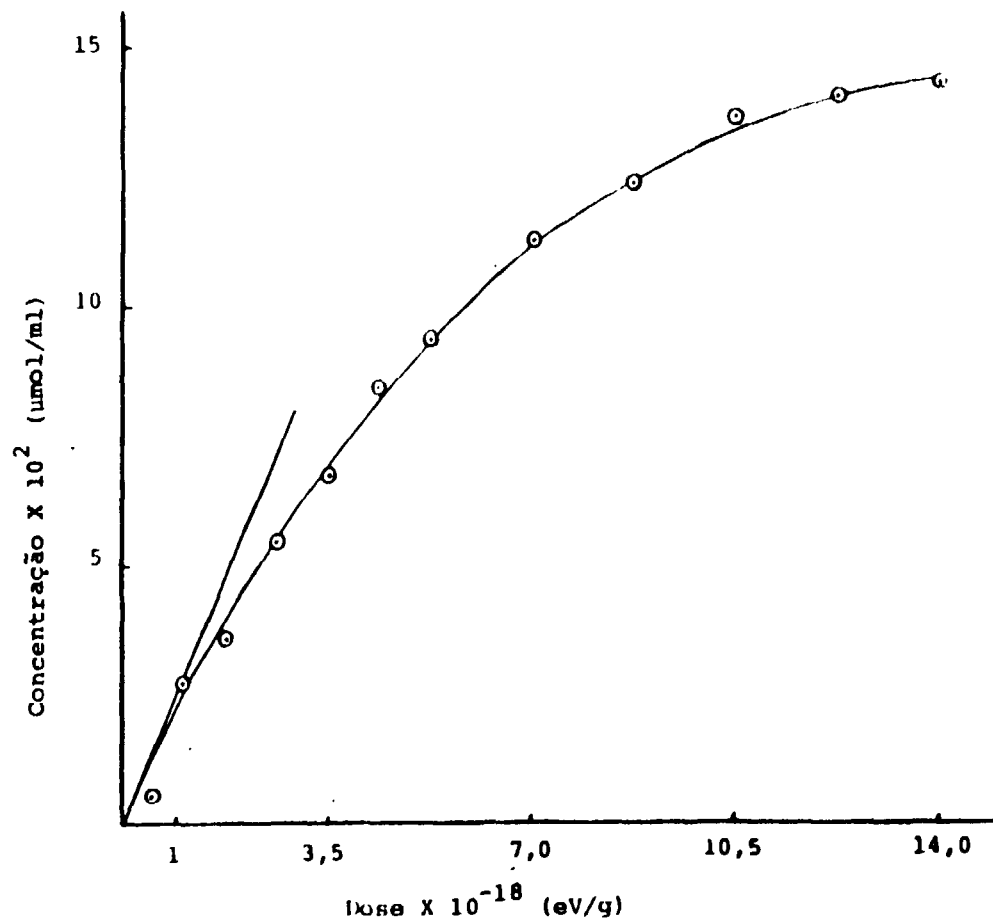


Figura 5.19 – Concentração da Solução Aquosa do Indicador Vermelho do Congo Aerada em Função da Dose Absorvida

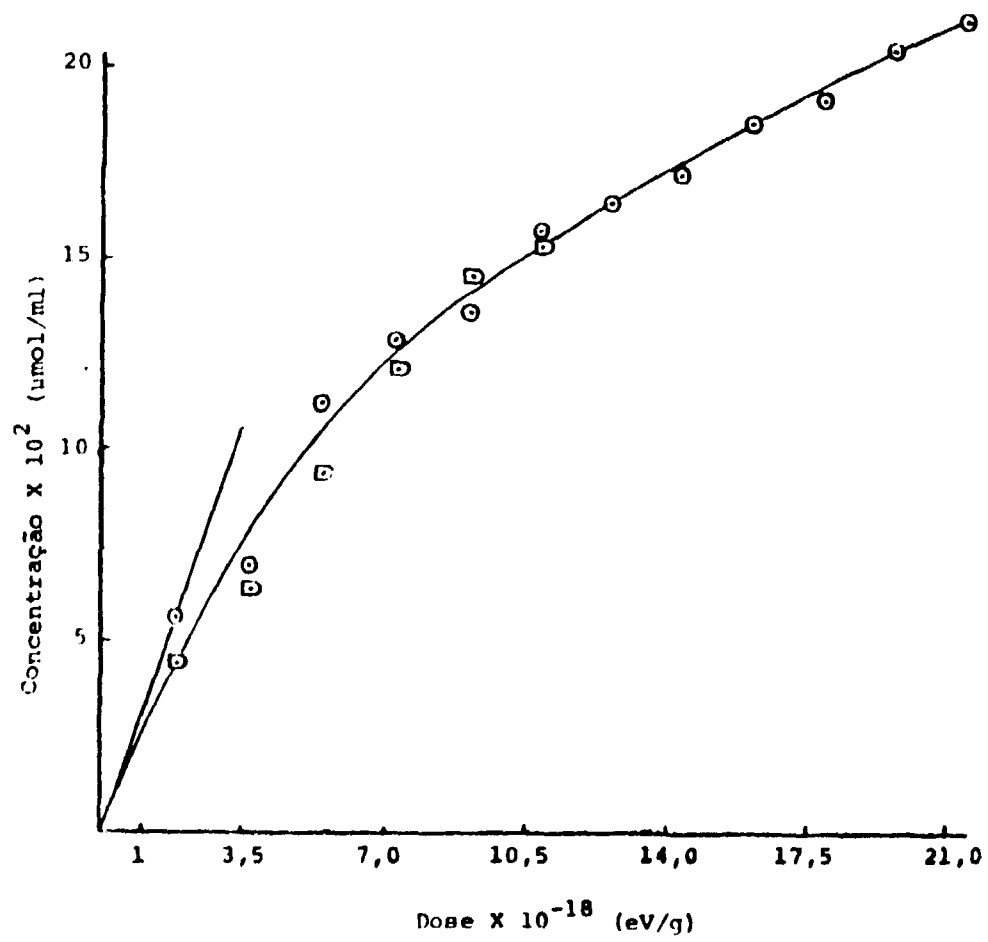


Figura 5.20 – Concentração da Solução Aquosa do Indicador Azul de Bromotímol em Função da Dose Absorvida
⊙ arada
⊠ com borbulhamento de nitrogênio

