

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

ADRIANA DE SOUZA MEDEIROS

Investigação dos Danos Induzidos pela Radiação Gama no Homopolímero Poli(Fluoreto de Vinilideno) e no Copolímero Poli(Fluoreto de Vinilideno-Trifluoretileno) para Aplicação em Dosimetria de Altas Doses

Belo Horizonte
2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ADRIANA DE SOUZA MEDEIROS

Investigação dos Danos Induzidos pela Radiação Gama no Homopolímero Poli(Fluoreto de Vinilideno) e no Copolímero Poli(Fluoreto de Vinilideno-Trifluoretileno) para Aplicação em Dosimetria de Altas Doses

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais para obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de Concentração: Ciências das Radiações
Orientador: Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria

Belo Horizonte
2007

Ao esposo Marcelo pelo
apoio e a filha Clara pela
inspiração.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) pela infra-estrutura concedida para realização deste trabalho.

Ao CPTN / UFMG, Programa de Pós Graduação da Engenharia Nuclear, pelos ensinamentos e conhecimentos técnico-científicos adquiridos.

Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria pela orientação, atenção e apoio.

A Luciana de Souza Silva (Instituto Hermes Pardini) pelo incentivo e compreensão nas ausências, indispensável para finalização do trabalho.

A Edna Carla da Silva pelo intermédio com o CDTN.

A Sirlaine Diniz pela ajuda nas medidas de DSC.

Ao Antônio de Jesus Temóteo pelas irradiações no Laboratório de Irradiação Gama.

Ao esposo Marcelo Rodrigues Batista pelo incentivo, carinho e compreensão.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

O poli(fluoreto) de vinilideno [PVDF] é um homopolímero linear semicristalino conhecido por suas excelentes propriedades químicas, mecânicas e eletromecânicas. Sua cadeia polimérica é composta pela repetição dos monômeros $\text{CH}_2\text{-CF}_2$. Em recentes trabalhos o PVDF e alguns de seus copolímeros demonstraram sensibilidade à radiação ionizante. Suas propriedades piezoelétricas são bastante realçadas após a irradiação com ultravioleta, elétrons ou com radiação gama. Em vista desta sensibilidade à radiação ionizante, neste trabalho são investigadas as mudanças no espectro de absorção óptica na região ultravioleta – visível (UV-VIS) e infravermelha (FTIR), para o PVDF e um de seus copolímeros fluorados, o Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)), quando expostos a doses elevadas de radiação gama, a fim de avaliar a possibilidade de usá-los como dosímetro de altas doses. Análises de Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC) foram realizadas para melhor caracterizar as mudanças ocorridas na parte cristalina das amostras após a irradiação. A investigação revelou que não é possível estabelecer uma relação de linearidade entre a dose aplicada e a absorção óptica na região UV-VIS para o homopolímero PVDF. No que se refere ao copolímero P(VDF-TrFE) o estudo revelou uma forte correlação linear entre a dose gama aplicada aos copolímeros e a intensidade dos picos de absorção situados na região UV do espectro, isto é, em 223,5 nm e em 274 nm. O pico de absorção em 223,5 nm é o mais sensível aos raios gama e pode ser usado para detecção na faixa de 0,3 a 75 kGy. Por outro lado, o pico de absorção em 274 nm pode ser usado para avaliar doses que variam de 1 a 200 kGy. Uma característica interessante é que existe a possibilidade de se avaliar as doses simultaneamente em dois comprimentos de onda diferentes, realçando a confiabilidade da medida. Baseado nestes resultados, concluímos que o copolímero P(VDF-TrFE) é um bom candidato para o uso em dosimetria de altas doses para campos de radiação gama.

ABSTRACT

Poly(vinylidene fluoride) [PVDF] is a semi crystalline linear homopolymer worldwide known by its good chemical, mechanical and electromechanical properties. The polymeric chain is composed by the repetition of $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ monomers. Recently, PVDF and some of its copolymers have demonstrated to be sensitive to ionizing radiation. Their piezoelectric properties are highly enhanced after ultraviolet, electrons or gamma irradiation. Taking into account this sensibility, in this work we investigate the changes in the UV-VIS and FTIR optical absorbance spectrum of PVDF and its fluorinated copolymer, the Poly(vinylidene fluoride - trifluorethylene) [P(VDF-TrFE)], after being exposed to high gamma doses, in order to evaluate the possibility of using them as high dose dosimeters. Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses were undertaken in order to characterize the radiation induced changes into the crystalline phase. Concerning the PVDF homopolymer, the investigation revealed that it is not possible to establish a linear correlation between the delivered dose and the UV-VIS optical absorption. In the case of P(VDF-TrFE) copolymers, the study revealed a strong linear correlation between the delivered gamma dose and the absorption peak intensities in the UV region of the spectrum, i.e., at 223.5 nm and 274 nm. The absorption peak at 223.5 nm is the most sensitive to gamma rays and can be used for detecting gamma doses ranging from 0.3 to 75 kGy. On the other hand, the absorption peak at 274 nm can be used for doses ranging from 1 to 200 kGy. Thus, for gamma doses ranging from 1 to 75 kGy, it is possible to simultaneously evaluate the exposed doses at these two wavelengths, enhancing the measurement reliability. Based on these results we conclude that P(VDF-TrFE) copolymer is a good candidate for use in high dose gamma dosimetry applications.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Panacéia Radhitor a base de rádio que prometia curar mais de 160 doenças.	2
Figura 2.2 – Desenho esquemático mostrando a classificação dos sistemas de dosimetria em físicos e químicos.	15
Figura 2.3 – Curva de Resposta de dose em relação à absorvância dos dosímetros PMMA Harwell Gammachrome, Amber e Red EW.	24
Figura 3.1 – Representação esquemática das duas conformações de cadeias mais comuns do PVDF. a) fase α e b) fase β . As setas indicam a projeção dos dipolos CF_2 no plano definido pelas ligações dos átomos de carbono.	30
Figura 3.2 – Interconversão entre as diferentes fases do PVDF com tratamento mecânico e térmico.	31
Figura 3.3 – Estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos.	32
Figura 4.1 – A foto mostra as chapas aquecedoras acopladas à prensa, para preparação de filmes a partir da fusão.	37
Figura 4.2 a) Gammacell 220 utilizada nas irradiações com doses até 1 kGy e b) distribuição da taxa de dose na câmara de irradiação com variação de aproximadamente 5% mostrada na figura pela variação do tom de azul.	39
Figura 4.3 – Desenho esquemático do posicionamento dos polímeros irradiados em relação à fonte de Cobalto 60 da Gammacell.	40
Figura 4.4 – Arranjo experimental utilizado para irradiar os polímeros a 5 cm da fonte.	41
Figura 4.5 – Sistema Óptico padrão de um equipamento de espectrometria UV-VIS.	45
Figura 4.6 – Fotos do suporte utilizado durante todo o processo, desde a preparação das amostras até a sua leitura após a irradiação.	47
Figura 4.7 a) Foto do espectrofotômetro UV 240 utilizado e b) porta amostras com o fotomultiplicador acoplado utilizado para as medidas.	47
Figura 4.8 – Equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 100 utilizado no experimento para as medidas de FTIR.	48
Figura 4.9 – Modos de vibração moleculares.	49
Figura 4.10 a) detalhe do porta amostras do equipamento de DSC e b) o equipamento de DSC TA Q10 utilizado para realização das medidas de calorimetria.	50

Figura 4.11 – Termograma de DSC típico para polímeros ferroelétricos.	52
Figura 5.1 – Espectro de absorção UV-VIS de polímeros irradiados com feixes de prótons de 9,4 MeV durante 5 minutos de bombardeio.	55
Figura 5.2 – Espectro da diferença de absorbância UV-VIS do copolímero P(VDF-TrFE) irradiado com radiação ultravioleta e não irradiado.	58
Figura 5.3 – Variação da constante dielétrica do P(VDF-TrFE) irradiado com radiação ultravioleta.	59
Figura 6.1 – Resultados obtidos nas medidas de DSC realizadas com todas as amostras irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.	62
Figura 6.2 – Espectro de absorção óptica do PVDF exposto a doses de radiação gama de 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 kGy.	62
Figura 6.3 – Resultados obtidos nas medidas de DSC realizadas com todas as amostras irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.	65
Figura 6.4 – Espectro de absorção óptica do P(VDF-TrFE) exposto a doses de radiação gama de 0,3; 0,6 e 1,2 kGy.	66
Figura 6.5 – Espectro de absorção óptica do P(VDF-TrFE) exposto a 1,2 kGy, com os picos obtidos após ajuste.	67
Figura 6.6 – Intensidade da absorção óptica em 223 nm do copolímero P(VDF-TrFE) exposto a dose de radiação gama de 0,3; 0,6 e 1,2 kGy.	68
Figura 6.7 a) Gráfico da variação do calor latente de fusão pela dose aplicada nas amostras de PVDF irradiadas no LIG e b) Termograma dos resultados obtidos nas medidas de DSC realizadas com as amostras de PVDF no LIG em comparação com a amostra padrão virgem.	69
Figura 6.8 – Espectrograma de absorção UV-VIS das amostras de PVDF irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.	70
Figura 6.9 – Termograma das amostras irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.	71
Figura 6.10 – Espectro vibracional de absorção no infravermelho do copolímero P(VDF-TrFE) não irradiado.	73
Figura 6.11 – Espectros no infravermelho evidenciando os principais picos de transmitância observados no copolímero P(VDF-TrFE) irradiado com radiação gama de 1 a 300kGy.	75
Figura 6.12 – Espectrograma de absorção óptica do P(VDF-TrFE) exposto a doses de radiação gama entre 1 a 300 kGy.	76

Figura 6.13 – Intensidade de absorção óptica em 223 e 274 nm para exposição do P(VDF-TrFE) a doses de 1 a 300 kGy.	77
Figura 6.14 – Desenho esquemático do comportamento dos picos de absorção óptica em 196, 223, 274 e 410 nm em relação ao aumento da dose.	79
Figura 6.15 a) Espectrograma de absorção UV-VIS da amostra irradiada com 13 kGy, b) para amostra irradiada com 37 kGy, e c) da amostra irradiada com 75 kGy logo após a irradiação e 15, 30, 45 e 60 dias depois.	81
Figura 6.16 – Gráfico da variação da absorbância em relação ao tempo no comprimento de onda de 223 nm das amostras irradiadas com 13, 37 e 75 kGy.	82
Figura 6.17 – Gráfico da variação da absorbância em relação ao tempo no comprimento de onda de 274 nm das amostras irradiadas com 13, 37 e 75 kGy.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela .1 - Características dos principais dosímetros para altas doses atualmente em uso.	16
Tabela 2.2 - Principais sistemas dosimétricos com uso de polímeros através da análise por espectroscopia UV/VIS.	22
Tabela 6.1 – Dados obtidos nas medidas de DSC realizadas com as amostras irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.	72
Tabela 6.2 - Modos ativos no infravermelho da fase β do PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE)	74
Tabela 6.3 – Dados obtidos do ajuste com linhas Lorentzianas para os picos de absorção observados na irradiação com 1,2 kGy.	77
Tabela 6.4 – Resultados obtidos do ajuste linear realizado através do método dos mínimos quadrados pelo aplicativo de regressão linear do programa Origin.	78
Tabela 6.5 – Valores de absorbância no comprimento de onda de 223 nm da amostra de P(VDF-TrFE) irradiado com 1 kGy para diferentes taxas de dose.	84

LISTA DE FÓRMULAS

- | | | |
|-----|--|----|
| (1) | $T = \frac{I}{I_0}$ | 43 |
| (2) | $A = \log_{10}(1/T)$ | 49 |
| (3) | $f = f_0 \cdot e^{-U/K_B (T - T_f)}$ | 59 |
| (4) | $y = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2}$ | 66 |
| (5) | $Y = A + B.X$ | 78 |

LISTA DE SIGLAS

AAMI	Association for the Advancement of Medical Instrumentation
ASTM	American Society for Testing and Materials
CDA	Diacetato de celulose
CDTN	Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear
CEN	Comité Europeu de Normalização
CTA	Triacetato de celulose
DSC	Calorimetria por varredura diferencial
ECB	Etanol-clorobenzeno
EPR	Ressonância eletrônica paramagnética
EU	European Union
FAO/IAEA	Food and Agriculture Organization / International Atomic Energy Agency
FEP	Etileno propileno fluorado
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
HCL	Ácido clorídrico
HDR	High dose rate braquiterapy
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICGFI	International consultative group on food irradiation
ICRU	Iowa Center for Research by Undergraduates
IMPR	International Meeting on Radiation Processing
ISSO	International Standards Organization
LIG	Laboratório de irradiação gama
OIML	International Organization of Legal Metrology
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)
PCTFE	Policlorotrifluoro-etileno
PE	Polietileno
PFA	Perfluoroalcóóxido
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
OS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoro-etileno
PU	Poliuretanos
PVA	Poli(acetato de vinila)
PVB	Polivinil butiral
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVF	Poli(fluoreto de vinila)
PVP	Polivinil pirrolidona
UV-VIS	Ultravioleta-visível
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1 – Introdução.....	1
2 - A Dosimetria de Altas Doses.....	5
2.1 – Aplicação das Radiações de Altas Doses.....	5
2.2 - A Evolução dos Sistemas Dosimétricos.....	9
2.2.1 – Classificação dos Dosímetros.....	13
a) Dosímetro Padrão Primário.....	13
b) Dosímetro de Referência.....	13
c) Dosímetros de Transferência.....	13
d) Dosímetros de Rotina.....	14
2.2.2 – Características dos Principais Dosímetros de Referência.....	16
a) O dosímetro de Fricke.....	16
b) Alanina-EPR (Ressonância Eletrônica Paramagnética).....	17
c) Sulfato Cérico-ceroso.....	17
d) Dicromato de prata e potássio.....	17
e) Etanol-clorobenzeno (ECB).....	18
2.2.3 – Característica dos principais dosímetros de rotina.....	18
2.2.4. – Sistemas Dosimétricos de Altas Doses Baseados em Polímeros.....	20
2.2.5 – PMMA.....	23
a) Procedimento de Dosimetria.....	23
b) Precisão.....	24
c) Curvas de Resposta dos Dosímetros de PMMA.....	24
3 – Polímeros.....	26
3.1 - Classificação dos Polímeros.....	27
3.2 - Polímeros Lineares.....	27
3.3 - Polímeros Lineares Fluorados.....	28
3.3.1 - O PVDF e seus Copolímeros.....	29
3.3.2 – Aplicações do PVDF.....	32
3.3.3 – Copolímeros do PVDF.....	33
3.3.4 - O Copolímero P(VDF-TrFE).....	34
4 - Técnicas Experimentais.....	36
4.1 - Preparação das amostras.....	36
4.2 – Equipamentos para Irradiação em Altas Doses.....	37
4.3 - Primeira Etapa- Irradiação na Gammacell.....	37
4.4 - Segunda Etapa – Irradiação no Laboratório de Irradiação Gama (LIG).....	40
4.5– Técnicas Experimentais de Análise.....	42
4.5.1 – Espectrometria de absorção ultravioleta/visível (UV/VIS).....	42
a) Recipientes das amostras.....	46
4.5.2- Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	47

4.5.3 – Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC).....	50
a) Temperatura de transição vítrea (<i>T_g</i>).....	51
b) Temperatura de fusão cristalina (<i>T_m</i>).....	52
c) Temperatura de cristalização (<i>T_c</i>).....	52
5 –Interação da Radiação Gama com o PVDF e seu copolímero	
P(VDF-TrFE).....	54
6 – Resultados Experimentais e Discussões	61
6.1 – Resultados Obtidos das Irradiações Realizadas na Gammacell.....	61
6.1.1- Resultados Obtidos na Irradiação do PVDF.....	61
6.1.2 - Resultados obtidos na irradiação do P(VDF-TrFE).....	64
6.2 – Resultados Obtidos das Irradiações Realizadas no LIG.....	68
6.2.1- Resultados Obtidos na Irradiação do PVDF.....	68
6.2.2 - Resultados Obtidos com a Irradiação do P(VDF-TrFE).....	71
a) Resultados obtidos através da análise por DSC.....	71
b) Resultados obtidos através da análise por FTIR.....	72
c) Resultados Obtidos na Espectrometria UV-VIS.....	76
6.3 - Estudo do Desvanecimento das Intensidades de Absorção Óptica.....	80
6.4 – Avaliação da Dependência da Resposta do Copolímero em	
Relação à Taxa de Dose.....	84
Conclusão.....	86
Referências	87
Apêndice A.....	93
Apêndice B.....	95

1 - Introdução

No ano de 1896, o francês Henri Becquerel constatou que um composto de urânio – sulfato de potássio e uranila – apresentava a interessante característica de causar uma mancha numa chapa fotográfica, mesmo no escuro e embrulhada em papel negro. A interpretação de Becquerel era de que o composto emitia algum tipo de raio capaz de atravessar o papel e atuar sobre a chapa. Essa propriedade era semelhante à dos raios X descobertos um ano antes por Wilhelm Conrad Röntgen. Ainda no mesmo ano, Becquerel percebeu que os raios provenientes do urânio ionizavam gases, isto é, provocavam neles o aparecimento de íons, tornando-os condutores de corrente elétrica. No ano de 1898, Ernest Rutherford utilizou uma tela fluorescente para detectar as radiações provenientes de um material radioativo, descobrindo dois tipos de radiação que chamou de alfa e beta. Em 1900, Paul Villard, na França, descobriu uma outra forma de radioatividade que não apresenta carga elétrica sendo chamada de radiação gama (FRAME, 2004).

Os raios X logo foram usados na medicina, mas não se sabia exatamente como eles eram. Também os notáveis poderes curativos do rádio tornaram-se mais rapidamente evidentes do que sua natureza destrutiva. Durante anos aqueles que trabalhavam com rádio faziam-no sem qualquer proteção (GARABETYAN, 2004). Milhares de pessoas compraram e usaram panacéias à base de rádio, tais como o Radithor (Figura 1.1) que prometia curar mais de 160 doenças. Só depois de um grande número delas ter adoecido e morrido devido à exposição ao rádio, se compreendeu seu poder mortífero.



Figura 1.1 – Panacéia Radithor a base de rádio. (Fonte: Garabetyan, 2004).

O avanço no conhecimento dos efeitos da radiação ionizante sobre a matéria em seus três níveis físico, químico e biológico, possibilitaram o desenvolvimento da indústria de processamentos por radiação. Este campo de aplicação das radiações teve um grande desenvolvimento nos últimos 20 anos e foi uma grande fonte de desenvolvimento tecnológico.

Com o presente estudo pretendemos avaliar as características de resposta do homopolímero Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) e de um dos seus copolímeros, o Poli(Fluoreto de Vinilideno-Trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)), como dosímetro em campos de radiação gama. Alguns polímeros já são utilizados em dosimetria gama de altas doses como o poli(metacrilato de metila) PMMA, o poli(cloreto de vinila) (PVC) e também em microdosimetria como o géil de poli(acetato de vinila) (PVA). Em trabalhos anteriores, foi demonstrado que o PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) são sensíveis à radiação. Legrand e outros (DAUDIN, LEGRAND, MACHI, 1991) irradiaram o copolímero com raios X e elétrons acelerados e identificaram os defeitos induzidos na sua estrutura, ressaltando a formação de ligações duplas de carbono, que parecem se intensificar com o aumento da dose. Faria irradiou o copolímero com radiação ultravioleta (FARIA, WELTER, MOREIRA, 2006) e raios gama (WELTER, FARIA, MOREIRA, 2003) para estudar o efeito relaxor ferroelétrico e identificou três picos de absorção no espectro ultravioleta/visível atribuindo a eles as

ligações duplas de carbono já relatadas por Legrand (DAUDIN, LEGRAND, MACHI, 1991). Ao irradiar o homopolímero PVDF com íons acelerados, Torrisi (TORRISI, PERCOLLA, 1994) também verificou os mesmos defeitos encontrados na irradiação do copolímero.

Neste trabalho apresentamos os resultados das pesquisas realizadas irradiando-se o homopolímero PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) com diferentes doses de radiação gama para verificar a existência de alguma relação de linearidade ou quase linearidade, entre a dose aplicada e o efeito induzido, principalmente no que se refere à formação de conjugados de ligações C=C.

Quando a radiação induz um efeito em um dado material e este efeito é reproduzível, mensurável e proporcional à dose aplicada, a princípio, ele pode ser usado para dosimetria. A diversidade nas aplicações da radiação para fins industriais e médicos torna necessário sistemas dosimétricos ajustados às características de cada processo conforme o tipo de radiação envolvida, o intervalo de tempo e dose de interesse, precisão, exatidão, resolução, condições de trabalho, características operacionais e custo. Podemos classificá-los associando-os às suas respectivas características de resposta, porém, de um modo geral, ele deve ser estável, com resultados de medições reproduzíveis, independentes de fatores ambientais, de variação de taxa de dose e de dimensões apropriadas.

No capítulo 2 descrevemos os principais sistemas dosimétricos elaborados desde a descoberta dos raios X até os mais recentes materiais utilizados em dosimetria gama, dando especial atenção aos dosímetros à base de polímeros.

No capítulo 3 apresentamos com mais detalhes o homopolímero PVDF e seus copolímeros fluorados, em especial o P(VDF-TrFE).

No capítulo 4 descrevemos as técnicas de preparação e investigação das amostras. Foram utilizadas as técnicas de espectrometria ultravioleta – visível (UV-VIS) e infravermelho (FTIR) e calorimetria por varredura diferencial (DSC).

No capítulo 5 recordaremos as diferentes modificações sofridas pelo PVDF e seu copolímero quando irradiados com elétrons, radiação ultravioleta, raios X, gama e prótons. Certos defeitos são comuns a todos os tipos de irradiação e por isso usaremos estudos anteriores para melhor explicar os resultados obtidos no experimento.

No capítulo 6 apresentamos os resultados experimentais, discutimos os efeitos induzidos pela radiação gama no homopolímero PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) e procuramos identificar alguma linearidade entre os defeitos e a dose aplicada, a fim de verificar a possibilidade de usá-los em dosimetria gama de altas doses.

Por fim, no último capítulo, apresentaremos uma síntese das conclusões obtidas destas discussões.

2 - A Dosimetria de Altas Doses

2.1 - Aplicação das Radiações de Altas Doses

No ano de 1895 Roentgen descobriu os raios X e no ano seguinte Becquerel descobriu o fenômeno da radioatividade (FRAME, 2004). Estes dois avanços fundamentais na ciência ascenderam por décadas intensas pesquisas, aplicadas à saúde humana e geração de energia, que se estendem até os dias atuais (IMRP, 1977 a 1988). Por exemplo, os raios X são usados até hoje como uma poderosa ferramenta de diagnóstico médico e terapia. O surgimento dos reatores e, conseqüentemente, a produção de radioisótopos, fizeram surgir os irradiadores de grande porte e com eles vários tipos de processamentos utilizando radiações de altas energias, além do incremento da utilização destes radioisótopos nos tratamentos médicos (HUMPHREYS, HOCKEN, MCLAUGHLIN, 1988). Atualmente, fontes de radiação são usadas na indústria para uma variedade de atividades, tais como na verificação da integridade de soldas, esterilização de produtos médicos, irradiação de alimentos e muitas outras aplicações.

Todas as aplicações da radiação ionizante estão fundamentadas na propriedade de induzir efeitos desejados nos materiais irradiados pela deposição precisa de doses de energia (MILLER, SHARPE, CHU, 2000). Dentre os processos de irradiação, aqueles que utilizam altas doses tem recentemente aumentado o espectro de aplicações conferindo características próprias a dosimetria utilizada para controle dos processos. Como este campo trabalha com doses superiores as que habitualmente se trabalha em dosimetria médica e proteção radiológica foi designada “dosimetria de altas doses” (ICRU, 1969; HOLM, BERRY, 1970; ASTM, 1984; IAEA, 1985). Posteriormente foi adotada também a designação de “dosimetria para os processos por irradiação” (ASTM, 1988; MCLAUGHLIN, 1989; IAEA, 1991).

Assim, produtos médicos são irradiados com a intenção de romper a estrutura do ácido desoxirribonucléico de microorganismos, que serão eliminados, esterilizando desta forma os materiais para uma próxima utilização (ISO, 1995). Da mesma maneira pode-se eliminar microorganismos em outros produtos tais como os cosméticos, embalagens de especiarias e obras de arte. Na irradiação de alimentos o processamento pode ser usado para inibir brotamento, desinfestar produtos agrícolas ou descontaminar alimentos (ROSS, ENGELJOHN, 2000). Na irradiação de polímeros o objetivo é reforçar e incrementar as suas propriedades para alguma aplicação específica (SINGH, SILVERMAN, 1992). A irradiação de pedras preciosas visa alterar a cor das gemas naturais valorizando-as comercialmente (BAHADUR, PARSHAD, 1985). Em todos estes processos a uniformidade e a exatidão da dose absorvida é essencial para introduzir as propriedades desejadas nos materiais.

No caso da esterilização de produtos cirúrgicos as doses mínimas requeridas estão na faixa de 10-30 kGy (MILLER, SHARPE, CHU, 2000). Entretanto, a dose real a ser aplicada depende das exigências da regulamentação específica e do grau de contaminação microbiológica inicial dos produtos. Há também a preocupação de limitar a dose máxima aplicada para evitar efeitos deletérios nos materiais (WHO, 1981). Doses desnecessariamente elevadas trazem também implicações econômicas. Todas estas considerações conduzem a necessidade de um controle minucioso do processo de esterilização através de uma dosimetria bastante confiável.