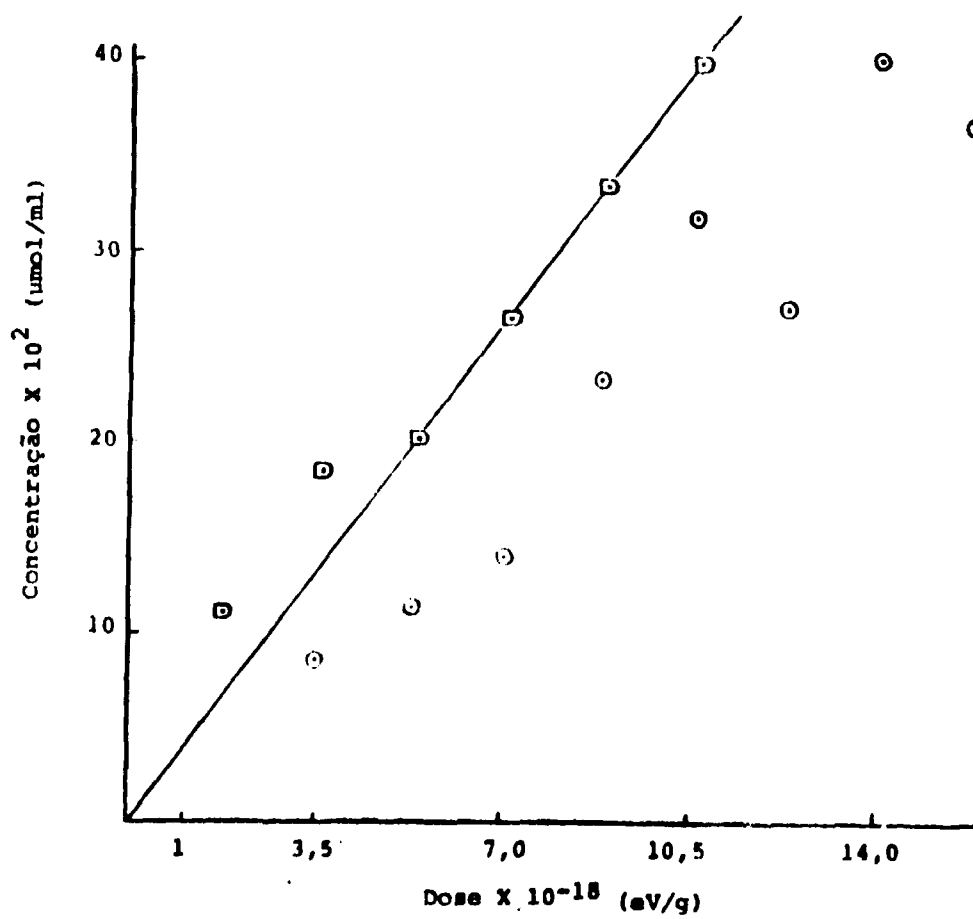


Figura 5.21 - Concentração da Solução Aquosa do Indicador Vermelho Neutro em Função da Dose Absorvida
○ arada
□ com borbulhamento de nitrogênio

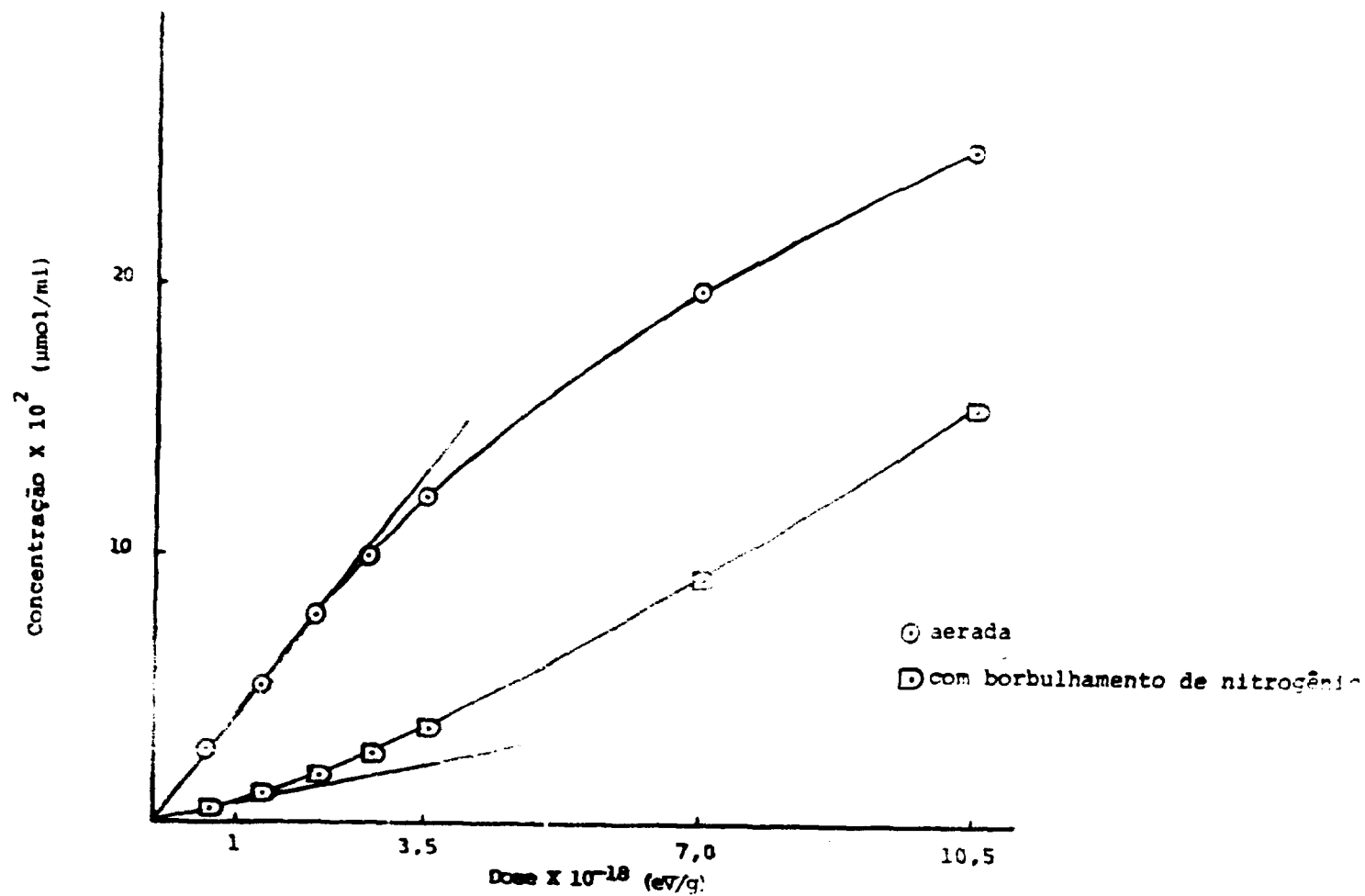


Figure 5.22 - Concentração da Solução Aquosa do Indicador p-Nitrofenol em Função da Dose Absorvida

$$G(X)_{\text{alaranjado de metila}} = \frac{3,5 \times 10^{-2} \times 10^{-6} \times 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas/cm}^3}{1 \times 10^{18} \text{ eV/g} \times 1,024 \text{ g/cm}^3 \times 10^{-2} \text{ l/eV}}$$

$$G(X)_{\text{alaranjado de metila}} = 2,1$$

O valor encontrado para o rendimento da descoloração da solução aquosa dos indicadores vermelho do Congo (Figura 5.19), azul de bromotimol (Figura 5.20) e vermelho neutro (Figura 5.21) foi 1,9, 2,1 e 2,4, respectivamente. No estudo realizado com a solução aquosa do indicador p-nitrofenol (Figura 5.22), encontrou-se para G(X) os valores 2,4 e 0,4, respectivamente, com a solução aerada e com a solução pela qual se fez passar uma corrente de nitrogênio gasoso.

V.4 – Aplicação do Programa “KIFE” na Determinação da Distribuição da Taxa de Dose na Câmara de Amostras do Dispositivo de Irradiação

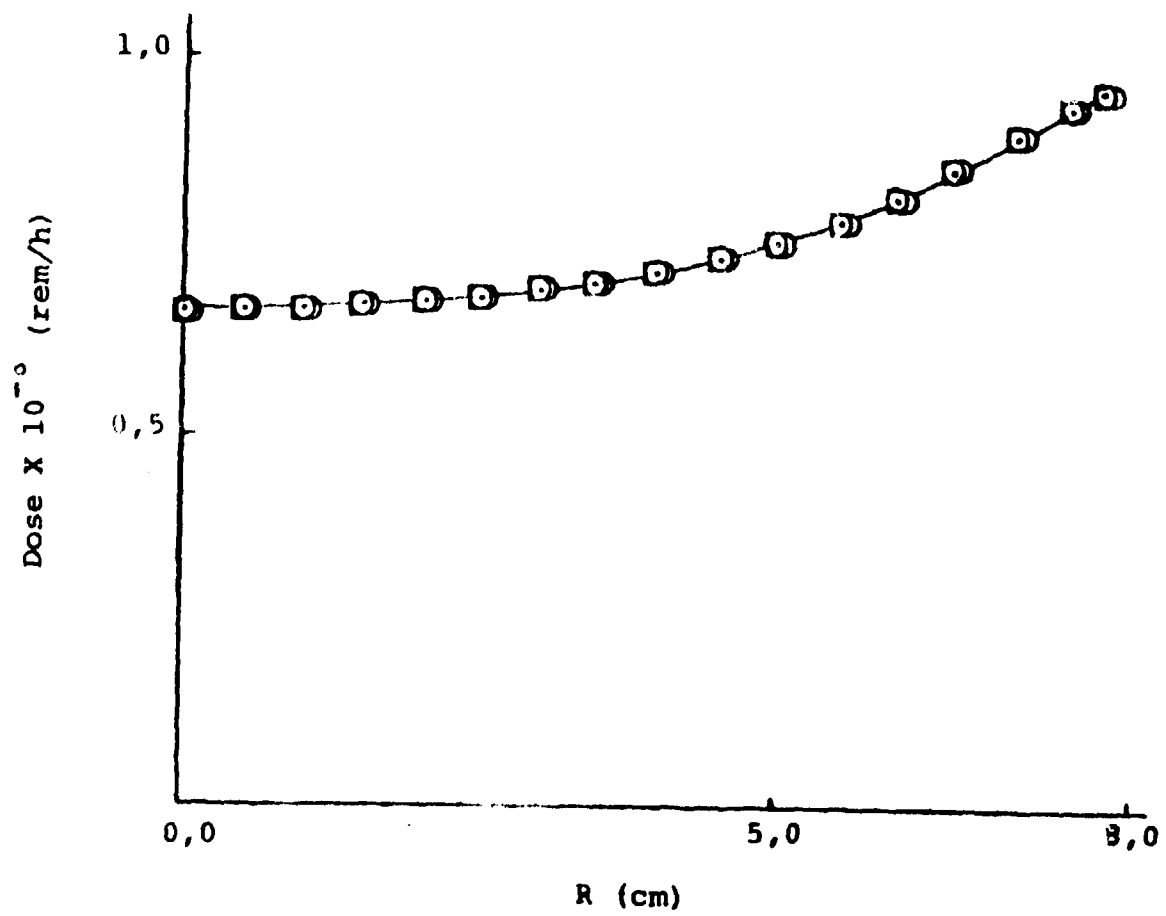


Figura 5.23 - Distribuição dos Valores de Taxa de Dose em Função do Raio (R) da Câmara de Amostras do Dispositivo de Irradiação (em $Z = 0,0$ cm)

⊙ Para $\theta = 0,0$ radiano

⊠ Para $\theta = 0,12083$ radiano

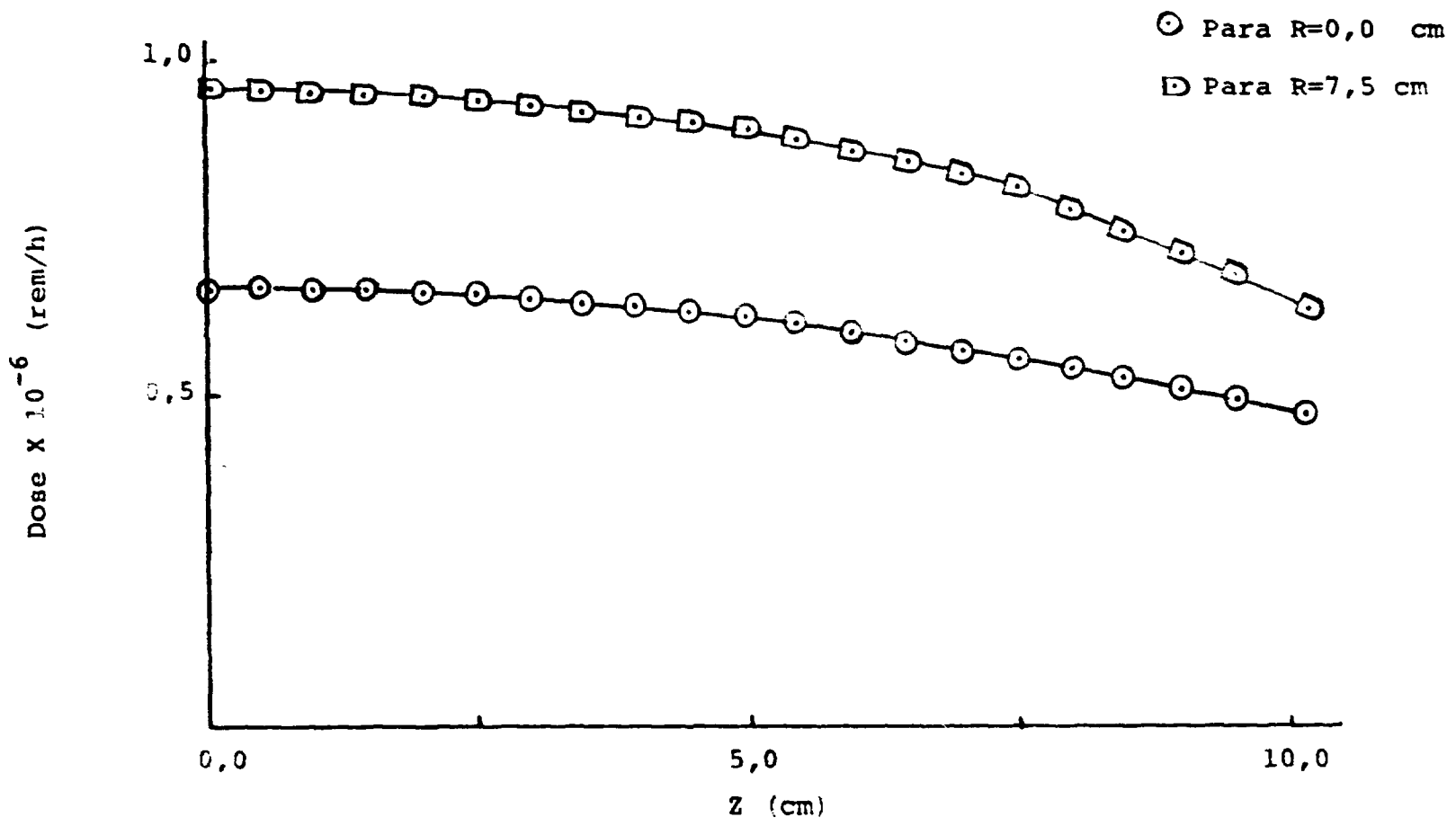


Figura 5.24 – Distribuição dos Valores de Taxa de Dose em Função da Metade da Altura (Z) da Câmara de Amostras do Dispositivo de Irradiação (EM $\theta = 0,0$ Radiano)