A irradiação de gêneros alimentícios é um valioso método para estender a vida útil e reduzir a contaminação por microorganismos patogênicos. As exigências de documentação são essencialmente os mesmos da esterilização por radiação e os mesmos tipos de fontes são utilizadas (EU, 1994; ISO, 1995; EU, 1999). As escalas de dose são, entretanto, geralmente mais baixas (0,1–15 kGy) (IAEA, 2002). Escalas de dose entre 20 - 150 Gy afetam as propriedades biológicas de batatas, cebolas, etc, de tal maneira que o brotamento é inibido ou

impedido completamente. Os processos fisiológicos tais como a maturação de frutas pode ser atrasada com a aplicação de doses na escala de 0,1 - 1 kGy. Estes processos são uma consequência de mudanças enzimáticas nos tecidos das plantas. A desinfestação de insetos pela radiação utiliza doses na escala de 0,2 kGy (IAEA, 2002) e impedem as perdas causadas por insetos em grãos, cereais, farinha, grãos de café e outros. Uma dose absorvida mínima de 150 Gy pode assegurar a desinfestação de várias espécies de moscas da fruta em frutas e vegetais frescos, e uma dose mínima de 300 Gy poderia impedir que insetos de outras espécies se estabeleçam em áreas não infestadas. Na maior parte dos casos a irradiação mata ou inibe o desenvolvimento em estágios diferentes do ciclo de vida dos insetos. Doses na escala de 0,3-1 kGy provocam inativação de alguns parasitas patogênicos presentes nas carnes de significativa importância para saúde pública (IAEA, 2002).

Os processos de esterilização por radiação e irradiação de alimentos são controlados por normas e padrões estabelecidos de controle de qualidade por causa das implicações na saúde humana (EU, 1999 e ROSS, ENGELJOHN, 2000). Os sistemas de controle são baseados em normas de organizações internacionais (EN, 1994; ISO, 1995) como a subcomissão E10.01 da Sociedade Americana para Teste de Materiais (ASTM) que produziu mais de 25 padrões (FARRAR, 2000) sobre as aplicações de dosímetros e sistemas dosimétricos. Atualmente há um movimento internacional na intenção de coordenar e harmonizar regulamentos e procedimentos entre grupos internacionais que possuem interesses similares ou complementares como a Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture (FAO/IAEA), International Consultative Group on Food Irradiation (ICGFI), a International Organization of Legal Metrology (OIML), a Association for the Advancement of Medical Instrumentation (AAMI) e a European Committee for Standardization (CEN).

A aplicação da radiação em polímeros é um processo de grande valor econômico. Conduzem a formação de radicais livres muito reativos, de íons em estado excitado que

resultam em rearranjos e formação de novas ligações. O grau de transformações depende da estrutura dos polímeros e das condições de tratamento antes, durante e depois da irradiação. O controle completo de todos estes fatores facilita a modificação dos polímeros. Estas modificações se aplicam na vulcanização do látex da borracha, desenvolvimento de hidrogéis, polimerização do revestimento das tintas, aumento das propriedades eletromecânicas, entre outras. Alguns processos requerem controles minuciosos da dose, contudo, a maioria é operada na base do efeito conseguido (SINGH, SILVERMAN, 1992). A dose varia extensamente com o processo e pode ser tão elevado quanto 20 MGy. A irradiação por elétrons é a fonte usada predominantemente nos processamentos que requerem energias de 0,1 a 10 MeV.

Nos tratamentos médicos do câncer que utilizam radiação não é somente necessário garantir a dose correta, mas também garantir que ela seja depositada corretamente em um determinado alvo. O objetivo é irradiar o tumor cancerígeno e atingir o mínimo dos tecidos saudáveis. Desta forma o controle dosimétrico possui numerosos problemas associados à medida de isodoses e relação profundidade-dose requerendo cálculos de distribuição bidimensionais. Estas particularidades exigem dosímetros uniformes e de dimensões apropriadas (ROSENFELD, 2007).

Em todos os processos descritos fica claro a importância da dosimetria no controle dos processos por radiação. O objetivo deste rigoroso controle é estabelecer documentos que evidenciem que o processo conseguiu os resultados desejados (MIRANDA, 1991).

2.2 - A Evolução dos Sistemas Dosimétricos

Logo após a descoberta dos raios X e da radioatividade, diversos dispositivos geradores de raios X e materiais radioativos foram produzidos para aplicação física e médica. Naquela época, os usuários dos raios X eram inconscientes dos danos biológicos que poderiam ocorrer causados por elevadas doses de radiação (INKRET, MEINHOLD, TASCHNER, 1995). O que ocorria na verdade é que os conhecimentos físicos da época não conseguiam explicar satisfatoriamente os resultados dos experimentos que conduziram a descoberta dos raios X e da radioatividade (MARTINS, 2001). As áreas da Física que chamamos "Física Clássica" e que compreendem a mecânica, a óptica, a termodinâmica e o eletromagnetismo já haviam alcançado um grande aperfeiçoamento no século XIX. Porém pouco se compreendia sobre a estrutura da matéria. O único estado para o qual havia uma boa teoria era o gasoso. Os átomos imaginados eram simples "bolinhas" sem estrutura. A descoberta dos raios X e da radioatividade levantou questões que desencadearam a criação da teoria da relatividade e da teoria quântica (VOGT, 2001).

Nos primeiros anos do século XX, a teoria quântica começou a resolver diversos problemas: a radiação do corpo negro foi explicada por Planck; Einstein utilizou a teoria quântica para explicar o efeito fotoelétrico e o calor específico dos sólidos; e Bohr desenvolveu um modelo atômico quântico que explicou o espectro descontínuo emitido pelos átomos (GROOTE, 2001). Mas esses primeiros passos era apenas um início. Apenas na década de 1920 a teoria quântica se transformou na Mecânica Quântica, com uma compreensão mais profunda da dualidade onda-partícula, graças a De Broglie, Schrödinger, Heisenberg, Bohr e outros. A teoria quântica nos permitiu compreender muitos fenômenos importantes, como a estrutura de átomos e moléculas (que forma a base de toda a química), a estrutura de sólidos e suas propriedades, a emissão e absorção de radiações.

A dosimetria de radiações ionizantes surgiu em conjunto com o desenvolvimento dos conhecimentos sobre a estrutura dos átomos e moléculas utilizando para isso um novo instrumento da física – o desenvolvimento da testabilidade experimental. Einstein e Infeld em *The Evolution of Physics*, anotando que fora necessária "uma corajosa imaginação científica para reconhecer que o fundamental para a ordenação e a compreensão dos acontecimentos podia não ser o comportamento dos corpos; mas o comportamento de alguma coisa que se interpõe entre eles, isto é, o campo -"(EINSTEIN, INFELD, 1988), indicam a nova forma usada pelos físicos para explicar as radiações: estudando os efeitos produzidos por elas em um dado meio, através de métodos que pudessem evidenciar sua presença, utilizando pelo menos uma propriedade física que fosse função da quantidade de radiação aplicada.

Em julho de 1896 um exemplo severo de dermatite radioinduzida foi publicado, levando posteriormente à recomendação do primeiro limite de dose por dia (INKRET, MEINHOLD, TASCHNER, 1995). Este limite foi baseado não em dados biológicos e sim na quantidade mínima de radiação para se conseguir uma exposição observável em uma placa fotográfica. Bem mais tarde, durante a segunda guerra mundial, devido a necessidade urgente de monitorar a dose recebida por trabalhadores do projeto Manhattan (FRAME, 2004) a placa veio a ser utilizada como dosímetro. Atualmente os filmes fotográficos são largamente utilizados como dosímetro para monitoração pessoal. A grosso modo, consiste de uma base polimérica com duas camadas de emulsão contendo cristais de brometo de prata, uma mais sensível que a outra, podendo ser utilizado para a detecção de radiação gama, raios X e nêutrons.

A expansão dos conhecimentos referente aos efeitos da radiação em produtos químicos, biológicos e físicos e sua relação com as doses aplicadas possibilitaram o surgimento de diversos dosímetros. Em 1902, Guido Holzknrecht explorou as mudanças de cor para quantificar a dose de radiação absorvida (FRAME, 2004), utilizando um disco amarelo

que escurecia após a exposição aos raios X. Entretanto, a resposta do dosímetro era muito afetada pela temperatura e umidade, sendo assim rejeitado pela comunidade científica e médica. Em 1904 Raymond Sabouraud e Henri Noiré desenvolveram um dosímetro em pastilha que mudava de verde para amarelo-laranja após a exposição aos raios X (FRAME, 2004). Após este, vários dosímetros foram desenvolvidos, baseando-se no fato de que a mudança de cor pode ser relacionada a dose absorvida em alguns compostos químicos irradiados.

Em 1903 Pierre Curie e Albert Laborde foram os primeiros a usarem calorimetria na análise da radioatividade de materiais para quantificar a energia do rádio (FRAME, 2004). O princípio de funcionamento do calorímetro é simples. É medida a quantidade total de energia que é cedida como calor em uma massa isolada termicamente. Esta medida da energia, por unidade de massa, fornece diretamente a dose absorvida. A quantidade de calor depositado nesta massa isolada termicamente é geralmente medida com um termopar pequeno ou um termistor, e a verificação de sua resposta em função do calor absorvido é freqüentemente feita pelo uso de um aquecedor elétrico colocado no absorvedor.

Em 1908 Villard sugeriu que, como os raios X mudam a condutividade elétrica do ar quando o atravessa, medir esta mudança poderia ser útil como uma maneira de determinar a dose absorvida (FRAME, 2004). Este efeito resulta do fato da radiação ter o poder de arrancar elétrons dos átomos com os quais interagem, dando-lhes uma carga elétrica, em um processo conhecido como ionização. Assim surgiram as câmaras de ionização.

Vários métodos de análise foram sendo usados para possibilitar a quantificação de dose absorvida em um determinado material e desta forma foram surgindo diversos sistemas dosimétricos. Estes sistemas consistem não somente no dosímetro utilizado, mas também nos instrumentos que medem o efeito induzido pela radiação neste dosímetro, em uma posição e em um material determinado. Desde então foram desenvolvidos vários dosímetros de estado

sólido, tais como soluções químicas, detectores de diamante, semicondutores, cerâmica amorfa, e sensores fluorescentes (MCLAUGHLIN, DESROSIERS, 1995).

Marie Curie propôs o primeiro mecanismo geral de reação induzida pela radiação de altas doses, sugerindo que o efeito inicial da radiação é a produção de íons, gerando modificações químicas observáveis nos materiais irradiados (CAMINATI, 2006). Curie e Debiere observaram modificações químicas induzidas por sais hidratados de rádio que emitiam gases continuamente. Geisel demonstrou que uma solução aquosa de brometo de rádio possuía um comportamento similar. Foi verificado depois, que tal gás era uma mistura de hidrogênio e oxigênio, provenientes da dissociação da molécula de água induzida pela radiação produzida pelo radionuclídeo rádio. Estes estudos foram realizados em sistemas gasosos. Kailan (CAMINATI, 2006) conseguiu realizar o mesmo estudo em sistemas sólidos utilizando sais de urânio que emitiam radiações bem mais intensas. Desta forma proliferaram estudos sobre a radiólise da água e de soluções aquosas. O interesse pelos efeitos químicos e físicos da radiação de altas doses cresceu muito depois da segunda guerra mundial graças a crescente disponibilidade de radionuclídeos. Estudos químicos visavam identificar e determinar produtos gerados pela interação da radiação com sistemas químicos diferentes, a presença e atividade de íons, moléculas em estado excitado e, em particular, na formação de radicais em grande variedade de sistemas físicos (CAMINATI, 2006).

Atualmente é vasto o conhecimento que se tem com relação a interação da radiação eletromagnética com a matéria. No apêndice A apresentamos um resumo a respeito das interações da radiação gama com o meio, em especial com a água. Isto porque na maioria das aplicações de altas doses a água é usada como meio de referência, pois os produtos de interesse são, em sua maioria, de densidade próxima da água.

2.2.1 - Classificação dos Dosímetros

Os dosímetros podem ser classificados quanto à sua exatidão em quatro classes (IAEA, 2002):

a) Dosímetro Padrão Primário – permitem uma medida absoluta da dose absorvida e possuem referência somente ao sistema internacional de unidades e constantes físicas fundamentais. Não necessitam ser calibrados. Este tipo de sistema dosimétrico geralmente é mantido e operado por laboratórios padrões nacionais e são usados para fornecer o padrão básico para o uso no país. Há dois tipos de dosímetros padrões primários: câmaras de ionização e calorímetros que já foram descritos anteriormente.

b) Dosímetro de Referência – são dosímetros de qualidade metrológica elevada e que podem ser usados como padrões de referência para calibrar outros dosímetros. Por sua vez, necessitam ser calibrados com um padrão primário, geralmente com o uso de dosímetros de transferência. No caso dos dosímetros de altas doses utilizados como referência geralmente incluem os dosímetros de Fricke, cerico-cerosos, dicromato de prata e potássio e de alanina.

c) Dosímetros de Transferência – se definem como sistemas dosimétricos suficientemente precisos e estáveis para que, uma vez calibrados com um padrão de referência, podem ser transportados para uma instalação radiativa, para serem usados na calibração dos sistemas dosimétricos de rotina. São usados transferindo informações de dose de um laboratório credenciado para que se estabeleça a rastreabilidade aos padrões. São normalmente os dosímetros de referência que podem ser transportados de um lugar a outro. Os sistemas dosimétricos de alanina, etanol-clorobenzeno e alguns polímeros radiocrômicos são muito

convenientes para dosimetria de transferência. Em certas circunstâncias, podem servir como dosímetros de transferência os sistemas dosimétricos de solução aquosa como o de sulfato cérico e dicromato, em suas diferentes formas.

d) Dosímetros de Rotina – são usados para monitorar o processo de irradiação para controle da qualidade. Devem freqüentemente ser calibrados com os dosímetros de transferência ou referência. Não se exige especiais qualidades de precisão e podem apresentar uma incerteza de até 10%.

Um segundo método de classificar os sistemas separa-os em dois tipos, i.e., sistemas físicos e sistemas químicos, considerando a natureza da variação induzida pela radiação ionizante utilizada para determinar as doses de absorção (CAMINATI, 2006). Quando a variação é física, i.e, como temperatura e propriedades elétricas, teremos sistemas dosimétricos físicos, como é o caso dos sistemas calorimétricos, câmaras de ionização e semicondutores. Quando esta variação é química, i.e., como o equilíbrio de oxi-redução e radiólise em geral, teremos sistemas dosimétricos químicos. Estes por sua vez se dividem em líquidos (soluções aquosas) e sólidos, que consistem em materiais inorgânicos cristalinos e materiais orgânicos. Na Figura 2.1 apresentamos um esquema demonstrando esta classificação.

Métodos Dosimétricos de Análise

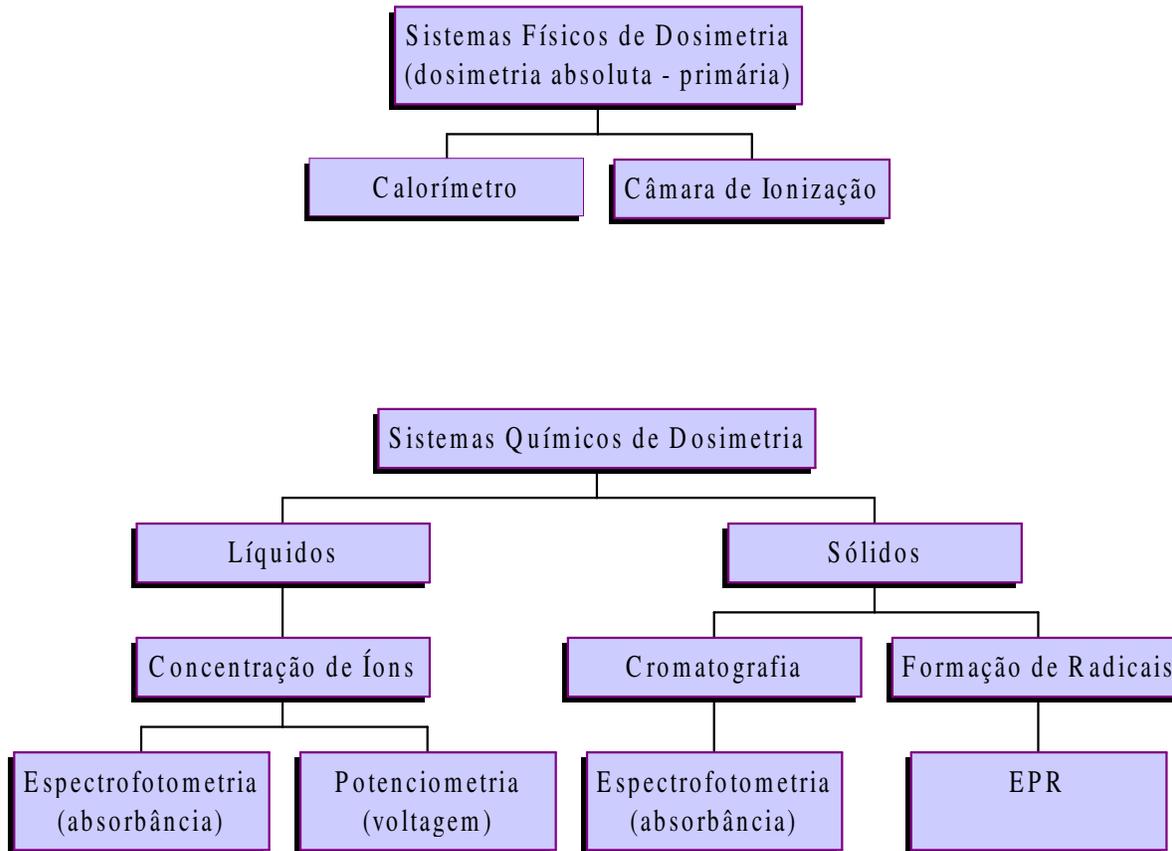


Figura 2.1 – Desenho esquemático mostrando a classificação dos sistemas de dosimetria em físicos e químicos. (Fonte: Caminati, 2006)

Na Tabela 2.1 relacionamos as características dos principais dosímetros utilizados para altas doses, separados entre líquidos e sólidos. A tabela mostra a faixa de dose absorvida e taxa de dose absorvida recomendada para cada tipo de sistema, assim como o nível de precisão, método de análise utilizado na leitura dos dosímetros e sua dependência em relação à temperatura de irradiação. A dose absorvida é a grandeza mais utilizada em dosimetria de altas doses e a sua medição requer muita atenção no uso das grandezas pertinentes, que podem ser observadas no apêndice B.

Tabela 2.1 – Características dos principais dosímetros para altas doses atualmente em uso (Fonte: IAEA, TR409, 2002).

Características de Alguns Dosímetros Líquidos					
Dosímetro	Método de Análise	Faixa de Dose Absorvida Recomendada (kGy)	Taxa de Dose Absorvida Recomendada (Gy.s ⁻¹)	Dependência da Temperatura de Irradiação (°C ⁻¹)	Nível de Precisão Nominal
Fricke (Sulfato Ferroso)	Espectrofotometria UV	4.10 ⁻² – 4.10 ⁻¹	≤ 10 ⁶	+0,16%	2 – 3%
Sulfato Ferroso Oxigenado	Espectrofotometria UV	4.10 ⁻² – 2	≤ 10 ⁷	+0,16%	2 – 3%
Super Fricke (Sulfato Ferroso e Cobre)	Espectrofotometria UV	5.10 ⁻¹ – 5	≤ 10 ⁶	+0,20%	2 – 3%
Sulfato Cerico-Ceroso	Espectrofotometria UV ou Eletroquímico	1 – 10 ³	Depende (Ce ⁺³)		3 – 5 %
Dicromato de Potássio	Espectrofotometria UV	5 – 5.10 ¹	0,70 – 500	-0,20%	3 – 5 %
Dicromato de Prata	Espectrofotometria UV	1 – 10 ⁻¹		-0,20%	3 – 5 %
Ácido Oxálico	Titulação Potenciométrica	5 – 10 ³	1.0 - 10 ⁸	-0,07%	≈ 5
Clorobenzeno	Oscilometria	1 – 10 ²	Vários		≈ 5
Características de Alguns Dosímetros Sólidos					
Amino ácidos	EPR	10 ⁻³ – 10 ⁻²	≤ 10 ⁸	+0,20 – 0,30%	3 – 5%
Amino ácidos	Lioluminescência		≤ 10 ³	+0,35%	≈ 5
Fluoreto de Lítio (LiF)	Termoluminescência	10 ⁻⁹ – 1.0	≤ 10		
Fluoreto de Lítio (LiF)	Espectrofotometria	1 – 10 ³	≤ 10 ¹⁰		≈ 5
Polimetil-metacrilato (PMMA)	Espectrofotometria UV	1 – 10 ²	≤ 10 ⁶		≈ 5
Polimetil-metacrilato (PMMA)	Espectrofotometria VIS	1 – 5.10 ¹	≤ 10 ⁶		≈ 5

2.2.2 - Características dos Principais Dosímetros de Referência

a) O dosímetro de Fricke

O dosímetro de Fricke é um sistema confiável de medição de dose absorvida, baseado na oxidação de íons de ferro (Fe⁺²) para (Fe⁺³) induzido por exposição à radiação. É medido pelo método de espectrofotometria UV-VIS com a utilização de cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm, preferencialmente equipado com compartimento de controle de temperatura ou laboratório climatizado. As medições das soluções irradiadas são realizadas no

comprimento de onda de 304 nm. A solução de Fricke é altamente sensível às impurezas, particularmente impurezas orgânicas. A temperatura durante a irradiação deve estar dentro da escala 10-60°C. Sua resposta útil é limitada à doses de 20 Gy a 7 kGy (ASTM, 1984).

b) Alanina-EPR (Ressonância Eletrônica Paramagnética)

Este sistema de dosimetria fornece uma maneira confiável para medir dose absorvida baseado na geração de radicais na parte cristalina do dosímetro. A energia da radiação é armazenada nestes radicais livres, e sua concentração pode ser medida por um espectrofotômetro EPR. Esta medida não é destrutiva, assim os dosímetros de alanina podem ser lidos várias vezes. A escala aplicável de dose é 1-10⁵ kGy (ASTM, 1994).

c) Sulfato Cérico-ceroso

Neste sistema dosimétrico a radiação conduz à redução entre as espécies produzidas pela radiólise do solvente. As doses na faixa de 0.5-50 kGy podem ser determinadas pela análise de espectrofotometria convencional na região ultravioleta, ou medindo a diferença no potencial eletroquímico entre as soluções irradiadas e não irradiadas em um potenciômetro eletroquímico (ASTM, 1993).

d) Dicromato de prata e potássio

São baseados na redução radiolítica do Cr⁺⁶ na forma de $[Cr^{2}O_7]^{2-}$ para Cr⁺³ em soluções aquosas acidificadas. A escala aplicável de dose é 2-50 kGy. Pode ser usado para

uma escala mais baixa de dose, de 2 a 10 kGy, quando somente o dicromato de prata é usado (ASTM, 1984).

e) Etanol-clorobenzeno (ECB)

O sistema de dosimetria de ECB é baseado no processo da formação radiolítica do ácido clorídrico (HCl) em soluções aquosas de etanol - clorobenzeno pela radiação ionizante. A escala útil de dose é 10 Gy a 2 MGy (ASTM, 2002).

2.2.3 - Característica dos principais dosímetros de rotina

As funções dos dosímetros rotineiros são diferentes daquelas dos dosímetros de referência. Sua função principal é o controle do processo durante a irradiação do produto. São empregados também na monitoração cotidiana das variações dos campos de radiação (IAEA, 2002). Embora não possuam tanta exatidão ou reprodutibilidade em sua resposta à irradiação quanto os dosímetros de referência, são geralmente muito mais práticos e versáteis para o uso diário. Os sistemas rotineiros devem ser relativamente baratos e fáceis de manipular e devem ter uma resposta que possa ser facilmente medida visto que são usados geralmente em um número e frequência muito maiores do que os dosímetros de referência. Devem frequentemente ser calibrados com os dosímetros de referência ou de transferência, porque não podem ser suficientemente estáveis e independentes das condições ambientais ou do campo de radiação e, podem mostrar significativas variações de grupo para grupo. Entre as complicações que podem interferir com a utilização eficaz de um sistema rotineiro de dosimetria é a dependência da resposta do dosímetro que pode ser influenciado pela taxa de dose, o espectro da radiação e circunstâncias ambientais (temperatura, atmosfera, umidade,

luz, etc.), e alguns outros fatores (IAEA, 2002). Tais outros fatores incluem: impureza ou efeito de produtos químicos, variação do tamanho (espessura), etc. Diversos sistemas de dosimetria são usados para a dosimetria rotineira nos processos de irradiação que envolvem altas doses. Alguns dosímetros de referência são usados frequentemente como dosímetros rotineiros, tais como o cerico-ceroso, ECB e alguns dosímetros de alanina.