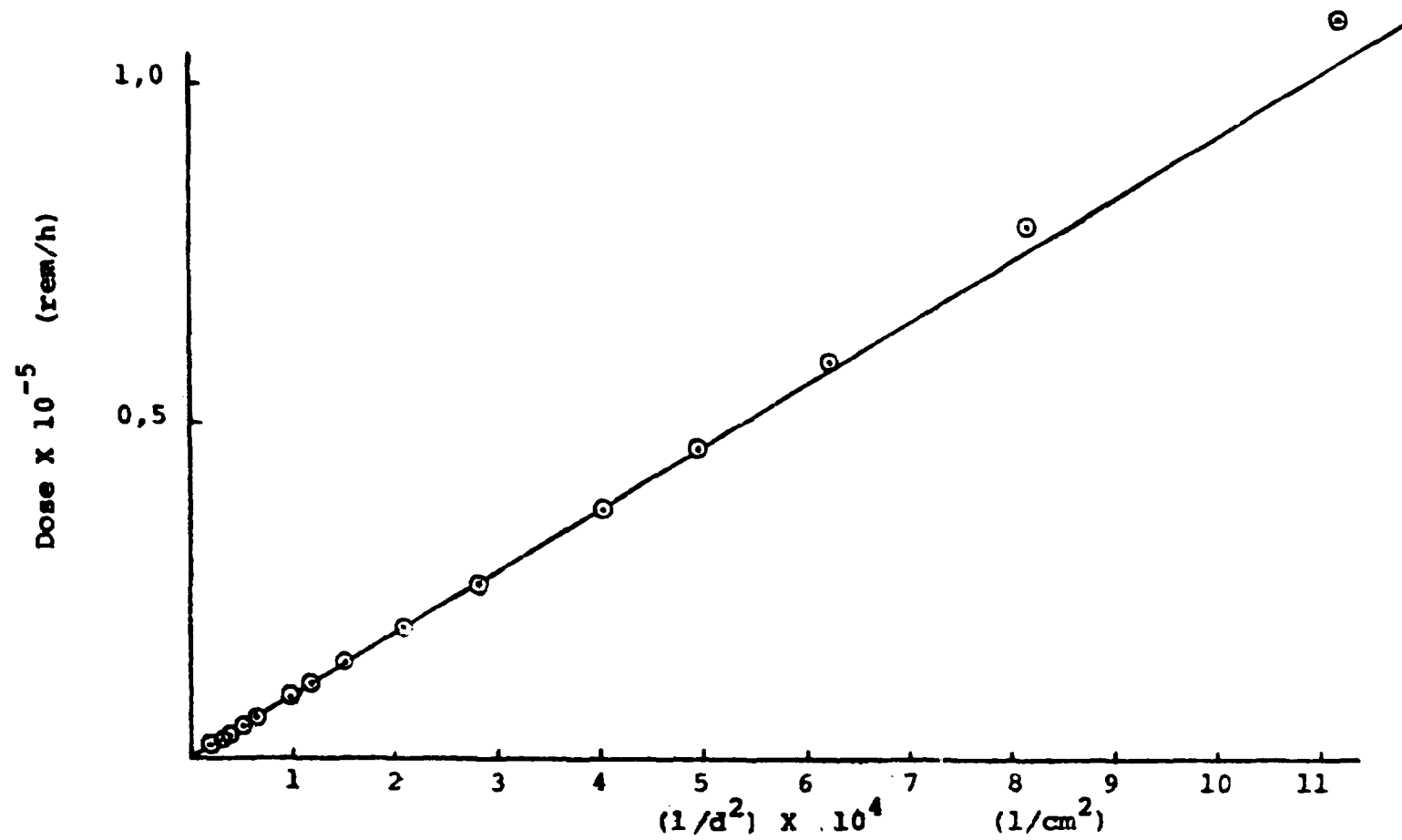


Figura 5.25 - Distribuição dos Valores de Taxa de Dose em Função do Inverso do Quadrado da Distância entre a Fonte de Irradiação e a Amostra (Em $Z = 0,0$ cm e $\theta = 0,0$ Radiano)

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No presente Capítulo serão discutidos os resultados dos estudos realizados com o dosímetro de sulfato ferroso no que se refere à preparação da solução dosimétrica, bem como o seu uso para a determinação da taxa de dose na câmara de amostras do dispositivo de irradiação. Far-se-á uma comparação entre os resultados obtidos com o dosímetro de sulfato ferroso e pelo uso do programa de computação.

Comentar-se-ão os resultados obtidos com as placas de vidro "EM" e "MSG", quanto a sua sensibilidade e consequente aplicação como sistema dosimétrico.

Serão comentados também os resultados obtidos no estudo da descoloração da solução aquosa de indicadores coloridos, com alguns comentários sobre as reações que possam ter ocorrido.

Considerando-se a Figura 5.1 e o valor do coeficiente de correlação (r) calculado para cada uma das três soluções dosimétricas estudadas, observa-se que há linearidade entre a variação do valor da absorbância da solução de íons Fe^{3+} formados em função do tempo de irradiação, dentro do intervalo de 0,5 a 5 minutos. Os valores de dose absorvida correspondentes aos limites inferior e superior deste intervalo são $4,7 \times 10^3$ rad a $4,8 \times 10^4$ rad, respectivamente.

Neste trabalho foi observado um pequeno aumento no valor do limite superior de dose, em comparação ao valor 4×10^4 rad considerado como o limite superior de validade do dosímetro de Fricke. Segundo Weiss⁽²⁰⁾ esse aumento se justifica pelo fato de terem sido usadas soluções de sulfato ferroso pelas quais se fez passar uma corrente de oxigênio gasoso.

Esse comportamento é observado novamente na Figura 5.2. No intervalo de 0,5 até 4 minutos de irradiação os pontos experimentais correspondentes às três soluções dosimétricas estudadas se apresentam sobre a mesma reta. Para tempos de irradiação acima de 4 minutos, verifica-se que ocorreu um aumento no valor do limite superior de dose absorvida quando foi feito o estudo da solução dosimétrica com borbulhamento de oxigênio. Por outro lado, nota-se ainda na Figura 5.2 a ocorrência de um erro nos resultados obtidos. Partindo do fato que o valor de $G(\text{Fe}^{3+})$ para a solução dosimétrica contendo oxigênio é cerca de 1,9 vezes maior que o valor de $G(\text{Fe}^{3+})$ para a solução livre de oxigênio, dever-se-ia ter obtido, ao menos, duas retas, passando pela origem, cuja razão entre as respectivas inclinações corresponderia ao fator de proporcionalidade existente entre os dois valores de $G(\text{Fe}^{3+})$. Isto leva a crer que no estudo efetuado com a solução dosimétrica 1 havia oxigênio nos três casos, sendo este o motivo pelo qual os pontos se apresentam sobre a mesma reta em valores de doses baixas.

Por este motivo, repetiram-se os experimentos tomando o máximo cuidado no processo de borbulhamento de nitrogênio na solução, a fim de evitar o contacto da solução com o ar atmosférico. Os experimentos foram repetidos com a solução dosimétrica 2 por se ter observado, no estudo realizado com a solução 1, uma inclinação das curvas em valores de doses mais altas, indicando não só esgotamento do oxigênio presente na solução como também um alto consumo de íons ferrosos.

A Figura 5.3 mostra que um aumento na concentração de íons ferrosos leva, também, a um aumento no valor do limite de utilização do dosímetro e confirma o comportamento esperado, uma vez que se obteve um fator de proporcionalidade de aproximadamente 1,9 entre os valores das inclinações das duas retas. Ou seja, calculou-se o valor da taxa de dose absorvida para as duas soluções estudadas, usando-se os valores de $G(\text{Fe}^{3+})$ respectivos ($G(\text{Fe}^{3+}) = 15,8$ e $G(\text{Fe}^{3+}) = 8,2$) e obteve-se o mesmo resultado ($3,6 \times 10^5$ rad/h). O fato de ter-se chegado ao mesmo resultado para a solução dosimétrica irradiada na presença e na ausência de oxigênio, leva a crer que o valor do fator de proporcionalidade

existente entre os dois valores de $G(\text{Fe}^{3+})$ é igual ao valor encontrado para a razão existente entre as inclinações das duas retas.

Assim, chamando de A e B os ângulos formados entre o eixo das abscissas e cada uma das duas retas obtidas no estudo realizado com as soluções dosimétricas irradiadas na presença e na ausência de oxigênio, respectivamente, tem-se:

$$\frac{\text{tg A}}{\text{tg B}} = \frac{\text{sen A}/\text{cos A}}{\text{sen B}/\text{cos B}} = \frac{0,863/4}{0,452/4} = 1,9$$

O valor 1,9 encontrado, corresponde ao fator de proporcionalidade existente entre os dois valores de $G(\text{Fe}^{3+})$, onde:

$$G(\text{Fe}^{3+})_{\text{presen}}^{\text{oxigê}} = 1,9 \times G(\text{Fe}^{3+})_{\text{ausência de}}^{\text{oxigênio}}$$

Dos estudos realizados com a solução de sulfato ferroso amoniacal, concluiu-se que água mono-distilada pode ser usada na preparação de soluções dosimétricas quando não seja exigida grande precisão nas medidas. Recomenda-se o uso de água tri-distilada para a preparação de soluções quando se requer maior precisão nos cálculos de dose absorvida.

Quando é necessário medir doses mais altas, da ordem de 6×10^4 rad, deve-se borbulhar oxigênio gasoso na solução, durante 20 minutos, antes de fazer as irradiações, ou se isto não for possível, deve-se usar soluções de maior concentração em sulfato ferroso (4×10^{-2} M).

Para borbulhar oxigênio, e principalmente nitrogênio, na solução é muito importante a escolha do tipo de cela de irradiação a ser usada. A cela de irradiação Tipo B (Figura 3.4) usada neste trabalho é recomendada por possuir uma torneira de teflon que é fechada imediatamente após terminado o tempo de borbulhamento do gás, evitando qualquer contacto da solução já irradiada com o ar atmosférico.

Comparando-se os valores obtidos no estudo da determinação da distribuição da taxa de dose nas secções transversal e longitudinal da câmara de amostras do dispositivo de irradiação, usando-se primeiramente a solução dosimétrica e posteriormente o programa de computação, nota-se que os valores de taxa de dose crescem do centro para as extremidades quando se trata da secção transversal e das extremidades para o centro no caso da secção longitudinal.

As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam os valores de taxa de dose calculados pelo uso do programa de computação. Considerando-se como sendo de 100% o valor da taxa de dose obtido da determinação efetuada na posição extrema ($R = 7,745$ cm), obteve-se 68,4% para o valor da taxa de dose correspondente à posição central da câmara de amostras ($R = 0,0$ cm). Com base nesses valores de porcentagem, encontraram-se os valores de 66,4% e 49,5% para a taxa de dose sendo $Z = 10,235$ cm (posição inferior ou superior da câmara) para as posições correspondentes a $R = 7,5$ cm e $R = 0,0$ cm, respectivamente.

Uma vez fixados, em termos de porcentagem, os valores da taxa de dose determinados pelo uso do programa, fez-se uma comparação com os valores encontrados pelo uso da solução dosimétrica.

Como as celas de irradiação foram colocadas sobre a superfície da câmara de amostras, tomou-se como referência os valores 49,5% ($R = 0,0$ cm) e 66,4% ($R = 7,745$ cm) para o estudo efetuado com a solução dosimétrica em relação à secção transversal da câmara e tomou-se os valores 49,5% ($Z = 10,235$ cm) e 68,4% ($Z = 0,0$ cm) para o estudo efetuado em relação à secção longitudinal.

Pela Tabela V.5 considerando-se o valor encontrado na irradiação efetuada na posição central da câmara como sendo de 49,5%, verifica-se que é de 55,1% o valor encontrado na irradiação efetuada na posição chamada de extremidade da câmara. A diferença de 5,6% encontrada entre estes valores de taxa de dose, comparada com a diferença de 16,8% obtida pelo uso do programa, leva a concluir que a irradiação da solução dosimétrica não foi efetuada na extremidade da câmara e sim a uma posição ao redor do ponto $R = 2,5$ cm. Esta mesma observação é feita quando se analisa os resultados da Tabela V.7, onde considerando-se como 68,4% o valor da taxa de dose encontrado para a irradiação efetuada na posição média da câmara, obtém-se 61,5% para o valor encontrado na posição superior. Isto indica que a irradiação foi efetuada ao redor do ponto $Z = 4,0$ cm.

Os valores de taxa de dose encontrados com o uso da solução dosimétrica mostram que o aumento da taxa de dose ocorre do centro para as extremidades laterais e da base ou tópo para a altura média da câmara, mas mostram, principalmente, que o valor da taxa de dose obtido é um valor médio, uma vez que a solução dosimétrica é irradiada em celas de irradiação ocupando uma determinada dimensão na câmara.

Os valores, em termos de porcentagem, da taxa de dose discutidos são apresentados na Figura 6.1, onde os valores entre parênteses correspondem àqueles encontrados com o uso da solução dosimétrica.