O desenvolvimento da aplicação de novos métodos de análise na dosimetria de altas doses possibilitou o surgimento de novos materiais a serem utilizados como dosímetros (MCLAUGHLIN, 1993). A lioluminescência é um exemplo destas inovações. A técnica se baseia na emissão de luz de um material seco irradiado previamente e depois diluído em água ou outro solvente apropriado. A lioluminescência está sendo extensamente utilizada em instalações radioativas para medir níveis elevados de radiação utilizando sacarídeos e aminoácidos (MILLER, LIQING, 1985). A sacarose também vem sendo analisada como dosímetro através da técnica de ressonância eletrônica paramagnética (EPR) (AZORIN, 1989). Este método baseia-se na aplicação de um campo magnético externo para interagir com átomos e moléculas que possuam um ou mais elétrons não pareados. A espectroscopia de EPR mede essencialmente a energia necessária para reverter o spin de um elétron não pareado (LEAL, 2004). A EPR é o método utilizado também na utilização de celulose como dosímetro. A celulose é um polímero natural bastante resistente e sua análise é realizada de maneira semelhante à sacarose onde são analisados os radicais formados pela irradiação (MCLAUGHLIN, WEI-ZHEN, CHAPPAS, 1987). Outros polímeros naturais e sintéticos foram propostos para uso em dosimetria acompanhando a já bem estabelecida dosimetria com alanina (MCLAUGHLIN, 1991).

2.2.4. – Sistemas Dosimétricos de Altas Doses Baseados em Polímeros

O uso de polímeros na dosimetria de altas doses de radiação gama significou um avanço considerável no desenvolvimento de novos materiais para monitoração de rotina em instalações radiativas (MCLAUGHLIN, 1991). Os dosímetros de Poli(cloreto de vinila) (PVC), por exemplo, foram testados e aprovados para dosimetria de altas doses (SIDNEY, LYNCH, WILLET, 1990). Baseiam-se na mudança de absorção radioinduzida no comprimento de onda de 615nm com escala útil entre 10^3 e 10^5 Gy. É recomendado para verificação na uniformidade de doses e para monitorar se o valor de dose requerido foi alcançado. Entretanto requerem tratamento térmico após a irradiação (IAEA, 2002).

Uma boa parte dos dosímetros poliméricos são radiocrômicos, ou seja, exploram mudanças de cor para quantificar a dose de radiação absorvida. Eles vieram de encontro aos avanços nas técnicas de tratamentos médicos com radiação ionizante. Novas técnicas que, cada vez mais, precisam ser verificadas antes da aplicação do tratamento no paciente. Os melhores resultados e perspectivas na procura por dosímetros adequados são os géis poliméricos porque permitem a visualização tridimensional da dose, são tecido equivalentes, não apresentam dependência angular com a radiação incidente e possuem uma resolução espacial milimétrica (BUTSON, YU, CHEUNG, METCALFE, 2003). O gel de polivinil pirrolidona é um exemplo, possuindo uma larga escala de medida de dose (MOUSSA, 2003). Dois outros dosímetros desenvolvidos com a finalidade de oferecerem dosimetria tridimensional são dosímetros de Fricke em uma solução de acetato de polivinila (PVA) (JANOVSKY, 1988). Em géis de Fricke, os íons de Fe^{2+} são convertidos em íons de Fe^{3+} com uma mudança correspondente nas propriedades paramagnéticas que podem ser medidas por ressonância ou por sistemas óticos. Com a exposição à radiação, os monômeros da solução polimérica submetem-se a uma reação de polimerização, tendo por resultado uma matriz

tridimensional do gel polimérico. Pode ser armazenado por longos períodos antes da exposição à radiação, o que constitui uma grande vantagem sobre os demais.

Dosímetros de polidiacetilena são extensamente usados em aplicações médicas que requerem baixa doses (abaixo de 1 Gy) (CHU, 1989). Dentre as aplicações destes polímeros incluem dosimetria in vivo para avaliação de doses nas camadas superficiais e subcutâneas do tecido, definição espacial da dose em tratamento por braquiterapia (tratamento do câncer com o uso de fontes radioativas colocadas dentro do tecido do paciente), entre outras. Possuem as vantagens da elevada definição espacial e sensibilidade espectral com variações relativamente baixas. Além disso, não é necessário o uso de produtos químicos para verificação da mudança de cor. A formação da imagem ocorre através do processo de polimerização, em que a energia é transferida de um fóton ou de uma partícula energética à parte receptiva incolor da molécula, iniciando o surgimento da cor através das mudanças químicas. Outras vantagens dos polímeros radiocrômicos são sua faixa larga de resposta (10 a 10^6 Gy), sua grande disponibilidade e custo relativamente barato. As desvantagens de alguns destes sistemas incluem a dependência da resposta em relação à temperatura e umidade durante a irradiação, a variabilidade da resposta em taxas de dose elevadas, sensibilidade à luz ultravioleta, e a variabilidade das características de resposta em alguns casos.

Um outro exemplo de dosímetro já usado em radioterapia é o GafChromicTM que é fornecido com duas escalas de doses de resposta, 10 a 10^3 Gy (GafChromic MDTM) e 10^1 a 10^4 Gy (GafChromic DM-1260TM) (MILLER, BATSBERG-PEDERSEN, KARMAN, 1987). São lidos com espectrofotômetros em determinados comprimentos de onda que correspondem às faixas de absorção radioinduzidas permitindo leituras de doses em uma faixa relativamente larga. Os sistemas exibem uma expressiva dependência da resposta em relação a temperatura durante a irradiação, mas a dependência da umidade é pequena. As películas são também

consideravelmente menos sensíveis à luz ultravioleta ambiental (por exemplo, luz fluorescente branca) do que os dosímetros radiocrômicos de nylon (MCLAUGLIN, 1991).

Um avanço importante dos dosímetros radiocrômicos a base de nylon (FWT 60-OOTM) foi a adição de uma cor de fundo amarela gerando um novo dosímetro (FWT-460TM). Esta cor estável e uniforme tem um pico de absorção (430 nanômetro) longe da faixa de absorção azul (600 nanômetro) induzida pela radiação, de modo que a espectrofotometria nos dois comprimentos de onda, depois da irradiação, torna desnecessário a pré-irradiação cuja finalidade era medir a densidade ótica e, desta forma, evitando também a medida da espessura. A escala de resposta para esta película é 3×10^3 a 6×10^4 Gy (MCLAUGLIN, 1991). Outra película radiocrômica para doses muito elevadas (10^4 a 5×10^5 Gy) consiste no polímero polivinil butiral (PVB) (RAGEH, 1986) que, misturado com uma tintura radiocrômica, combina flexibilidade e densidade ótica fornecendo assim excelentes propriedades para um dosímetro. Pode ser dobrado, posicionado em tubulações internas e pequenas aberturas de formas altamente irregulares sem danificá-lo ou alterar o resultado das medidas. Na tabela 2.2 apresentamos alguns sistemas dosimétricos que utilizam polímeros.

Tabela 2.2 - Principais sistemas dosimétricos com uso de polímeros através da análise por espectroscopia. (Fonte: Mclaughlin, 1995).

Tipo de Polímero	Exemplos	Comprimento de Onda para Análise (nm)	Faixa de Dose Absorvida (Gy)
Poliolefinas	Polietileno	216.5, 232.5	$5 \times 10^4 - 4 \times 10^5$
Celulósicos	Diacetato de Celulose CDA	395	$10^4 - 10^6$
	Triacetato de Celulose -CTA	309, 320	$10^4 - 2 \times 10^5$
Poliésteres	Polietileno	330	$10^4 - 2 \times 10^5$
Acrílicos	Gammachrome	530	$10^2 - 3 \times 10^{3+}$
	PMMA azul	402, 450, 643	$5 \times 10^3 - 5 \times 10^4$
	PMMA branco	314	$5 \times 10^3 - 5 \times 10^4$
	Tintura Azo CO-PD(A)	542	$2,5 \times 10^2 - 2,5 \times 10^3$
Vinis	Poli (cloreto de Vinila) PVC	615	$10^3 - 10^5$
	Poli (álcool vinílico) - PVA	490	$10^2 - 10^5$
	Polivinil pirrolidona - PVP	520	$10^4 - 10^5$
	Polivinil butiral - PVB	554	$10^3 - 10^5$
		600	$10^1 - 10^4$
Poliesteres	Poliester (GrafCromic)	650, 633, 600, 400	$10^1 - 10^4$

2.2.5 – PMMA

No que se refere ao uso de dosímetros poliméricos o polimetacrilato de metila (PMMA) é sem dúvida o mais utilizado e por isso vamos nos estender um pouco mais na sua descrição. É conhecido por polimetacrilato de metila, ou por suas designações comerciais: Lucite (Dow Chemical), Plexiglas (Rohm & Hans) ou Perspex (ICI). Reúne uma combinação extraordinária de propriedades óticas (brilho, estabilidade à luz e à atmosfera) e facilidade de conformação. É usado na forma de placas prensadas. Pode ser formulado em uma variedade de cores transparentes, translúcidas e opacas (RAGEH, 1986).

Diversos tipos de PMMA são especialmente preparados contendo determinadas tinturas que tornam-se mais escuras quando irradiadas (IAEA, 2002). Estes incluem o Perspex vermelho 4034, o Perspex ambarino 3042 e o Gammachromeano, e são fornecidos em malotes selados porque, se desprotegidos, são sensíveis à mudança de umidade. Eles devem ser mantidos nestes malotes selados durante a irradiação e serem removidos somente para a análise no espectrofotômetro.

a) Procedimento de Dosimetria

Para ser irradiado o dosímetro deve ser cercado com algum material plástico para conseguir condições de equilíbrio eletrônico. Após a irradiação e antes de medir a absorvância, o espectrofotômetro deve ser ajustado no comprimento de onda selecionado (603 ou 651 nanômetro) com a largura do feixe de 0.4 milímetros. O dosímetro é colocado então verticalmente no suporte, e o valor da absorvância determinado. Após a leitura o dosímetro é removido do suporte e a sua espessura, d , determinada através de um feixe luminoso de análise usando um medidor de espessura calibrado (um micrômetro, por exemplo). A

absorbância específica k , induzida pela radiação, é calculado como $k = A/d$, onde d é a espessura de um dosímetro individual. A dose pode então ser calculada do valor específico da absorção usando a curva de calibração para o sistema de dosimetria. A informação do fornecedor deve ser consultada a respeito da aplicabilidade deste sistema observando vários parâmetros, tais como a dose, a taxa de dose e a temperatura (IAEA, 2002).

b) Precisão

Os dosímetros de PMMA cobrem a escala de doses usada tipicamente em vários processos que utilizam radiação gama. Com o uso apropriado, as medidas podem ser feitas com uma precisão melhor que 1.5% (IAEA, 2002).

c) Curvas de Resposta dos Dosímetros de PMMA

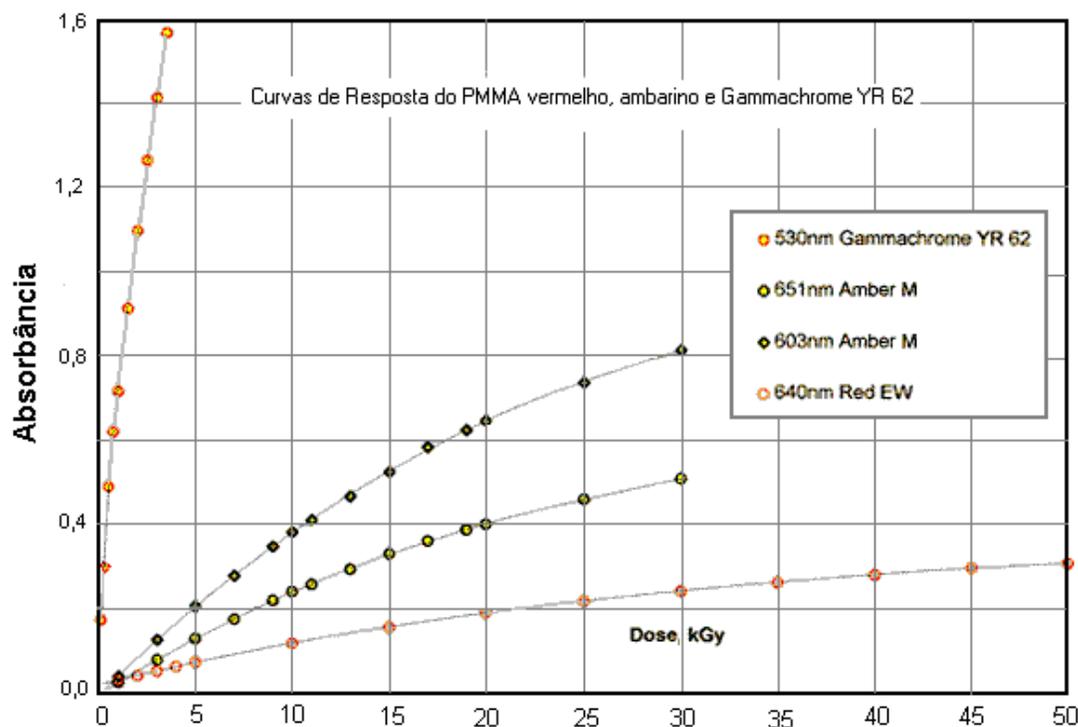


Figura 2.2 – Curva de resposta de dose em relação à absorbância dos dosímetros PMMA Harwell Gammachrome, Amber e Red EW. (Fonte: Harwell, 2007).

Os polímeros de PMMA são os mais utilizados para dosimetria de rotina em irradiadores industriais por suas qualidades ópticas, estabilidade, precisão e praticidade na leitura (CONCEIÇÃO, 2006). Estas características resumem o que se espera de um dosímetro e por isso as apresentamos como referência para definição das características ideais em qualquer material que se pretende utilizar em dosimetria de altas doses.

Conforme foi demonstrado neste capítulo, a aplicação da radiação ionizante para processos industriais e médicos é uma tecnologia em constante expansão e possui diversas aplicações tais como: esterilização de produtos, tratamento e diagnóstico médico, modificação de polímeros e gemas, etc. Os efeitos induzidos pela radiação gama em um dado material dependem, entretanto, da deposição precisa de doses durante a irradiação. Estes processos são controlados por normas e padrões que possuem o objetivo de garantir que a dose requerida mínima foi depositada sem exceder a dose máxima permissível para cada processo. Neste contexto o papel da dosimetria é essencial e pode ser classificada quanto a sua precisão em primários, de referência, transferência ou de rotina. Podemos classificá-los também conforme o método utilizado de leitura em químicos e físicos. Alguns sistemas foram brevemente descritos dando-se mais detalhes a respeito do dosímetro de PMMA por ser o mais utilizado em processamentos industriais. Procuramos desta forma estabelecer o contexto no qual pretendemos inserir mais uma opção em dosímetros poliméricos para altas doses de radiação gama.

3 - Polímeros

Os polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular relativa, resultante de reações químicas de polimerização. São macromoléculas formadas a partir de unidades chamadas meros. Monômero é o nome dado à molécula constituída de um único mero. O número de unidades estruturais repetidas, numa macromolécula é chamado grau de polimerização. Por sua vez, polimerização são reações químicas intermoleculares pelas quais os monômeros são ligados na forma de meros à estrutura molecular formando longas cadeias. Alguns polímeros podem ser constituídos da repetição de dois ou mais meros. Neste caso, eles são chamados de copolímeros (AKCELRUD, 2007).

O monômero é obtido a partir do petróleo ou gás natural. É possível obter monômeros a partir da madeira, álcool e carvão, pois todas essas matérias primas são ricas em carbono, o átomo principal que constitui os materiais poliméricos. No passado, os monômeros eram obtidos de resíduos do refino do petróleo. Hoje, o consumo de polímeros é tão elevado que esses resíduos de antigamente tem de ser produzidos intencionalmente nas refinarias.

Os materiais poliméricos são usados desde a antiguidade. Contudo, nesta época, somente eram usados materiais poliméricos naturais. A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada porque envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Em 1849 se deu o desenvolvimento do processo de vulcanização da borracha natural por Charles Goodyear. Nessa época começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais. Somente no início do século XX os processos de polimerização foram viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Em 1920 o conceito de macromoléculas proposto por Staudinger lhe conferiu o prêmio Nobel de química em 1953 (CANEVAROLO, 2004).

3.1 - Classificação dos Polímeros

As classificações mais comuns envolvem a estrutura química, o método de preparação e as características tecnológicas. A classificação segundo a estrutura química consiste na classificação conforme os grupos funcionais presentes nas macromoléculas, estas serão classificadas em poliamidas, poliésteres, etc. Quanto ao método de preparação, são divididos, em linhas gerais, em polímeros de adição e polímeros de condensação, conforme ocorra uma simples adição, sem subproduto, ou uma reação em que são abstraídas dos monômeros pequenas moléculas, como HCL, H₂O, KCL. As características tecnológicas, que impõe diferentes processos tecnológicos, são a base da classificação dos polímeros termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados termoplásticos. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos (thermoset) (MANO, 1988).

3.2 - Polímeros Lineares

São polímeros que possuem cadeias macromoleculares, baseadas na repetição da unidade monomérica, e que não apresentam nenhuma ligação química entre as cadeias. São exemplos de polímeros lineares o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(acetato de vinila) (PVA), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliuretanos (PU), além dos fluorados (MANO, 1988).

O PE é muito usado em embalagem de produtos alimentícios, farmacêuticos, químicos e embalagens em geral. O PP é usado como piso do tipo carpete, seringas de injeção descartáveis, tubos para cargas de caneta esferográfica. O PS é semelhante ao vidro e é usado

em utensílios domésticos rígidos, no isolamento ao frio e em pranchas flutuadoras. Todos possuem características semelhantes quanto à resistência química e a solvente e baixo custo (MANO, 1988).

O PVC é muito utilizado como tubo rígido para água e esgoto, toalhas de mesa, cortinas, bolsas e roupas de couro artificial, revestimento de fios e cabos elétricos, pisos, brinquedos, sapatos, forro de poltronas e de estofados de automóveis. Possui resistência à chama, semelhança com o couro e baixo custo. É utilizado como dosímetro para altas doses de radiação gama, mas necessita de tratamento térmico após a irradiação para que possa ser lido (MANO, 1988).

A propriedade mais importante do PVA é sua adesividade que possibilita seu uso como adesivos para papel e tintas de parede. O PMMA é semelhante ao vidro, possui resistência a agentes atmosféricos e ao impacto. É utilizado na fabricação de vidraças, painéis, letreiros e decorações. É também muito usado em dosimetria de altas doses em campos de radiação gama (CANEVAROLO, 2004).

O PU possui muita resistência à abrasão e é bastante flexível. São muito usados como espuma flexível, em estofados e forro de tapetes (MANO, 1988).

3.3 - Polímeros Lineares Fluorados

Os fluoroplásticos são termoplásticos cujo elemento mais ativo é o flúor, ao invés do carbono. Apresentam propriedades notáveis: maior estabilidade química, resistência a altas temperaturas, coeficiente de atrito extremamente baixo e excelentes propriedades dielétricas sobre uma ampla faixa de temperatura (AKCELRUD, 2007). São exemplos de fluoropolímeros o politetrafluoro-etileno (PTFE), o policlorotrifluoro-etileno (PCTFE) e o poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF).

O PTFE é mais conhecido como Teflon e é muito usado como válvulas e torneiras. O PCTFE possui alta permeabilidade a gases e é utilizado como diafragmas, gaxetas, etc (MANO, 1988). O PVDF tem sido amplamente estudado devido à sua importância científica e tecnológica. As aplicações desse material são favorecidas pela facilidade de processamento na forma de filmes altamente flexíveis, com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas, além de apresentar propriedades piro e piezoelétricas (FARIA, 1999). O presente trabalho se dedica especificamente ao estudo deste polímero e seu copolímero P(VDF-TrFE) com o objetivo de avaliar a possibilidade de usá-los como dosímetros de altas doses.

3.3.1 - O PVDF e seus Copolímeros

O PVDF é um polímero de adição, ou seja, formado por adições sucessivas de unidades moleculares repetidas chamadas monômeros. O monômero fluoreto de vilinideno, $CH_2 - CF_2$, foi sintetizado pela primeira vez no início do século passado (NALWA, 1995). O monômero é um gás em condições normais de temperatura e pressão, tendo o ponto de ebulição de -85°C . Quanto a estrutura molecular o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias. Esses dipolos são formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono. Seu peso molecular é da ordem de 105 g/mol, correspondendo a 2000 unidades de repetição. A conformação dos segmentos da cadeia do PVDF resulta da combinação dos dois arranjos de ligação torsional que mais minimizam a energia potencial das cadeias, originadas das interações estéricas e eletrostáticas internas. Em tais arranjos, os monômeros formam entre si ângulos de 180° (ligações “trans” ou “t”) ou de $\pm 60^\circ$ (ligação “gauche $^\pm$ ” ou “g $^\pm$ ”). Partindo destas conformações, podem-se obter segmentos ttt, tg $^+$, t $_2$ g $^+$, t $_3$ g $^+$, g $^-$ tg $^+$, etc, cuja combinação irá determinar a característica macroscópica do polímero cristalino que pode

cristalizar-se em, pelo menos, quatro estruturas cristalinas diferentes dependendo das condições de preparo das amostras. Estas estruturas são usualmente denominadas α , β , γ , e δ . (LOVINGER, 1982). No seu estado natural, i.e., logo após a cristalização, as cadeias do PVDF se arranjam dentro das lamelas de forma que a maioria das ligações torsionais sejam do tipo tg^+tg^- . Nesta conformação, os dipolos elétricos CF_2 têm componentes paralela e perpendicular ao eixo da cadeia, conforme a Figura 3.1a.

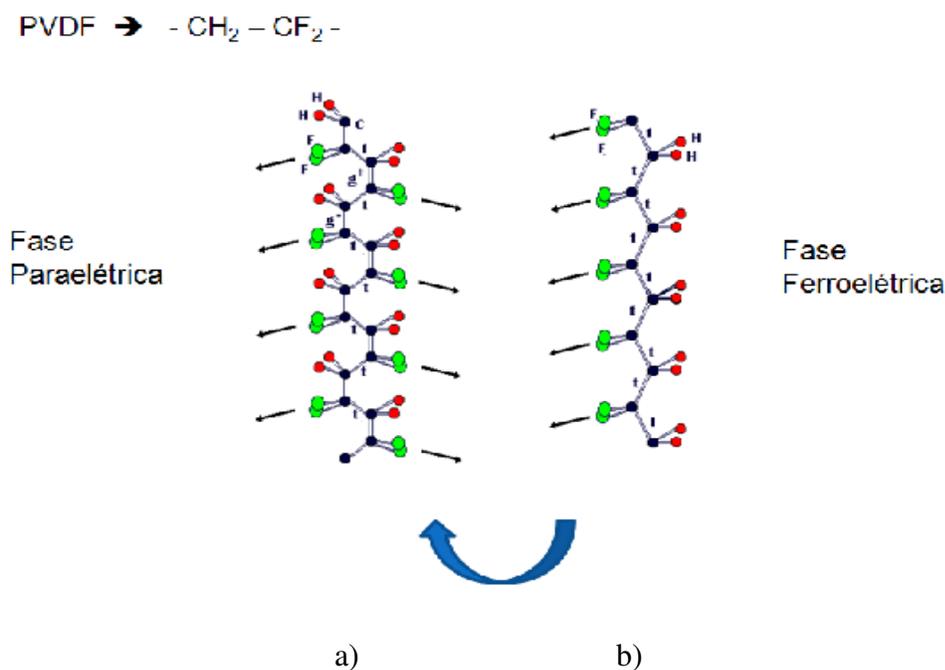


Figura – 3.1 – Representação esquemática das duas conformações de cadeias mais comuns do PVDF. a) fase α e b) fase β . As setas indicam a projeção dos dipolos CF_2 no plano definido pelas ligações dos átomos de carbono. (Fonte: Faria, 1999).

Ao formar a malha cristalina elementar estas componentes se anulam, caracterizando assim uma fase paraelétrica em todo o polímero que corresponde à fase α do PVDF. A partir dela pode-se obter as outras três fases através de tratamentos mecânicos, térmicos e/ou elétricos adequados. Além da mudança de fase, a orientação dos dipolos pode ocorrer sob um campo elétrico. A mudança induzida pelo campo na orientação dipolar e na mudança de fase pode ocorrer pela rotação do flúor ao redor da ligação carbono-carbono ou por rotação dos segmentos moleculares ao redor do seu eixo ou ambas. A fase β (polar) é considerada a mais

importante por apresentar atividades piezoelétrica e piroelétrica mais elevadas. Essa fase é geralmente obtida através do estiramento mecânico uniaxial ou biaxial, em condições adequadas de temperatura e razão de estiramento de filmes na fase α e passam a apresentar uma conformação ttt zigzag (Figura 3.1.b.), onde as componentes dos dipolos CF_2 ficam todas essencialmente normais ao eixo molecular.

Diversos procedimentos podem ser usados na conversão de uma fase para outra. Na Figura 3.2 é apresentado um diagrama que indica as várias formas pelas quais as diversas fases podem ser obtidas.