Os resultados da Figura 6.1, mostram que para se obter o maior valor de taxa de dose, deve-se fazer irradiações nas extremidades da câmara de amostras, isto é, junto das paredes laterais da câmara, na sua altura média. Por outro lado, o menor valor de taxa de dose é encontrado na posição central, junto da base ou tópo da câmara de amostras.

Estes resultados mostram, principalmente, a importância de se conservar a mesma posição durante as irradiações. Uma variação transversal de, no máximo, 7,7 cm na posição de irradiação, poderá levar a um erro de aproximadamente 32% no valor da taxa de dose obtido. Ao passo que uma variação longitudinal de, no máximo, 10 cm levará a um erro de aproximadamente 19%.

Dos resultados obtidos nos estudos realizados com as placas de vidro "EM" e "MSG", salienta-se a necessidade de se fazer uma estocagem das placas irradiadas por um período de 24 horas, à temperatura ambiente (20°C a 30°C) e ao abrigo da luz (envolve-se as placas de vidro em papel-alumínio e fita isolante preta), antes de submeter-se as placas à análise espectrofotométrica.

Observando-se as Figuras 5.11 e 5.12 e os valores encontrados para o coeficiente de correlação (r), nota-se que a resposta das placas de vidro irradiadas é linear com a dose somente para as placas de vidro "MSG" e apenas no intervalo de dose de $1,2 \times 10^5$ rad a $3,6 \times 10^5$ rad. À doses excedendo o valor $3,6 \times 10^5$ rad, a curva que expressa a variação na absorvância do vidro como função da dose torna-se "saturada", isto é, as propriedades ópticas do vidro não variam mais sob irradiações adicionais.

Apesar do pequeno intervalo de dose encontrado para as placas de vidro "MSG", de ter-se usado somente radiação gama com energia média de 1,25 MeV, proveniente de uma fonte de ^{60}Co onde a temperatura de irradiação foi cerca de 30°C , justifica-se este primeiro estudo e possivelmente um estudo mais aprofundado o fato de que seriam dosímetros muito simples de serem empregados devido ao seu tamanho, a facilidade com que as mudanças ópticas sob efeito de irradiação podem ser determinadas, a estabilidade do vidro e a possibilidade de seu uso repetido, isto é, quando o vidro irradiado é aquecido ao redor de 450°C por poucos minutos, a coloração desaparece e o vidro pode ser reusado para dosimetria; a resposta do dosímetro não é alterada por esse procedimento.

Segundo Hutchinson⁽¹⁹⁾, Weber e Schuler⁽³²⁾ o mecanismo de ação da radiação ionizante sobre soluções aquosas diluídas envolve a formação de átomos de hidrogênio (H.) e radicais hidroxila (.OH), provenientes da radiólise da água, seguida pela reação dessas espécies quimicamente ativas com o soluto.

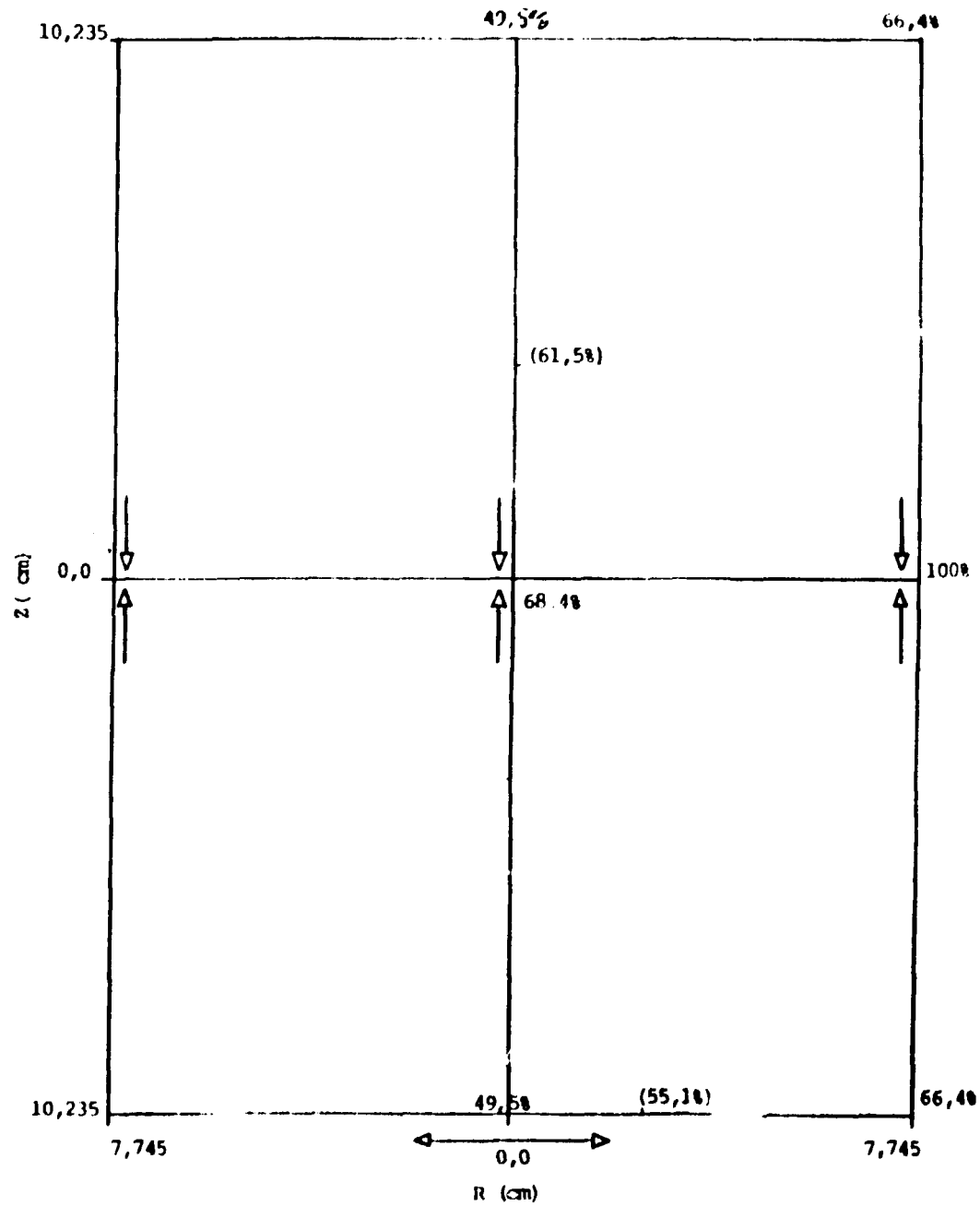


Figura 6.1 – Comparação entre os Resultados de Medida Direta da Taxa de Dose na Câmara de Amostras e Cálculo da Taxa de Dose pelo Programa "KIFE"



Assim, a reação de descoloração é um efeito secundário, produzido pela reação subsequente desses radicais (H. e .OH) com as moléculas do soluto presente na solução. Este tipo de descoloração é, portanto, completamente diferente do branqueamento fotoquímico onde a ativação primária ocorre no próprio corante.

Quando existe oxigênio na solução, os átomos de hidrogênio produzidos na reação (VI.1) reagirão para formar radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) que serão removidos por reações ulteriores.



Na presença de oxigênio, os radicais hidroperoxila e hidroxila são possíveis intermediários da radiação que podem causar a descoloração do corante.

A reação do agente descolorizante ativo pode ser representada como:



Podem ocorrer outras reações, envolvendo a reação entre radicais e de radicais com outras substâncias presentes no sistema, tal como impurezas.



A importância dessas reações dependerá dos níveis de concentração do corante e de qualquer outra substância presente.

Para o indicador azul de bromotimol (Figura 5.20), obteve-se os mesmos resultados, dentro do erro experimental, nos experimentos realizados em atmosfera de oxigênio e em atmosfera de nitrogênio, o que leva a crer que a descoloração é devido às reações do radical hidroxila com as moléculas do corante, bem como ou das reações dos átomos de hidrogênio ou das reações dos radicais hidroperoxila, em igual proporção, sendo a solução irradiada em atmosfera de nitrogênio ou em atmosfera de oxigênio, respectivamente.

O rendimento químico da descoloração da solução de azul de bromotimol de concentração $1,6 \times 10^{-5}$ M foi de 2,1 moléculas por 100 eV, sendo requerida uma dose de $1,7 \times 10^5$ rad para descolorir para 50% o valor da absorvância inicial da solução e $3,4 \times 10^5$ rad a dose requerida para descolorir para 32% o valor da absorvância inicial da solução.

Estes valores de porcentagem de descoloração não indicam uma resposta linear entre a descoloração da solução e a dose absorvida.

Para a solução aquosa do indicador alaranjado de metila (Figura 5.18) estudada apenas em atmosfera de oxigênio, as reações entre as espécies intermediárias ativas .OH e $\text{HO}_2\cdot$ e as moléculas do

corante levaram a um rendimento químico de descoloração de 2,1 moléculas por 100 eV. Para este estudo foi requerida uma dose de $2,8 \times 10^5$ rad para descolorir para 50% o valor da absorbância inicial da solução 3×10^{-5} M de alaranjado de metila. Ao passo que foi de $1,7 \times 10^5$ rad a dose requerida para descolorir para 62% o valor da absorbância inicial da solução. Também neste caso a relação entre a descoloração da solução e a dose absorvida não foi linear em todo o intervalo de dose estudado.

No estudo realizado com a solução aquosa de vermelho do Congo (Figura 5.19), estudada apenas em atmosfera de oxigênio, a reação entre as moléculas do corante e os radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{HO}_2\cdot$ levaram a um rendimento químico de descoloração de 1,9 moléculas por 100 eV indicando a possibilidade de ter ocorrido reações entre os radicais e impurezas presentes na solução, se comparado com o valor de G (rendimento da descoloração) obtido para a solução do indicador alaranjado de metila, uma vez que as concentrações das duas soluções são da mesma ordem de grandeza ($2,9 \times 10^{-5}$ M para vermelho do Congo e 3×10^{-5} M para alaranjado de metila). A solução de vermelho do Congo de concentração $2,9 \times 10^{-5}$ M requereu uma dose de $2,2 \times 10^5$ rad para descolorir para 50% o valor da absorbância inicial da solução e requereu uma dose de $1,4 \times 10^5$ rad para descolorir para 58% o valor da absorbância inicial da solução. Não se obteve uma relação linear entre a descoloração da solução e a dose absorvida.

A solução de vermelho neutro (Figura 5.21), estudada em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera de oxigênio, apresenta uma relação linear entre a descoloração da solução e a dose absorvida para a solução irradiada em atmosfera de nitrogênio, no intervalo de dose de $2,8 \times 10^4$ rad a $1,7 \times 10^5$ rad.

A solução de vermelho neutro de concentração $3,4 \times 10^{-5}$ M requereu uma dose de $1,4 \times 10^5$ rad para descolorir para 66,5% e 52% o valor da sua absorbância inicial em atmosfera de oxigênio e em atmosfera de nitrogênio, respectivamente. O que parece indicar um rendimento maior de descoloração para a solução irradiada em atmosfera de nitrogênio.

A solução aquosa de p-nitrofenol (Figura 5.22) de concentração igual a $7,2 \times 10^{-5}$ M, apresenta um rendimento químico de descoloração de 2,4 e 0,4 moléculas por 100 eV para as soluções irradiadas em atmosfera de oxigênio e em atmosfera de nitrogênio, respectivamente. Estes resultados levam a crer que a presença de oxigênio na solução favorece a formação dos radicais hidroperóxila que juntamente com os radicais hidroxila reagirão com as moléculas do corante levando à descoloração da solução. A relação entre a descoloração da solução e a dose absorvida é quase linear a baixas doses para a solução irradiada em atmosfera de oxigênio. Ao passo que a descoloração da solução em atmosfera de nitrogênio aumenta muito vagarosamente à baixas doses e abruptamente à altas doses.

Assim sendo, do ponto de vista da possibilidade de uso das soluções aquosas dos indicadores coloridos como um sistema dosimétrico, apenas a solução aquosa do indicador vermelho neutro, em atmosfera de nitrogênio, apresentou-se satisfatoriamente.

A restrição do uso da solução aquosa de vermelho neutro como um dosímetro prático está na necessidade de comprovar a estabilidade da cor e a linearidade da resposta do dosímetro à várias concentrações de solução.

Os resultados obtidos nos estudos realizados com as soluções aquosas desses indicadores coloridos, em atmosfera de oxigênio e em atmosfera de nitrogênio, deixa em aberto a possibilidade de um estudo mais demorado sobre o mecanismo das reações que levam à descoloração da solução.

ABSTRACT

The effect of some variables which can affect the preparation of the ferrous sulfate used as dosimetric solution has been studied. Among these variables the purity of the water used for the preparation of the solution and the presence (or absence) of oxygen in the dosimetric solution were considered. The dose rate distribution according to the

transverse and longitudinal sections of the Co^{60} irradiator was studied experimentally, using the dosimetric solution, and theoretically, using a computer program (KIFE).

The results obtained with the ferrous sulfate dosimetric solution were used as reference for the study of the application of "EM" and "MSG" glass slide as a dosimetric system. For this purpose the effects of the weakening of the coloration induced in the glass by gamma rays (Co^{60}) and the relationship between the absorbed dose of radiation and the ratio between the variation in absorption value and the thickness of the glass irradiated, were studied.