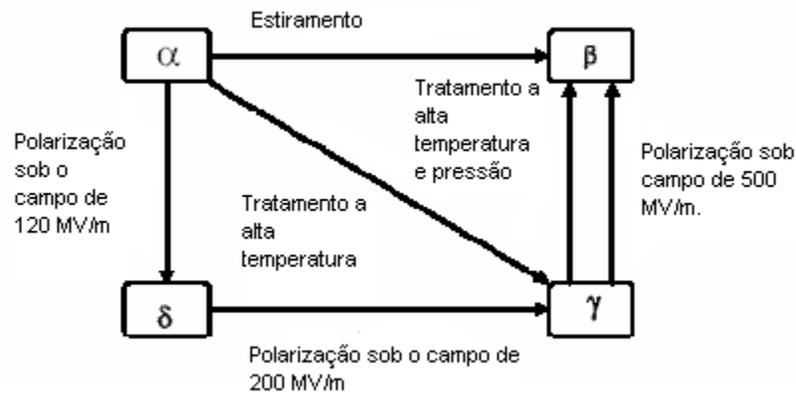


Figura 3.2 – Interconversão entre as diferentes fases do PVDF com tratamento mecânico e térmico. (Fonte: Lovinger, 1982).

O processo de cristalização do PVDF pode ser entendido pelo crescimento de lamelas do centro para fora formando pilhas, conhecidas como esferulitas por apresentarem estruturas esféricas. Estas lamelas têm tipicamente 10 nm de espessura e 20 μm de comprimento, dependendo das condições de cristalização. O material amorfo tem a característica de um líquido superresfriado, com uma temperatura de transição vítrea, T_g , de aproximadamente -50°C e, como o comprimento das cadeias é da ordem de 100 vezes a espessura das lamelas, grande parte do material amorfo está provavelmente localizado entre as lamelas cristalinas adjacentes. A fração do volume do material cristalino é de aproximadamente 50% de cristais lamelares, valor que depende da história térmica. Apresenta Temperatura de Fusão, T_m , na

faixa de 165 a 189°C, dependendo da fase cristalina presente. A estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos estão ilustradas na Figura 3.3.

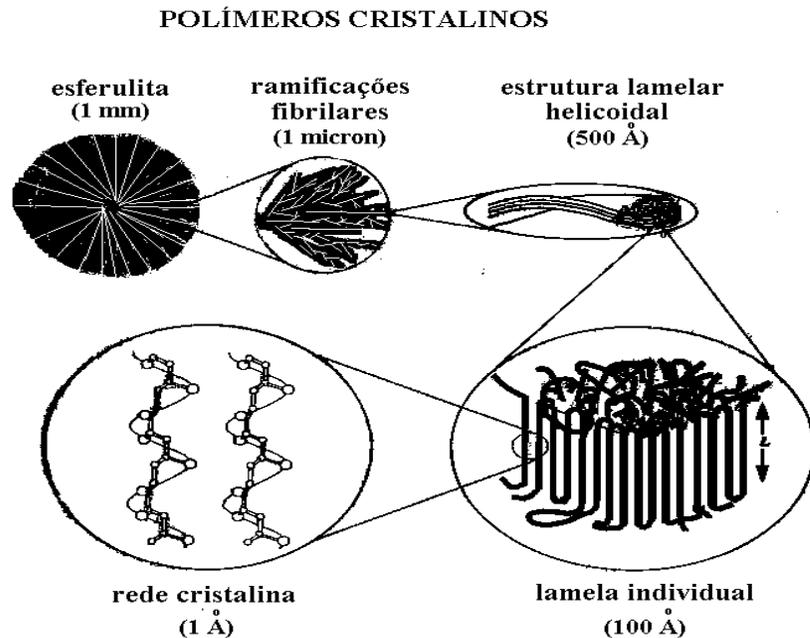


Figura 3.3 – Estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos. (Fonte: Faria, 1999).

3.3.2 – Aplicações do PVDF

O PVDF combina as características de plásticos com as de um elemento piezolétrico; apresenta uma excelente combinação de processabilidade, de resistência mecânica e de resistência a agentes químicos. Exibe excelente resistência a abrasão, deformação sob carga e flexões repetidas. Pode ser processado pela maioria dos métodos convencionais utilizados para termoplásticos pois o PVDF é um material flexível, leve ($\approx 1,9 \text{ g/cm}^3$) e facilmente produzido na forma de filme fino. Essas propriedades o qualificam para muitas aplicações tecnológicas como transdutores eletro-mecânicos e eletro-térmicos. Além disso, ele é utilizado como revestimento, para evitar ataque de produtos corrosivos a recobrimento de cabos condutores de eletricidade usados em ambientes úmidos e corrosivos³.

3.3.3 – Copolímeros do PVDF

A introdução de diferentes monômeros na cadeia molecular de um polímero leva a produção de um copolímero. Assim, pode-se obter um novo material polimérico com parte das propriedades do homopolímero (polímero inicial), entretanto com novas propriedades.

O PVDF possui vários copolímeros interessantes que, dependendo dos comonômeros utilizados, podem se tornar elastômeros ou termoplásticos, muito apropriados para aplicações industriais e científicas. Particularmente, a adição de comonômeros fluorados leva a produção de alguns copolímeros que apresentam também propriedades ferroelétricas, assim como o homopolímero.

Nos últimos anos foram realizados vários estudos procurando caracterizar copolímeros do PVDF que apresentassem um melhor desempenho nas suas propriedades ferroelétricas. Elevadas respostas das propriedades ferroelétricas foram observadas em terpolímeros sintetizados recentemente como o P(VDF-TrFE-CTFE) e P(VDF-TrFE-CFE), assim como no copolímero P(VDF-TrFE) quando irradiado com elétrons e radiação gama (BOBNAR, LEVSTIK, HUANG, ZHANG, 2007). Outro terpolímero investigado em recentes estudos é o terpolímero semicristalino P(VDF-TFE-HFP) que apresenta propriedades similares aos do homopolímero PVDF e seu copolímero com trifluoretileno, sendo usado como transdutor (GELIN, AMEDURI, 2005).

O copolímero aleatório P(VDF-CTFE) é extensamente usado na indústria atual. Quando em proporções de CTFE (clorotrifluoretileno) abaixo de 15% ou acima de 85% o copolímero é um termoplástico, tornando-se um elastômero nas proporções intermediárias.

O copolímero P(VDF-HFP) também pode exibir interessantes propriedades ferroelétricas dependendo da história da composição da amostra. Este polímero já foi usado

como matriz de eletrólitos porosos formando membranas composta de SiO_2 -P(VDF-HFP) melhorando a estabilidade destes em relação aos eletrólitos do Lítio. Ele é um termoplástico quando a proporção de HFP (hexaflúor-etileno) é inferior a 17%, tornando-se um elastômero em proporções acima deste valor.

Tanto o P(VDF-TFE) quanto o P(VDF-TrFE) são termoplásticos em toda a faixa de composição e, por apresentarem ferroeletricidade em temperatura ambiente (sem necessidade de estiramento ou aplicação de campos elétricos intensos), são os de maior interesse científico.

3.3.4 - O Copolímero P(VDF-TrFE)

Os monômeros do TrFE apresentam uma barreira rotacional alta, refletindo em uma fase cristalina com maior grau de irregularidades em relação ao PVDF. Possuem um grau de cristalinidade que variam de 49 a 73%, com as respectivas temperaturas de fusão de 198 a 203⁰C. A grande diferença no grau de cristalinidade é atribuída aos diferentes processos de obtenção das amostras. Possuem uma transição vítrea entre -30 e -40°C (NALWA, 1995).

A combinação de ligações de monômeros VDF e TrFE na produção do copolímero P(VDF-TrFE) é de caráter randômico. Uma amostra especificada por $P(\text{VDF} - \text{TrFE})_{m/n}$ será uma macromolécula com m mol% de monômeros de VDF ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$) e n mol% de monômeros de TrFE ($\text{CH}_2\text{-CHF}$) ($m + n = 100$), entretanto, a distribuição destes monômeros na macromolécula não será homogênea, mas segue uma distribuição de probabilidades binominal. Quando em conveniente relação molar de VDF e TrFE cristalizam a partir da fusão ou por solução diretamente em uma fase polar e ferroelétrica constituída por cadeias transplanares semelhantes à fase β do PVDF. Nestas condições apresentam propriedades piroelétricas e piezoelétricas também comparáveis às do PVDF- β . O P(VDF-TrFE), é usado

em diversas aplicações tecnológicas como isolante ativo em estruturas metal-isolante-semicondutor de memórias não voláteis, transdutores de pressão integrados em pastilhas semicondutoras e sensores de temperatura. A morfologia desses copolímeros é aparentemente formada de axialitos, ou seja, uma estrutura em que as lamelas partem de um eixo. Ao contrário do PVDF, estas estruturas não formam esferulitas (NALWA, 1995), como pode ser visto na Figura 3.3.

4 - Técnicas Experimentais

4.1 - Preparação das amostras

Inicialmente as amostras de PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE) 50/50 mol%, fornecidos pela indústria francesa ATOCHEM na forma granular, com massa de aproximadamente 0,1 g cada grão, foram produzidas pelo método de dissolução em solvente. O procedimento consiste em tomar um recipiente de vidro, com fundo plano devidamente limpo. Colocam-se os grãos de polímero no recipiente e em seguida adiciona-se 3ml de dimetilacetamida (DMAc) com 1 gota de anidrido acético cobrindo os grãos. O recipiente é tampado com papel alumínio e armazenado em uma estufa a 60°C. Após a dissolução, que para este polímero ocorre em 24 horas, são feitos alguns furos no papel alumínio para permitir a gradativa evaporação do solvente, até que se forme um filme, com espessura em torno de 80 µm, no fundo do recipiente de vidro. Este processo é concluído entre 4 a 5 dias.

Um outro método de preparação dos filmes, de produção mais rápida, é a prensagem a partir da fusão. Para isso utilizamos uma prensa hidráulica com capacidade para 10 toneladas acoplada a duas chapas aquecedoras de alumínio, ferro e amianto, com termoresistores ligados a dois controladores de temperatura. Para regulagem da espessura das amostras, utilizaram-se espaçadores de alumínio entre as chapas. O polímero granular é inicialmente envolvido entre folhas de papel alumínio, que são introduzidos entre as placas previamente aquecidas à 200°C. É então realizada a prensagem a 1 tonelada por aproximadamente 10 segundos, seguido por uma têmpera à temperatura ambiente. Desta maneira foram produzidos filmes finos de aproximadamente 170µm de espessura.



Figura 4.1 - A foto mostra as chapas aquecedoras acopladas à prensa, para preparação de filmes a partir da fusão.

4.2 – Equipamentos para Irradiação em Altas Doses

Estudos referentes à irradiação do copolímero P(VDF-TrFE) demonstraram sua sensibilidade à radiações ultra violeta, X e gama (FARIA, WELTER, MOREIRA, 2006; DAUDIN, LEGRAND, MACCHI, 1991; WELTER, FARIA, MOREIRA, 2003). No presente estudo iremos avaliar desde doses um pouco abaixo de 1 kGy até doses tão altas quanto 300 kGy, para definir a escala útil deste possível dosímetro. Para tanto dividimos as irradiações em duas etapas. A primeira será realizada em um irradiador tipo Gammacell para as doses inferiores a 1 kGy com taxa de dose de 12,48 Gy/h. A segunda etapa será realizada no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) para obtenção de doses entre 1 kGy até 300 kGy, com taxas de doses de 12 kGy/h.

4.3 - Primeira Etapa- Irradiação na Gammacell

Gammacell é um tipo de irradiador de pesquisa onde os produtos são levados através de uma cavidade num eixo, para um posicionamento em relação à fonte de Cobalto 60. A

fonte é formada de varetas, contendo o radionuclídeo, encapsuladas em um cilindro de aço inoxidável que está entorno de uma câmara de irradiação dentro da blindagem. Estes equipamentos são usados para estudos dos efeitos da radiação sobre sistemas biológicos, estudos de validação de material médico descartável, irradiação de componentes eletrônicos, pesquisas de materiais diversos, indução de mutação, etc. São de pequenas dimensões e podem ser colocados em ambientes sem a necessidade de uma blindagem adicional. Foi utilizado o modelo Gammacell 220. A taxa de dose média no interior do cilindro de irradiação nos dias em que foram realizadas as exposições era de 12,48 Gy/h.

Para realização desta primeira etapa seis amostras de PVDF e seis de P(VDF-TrFE) foram produzidas. Cinco de cada foram colocadas no irradiador Gammacell e uma separada com o propósito de ser utilizada como uma amostra padrão virgem para comparação com as irradiadas. Esta amostra foi separada das demais para que fosse avaliada a variabilidade das medidas do equipamento de UV/VIS utilizado no experimento. Esperava-se desta maneira prevenir e averiguar a variabilidade da resposta do equipamento. As amostras foram irradiadas durante cinco dias sendo que, a cada dia, ia sendo retirada uma amostra de cada polímero. Medidas de UV/VIS eram realizadas imediatamente após a retirada das amostras e medidas de DSC foram realizadas no final das irradiações.

Desta maneira foram realizadas irradiações nas respectivas doses de 300, 600, 900, 1180 e 1261 Gy.

Na Figura 4.2 vemos a Gammacell utilizada no experimento e a representação da distribuição de dose típica de um irradiador Gammacell em uma área de seção vertical passando pelo centro da câmara de irradiação. A variação máxima no valor da taxa de dose é de aproximadamente 5%. Na figura 4.3 mostramos um desenho esquemático do posicionamento dos polímeros irradiados em relação às varetas de Cobalto 60 no interior da câmara de irradiação.



a)

Figura 4.2 a) Gammacell 220 utilizada nas irradiações com doses até 1 kGy

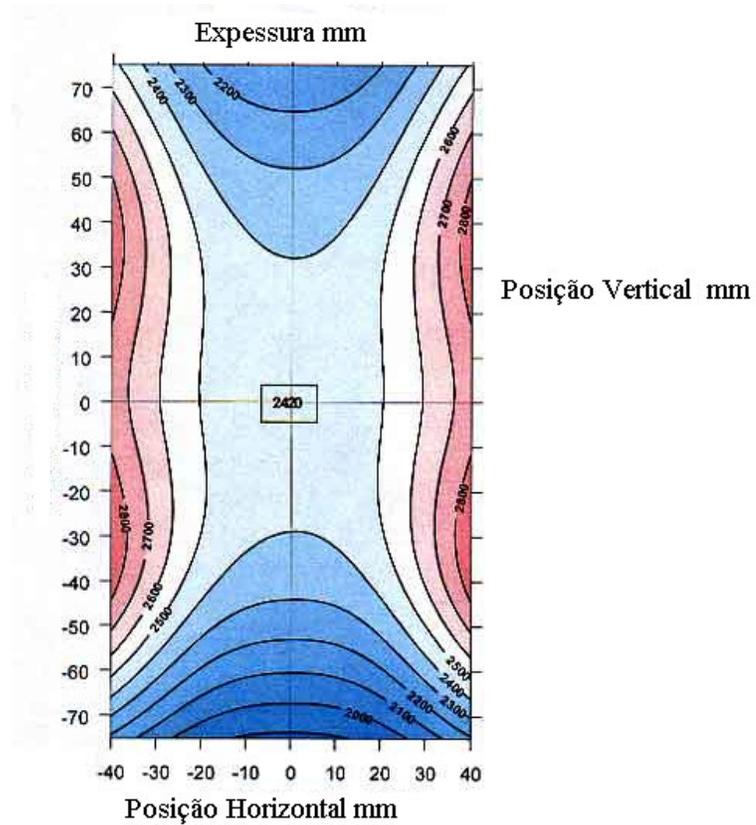


Figura 4.2 b) Representação da isodose na câmara de irradiação.

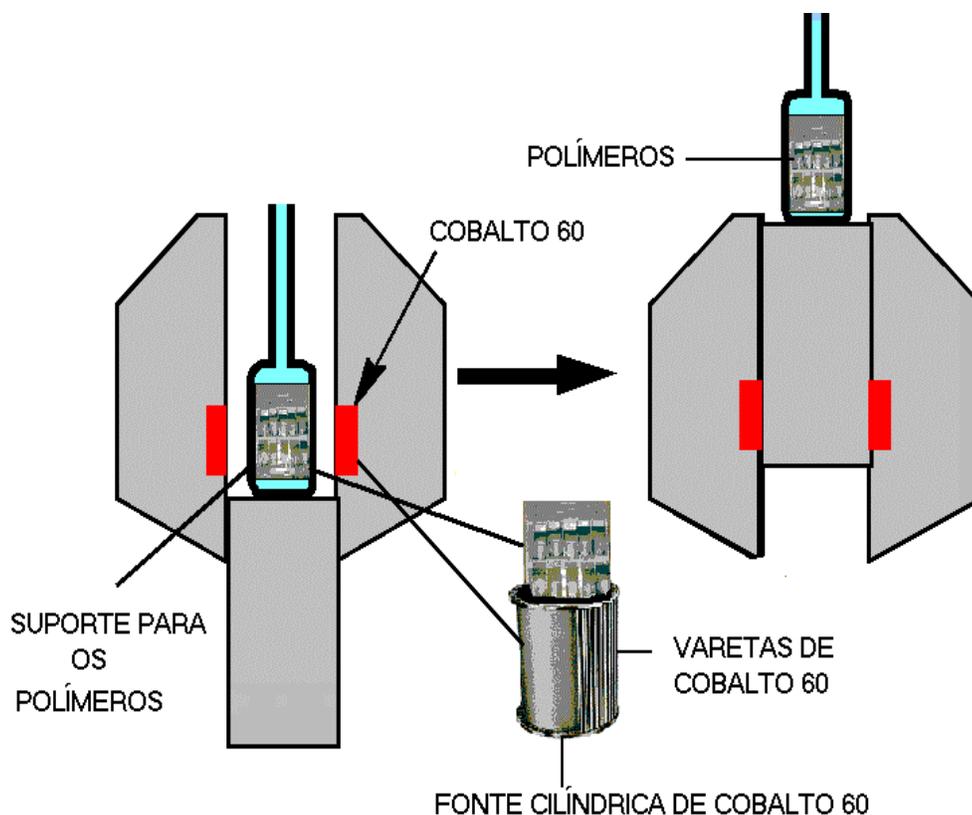


Figura 4.3 – Desenho esquemático do posicionamento dos polímeros irradiados em relação à fonte de Cobalto 60 da Gammacell.

4.4 - Segunda Etapa – Irradiação no Laboratório de Irradiação Gama (LIG)

O Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do CDTN é equipado com um Irradiador Panorâmico com uma fonte de Cobalto 60 cuja atividade é de 52.600 Ci, armazenada a seco. A fonte possui duas posições: a de repouso e a de exposição. Na posição de repouso, a fonte está no fundo de um tanque profundo cheio de água, cuja função é a de blindar a radiação proveniente da fonte. Na posição de exposição, a fonte é içada até o plano superior de irradiação. O laboratório é projetado para processar pequenos volumes de diferentes produtos. Suas principais aplicações: esterilização de produtos médicos e farmacêuticos; modificação de produtos industriais; modificação ou indução de cores em gemas; tratamento de alimentos;

desinfestação de frutas e grãos; conservação de obras de arte e tratamento de sangue.

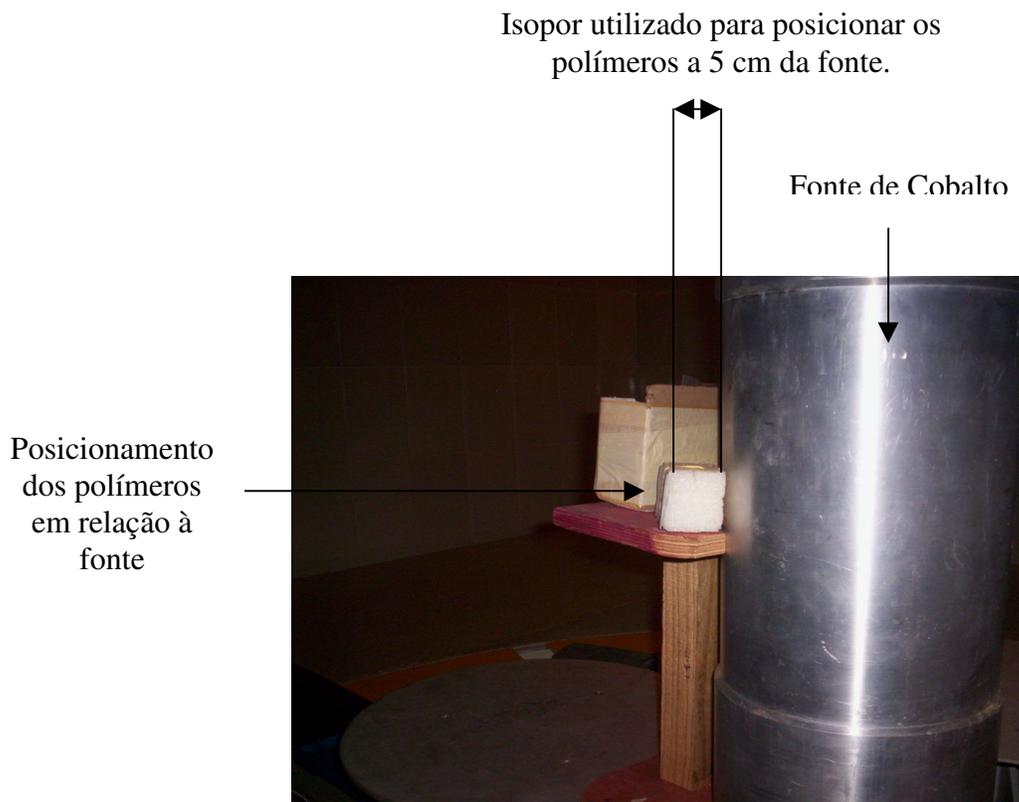


Figura 4.4 – Arranjo experimental utilizado para irradiar os polímeros a 5 cm da fonte.

Como pode ser observada na Figura 4.4 a amostra foram colocadas a 5 cm da fonte separadas por caixinhas de isopor utilizadas no laboratório para dosimetria de rotina. Com esse arranjo ficou garantida a mesma taxa de dose para todas as medidas efetuadas, no mesmo “setup” utilizado para os dosímetros Harwell no monitoramento de dose para controle de rotina.

Para as irradiações no LIG foram preparadas a princípio 26 amostras, metade do homopolímero PVDF e metade do copolímero P(VDF-TrFE). Novamente uma amostra de cada polímero foi separada para servir de padrão não irradiada com o mesmo propósito anteriormente citado. As irradiações estavam inicialmente planejadas para serem realizadas nas doses de 1, 13, 25, 37, 49 e 75 kGy, sendo irradiadas duas amostras de cada polímero para

cada dose. Medidas de UV/VIS foram realizadas logo após as irradiações e medidas de DSC no dia seguinte. Após o término de todas as irradiações foram realizadas medidas de FTIR.

Após o primeiro ciclo de irradiações os resultados indicaram a necessidade de realizarmos irradiações adicionais com o copolímero P(VDF-TrFE) nas doses de 5, 150, 200 e 300 kGy. Fechando assim as conclusões referentes a faixa de resposta do possível dosímetro.

Por último, foi realizada mais uma irradiação no LIG com 1 kGy para compararmos com as outras duas medidas realizadas com esta mesma dose, porém com diferentes taxas de dose, para realizarmos observações referentes à influência da variação da taxa de dose na resposta do dosímetro.

4.5– Técnicas Experimentais de Análise

4.5.1 - Espectrometria de absorção ultravioleta/visível (UV/VIS)

Muitos dosímetros utilizam a espectrofotometria UV-VIS como método de análise e isso reduz significativamente o investimento em equipamentos. É o caso do dosímetro de poli(metacrilato de metila), dosímetro de Fricke e outros (IAEA, 2002). O método baseia-se na absorção da radiação eletromagnética por espécies químicas. A região espectral de interesse para estudos desta natureza compreende a faixa de 190 a 900 nm. A absorção da radiação eletromagnética em um determinado comprimento de onda define a natureza da espécie química e a magnitude da absorção e também define a sua concentração (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1979).

O processo de absorção de fótons por um sistema qualquer que exige a presença do campo de radiação é sempre denominada absorção induzida. A intensidade da banda de absorção é proporcional ao coeficiente de absorção de Einstein para cada absorção induzida.

A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons por espécies químicas que, em condições normais de temperatura, estão no estado vibracional de menor energia, ou seja, no estado eletrônico fundamental. Deste modo à absorção do fóton de radiação irá excitar as espécies químicas para um estado eletrônico de energia maior, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. Este espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas, associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e, dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso. Como o espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas. Por outro lado, as transições vibracionais já envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia. Desta forma, se os espaçamentos são maiores do que a resolução dos espectros, as transições vibracionais podem ser observadas como picos finos nos espectros eletrônicos de absorção ou de emissão.

Uma análise deste espectro pode ser feita considerando-se os máximos das bandas vibracionais, as chamadas progressões vibracionais. Para isso toma-se o valor do comprimento de onda da banda de absorção em unidades de nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) e se faz a transformação de números de onda para cm^{-1} . A diferença entre os números de ondas de cada uma das bandas é proporcional às diferenças de energia entre dois estados vibracionais correspondentes.

A intensidade de absorção é definida a partir da grandeza chamada transmitância, que compreende a razão entre as intensidades da radiação antes e depois de passar pelo meio absorvente:

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{1}$$

Onde:

T = transmitância

I = radiação eletromagnética transmitida após passar pelo meio absorvente

I_0 = radiação eletromagnética incidente

As medidas de espectrometria na região do ultravioleta (UV) e visível (VIS) foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-240 PC. Este equipamento possui duas fontes, uma de deutério e outra de tungstênio. Um espectro contínuo na região do ultravioleta é produzido por excitação elétrica do deutério (D2) em baixa pressão. O mecanismo pelo qual um espectro contínuo é produzido envolve a formação inicial de uma espécie molecular excitada, seguida de dissociação da molécula excitada para produzir duas espécies atômicas mais um fóton ultravioleta. A luz é então refletida pelos espelhos M1 e M2 e projetada no monocromador. A fonte de Tungstênio (W1) é automaticamente acionada (SHIMADZU, 1994). quando selecionados comprimentos de onda entre 282-393 nm ou acima desses. O equipamento varre o espectro de 190 a 900 nm. A distribuição de energia desta fonte aproxima-se da de um corpo negro e é, portanto, dependente da temperatura.

Na Figura 4.5 é mostrado um esquema do sistema óptico de um equipamento para medidas de espectro na região UV-VIS.

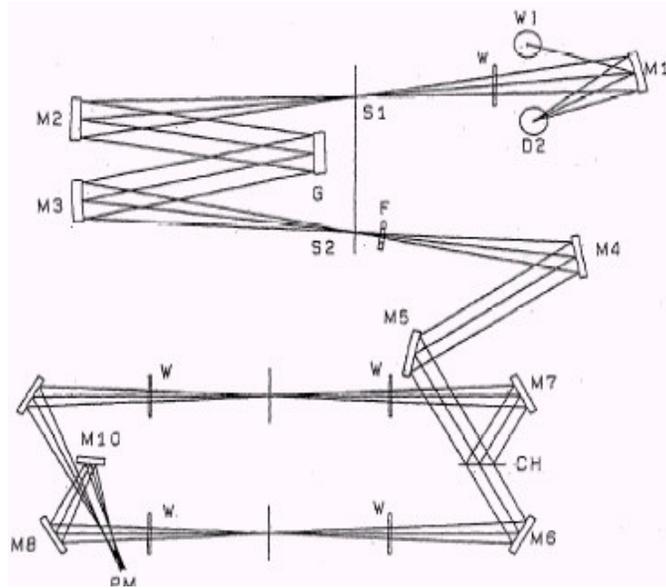


Figura 4.5 - Sistema Óptico padrão de um equipamento de espectrometria UV-VIS. (Fonte: Shimadzu, 1994).

Onde:

D2 = lâmpada de deutério

W1 = lâmpada de Tungstênio

S1 = entrada

W = janelas de Quartz

M1 a M10 = espelhos

F = filtros

G = gradiente de difração

S2 = Saída

GH = interruptor invertor do feixe

PM = fotomultiplicadora

Um feixe passa através do dosímetro até um fototransdutor e o outro atravessa simultaneamente a amostra até um segundo fotodetector casado. As duas saídas são amplificadas e sua razão (ou logaritmo da razão) é determinada eletronicamente e exibida em um dispositivo de leitura. Os feixes são separados no tempo por um espelho giratório com setores que dirigem o feixe que vem do monocromador, primeiramente através da célula de referência e depois através da célula da amostra. Os pulsos de radiação são recombinados por

um outro espelho com setores, que transmite um pulso e reflete o outro para o transdutor. O espelho de setores acionado por um motor é formado por segmentos em formato de fatias, metade das quais é espelhada e metade transparente. As seções espelhadas são mantidas em posição por armações de metal enegrecido que interrompem o feixe periodicamente e evitam que ele atinja o transdutor. O circuito de detecção está programado para empregar estes períodos para fazer ajuste da corrente residual.

a) Recipientes das amostras

Recipientes para as amostras são necessários em todos os tipos de estudos espectroscópicos. Os suportes devem ser construídos com um material que deixe passar radiação na região espectral de interesse. A qualidade dos dados de absorbância depende fundamentalmente do modo como os materiais analisados são usados e mantidos. Impressões digitais, gorduras ou outros depósitos nas paredes alteram significativamente as características de transmissão.

Procurando prevenir alterações de leitura em decorrência da manipulação errônea dos polímeros, assim como para posicioná-los sempre da mesma maneira, foi elaborado um suporte transparente à radiação ultravioleta e visível, com janelas normais à direção do feixe para minimizar as perdas por reflexão, onde os polímeros foram colocados logo após a sua prensagem. Eles foram mantidos nos respectivos suportes durante todo o processo.



Figura 4.6 - Fotos do suporte utilizado durante todo o processo, desde a preparação das amostras até a sua leitura após a irradiação.



Figura 4.7 a) Foto do espectrofotômetro UV 240 utilizado e b) porta amostras com o fotomultiplicador acoplado utilizado para as medidas.

4.5.2- Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para se obter os espectogramas de FTIR dos filmes foi utilizado o equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 100, com 32 varreduras do espectro entre 400 e 4.000 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} , à temperatura ambiente .



Figura 4.8 – Equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 100 utilizado no experimento para as medidas de FTIR.

A espectroscopia no infravermelho investiga a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis energéticos relacionados aos movimentos vibracionais dos átomos que constituem a molécula. As espectrometrias de absorção e reflexão no infravermelho são ferramentas fundamentais para determinação de estruturas de espécies orgânicas e bioquímicas. Pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição dos picos de absorção nesta região do espectro. Em consequência, uma semelhança estreita entre dois espectros nesta região de impressões digitais constitui-se em forte evidência da identidade dos compostos que produziram os espectros (SALA, 1996).

A radiação no infravermelho, de frequência menor que aproximadamente 100 cm^{-1} , quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. A radiação no infravermelho de frequência na faixa de $10.000 - 100\text{ cm}^{-1}$ (1 a $100\text{ }\mu\text{m}$) quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção

depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. A intensidade das bandas é expressa como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é:

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (2)$$

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma a que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Assim, por exemplo, a deformação angular assimétrica no plano, a deformação angular assimétrica fora do plano e as vibrações torcionais pertencem a esta última categoria e envolvem uma mudança nos ângulos de ligação com referência a um conjunto de coordenadas colocadas de modo arbitrário na molécula (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1979).

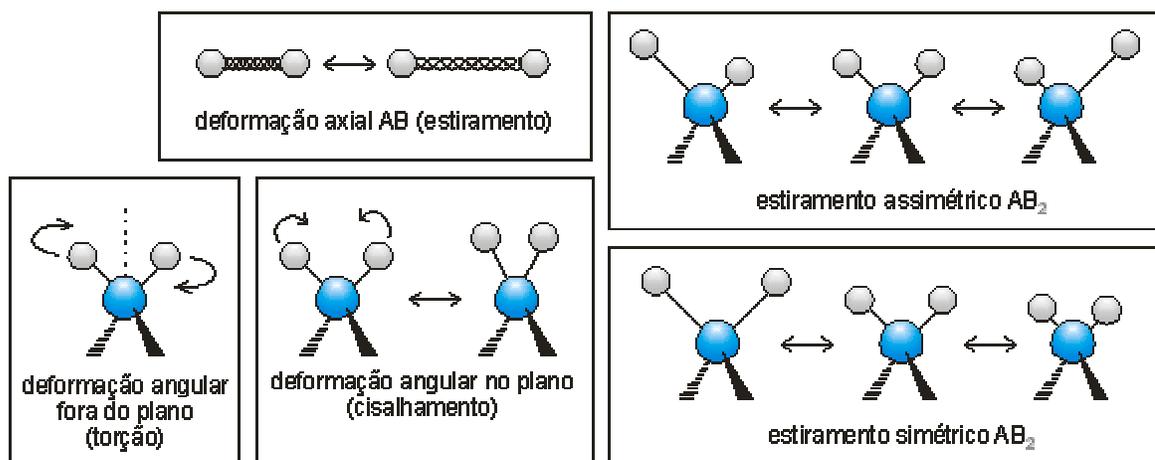


Figura 4.9 – Modos de vibração moleculares. (Fonte: Silverstein, Bassler, Morrill, 1979).

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção de energia radiante.

4.5.3 - Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento Thermal Advantage modelo Q10 que pode ser visto na Figura 4.10b. Na Figura 4.10a observamos o detalhe do porta amostra onde são colocadas a amostra a ser analisada e uma amostra padrão, que serve de referência nas análises efetuadas. Os termogramas foram obtidos para os ciclos de aquecimento (25 a 200°C) e resfriamento (200 a 25°C), utilizando uma taxa de 10°C/min. Todas as medidas foram obtidas no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento. Antes da medida o equipamento foi calibrado com um padrão de Indium, entre 100 e 200°C.



Figura 4.10 a) detalhe do porta amostras do equipamento de DSC e b) o equipamento de DSC TA Q10 utilizado para a realização das medidas de calorimetria.

DSC é uma técnica que mede a diferença de energia necessária à substância e um material de referência, inerte de modo térmico, enquanto ambos são submetidos a uma

variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra. Pode ser definido como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica.

A DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reações e outros.

Talvez a maior aplicação desta técnica seja na área de polímeros. A medição de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) são os principais parâmetros analisados em polímeros, seguido de outros parâmetros como o grau de cristalinidade, calor de fusão e/ou cristalização, temperatura de decomposição e calor específico.

A análise de polímeros através da DSC é muito interessante porque possibilita estudos da mobilidade da cadeia polimérica e esta mobilidade determina as características físicas do polímero. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas sendo diretamente proporcional à temperatura. Temperaturas de transição características de polímeros são:

a) Temperatura de transição vítrea (T_g) – é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um polímero, de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas de fase amorfa adquiram mobilidade (conformação). Abaixo de T_g o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra (estado vítreo).

b) Temperatura de fusão cristalina (T_m) – é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas. Neste ponto a energia do sistema é suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias de fases cristalinas.

c) Temperatura de cristalização (T_c) – durante o resfriamento, um polímero semicristalino a partir do seu estado fundido, isto é, de temperatura acima de T_m , atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que, em um determinado ponto da massa polimérica fundida, um grande número de cadeias poliméricas se organizem de forma regular. Essa ordenação permite a formação de uma estrutura cristalina.

Outra temperatura muito interessante no estudo específico de polímeros ferroelétricos é a temperatura de Curie. A ferroeletricidade é caracterizada por uma polarização espontânea do material a temperaturas abaixo de uma certa temperatura crítica (temperatura de Curie) que corresponde à transição de fase ferroelétrica do polímero. Nesta temperatura os polímeros perdem sua polarização espontânea e suas propriedades ferroelétricas.

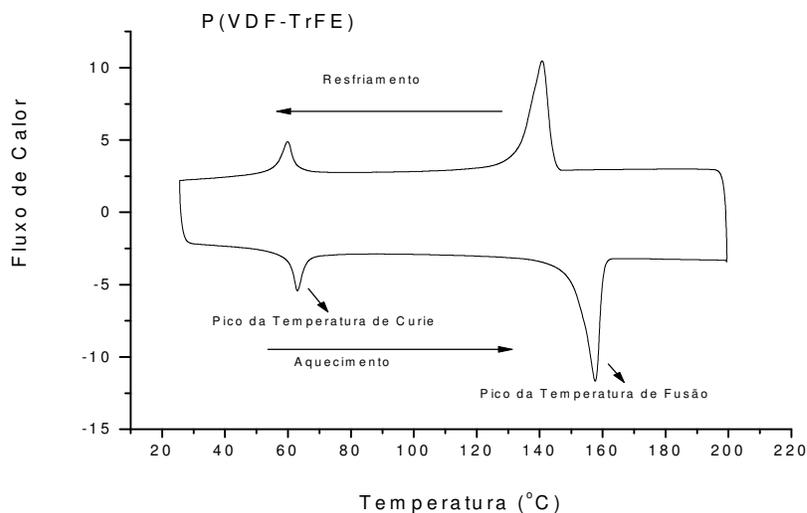


Figura 4.11 – Termograma de DSC típico para polímeros ferroelétricos.

O copolímero P(VDF-TrFE) apresenta esta transição abaixo da sua temperatura de fusão (o que não ocorre com o homopolímero PVDF), permitindo o estudo dos principais

mecanismos responsáveis pelo seu comportamento ferroelétrico. Na Figura 4.11 apresentamos um termograma típico do copolímero P(VDF-TrFE). Podemos observar dois picos, um relacionado à transição de fase ferroelétrica e outro à fusão cristalina.

5 - Interação da Radiação Gama com o PVDF e seu copolímero

P(VDF-TrFE)

A interação da radiação gama e X com materiais poliméricos causam basicamente dois tipos distintos de fenômenos: modificações na estrutura do polímero e/ou degradação da estrutura. Para utilizarmos estas modificações com finalidades dosimétricas é necessário o estudo da relação entre a dose recebida e o efeito induzido. Recentemente alguns polímeros foram testados para dosimetria de prótons, entre eles o PVDF (ADEM, BURILLO, COTA, AVALOS-BORJA, 2003). O homopolímero mostrou-se sensível à irradiação com prótons, sendo verificado uma forte absorbância no ultravioleta, no comprimento de onda de 225 nm. Porém esta absorbância mostrou-se demasiadamente instável para dosimetria. A Figura 5.1 apresenta os resultados do experimento realizado irradiando-se com prótons os polímeros PE (polietileno), PS (poliestireno), PVF (poli(fluoreto de vinila)), PVDF, PFA (perfluoroalcóxido) e FEP (etileno propileno fluorado) para verificar a possibilidade de usá-los como dosímetros. A Figura 5.1 apresenta os espectros de absorção UV-VIS dos polímeros testados. Podemos observar que o PE demonstrou moderada absorção em 235 nm mas é transparente na região visível. O FEP e o PFA não demonstraram sensibilidade à irradiação com prótons detectáveis através da espectrometria UV-VIS. De acordo com os autores, o pico de absorção verificado para o PS não é suficientemente preciso e o pico associado ao PVDF não é estável. O PVF absorve fortemente nas regiões ultravioleta e visível sendo o único dos polímeros que demonstrou potencial para ser usado em dosimetria de prótons.

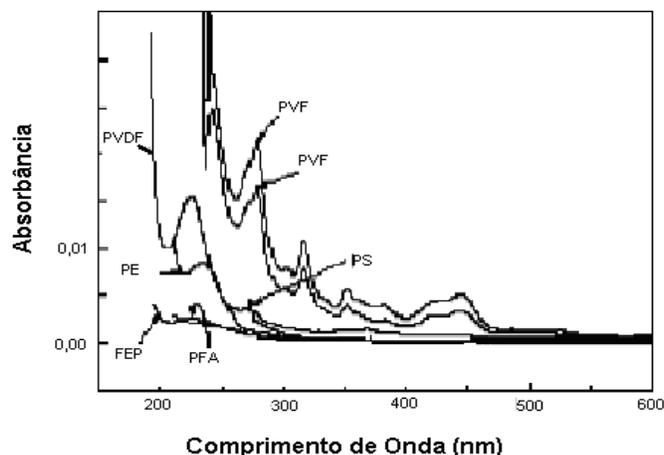
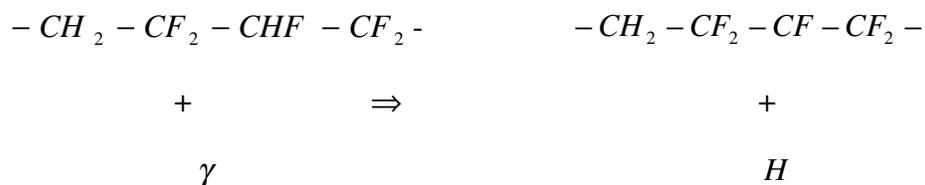
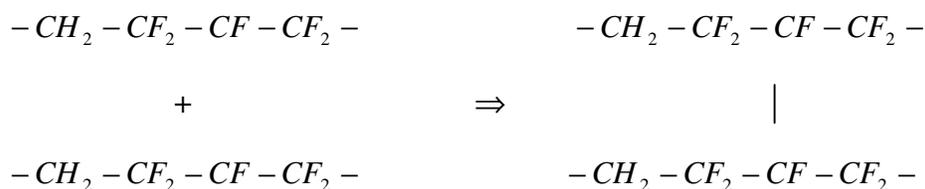


Figura 5.1 – Espectro de absorção UV-VIS de polímeros irradiados com feixes de prótons de 9,μ4 MeV durante 5 minutos de bombardeio. (Fonte: Adem, 2003).

Por outro lado, as interessantes propriedades ferroelétricas do PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) motivaram diversas pesquisas buscando identificar mudanças ocorridas na estrutura e propriedades dos polímeros quando irradiados com elétrons (DAUDIN, LEGRAND, MACCHI, 1991), raios X (KAWANO, SOARES, 1992) e raios gama (WELTER, FARIA, MOREIRA, 2003) visando a obtenção de melhores propriedades eletromecânicas. Neste contexto foi observado a produção de radicais livres causados pela cisão das ligações CH, CF e CC com a criação das ligações $-CF_2 - C^*H - CF_2 -$ e $-CH_2 - C^*F - CH_2 -$ e dois tipos de radicais nas extremidades das cadeias, $(-CF_2 - C^*H_2 -)$ e $(-CH_2 - C^*F_2 -)$. Alguns radicais tornam-se oxidados em contato com o ar. No caso do copolímero P(VDF-TrFE), a interação da radiação pode ser descrita da seguinte maneira: primeiramente a radiação gama ou X é distribuída de modo uniforme sobre todas as unidades $-CH_2 - CF_2 - CHF - CF_2 -$, mas devido a alta eletronegatividade do flúor (do 3º carbono), que desloca a nuvem eletrônica para si, o hidrogênio oposto ficará mais fracamente ligado em relação aos demais elementos das cadeias. Por consequência, o efeito da radiação será relativamente mais eficiente na extração de átomos de hidrogênio ligados aos segmentos $-CHF -$,

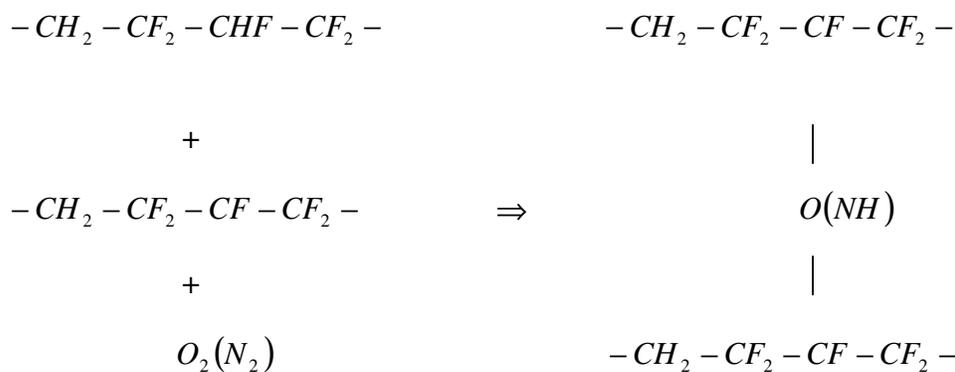


será possível a ligação cruzada entre duas cadeias, da forma

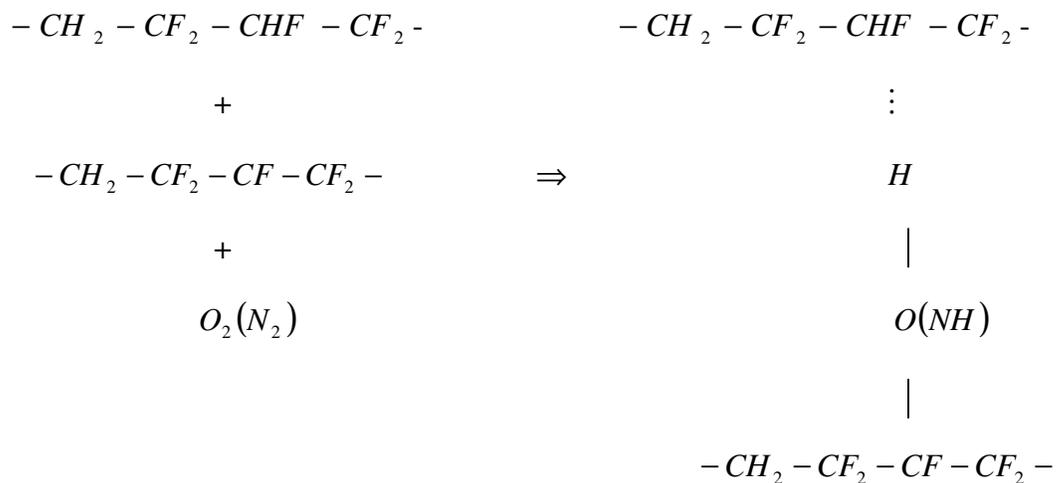


ou, com menor probabilidade, em caso de existência de elementos externos (atmosféricos),

tipo O_2, N_2 ,

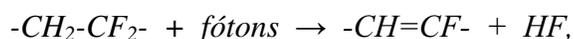


e ligações envolvendo pontes de hidrogênio com flúor do CF_2 ou do CHF ,

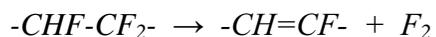


Estas novas ligações podem ser identificadas através de espectrometria FTIR, para altas doses de radiação (~0.5 MGy) (FARIA, WELTER, MOREIRA, 2003). Entretanto, aparentemente, não existe relação entre a altura dos picos de absorção e a dose de radiação. Podemos então observar de uma maneira simplificada que o primeiro efeito induzido pela irradiação no PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) é a formação de radicais livres. A partir destes radicais poderão ser formadas ligações C=C isoladas ou conjugadas. Estas ligações reduzem o momento de dipolo dos monômeros VDF e TrFE alterando o grau de cristalinidade destes polímeros (DAUDIN, LEGRAND, MACCHI, 1991).

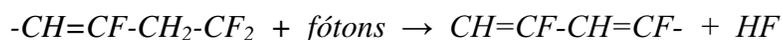
As absorções radioinduzidas em 185, 223 e 274 nm na escala ultravioleta e visível em estudos referentes aos efeitos da irradiação do copolímero com elétrons acelerados e raios X de 100 keV foram atribuídas às ligações de carbono isoladas, dupletos e tripletos (DAUDIN, LEGRAND, MACCHI, 1991; KAWANO, SOARES, 1992). Daudin e outros relataram que essas ligações poderiam ser formadas através do seguinte processo de dehidrofluoração das cadeias:



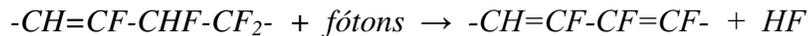
De uma maneira menos provável a perda do flúor pode ocorrer também através da reação:



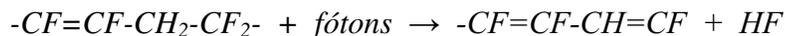
Estas reações induzem a formação das ligações duplas de carbono que, por sua vez, diminuem a energia de ligação dos átomos de hidrogênio na posição α , favorecendo o surgimento de ligações duplas conjugadas de acordo com o seguinte esquema:



ou ainda,



ou ainda,



Da mesma forma, ligações conjugadas triplas (tripletos) podem ser geradas. Em recentes pesquisas o copolímero P(VDF-TrFE) foi irradiado com radiação ultra-violeta (UV) para uma investigação do comportamento das propriedades eletromecânicas (FARIA, WELTER, MOREIRA, 2006). Nos resultados obtidos também foi verificada a presença de picos de absorção em 197, 221 e 266 nm, também atribuídos à formação de ligações conjugadas C=C, dupletos e tripletos, conforme pode ser visto no ajuste representado na Figura 5.2.

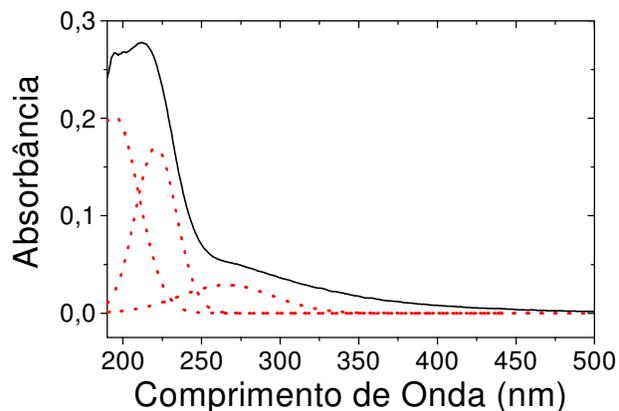


Figura 5.2 – Espectro da diferença de absorvância UV-VIS do copolímero P(VDF-TrFE) irradiado com radiação ultravioleta e não irradiado. Fonte: Faria, 2006.

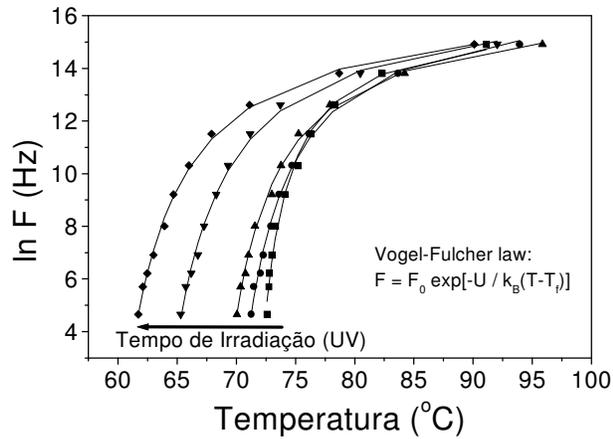


Figura 5.3 – Variação da constante dielétrica do P(VDF-TrFE) irradiado com radiação ultravioleta. Fonte: Faria, 2006.