A study was also made of the use of the dye indicators bromothymol-blue, methyl-orange, Congo-red, neutral-red and p-nitrophenol, in aqueous solution, for radiation dose measurements. The bleaching of each indicator solution, under gamma-radiation (Co^{60}) was studied in oxygen and nitrogen atmospheres.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, A. O. *The radiation chemistry of water and aqueous solutions*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1961. p.13,34.
2. ALLEN, A. O. Radiation yields and reactions in dilute inorganic solutions. *Radiat. Res.*, (Suppl.4):54-73, 1964.
3. ALLEN, A. O. & ROTHSCHILD, W. G. Studies in the radiolysis of ferrous sulfate solutions, effect on oxygen concentrations in 0,8N sulfuric acid. *Radiat. Res.*, 7:591-602, 1957.
4. ALLEN, A. O.; HOGAN, V. D.; ROTHSCHILD, W. G. Studies in the radiolysis of ferrous sulfate solutions, effect of acid concentrations in solutions containing oxygen. *Radiat. Res.*, 7:603-8, 1957.
5. BARR, N. F. & SCHULER, R. H. The dependence of radical and molecular yields on linear energy transfer in the radiation decomposition of 0,8N sulfuric acid. *J. phys. Chem. (Ithaca)*, 63:808-12, 1959.
6. DAINTON, F. S. & SUTTON, G. C. Hydrogen peroxide formation in the oxidation of dilute aqueous solutions of ferrous sulfate by ionizing radiation. *Trans. Faraday. Soc.*, 49:1174-90, 1953.
7. DAY, M. J. & STEIN, G. Action of ionising radiations on aqueous solutions of methylene blue. *Radiat. Res.*, 6:666-79, 1957.
8. DEWHURST, H. A. Effect of organic substances on the gamma ray oxidation of FeSO_4 . *J. chem. Phys.*, 19:1329, 1951.
9. FRICKE, H. & HART, E. J. Chemical dosimetry. In: ATTIX, F. H. & ROESCH, W. C., eds. *Radiation dosimetry*, v.2. New York, N. Y., Academic, 1966. p. 189.
10. FRICKE, H. & MORSE, S. The chemical action of roentgen rays on dilute ferrosulfate solutions as a measure of dose. *Am. J. Roentgenol., Radium Ther. Nucl. Med.*, 18:430-2, 1927 apud SPINKS, J. W. T. & WCODS, R. J. *An introduction to radiation chemistry*. New York., Wiley, 1964. p. 106.
11. GEISSELSODER, J.; KOEPLER, K.; LAUGHLIN, J. S. Calorimetric determination of absorbed dose and $G_{\text{Fe}^{+++}}$ of the Fricke dosimeter with 10-Mev and 20-Mev electrons. *Radiat. Res.*, 20:423-30, 1963.

12. GHORMLEY, J. A. & HOCHANADEL, C. J. *The effect of H₂O₂ and other solutes on the yield of hydrogen in the decomposition of water by gamma rays: Radiation Research Society Meeting.* New York, N. Y., [s.ed.], 1955 apud UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on . . . held in Geneva 8 August-20 August 1955, V.14: General aspects of the use of radioactive isotopes: dosimetry.* New York, N. Y., 1956. p.180.
13. HARDWICK, T. J. The oxidation of ferrous sulfate solutions by γ -rays. The absolute yield. *Can. J. Chem.*, 30:17-22, 1952.
14. HART, E. J. & PLATZMAN, R. L. Mechanisms in radiobiology. In: ERRERA, M. & FORSSBERG, A., eds. *Radiation chemistry, v.1* New York, N. Y., Academic, 1961. p.93.
15. HAYBITTLE, J. L.; SAUNDERS, R. D.; SWALLOW, A. J. X- and γ irradiations of iron sulphate. *J. chem. Phys.*, 25:1213-7, 1956.
16. HEDDEN, W. A.; KIRCHER, J. F.; KING, B. W. Investigation of some glasses for high-level gamma-radiation dosimeters. *J. Am. Ceram. Soc.*, 43:413-5, 1960.
17. HENDERSON, C. M. & MILLER, N. A study of the extinction coefficient for ferric and ceric ions. *Radiat. Res.*, 13:641-3, 1960.
18. HOLM, N. W.; BRYNJOLFSSON, A.; MAUL, J. E. Absolute measurements of the Co⁶⁰ irradiation facility at Riso. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Selected topics in radiation dosimetry: proceedings of the symposium on . . . held in Vienna, 7-11 June 1960.* Vienna, 1961. p.371-9, (Proceedings series).
19. HUTCHINSON, F. Reduced yield in dilute solutions irradiated at very high dose rates. *Radiat. Res.*, 9:13-23, 1958.
20. INTERNATIONAL critical tables. *Natr. Res. Coun.*, 3:56, 1928.
21. KABACHI, A. M.; MALAKHOV, K. V.; CHEBURKOV, O. F. Trudy II. Vsesoyuznogo soveschaniya po radiatsionnoi khimii. *Izvestiya Akademii nauk SSSR.* 243, 1962 apud VERESHCHINSKII, I. V. & PIKAEV, A. K. *Introduction to radiation chemistry.* Jerusalem, [s.ed.], 1964. p.304.
22. KREIDL, N. J. & BLAIR, G. E. Recent development in glass dosimetry. *Nucleonics*, 14(3):82-3, 1956.
23. LAZO, R. M.; DEWHURST, H. A.; BURTON, M. The ferrous sulfate radiation dosimeter, a colorimetric calibration with gamma rays. *J. chem. Phys.*, 22:1370-5, 1954.
24. O'DONNELL & SANGSTER, D. F. *Principles of radiation chemistry.* London, Arnold, 1970. p. 165.
25. SCHULMAN, J. H.; CLICK, C. C.; RABIN, H. Measuring high doses by absorption changes in glass. *Nucleonics*, 13(2):30-3, 1955.
26. SHALEK, R. J.; SINCLAIR, W. K.; CALKINS, J. C. The relative biological effectiveness of 22-Mevp x-rays, cobalt-60 gamma rays, and 200-Kevp x-rays. II. The use of the ferrous sulfate dosimeter for x-ray and gamma-ray beams. *Radiat. Res.*, 16:344-51, 1962.
27. SHEKHTMAN, Y. L.; KRASNOVSKII, A. A.; VERESHCHINSKII, I. V. The action of radiation on methylene blue. *Doklady Akad. nauk SSSR*, 74:767-9, 1950 apud VERESHCHINSKII, I. V. & PIKAEV, A. K. *Introduction to radiation chemistry.* Jerusalem, [s.ed.], 1964. p.303.

28. SPINKS, J. W. T. & WOODS, R. J. *An introduction to radiation chemistry*. New York, N. Y., Wiley, 1964. p.94, 268.
29. THIELENS, G. Limite d'utilisation du dosimetre a sulfate ferreux pour la mesure de faibles doses de rayons gamma. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Selected topics in radiation dosimetry: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 7-11 June 1960*. Vienna, 1961. p.325-9. (Proceedings series).
30. WEBER, E. N. & SCHULER, R. H. The radiation decolorization of dilute solutions, chlor phenol red. *J. Am. chem. Soc.*, 74(5):4415-8, 1952.
31. WEISS, J. Chemical dosimetry using ferrous and ceric sulfates. *Nucleonics*, 10(7):28-31, 1952.
32. WEISS, J.; ALLEN, A. O.; SCHWARZ, Use of the Fricke ferrous sulfate dosimeter for gamma-ray doses in the range 4 to 40 Kr. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on... held in Geneva 8 August-20 August 1955, v.14: General aspects of the use of radioactive isotopes: dosimetry*. New York, N. Y., 1956. p.179-81.



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