A Figura 5.3, também referente à irradiação do P(VDF-TrFE) com radiação ultravioleta, mostra a dispersão em frequência em função da temperatura onde a constante dielétrica alcança o seu máximo, durante uma transição de fase ferroelétrica (dipolo elétricos alinhados) para uma fase paraelétrica (dipolos C-F desalinhados). Este comportamento, mostrado para doses crescentes de radiação ultra-violeta, é característico de sistemas super resfriados com dinâmica congelada (líquidos, polímeros e relaxores), que seguem a chamada lei de Vogel-Fulcher :

$$f = f_0 \cdot e^{-U/K_B(T-T_f)} \quad (3)$$

Onde:

f = frequência

f_0 = frequência de corte

U = constante relacionada à energia de ativação

k = constante de Boltzmann

T_f = Temperatura de congelamento

Em outras palavras, aparentemente existe uma relação entre a dose de radiação aplicada no filme de P(VDF-TrFE) e o número de defeitos radioinduzidos: quanto maior a dose (ou tempo de irradiação), maior o número de defeitos. Em vista deste comportamento, é possível que haja uma relação linear entre o número de ligações C=C e a dose de radiação, passível de ser detectada pela variação da intensidade de absorção óptica em comprimentos de onda próximos a 195, 223 e 272 nm. Neste trabalho iremos investigar esta relação para campos de radiação gama, para o PVDF e o P(VDF-TrFE), utilizando ainda as técnicas experimentais complementares de Espectrometria FTIR e DSC, para uma melhor caracterização do fenômeno. Apresentamos a seguir os resultados experimentais obtidos com a irradiação do PVDF e do P(VDF-TrFE).

6 - Resultados Experimentais e Discussões

6.1 – Resultados Obtidos das Irradiações Realizadas na Gammacell

6.1.1- Resultados Obtidos na Irradiação do PVDF

Com o propósito de estudar os efeitos da radiação gama no homopolímero PVDF as amostras foram expostas a doses de radiação de 0,1; 0,3; 0,6; 0,9; 1,1 e 1,2 kGy. Para cada dose usamos duas amostras distintas. Depois de alcançada as doses pretendidas, as amostras foram retiradas e o espectro de absorção UV-VIS coletados. O intervalo entre a retirada das amostras da Gammacell e a medida óptica não ultrapassou uma hora. Medidas de DSC foram realizadas no final das irradiações.

A Figura 6.1 apresenta os dados obtidos por calorimetria em varredura diferencial (DSC), para as amostras irradiadas. Os dados são relativos ao segundo ciclo térmico de aquecimento e resfriamento. Pode-se observar, durante o aquecimento, uma anomalia no fluxo de calor próximo à temperatura de 172°C. Esta anomalia endotérmica refere-se à fusão da parte cristalina do PVDF. Durante o resfriamento pode-se observar uma outra anomalia, exotérmica, referente à recristalização do polímero. A área destas anomalias fornece o calor latente (ΔH) envolvido no fenômeno. Observa-se no geral que o calor latente de fusão permanece constante para todas as amostras irradiadas, indicando que o volume cristalino do polímero não sofre alterações com a exposição à radiação gama de até 1,2 kGy. Isto indica que esta técnica não poderá ser utilizada para fins dosimétricos. Entretanto, será utilizada para fornecer dados complementares sobre a estrutura cristalina dos polímeros estudados.

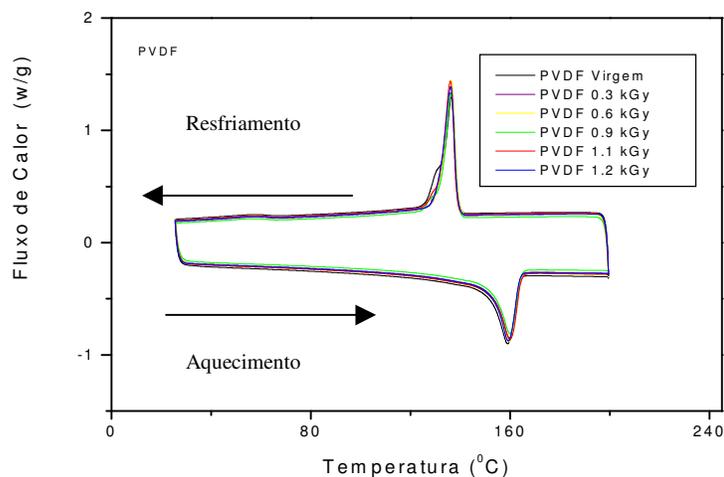


Figura 6.1 - Resultados obtidos nas medidas de DSC realizadas com todas as amostras irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.

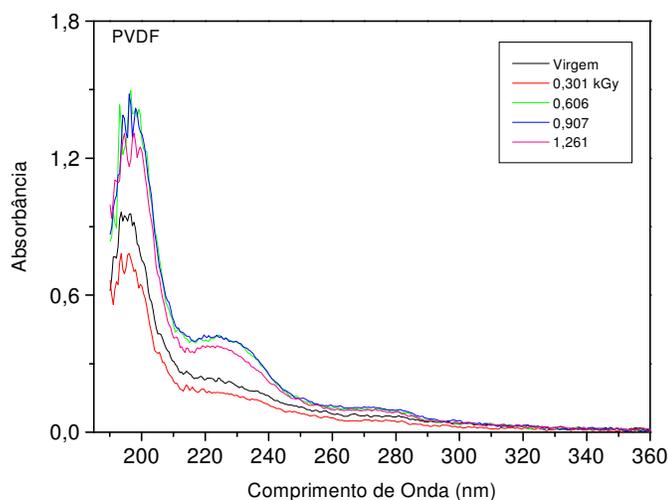


Figura 6.2 - Espectro de absorção óptica do PVDF exposto a doses de radiação gama de 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 kGy.

As análises de FTIR (não mostradas aqui) também não fornecem nenhuma evidência de aparecimento de novas ligações.

Os resultados da espectrometria UV-VIS são mostrados na Figura 6.2 para o intervalo de comprimento de onda entre 190 a 400 nm. A parte do espectro de 400 a 900 nm possui o mesmo valor de absorção óptica obtido em 400 nm e por isso foi omitida para dar maior clareza aos resultados. Como pode ser observado, doses abaixo de 0,3 kGy não provocam

alterações significativas no espectro de absorção óptica. As irradiações realizadas acima destes valores, apresentaram um aumento da absorbância nas regiões de 195, 223 e 273 nm, porém sem possuir uma relação linear com a dose aplicada descartando a possibilidade de usarmos o homopolímero PVDF como dosímetro, uma vez que as técnicas utilizadas não revelaram comportamento linear da dose com o efeito observado na faixa de 0,1 a 1,2 kGy.

Embora o objetivo deste trabalho seja investigar a possibilidade de usarmos o PVDF em dosimetria de altas doses, os resultados obtidos apresentam interessantes evidências da possibilidade de usá-lo como material para encapsular sementes implantáveis de braquiterapia, uma vez que as doses requeridas neste tipo de tratamento são inferiores a 0,3 kGy, usualmente até 300 Gy na superfície do grão e com taxas de doses de 60 – 300 Gy.h⁻¹, para tratamentos com altas taxas de dose (HDR) (MORASTONI, 2007). Braquiterapia é o uso clínico de fontes radioativas para tratamento de tumores, localizadas nas proximidades ou inseridas na região do corpo a ser tratada, de modo que altas doses são depositadas localmente sem que um grande número de células sadias seja afetado (SINGH, TERCHO, WENTZ, OLEWINE, 2002). A semente radioativa é constituída de um núcleo, onde uma quantidade terapêutica de radioisótopo é homoganeamente distribuída; de um marcador de raios X e de um encapsulamento externo, de baixo número atômico, para não atenuar significativamente a radiação emitida. Não existe no mercado semente selada ou mesmo encapsuladas com polímeros, mas esta possibilidade tecnológica já é motivo de vários pedidos de patente (MCLNTIRE, SNOW, BACON, ERIKSEN, TOMES, COONEY, GATES, CORNACOFF, BLACK, 2004). As fontes de braquiterapia utilizadas no país são todas importadas. Uma investigação desta natureza permite não só o domínio do conhecimento científico e tecnológico para construção de fontes, bem como a nacionalização das mesmas. Vale lembrar que o PVDF já é muito utilizado na indústria médica e é considerado biocompatível (LAROCHE, MAROIS, GUIDOIN, KING, MARTIN, HOW, DOUVILLE, 2004). Os dados

obtidos com a irradiação do homopolímero com radiação gama constituem parte dos estudos necessários para viabilização do uso do PVDF como matriz hospedeira, levando-se em conta a integridade estrutural e conseqüente liberação de produtos tóxicos e/ou radioativos no interior do corpo humano. Os poucos danos provocados pela radiação verificados através das medidas de absorção UV-VIS, dos resultados de DSC e FTIR, deixa em aberto a possibilidade de estudos futuros visando caracterizá-lo como material para encapsulamento de sementes implantáveis de braquiterapia e exclui a possibilidade de usá-lo como dosímetro para altas doses na faixa de 0,1 a 1,2 kGy.

6.1.2 - Resultados obtidos na irradiação do P(VDF-TrFE)

Com o intuito de estudar os efeitos da radiação gama no copolímero P(VDF-TrFE), as amostras foram submetidas às mesmas condições de irradiação que o homopolímero, ou seja, foram expostas a doses de 0,1; 0,3; 0,6; 0,9; 1,1 e 1,2 kGy na Gammacell. Para cada dose usamos amostras diferentes. Após cada processo de irradiação coletamos o espectro de absorção UV-VIS. O tempo entre o fim da irradiação e o começo da medida óptica não ultrapassou 1 hora. Realizamos medidas de DSC no final das irradiações. Não foram realizadas medidas de FTIR nas amostras do copolímero irradiadas na gammacell.

Na Figura 6.3 apresentamos os termogramas de DSC das amostras irradiadas com as diferentes doses de radiação gama em comparação com a amostra padrão virgem. Semelhante ao que ocorre nos resultados do homopolímero PVDF, as análises de DSC realizadas no copolímero P(VDF-TrFE) indicando que a irradiação do copolímero com estas doses não causa danos na sua estrutura cristalina, também indica que os dados de DSC não podem ser usados para fins dosimétricos nesta faixa de dose. Nestes termogramas é possível observar

ainda as anomalias referentes à transição de fase ferroelétrica reversível (aquecimento e resfriamento), próximo à 65°C.

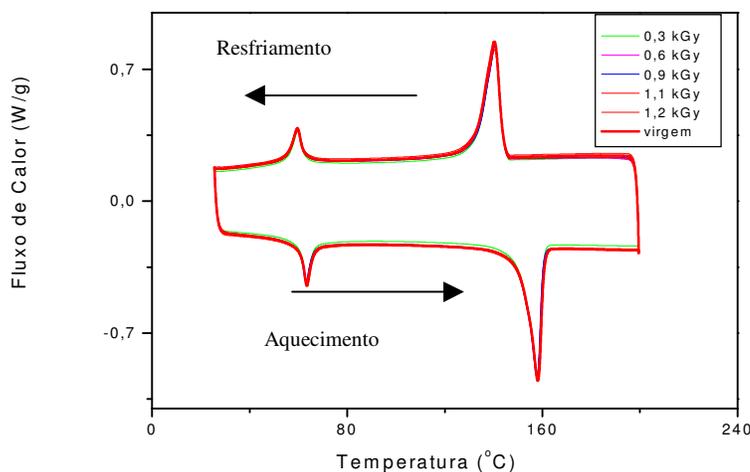


Figura 6.3 – Resultados obtidos nas medidas de DSC realizadas com todas as amostras irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.

Os resultados de UV-VIS são mostrados na Figura 6.4 para o intervalo de comprimento de onda entre 190 a 400 nm. Mais uma vez omitimos o intervalo de comprimento de onda entre 400 e 900 nm, pois, eles possuem o mesmo valor de absorção óptica obtido para 400 nm. Como pode ser visto na Figura 6.4, a absorção óptica aumenta entre 190 e 300 nm, quando a dose de irradiação gama aumenta de 0,3 a 0,6 kGy. O espectro de absorção para a amostra exposta a 0,1 kGy (não mostrada) e a 0,3 kGy são idênticos. Também podemos observar que, enquanto a dose de irradiação gama aumenta, a absorção óptica aumenta ao redor dos comprimentos de onda de 196, 220, e 273 nm. Estas mesmas faixas de absorção foram verificadas quando o copolímero foi irradiado com raios X e são atribuídas à formação de ligações C=C (185 nm), dupletos (223 nm) e tripletos (274 nm) (DAUDIN, LEGRAND, MACCHI, 1991) e também para irradiação ultravioleta com faixas de absorção em 194, 221 e 266 nm respectivamente (WELTER, FARIA, MOREIRA, 2003).

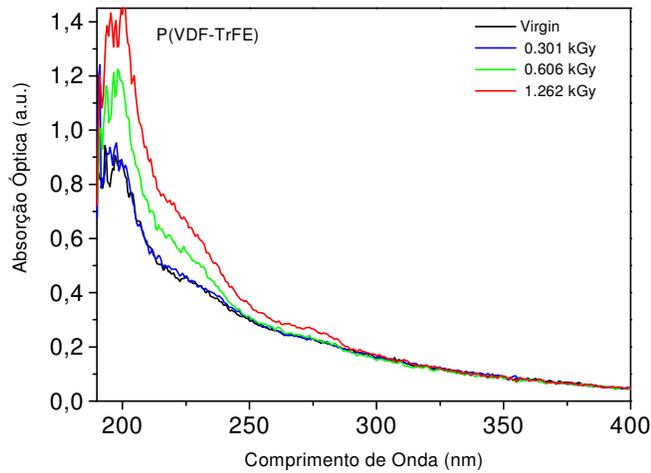


Figura 6.4 – Espectro de absorção óptica do P(VDF-TrFE) exposto a doses de radiação gama de 0,3; 0,6 e 1,2 kGy

Para relacionar os picos de absorção às ligações conjugadas C=C e também avaliar se qualquer um dos picos apresenta correspondência linear com a dose aplicada, realizamos um ajuste usando linhas Lorentzianas e utilizando o software “Peak Fit”. Na Figura 6.5 mostramos os espectros de absorção para as amostras irradiadas com a identificação de quatro picos, obtidos através da fórmula:

$$y = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2}, \quad (4)$$

onde:

a_0 = amplitude do pico

a_1 = comprimento de onda do centro

a_2 = largura do pico

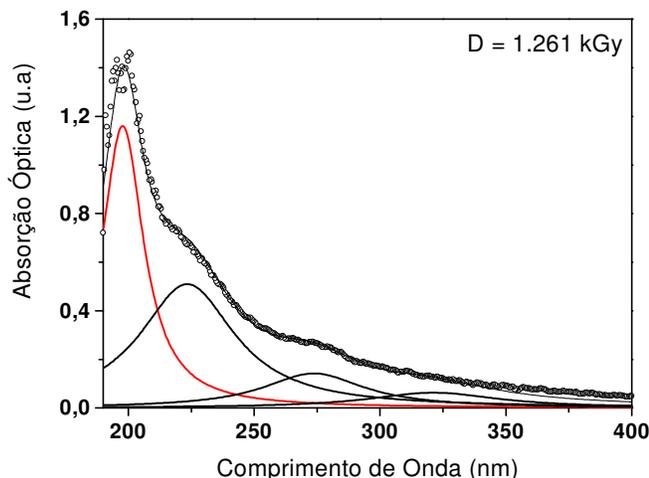


Figura 6.5 – Espectro de absorção óptica do P(VDF-TrFE) exposto a 1,2 kGy, com os picos obtidos após ajuste.

Os dados obtidos com o ajuste dos picos estão de acordo com pesquisas de outros autores (DAUDIN, LEGRAND, MACCHI, 1991; WELTER, FARIA, MOREIRA, 2003) demonstrando que os picos de absorção óptica em 223,5 e 273,5 nm, podem estar relacionados às ligações C=C (dubletos e tripletos respectivamente). O pico em 197,2 nm está deslocado se comparado aos 185 nm relatados para irradiações com raios X (KAWANO, SOARES, 1992). Este deslocamento pode ser atribuído a quantidade do monômero TrFE presente no copolímero utilizado (30% contra 50%, respectivamente).

Após a deconvolução dos picos, procedemos a investigação relativa à intensidade dos mesmos, para investigar se haveriam picos que poderiam ser usados com a finalidade dosimétrica. Com efeito, a Figura 6.6 revela o comportamento linear da intensidade dos picos em relação às doses de exposição. Deve-se notar que este comportamento linear se refere apenas ao pico de absorção de 223 nm, isto é, o atribuído ao dubleto C=C, uma vez que o pico em 277,5 nm possui intensidade muito fraca para doses menores que 1 kGy.

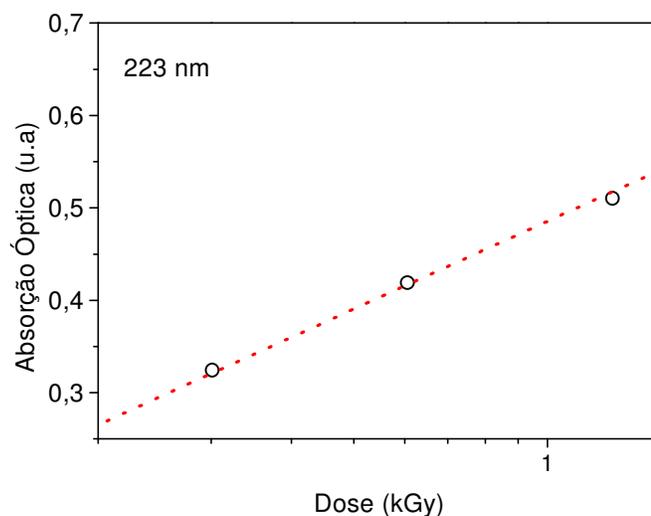


Figura 6.6 – Intensidade da absorção óptica em 223 nm do copolímero P(VDF-TrFE) exposto a dose de radiação gama de 0,3; 0,6 e 1,2 kGy.

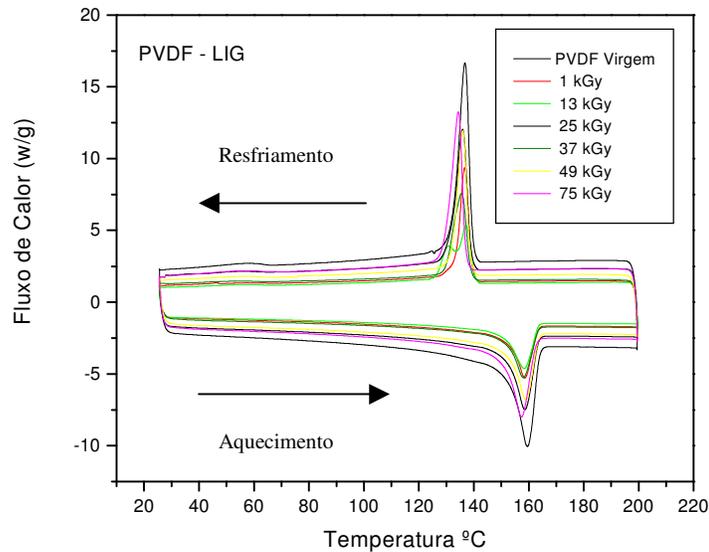
Estes resultados, obtidos da irradiação do P(VDF-TrFE) com radiação gama, indica que o pico em 223 nm poderá de ser usado para dosimetria. As novas ligações visualizadas nas medidas de UV-VIS ocorrem na fase amorfa do polímero uma vez que as análises de DSC indicam que sua fase cristalina não é alterada. Uma explicação para este fato seria a migração de um defeito (C=C) ocorrido na fase cristalina para a fase amorfa, através do deslocamento da cadeia até uma posição em que o defeito estivesse posicionado no espaço entre as lamelas cristalinas.

6.2 – Resultados Obtidos das Irradiações Realizadas no LIG

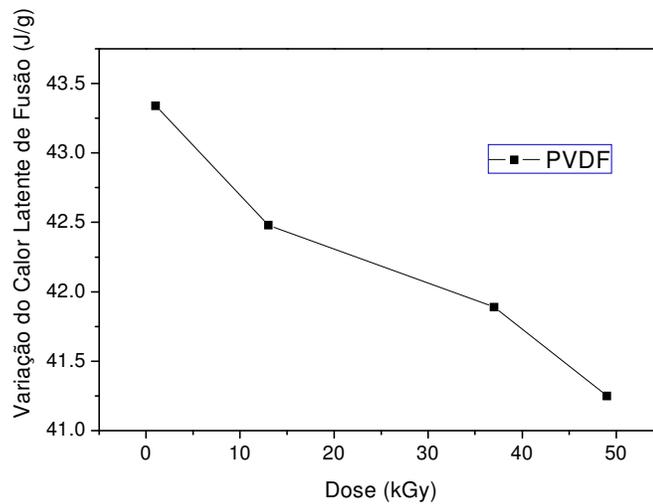
6.2.1- Resultados Obtidos na Irradiação do PVDF

Foram irradiadas 12 amostras do homopolímero PVDF com doses de 1, 13, 25, 37, 49 e 75 kGy para cada 2 amostras. Medidas de DSC foram realizadas no dia seguinte após as

irradiações e FTIR no final de todas as irradiações. Os resultados de FTIR são novamente omitidos por não apresentarem resultados significativos.



a)



b)

Figura 6.7 a) Gráfico da variação do calor latente de fusão pela dose aplicada nas amostras de PVDF irradiadas no LIG e b) Termograma dos resultados obtidos nas medidas de DSC realizadas com as amostras de PVDF no LIG em comparação com a amostra padrão virgem.

Na Figura 6.7a são apresentados os termogramas de DSC, para as amostras irradiadas. Podemos observar que doses elevadas de radiação gama afetam o grau de cristalinidade do PVDF.

Entretanto, a diminuição do grau de cristalinidade, observada através da diminuição do calor latente de fusão, não é proporcional a dose aplicada de radiação, conforme pode ser observado na Figura 6.7b.

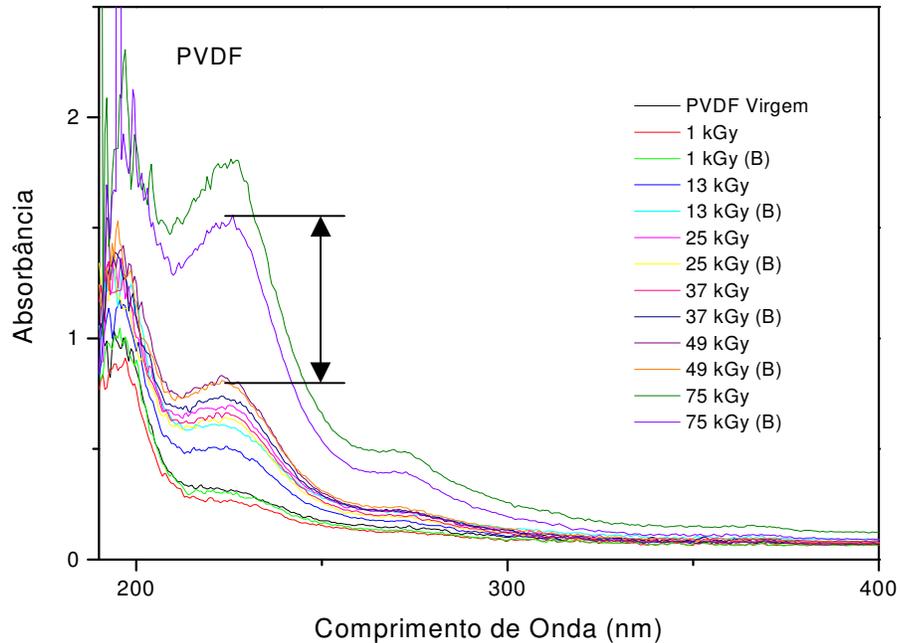


Figura 6.8 – Espectrograma de absorção UV-VIS das amostras de PVDF irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.

Os dados relativos às medidas de UV-VIS são mostrados na Figura 6.8. Nos espectrogramas observamos que o PVDF possui boa sensibilidade à radiação gama de alta energia. Observa-se, por exemplo, o grande aumento da intensidade em 223 nm e 273,5 nm, quando a dose aumenta de 49 para 75 kGy, comparado com o aumento quando a dose varia de 37 para 49 kGy. Claramente existe um “salto” muito maior das intensidades para o intervalo 49-75 kGy do que para o intervalo 37-49 kGy, caracterizando assim uma descontinuidade na relação dose x efeito. Sendo assim, conclui-se que o homopolímero não pode ser usado em dosimetria gama em toda faixa de dose estudada até aqui, ou seja, 0,1 até 75 kGy, utilizando-se uma relação linear entre a dose aplicada e a absorção óptica nos picos citados.

6.2.2 - Resultados Obtidos com a Irradiação do P(VDF-TrFE)

a) Resultados obtidos através da análise por DSC

A Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC) foi usada para auxiliar no estudo dos efeitos da radiação gama no copolímero P(VDF-TrFE). Procuramos verificar a possibilidade de usarmos as variações no calor latente da fusão cristalina (T_m) e/ou da transição de fase ferroelétrica - paraelétrica, com finalidade dosimétrica.

No termograma apresentado na Figura 6.9 observamos os resultados obtidos das amostras irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem. Como podemos verificar através do termograma, ocorre um decréscimo tanto nas temperaturas quanto no calor latente da transição de fase e da fusão.

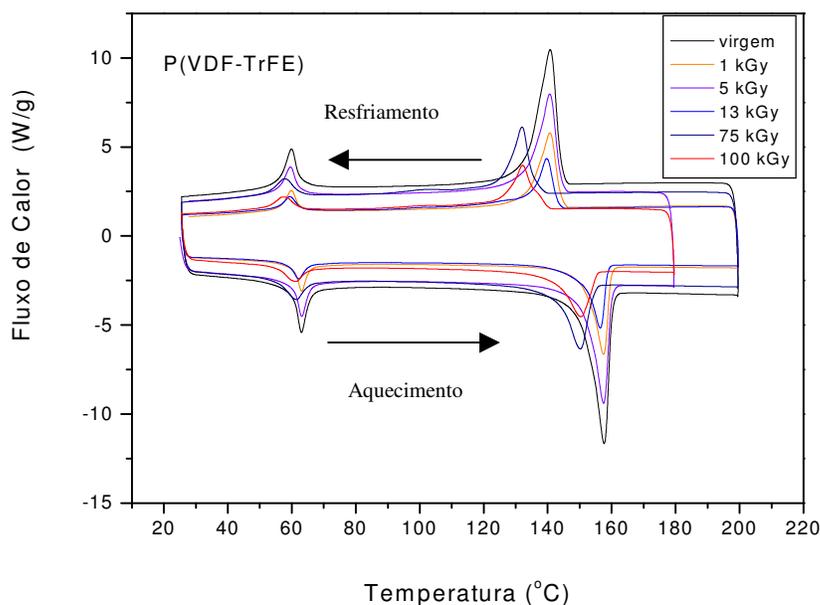


Figura 6.9 – Termograma das amostras irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.

Na Tabela 6.1, apresentamos estes dados para uma melhor observação. Pode-se notar que não existe nenhuma relação linear entre a dose e os parâmetros medidos. Além disso, a variação entre o mínimo e o máximo de cada grandeza monitorada é muito pequena, comparada com a variação de dose de radiação. A variação mais significativa é observada no Calor de Fusão (ΔH_f), indicando uma perda acentuada de volume cristalino para doses iguais ou superiores que 13 kGy.

Tabela 6.1 – Dados obtidos nas medidas de DSC realizadas com as amostras irradiadas em comparação com a amostra padrão virgem.

DOSE (kGy)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_{fp} (J/g)	T_{fp} (°C)
Padrão virgem	4,5	63,09	28,85	157,63
1	4,3	63,09	28,64	157,45
5	4,1	62,09	28,14	157,50
13	3,5	62,18	26,38	156,48
75	3,3	61,45	20,59	150,15
100	3,2	61,41	19,36	150,44

Os dados térmicos obtidos concordam com os resultados já relatados na literatura, onde irradiações do copolímero com radiação ultravioleta, gama, Raios X e elétrons acelerados provoca um deslocamento para baixo das temperaturas de transição de fase ferroelétrica e temperatura de fusão, com redução da cristalinidade do copolímero. Este comportamento é visto aqui através da diminuição de ΔH e ΔH_{fp} . Os defeitos induzidos e também verificados no presente trabalho provocam muitas alterações nas suas propriedades, indicando uma relação complexa entre densidade de crosslinking, cristalinidade, tamanho dos cristais e conformação molecular do copolímero.

b) Resultados Obtidos na Espectrometria FTIR

Este tópico é dedicado ao estudo dos efeitos causados pela irradiação do copolímero P(VDF-TrFE) com radiação gama de altas doses detectáveis por espectroscopia no

infravermelho. Medimos os espectros de FTIR para amostras irradiadas a fim de verificar a existência de picos de absorção que poderiam ser relevantes para dosimetria gama. Primeiramente apresentamos as características do espectro do P(VDF-TrFE) virgem entre 1.000 e 4.000 cm^{-1} com o propósito de compararmos os resultados obtidos após a irradiação. Não foi ilustrado no presente trabalho o espectro abaixo de 1.000 cm^{-1} porque a técnica de FTIR se mostrou insensível às mudanças ocorridas devido a irradiação do copolímero nesta faixa de absorção.

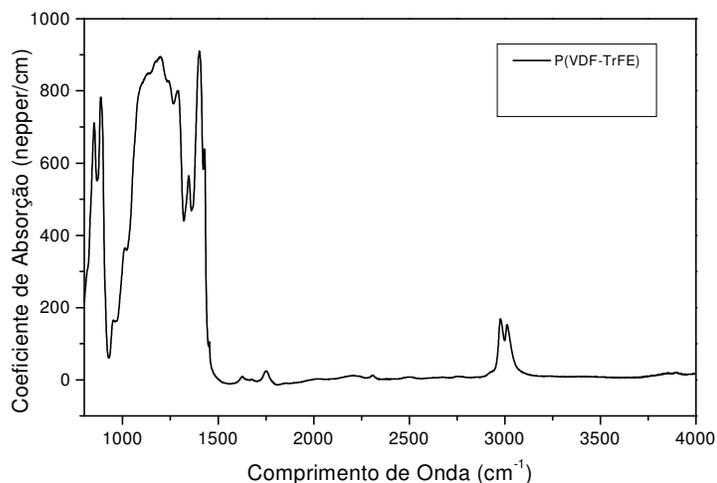


Figura 6.10 – Espectro vibracional de absorção no infravermelho do copolímero P(VDF-TrFE) não irradiado. Fonte: (Faria e Moreira, 1999).

No espectro do P(VDF-TrFE) virgem podemos distinguir algumas regiões fortes de absorção. A primeira região corresponde as vibrações provenientes das deformações axiais assimétricas e simétricas das ligações CH_2 , com dois picos localizados no comprimento de onda 3.025 e 2.985 cm^{-1} respectivamente. Outra região está compreendida nos comprimentos de onda entre 1.500 e 1.000 cm^{-1} , onde situam-se as vibrações correspondentes às ligações CC e CF_2 e a deformação das ligações CC, CH_2 e CF_2 . Uma compilação da atribuição de todos os picos foi realizada em trabalhos precedentes. Na Tabela 5.2 apresentamos os modos ativos da fase β do PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE). Os símbolos ν_a, ν_s representam,

respectivamente, os modos de estiramento anti-simétrico e simétrico. δ , r, w e t representam a deformação angular, balanço, vibração e torção dos grupos a que se referem.

Tabela 6.2 - Modos ativos no infravermelho da fase β do PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE). (Fonte: Faria e Moreira, 1999).

Obs. PVDF (cm^{-1})	Obs. Copo. (cm^{-1})	Calcul. Freq. (cm^{-1})	Atribuição	Simetria
3014	3012	3029	$\nu_a(\text{CH}_2)$	B_2
2977	2977	2980	$\nu_s(\text{CH}_2)$	A_1
	1453	1456	($\delta(\text{CH}_2)$ em TG^+TG^- defeito)	-
1430	1428	1423	$\delta(\text{CH}_2)$	A_1
1400	1402	1396	w (CH_2)	B_1
	1345	1334	($\nu_s(\text{CC})$ em TG^+TG^- segmento)	-
1273	1291	1286	$\nu_s(\text{CC})$	A_1
1180		1182	$\nu_a(\text{CF}_2)$	B_2
1071		1065	$\nu_a(\text{CC})$	B_1
983		Inativo	t (CH_2)	A_2
880	886	879	r (CF_2) ou $\nu_s(\text{CF}_2)$	B_2 ou A_1
840	851	825	$\nu_s(\text{CF}_2)$ ou r (CF_2)	A_1 ou B_2
	780	784	($\nu_s(\text{CF}_2)$ em TG^+TG^- defeito)	-
	616	621	(w (CF_2) em TG^+TG^- defeito)	-
	571	-	(defeito)	-
511	506	508	$\delta(\text{CF}_2)$	A_1
477	472	470	w (CF_2)	B_1
440	440	443	r (CF_2)	B_2
	413	423	(r (CF_2) em TG^+TG^- defeito)	-
372	372	-	Defeito	-
350	350	Inativo	t (CF_2)	(A_2)
262	-	Inativo	t (CF_2)	A_2

Na Figura 6.11 apresentamos os resultados obtidos após a irradiação do copolímero. Observamos o aparecimento de duas únicas faixas de absorção em 3.526 e 3.585 cm^{-1} para doses superiores a 13 kGy que podem ser atribuída às vibrações de moléculas NH e OH, uma vez que todas as irradiações foram executadas ao ar livre. Neste caso estas moléculas estariam

participando das ligações radioinduzidas de crosslinking. A única evidência possível de ligações C=C é o aumento na faixa de 1.855 cm^{-1} que pode ser atribuída a C=C=C e também às ligações de C=O. Uma vez que há fortes evidências indicadas pelo espectrograma de UV-VIS, acreditamos que o aumento nesta faixa de absorção deve ser atribuído às ligações conjugadas de C=C.

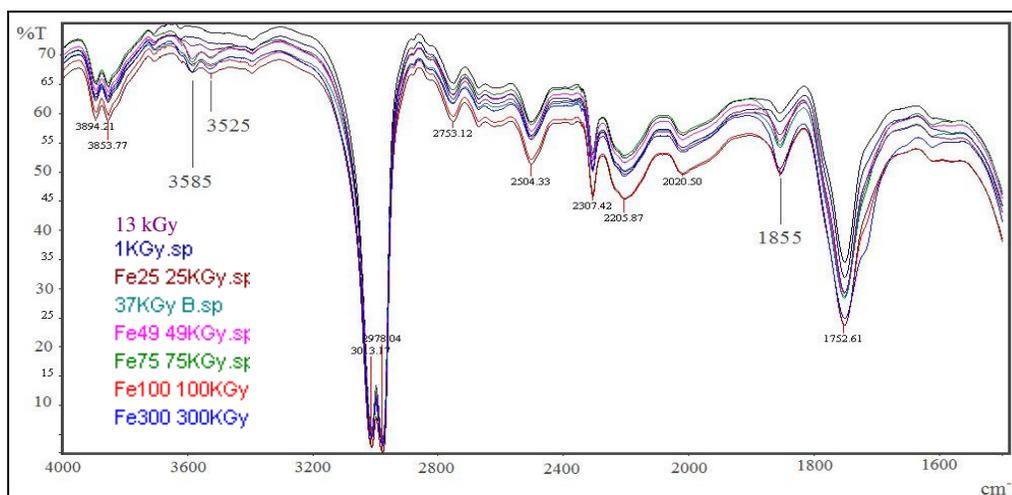


Figura 6.11 – Espectros no infravermelho evidenciando os principais picos de transmitância observados no copolímero P(VDF-TrFE) irradiado com radiação gama de 1 a 300 kGy.

Através das análises de FTIR concluímos que, por causa das mudanças muito pequenas provocadas pela irradiação gama na intensidade dos picos de absorção no infravermelho, não é possível usá-los com finalidade dosimétrica. De qualquer forma é interessante observar que as ligações cruzadas obtidas a partir da formação de ligações OH e NH, só são induzidas para doses a partir de 13 kGy, em concordância com os dados obtidos por DSC, que mostra queda acentuada da cristalinidade do copolímero também a partir de 13 kGy.

c) Resultados Obtidos na Espectrometria UV-VIS

Investigamos o comportamento da intensidade de absorção UV-VIS dos copolímeros expostos a radiação gama com doses entre 1 a 300 kGy. Na Figura 6.12 mostramos os espectrogramas para os comprimentos de onda que variam de 190 a 900 nm, das amostras irradiadas e da amostra padrão virgem. Observamos que a absorção óptica aumenta em torno de 196, 220, 273 e 410 nm de maneira gradual, sugerindo uma correlação entre as doses gama e a intensidade de absorção.

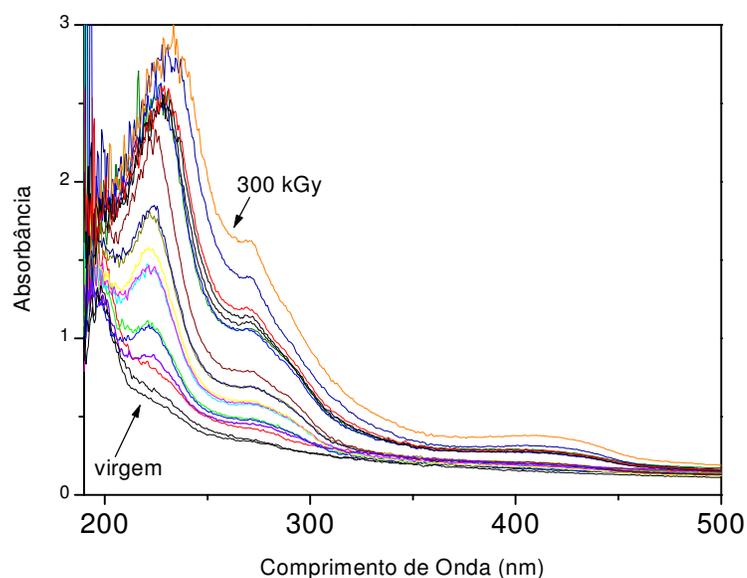


Figura 6.12 – Espectrograma de absorção óptica do P(VDF-TrFE) exposto a doses de radiação gama entre 1 a 300kGy.

O pico em 196 nm, que para as irradiações na Gammacell (dose máxima de 1,2 kGy) era mais intenso, parece saturar para as doses mais altas que de 1,2 kGy enquanto o pico entorno de 410 nm é somente mensurável para doses mais altas que 75 kGy. Mais uma vez verificamos similaridade àquelas relatadas na literatura para o copolímero irradiado com raios X (ou elétrons de 3 MeV) (KAWANO, SOARES, 1992; DAUDIN, LEGRAND, MACCHI,

1991). Vale lembrar que estes picos de absorção foram relacionados à formação das ligações C=C individuais (185 nm), duplas (223 nm) e triplas (274 nm). Devemos observar que o pico de absorção em torno de 410 nm, ativo para doses acima de 75 kGy, poderia ser atribuído ao aparecimento de quatro ligações C=C.

Utilizando os mesmos ajustes do “Peak Fit” obtidos nas irradiações realizadas na Gammacell, obtivemos quatro picos de absorção abaixo relacionados na Tabela 6.3. Este ajuste foi então utilizado para todos os espectrogramas para doses entre 0.1 e 300 kGy, gerando assim os dados apresentados na Figura 6.13.

Tabela 6.3 – Dados obtidos do ajuste com linhas Lorentzianas para os picos de absorção observados na irradiação com 1,2 kGy.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Comprimento de Onda (nm)	197,5	223,5	273,5	410
Amplitude (u.a)	1,16	0,51	0,142	0,063

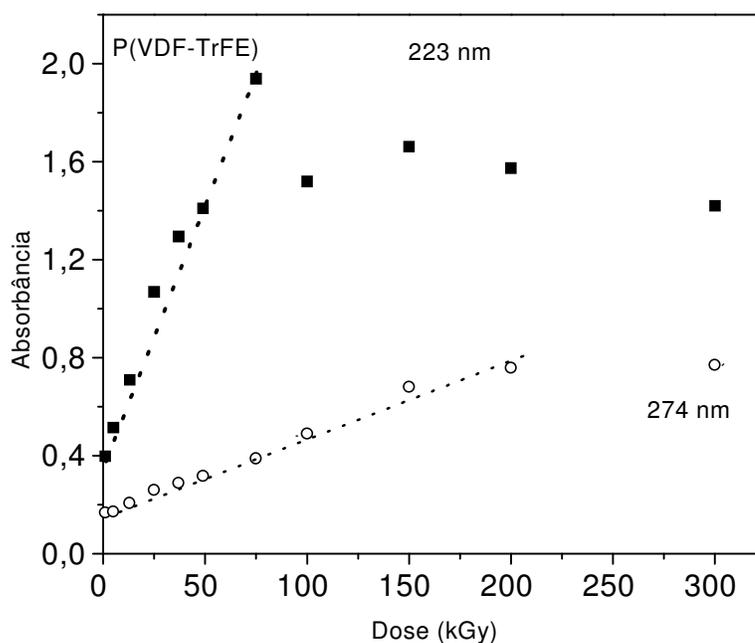


Figura 6.13 – Intensidade de absorção óptica em 223 e 274 nm para exposição do P(VDF-TrFE) a doses gama de 1 a 300 kGy.

Na Figura 6.13 mostramos o comportamento linear para os picos de absorção em 223 e 274 nm, para doses de 1 a 100 kGy. A escala útil de dose para o pico em 223nm é de 1 a 75 kGy uma vez que para doses mais altas o sinal de absorção parece saturar. A intensidade de absorção em 274 nm pode ser usada para detectar doses de 1 a 100 kGy. Para doses mais altas de 100 kGy a absorção óptica começa a diminuir também atingindo a saturação. Assim, para doses gama que variam entre 1 a 75 kGy é possível medir a mesma dose em dois comprimentos de onda distintos, realçando a confiabilidade da medida.

A partir das curvas de respostas dos copolímeros apresentados na Figura 6.13 obtivemos os fatores de calibração para o sistema dosimétrico utilizando uma regressão linear baseado na fórmula:

$$Y = A + B.X \quad (5)$$

Onde:

Y = absorbância

A = limiar de detecção

B= fator de inclinação da reta

X= dose absorvida

Tabela 6.4 – Resultados obtidos do ajuste linear realizado através do método dos mínimos quadrados pelo aplicativo de regressão linear do programa Origin.

	A	B	CC (coeficiente de correlação)	SD (desvio padrão)
223 nm	0,44623	0,02054	0,99177	0,07696
274 nm	0,16898	0,00312	0,99550	0,02139

Podemos agora discutir sobre a natureza dos defeitos induzidos pela radiação, mensuráveis por espectrometria UV-VIS. De acordo com o modelo de Daudin, quando a radiação de ionização interage com o copolímero, é possível ter as seguintes reações químicas que provocam o aparecimento de ligações C=C:

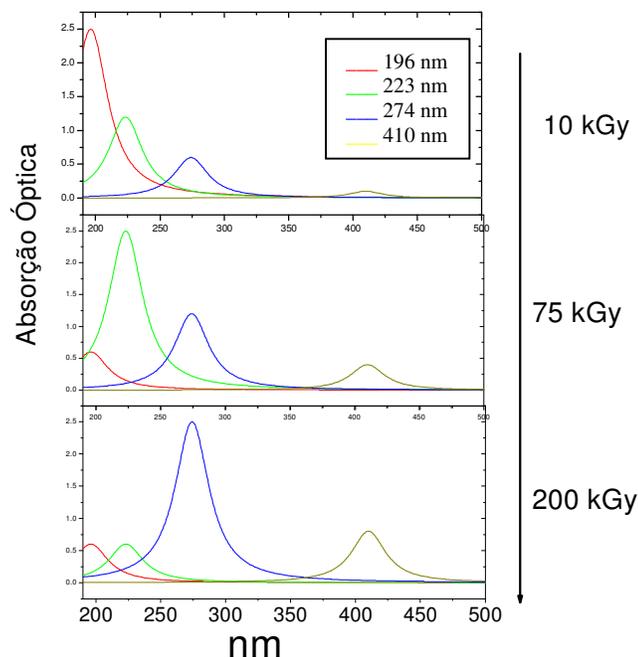
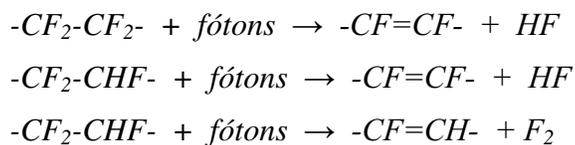


Figura 6.14 – Desenho esquemático do comportamento dos picos de absorção óptica em 196, 223, 274 e 410 nm em relação ao aumento da dose.

A Figura 6.14 apresenta um desenho esquemático do comportamento relativo à saturação progressiva dos picos de absorção óptica. Por este processo o número de ligações C=C aumenta com o aumento das doses de irradiação. Devemos notar que a concentração das ligações duplas (223 nm) na amostra virgem não é zero por causa dos defeitos preexistentes do processo de polimerização. Vale a pena lembrar que a presença de uma ligação dupla ao longo da molécula diminui a energia de ligação dos átomos de hidrogênio, favorecendo a produção de outra ligação dupla perto da primeira. Desta maneira, os dubletos e tripletos são produzidos. Assim, para a formação de um duplete é necessário o desaparecimento de uma

ligação simples. Isto explica porque a saturação na intensidade óptica de absorção vem primeiro no comprimento de onda referente as ligações simples (195 nm), então os dubletos (223 nm) e depois os tripletos (274 nm), fazendo com que cada pico de absorção óptica tenha uma faixa de utilização. Com efeito, o pico em 196 nm satura próximo a 1,2 kGy, o de 223 nm em 75 kGy, o de 274 nm em 200 kGy, e assim por diante. A saturação dos dupletos e a diminuição dos tripletos poderiam ser a causa do aparecimento do pico de absorção observado em torno de 410 nm, provavelmente referentes a quatro ligações vizinhas C=C.

6.3 - Estudo do Desvanecimento das Intensidades de Absorção Óptica

Todos os sistemas dosimétricos possuem recomendações referentes ao tempo de leitura após a irradiação de seus dosímetros. Isto ocorre porque as mudanças induzidas pela radiação em determinados sistemas dissipam-se. Os dosímetros químicos em meio aquoso, por exemplo, são baseados nas reações de solutos com espécies formadas na radiólise da água, sendo que a dose absorvida é derivada da mudança de concentração de soluto ou de algum produto da reação, normalmente íons, sendo rapidamente mensuráveis. Passado alguns momentos, que podem ser horas, estes produtos se recombinaem e perdem a proporcionalidade com a dose absorvida. Outro exemplo são os sistemas baseados na formação de radicais em fase cristalina de polímeros como o PMMA, celulose, PVC, etc. A energia da radiação é armazenada nestes radicais livres e sua concentração pode ser medida por um espectrofotômetro UV-VIS ou EPR. Nestes casos também a resposta dos dosímetros fica comprometida quando ocorre o rearranjo destes radicais. No caso do copolímero P(VDF-TrFE) utilizamos três amostras irradiadas com as doses de 13, 37 e 75 kGy, para estudarmos o desvanecimento dos picos de absorção óptica pós-irradiação, relacionados aos radicais radioinduzidos. As medidas foram realizadas em 15, 30, 45 e 60 dias após a irradiação. Os

resultados podem ser observados através dos espectrogramas apresentados na Figura 6.15 a, para a dose de 13 kGy, na Figura 6.15 b para a dose de 37 kGy e na Figura 6.15 c para a dose de 75 kGy.

Através da observação dos gráficos apresentados nas Figuras 6.15 a, b e c podemos verificar que os espectros das amostras irradiadas com as doses de 13 e 37 kGy se alteram bastante ao longo dos dias, indicando a ocorrência de rearranjos dos defeitos radioinduzidos. O espectro de absorção UV-VIS da amostra irradiada com 75 kGy sofre alterações menores em relação as demais.

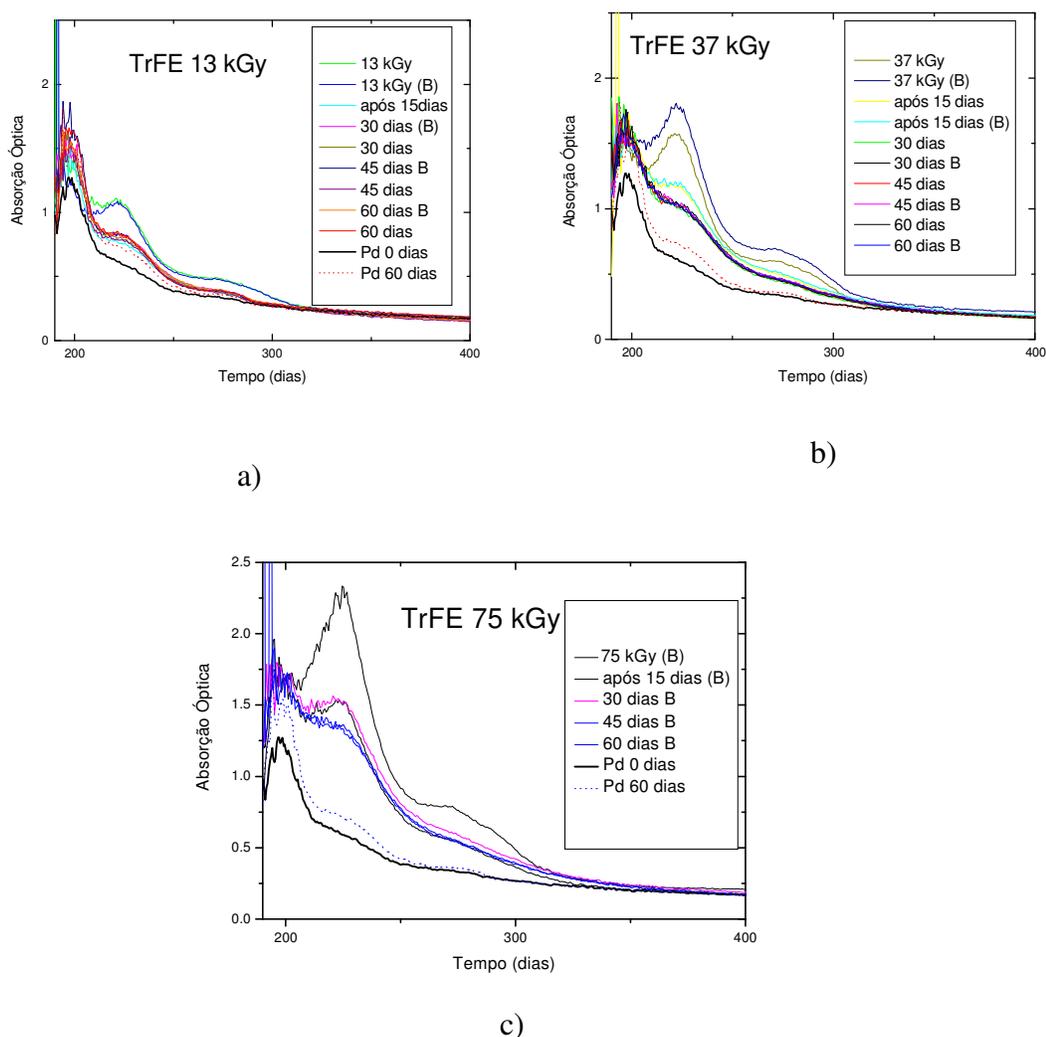


Figura 6.15 a) Espectrograma de absorção UV-VIS da amostra irradiada com 13 kGy, b) para amostra irradiada com 37 kGy, e c) da amostra irradiada com 75 kGy logo após a irradiação e 15, 30, 45 e 60 dias depois.

Foi realizados “Peak Fit” dos espectros das medidas de desvanecimento e os resultados estão condensados na Figura 6.16 e 6.17, onde apresentamos o resumo de variação da absorbância no decorrer de 60 dias após a irradiação, para as doses de 13, 37 e 75 kGy, separadamente para os comprimentos de ondas 223 e 274 nm.

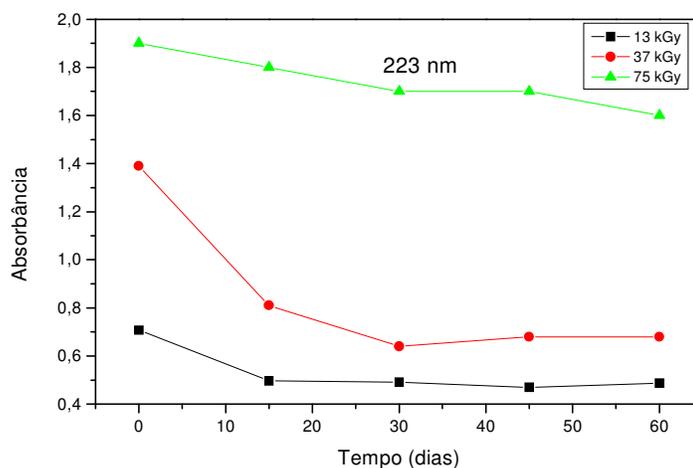


Figura 6.16 – Gráfico da variação da absorbância em relação ao tempo no comprimento de onda de 223 nm das amostras irradiadas com 13, 37 e 75 kGy.

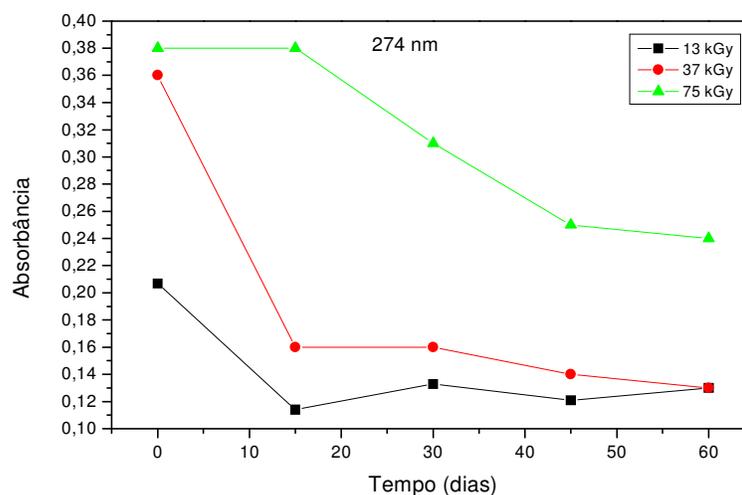


Figura 6.17 – Gráfico da variação da absorbância em relação ao tempo no comprimento de onda de 274 nm das amostras irradiadas com 13, 37 e 75 kGy.

Através dos gráficos podemos observar que os radicais induzidos pela radiação nas amostras que receberam doses de 13 e 37 kGy se recombinam mais rapidamente que os

radicais induzidos na amostra irradiada com 75 kGy. Isto pode ser explicado levando em consideração que a estabilidade dos efeitos radioinduzidos depende da região em que ocorrem as cisões responsáveis pelo aparecimento de radicais (amorfa ou cristalina) bem como da capacidade de rearranjo do polímero. Já foi demonstrado através das análises de DSC que os primeiros radicais formados no copolímero irradiado ocorrem na fase amorfa devido a grande mobilidade desta região. Esta maior mobilidade é a responsável também pela capacidade de recombinação rápida dos radicais. Observa-se, portanto, que os radicais formados em polímeros irradiados com doses mais baixas recombina-se com mais facilidade. Doses muito elevadas começam a produzir defeitos também na fase cristalina do polímero provocando ligações cruzadas que tornam a mobilidade mais difícil e, com isso, “prendem” os radicais que não conseguem mais se recombinar. Contudo, verificamos também que, mesmo não se recuperando totalmente, a recombinação dos radicais não ocorre de maneira proporcional, o que impossibilita o uso destes dados para fins dosimétricos, exceto para o pico em 223 nm que, para doses iguais ou maiores que 75 kGy, apresenta um comportamento quase linear com a dose. Entretanto, devemos lembrar que este é o limite superior de medição deste pico de absorção, tornando sem efeito a sua utilização para avaliação de doses em tempos longos após a irradiação. Concluindo, assim como a maioria dos sistemas dosimétricos de altas doses, no copolímero P(VDF-TrFE) as doses têm que ser avaliadas imediatamente, ou quase, após a irradiação.

6.4 – Avaliação da Dependência da Resposta do Copolímero em Relação à Taxa de Dose

A averiguação da dependência da resposta do copolímero em relação à variação das taxas de dose é um importante parâmetro a ser avaliado, pois, define a funcionalidade do possível dosímetro. Para isto utilizamos 3 dados de absorbância referentes à irradiação do copolímero com dose de 1 kGy em diferentes taxas de dose. Os resultados podem ser conferidos na Tabela 6.5, que mostra uma pequena variação de absorção óptica em 223 nm, para taxas de dose variando de 0,012 a 12 kGy/h.

Tabela 6.5 – Valores de absorbância no comprimento de onda de 223 nm da amostra de P(VDF-TrFE) irradiado com 1 kGy para diferentes taxas de dose

DOSE = 1 kGy	
Taxa de Dose	Absorção Óptica (223 nm)
Gammacell (0,012 kGy/h)	0,487
LIG (0,5 kGy/h)	0,58
LIG (12,5 kGy/h)	0,41

Levando em consideração o pequeno número de medidas realizadas para a obtenção destes valores, pode-se acreditar que, para um número maior de medidas (maior amostragem estatística) e para valores de dose mais acima do limiar de detecção (digamos 20 kGy) esta variação venha a diminuir.

Resumindo, nas irradiações efetuadas no LIG, isto é, para uma taxa de dose de 12,5 kGy/h e variando de 1 a 300 kGy, podemos inferir as seguintes conclusões:

- Os dados de DSC e FTIR indicam uma queda acentuada de cristalinidade do P(VDF-TrFE), juntamente com o aparecimento de ligações NH e OH (que devem originar as ligações cruzadas), para doses iguais ou maiores que 13 kGy. Indicam ainda que não é possível estabelecer uma correlação linear destas medidas com a dose de radiação aplicada;

- As medidas de espectrometria UV-VIS demonstram uma estreita relação linear com a dose para os picos de absorção em 223 nm e 274 nm, com faixas de trabalho de 1 a 75 kGy e 1 a 200 kGy, respectivamente. Estes picos são associados à produção de ligações C=C.
- As intensidades de absorção óptica desses picos apresentam um desvanecimento nos primeiros dias após a irradiação, indicando que as medidas de dose deve sempre ser feita após a irradiação.
- Para taxas de dose variando de 0,012 a 12 kGy/h, existe uma pequena variação das intensidades de absorção óptica em 223 nm.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que o homopolímero PVDF, quando irradiado com radiação gama, não apresenta características que o qualifique como dosímetro. O copolímero P(VDF-TrFE) apresenta estreita relação linear com a dose gama depositada para os picos de absorção óptica de 223 e 274 nm em medidas de espectrometria UV-VIS. Estes picos estão associados à produção de ligações C=C. A escala de dose aplicável é de 0,3 a 75 kGy para o pico de absorção em 223 nm e doses de 1 a 200 kGy para o pico de 274 nm, sendo assim possível mensurar doses na faixa de 1 a 75 kGy em dois comprimentos de onda, reforçando a confiabilidade das medidas. O copolímero deve ser lido nas primeiras horas após a irradiação e apresenta pequena dependência com relação à variação da taxa de dose.

Referências Bibliográficas

- ADEM, E., BURILLO, G., COTA, L., AVALOS-BORJA, M.; *Changes in the physical and chemical properties of PVDF irradiated by 4 MeV protons*, Revista Mexicana de Física, 537 – 541, 2003.
- AKCELRUD, L.; *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Barueri, SP: Manole, 2007.
- ASTM (1993); *Standard practice for use of a Ceric – Cerous Dosimetry System*, Report E 5-53, vol 12.02. Annual book of standarts. American Society for Testing and Materials, West Conshohoken, PA, USA.
- ASTM (1994); *Standard practice for use of the alanine- EPR dosimetry system*, Report E 1607, vol. 12.02. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
- ASTM (1996); *Standard practice for use the Dichromate dosimetry system*, Report E 1401-96 e1, American Society for Testing and Materials, International, PA, USA.
- ASTM (2002); *Standard practice for use the Ethanol – Chlorobenzene dosimetry system*, Report E 1538-99 e1, American Society for Testing and Materials, Withdrawn, PA, USA.
- ASTM, *Method for using the Fricke Dosimeter to Measure Absorbed Dose in Water*, ASTM Standard E1026, 1984.
- ASTM, *Standard Practice for use of a Polymethylmetacrylate Dosimetric System*, ASTM E1276-88, 1988.
- AZORIN, I. K.; *Correaltion of ESR with Lyluminescence Dosimetry Using Some Sugars*, Ibid., 40, p.871-873, 1989.
- BAHADUR, H., PARSHAD, R.; *Effect of Irradiation on crystal defects in quartz*, IEEE Transactions on Nuclear Science, v. ns32, n2, p. 1169-1179, 1985.
- BOSNAR, V., LEVSTIK, A., HUANG, C., ZHANG, Q.M.; *Enhanced Dielectric Response in all-organic polyniline-poly(vinylidene-fluoride-trifluoethylenechloro-trifluoroethylene)*

- composite*, Journal of Non-Crystalline Solids, 353, 205-209, 2007.
- BUTSON, M. J., YU, K. N., CHEUNG, T., METCALFE, P. E.; *Radiochromic film for Medical Radiation Dosimetry*, Materials Science & Engineering, 41, 2003.
- CAMINATI, S.; *Il Metil Viologeno come Dosimetro per Trattamenti con Radiazioni Ionizzanti: dal Sistema in Soluzione à Film in Matrice Polimérica*, Bologna: Facolta' di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Alma Mater Studionum Università di Bologna, 2006. 111 p. Corso di Laurea in Chimica.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V.; *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, São Paulo: Artliber, 2002 183 p. ISBN 8588095105
- CHU, R. D. H.; *GafChromicTM dosimetry media: A new high dose, thin film routine dosimeter and dose mapping tool*, Radiat. Phys. Chem., 35, p. 767-773, 1990.
- DAUDIN, B.; LEGRAND, J.F.; MACCHI, F.; *Microscopic and macroscopic effects of electron irradiation on ferroelectric poly(vinylidene fluoride – Trfe) copolymers*, J. APPL. Phys., 70, n 8, 1991.
- FARIA, L. O.; *Propriedades Estruturais e Cinética das Transições de Fase de Blendas Poli(fluoreto de vinilideno trifluor-etileno)/Poli(metacrilato de metila)*. 1999. 130 fl. Tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.
- FARIA, L.O.; WELTER, C.; MOREIRA, R.L.; *Relaxor ferroelectric behavior of poly(vinylidene fluoride-trifluorethylene) copolymer modified by low energy irradiation*, Applied Physics Letters, 88, 2006.
- FRAME, P.W.; *A History of Radiation Detection Instrumentation*, Health Physics, 87, 2004.
- GARABETYAN, E., *História de la Medicina Nuclear*, Futuro, Página 12, 2004.
- GELIN, M. P., AMEDURI, B.; *Radical solution copolymerisation of vinylidene fluoride*

- with hexafluoropropene*, Journal of Fluorine Chemistry, 126, 577-585, 2005.
- GROOTE, J., *Max Planck e o início da teoria quântica*, Física Moderna – Mito ou Ciência. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/fisica/fisica06.htm>, Acessado em setembro de 2007.
- HOLM, N. H.; BERRY, R. J.; *Manual on Radiation Dosimetry*, Marcel Dekker, New York, 1970.
- HUMPHREYS, J. C.; HOCKEN, D.; MCLAUGHLIN, W. L.; *Dosimetry for High Dose Applications*, NBS Measurements Services, 250, 1988.
- IAEA; *Dosimetry for Food Irradiation*. Technical Report Series 409, 2002.
- IAEA; *High-dose Dosimetry, Proceedings of Symposium*, Vienna, 1984, IAEA STI/PUB/671.
- ICRU (1969); *Radiation Dosimetry: X Rays and Gamma Rays with Maximum Photon Energies Between 0.6 and 50 MeV*, ICRU Report, 14, 1968.
- IMPR (1979); *Advances in Radiation Processing, Transactions of the Second International Meeting on radiation Processing*, Miami. Rad Phys. Chem., 18, 1978.
- IMPR (1981); *Trends in Radiation Processing, Transactions of the Third International Meeting on radiation Processing*, Tóquio. Rad. Phys. Chem., 18, 1980.
- IMPR (1983); *Radiation Processing, Transactions of the Fourth International Meeting on radiation Processing*, Dubrovnik. Rad. Phys. Chem., 22, 1982.
- IMPR (1985); *Progress in Radiation Processing, Transactions of the Fifth International Meeting on radiation Processing*, San Diego. Rad. Phys., 25, 1984.
- IMPR (1988); *Progress in Radiation Processing, Transactions of the Sixth International Meeting on radiation Processing*, Ottawa. Rad. Phys., 31, 1987.
- IMPR (1977); *Radiation Processing, Transactions of the First International Meeting on radiation Processing*, Puerto Rico. Rad. Phys. Chem., 9, 1976.

- INKRET, W. C., MEINHOLD, C. B., TASCHNER, J. C.; *Protection Standards*, Science, v.23, 1995.
- ISO (1995), ISO 11137; *Sterilisation of health care products. Requirements for validation and routine control – Radiation sterilisation*, International Organisation for Standardisation, 56, CH 1211, Geneve, 1995.
- JANOVSKY, I.; *Polyethylene film as a high-dose dosimeters of electron radiation*, Rasioisotopy, 29, p. 491-503, 1988.
- KAWANO, Y.; SOARES, S.; *X-ray induced of poly(vinylidene) films*. Polymer Degradation and Stability, 35, 1992.
- LAROCHE, G., MAROIS, Y., GUIDOIN, R., KING, M. K., MARTIN, L., HOW, T., DOUVILLE, Y.; *Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a biomaterial: From polymeric raw material to monofilament vascular suture*, Journal of Biomedical Research, 29, 2004.
- LOVINGER, A. J.; *Developments in Crystalline Polymers*, D. C. Basset, Ed. Applied Science, London, vol.1, capítulo 5, 1982.
- MANO, E. B.; *Introdução a Polímeros*, São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1988.
- MARTINS, R. A.; *A Física no final do século XIX: modelos em crise*, Física Moderna – Mito ou Ciência. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/fisica>. Acessado em setembro de 2007.
- MCLAUGHLIN, W. L., WEI-ZHEN, B. A., CHAPPAS, W.J.; *Cellulose diacetate film dosimeters*, Radiat. Phys. Chem., 31, p. 481-490, 1988.
- MCLAUGHLIN, W. L.; *Dosimetry for Radiation Processing*, Ed. Taylor e Francis, Londres, 1989.
- MCLAUGHLIN, W.L.; DESROSIERS, M.F.; *Dosimetry Systems for Radiation Processing*, Radiat. Phys. Chem., 46, 1995.
- MCLAUGHLIN, W.L.; *Sensitometry os the response of a new radiochromic film*

- dosimeters to gamma radiation and electron beams*, Nucl. Instr. Methods, v.30, p. 165-76, 1991.
- MCLNTIRE, G., SNOW, R., BACON, E., ERIKSEN, M., TOMES, A., COONEY, G., GATES, V. A., CORNACOFF, J., BLACK, C.; *Products and methods for brachytherapy*, US patente 6, 689, 043, 2004.
- MILLER, A., BATSBERG-PEDERSEN, W., KARMAN, W.; *A new radiochromic thin-film dosimeter system*, Radiat. Phys. Chem., 31 p. 491-496, 1988.
- MILLER, A., XIE LIQING; *Electron and Gamma Dosimetry bGlutamine Lyoluminescence*, Food Irradiation Processing, IAEA, Viena, p. 347-349, 1985.
- MILLER, A.; SHARPE, P.; CHU, R.; *Dosimetry for Industrial Radiation Processing*, ICRU News, 2000.
- MORASTONI, M. E.; *Estudo do protocolo de cálculos dosimétricos em braquiterapia com sementes implantáveis*, 2007, Dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- MOUSA, S. A.; *Dosimetry characteristics of the nitro blue tetrazolium – polyvinylalcohol film for high dose applications*, Radiation Physics and Chemistry, 68, p. 1011-1015, 2003.
- NALWA, H. S.; *Ferroelectric Polymers*, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
- RAGEH, M. S. I.; *Optical and electrical analysis of blue polymethyl methacrylate for high-dose dosimetry*, Radiat. Phys. Chem., vol.27, p. 127-131, 1986.
- ROSENFELD, A.B., *Electronic dosimetry in radiation therapy*, Radiation Measurements, 10.1016, 2007.
- ROSS, R.T.; ENGELJON; *Food irradiation in the United States: Irradiation as a phisanitary treatment for fresh fruits and vegetables and for control of microorganisms in meat and poultry*, Rad. Phys. Chem., 57, p. 211-214, 2000.

- SALA, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- SHIMADZU; Manual de Operação do Espectrofotômetro Shimadzu UV-240 PC, 1994.
- SIDNEY, L. A. N., LYNCH, D. C., WILLET, P.; *Acid sensitive leuco dye polymeric films*, United States Patent 5206118, 1990.
- SINGH, A.; SILVERMAN, J.; *Radiation Processing of Polymers*. Hanser Publishers, Munich, Germany, 1992.
- SINGH, P. R., TERCHO, G. P., WENTZ, J. N., OLEWINE, K. R.; *Radioactive seeds for brachytherapy and process for making the same*, US patente 6, 391, 279, 2002.
- SLVERSTEIN, BASSLER, MORRILL; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 299, 1979.
- TORRISI, T.; PERCOLLA, R.; *Ion beam processing of polyvinylidene fluoride*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 117, 1994.
- VOGT, C.; *O Salto Cântico da Física*, Física Moderna – Mito ou Ciência. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/fisica/fisica01.htm>, Acessado em setembro de 2007.
- WELTER, C.; FARIA, L.O.; MOREIRA, R.L.; *Relaxor ferroelectric behavior of g-irradiated polyvinylidene fluoride-trifluorethylene copolymers*, Physical Review B 67, 2003.
- WHO; *Wholesomeness of Irradiated Food*, Repot of Joint FAO/IAEA/WHO Expert ommitte, WHO Technical Reports Series, 65, 191.

Apêndice A

Interação da Radiação Gama com a Matéria

A capacidade da radiação gama de produzir efeitos no meio em que se propaga é bastante conhecido e suas interações com a matéria vem sendo intensamente utilizada para induzir alterações desejáveis em diversos materiais de interesse da indústria, alimentos, instrumentos médicos, pedras preciosas, além de diversas outras aplicações. Três processos são os principais responsáveis pela absorção dos raios gama:

- absorção fotoelétrica
- espalhamento Compton pelos elétrons em átomos e ,
- produção de pares elétron-pósitron como um resultado da interação entre raios gama e os campos elétricos dos núcleos atômicos.

A probabilidade de cada um desses processos ocorrer pode ser expressa como um coeficiente de absorção ou como uma seção de choque. O coeficiente de absorção total é a soma dos coeficientes de absorção para os três diferentes processos e depende da energia dos raios gama incidentes, assim como a natureza do material absorvedor.

No processo fotoelétrico, toda energia ($h\nu$) do fóton incidente é transferida para um elétron ligado que é ejetado do átomo com uma energia cinética determinada. O elétron pode ser ejetado do absorvedor ou, se o absorvedor não for muito fino, é mais provável que seja reabsorvido quase imediatamente, por causa do pequeno alcance de um elétron num sólido. Em energias de fótons pequenas o efeito fotoelétrico dá a contribuição principal para o coeficiente de absorção.

A medida em que a energia da radiação aumenta, o espalhamento Compton substitui o efeito fotoelétrico como o meio principal de remover fótons do feixe inicial. No espalhamento Compton os fótons incidentes colidem com os elétrons livres do alvo. O fóton incidente

transfere parte de sua energia para o elétron com o qual colide, sendo assim espalhado em um certo ângulo, com sua direção original e com menos energia que tinha inicialmente. A mudança de direção serve para remover o fóton do feixe de raios gama incidente sendo que o elétron atingido também se separa de seu átomo.

Em energias suficientemente altas, tanto a absorção fotoelétrica quanto o espalhamento Compton perdem sua importância em comparação com a formação de pares. Neste processo, no campo coulombiano de um núcleo atômico, um raio gama com energia suficiente desaparece e são criados um elétron e um pósitron. A energia total do par é igual a energia dos raios gama incidentes. Para que a produção de pares ocorra, $(h\nu)$ deve ser maior que 1,02 MeV. Porque esta quantidade de energia é necessária para fornecer a energia de repouso das duas partículas. Um par de partículas, com cargas opostas, deve ser formado para que a carga se conserve. Para energias e fótons maiores que 5 MeV a probabilidade de produção de pares é maior que para o espalhamento Compton e continua a crescer com o aumento da energia.

Além dos três efeitos discutidos alguns efeitos de menor probabilidade pode contribuir para absorção dos raios gama. O mais importante destes é o espalhamento coerente por átomos ou moléculas inteiras, que podem adicionar alguns por cento aos coeficientes de absorção de materiais com número atômico alto e em raios gama de pequena energia. Entre os outros efeitos estão o fotoelétrico nuclear, no qual fótons de alta energia retiram nêutrons dos núcleos de materiais de número atômico alto e, o espalhamento Thomson e Compton por núcleos em vez de elétrons. Para a maior parte dos efeitos práticos, todos estes efeitos podem ser desprezados.

Apêndice B

Grandezas e Unidades Dosimétricas

Grandeza	Símbolo	Unidade	Definição
Número de partículas	N	1	É o número de partículas que estão presentes, emitido, transferido ou recebido.
Energia radiante	R	J	É a energia (excluindo a energia de massa) das partículas que estão presentes, emitida, transferida ou recebida.
Energia depositada	\square	J	É a diferença entre a energia de entrada e a energia de saída da radiação ionizante, num material, descontada a energia transformada em radiação de freiamento e a de excitação convertida em luz ou raios X.
Fluência (partícula)	Φ	m^{-2}	É o quociente do número de partículas incidentes, dN sobre uma esfera de área de secção da. $\Phi = dN/da$
Taxa de fluência (partícula)	ϕ	$m^{-2}.s^{-1}$	É o quociente de d Φ por dt, onde d Φ é o incremento da fluência de partícula no intervalo de tempo dt. $\phi = d\Phi/dt = d^2N/da.dt$
Fluência de energia	Ψ	$J.m^{-2}$	É o quociente de dR por da, onde dR é a energia radiante incidente em uma esfera de área de secção da. $\Psi = dR/da$
Taxa de fluência de energia	ψ	$W.m^{-2}$	É o quociente de d Ψ por dt. Onde d Ψ é o incremento da fluência de energia no intervalo dt $\psi = d\Psi /dt = d^2R/da.dt$
Atividade	A	Becquerel $Bq = s^{-1}$	É o quociente dN/dt, de uma quantidade de núcleos radioativos em um estado de energia particular, onde dN é o valor esperado do número de transições nucleares espontâneas deste estado de energia no intervalo de tempo dt. $A = dN/dt$
Dose Absorvida	D	Gray $Gy = J/kg$	É o quociente d \mathcal{E}/dm , onde d \mathcal{E} é a energia média depositada pela radiação em um volume elementar de matéria de massa dm.
Dose Equivalente	H_T	Sievert $Sv = J/kg$	É a grandeza expressa por $H_T = D_T \cdot W_R$, onde D_T é a dose absorvida média no órgão ou tecido e W_R é o fator de ponderação da radiação.
Dose Efetiva	E	Sievert $Sv = J/kg$	É a soma das doses equivalentes ponderadas nos diversos órgãos e tecidos, $E = \sum w_t H_T$, onde H_T é a dose equivalente no tecido ou órgão e w_t é o fator de ponderação de órgão ou tecido.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)