



**CARACTERÍSTICA DOSIMÉTRICA DO POLIMETACRILATO DE
METILA (PMMA), DE NOME COMERCIAL CLAREX,
PARA DOSES ENTRE 10krad a 10Mrad**

Dora de Castro Rubio Poli

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 089
IEA - DT - 089**

OUTUBRO/1978

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**CARACTERÍSTICA DOSIMÉTRICA DO POLIMETACRILATO DE
METILA (PMMA), DE NOME COMERCIAL CLAREX,
PARA DOSES ENTRE 10krad a 10Mrad**

Dora de Castro Rubio Poli

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências e Tecnologia Nucleares" – Orientador Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco. Apresentada e defendida em 03 de maio de 1978, na Escola Politécnica de Universidade de São Paulo.

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO – BRASIL

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS categories and descriptors

E41

Polyacrylates

Perspax

Organic polymers

Dosemeters

Gamma dosimetry

Spectrophotometry

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

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivo	1
1.2 – Justificativa	1
1.3 – Considerações Gerais	2
1.4 – Revisão da Literatura	3
CAPÍTULO II	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	6
11.1 – Efeito da Radiação em Polímeros	6
11.1.1 – Tipos de Degradação	8
11.1.2 – Mecanismos de Reticulação e Degradação	9
11.1.3 – Efeito da Temperatura	10
11.1.4 – Comportamento dos Polímeros Irradiados em Solução	10
11.1.5 – Degradação em Soluções Aquosas Diluídas	11
11.1.6 – Degradação em Solventes Orgânicos	11
11.2 – Propriedades do PMMA	11
CAPÍTULO III	
MATERIAIS E MÉTODOS	12
111.1 – Considerações Gerais	12
111.2 – Corte da Chapa de Clarex	12
111.3 – Protecção do Clarex	12
111.4 – Pré-Dosagem	13
111.5 – Limpeza	13
111.6 – Irradiação	13
111.6.1 – Características da Fonte	13
111.7 – Densidade Óptica	15
111.7.1 – Definição	15
111.7.2 – Medidas	15
111.8 – Medida da Espessura das Amostras – Correções	16
CAPÍTULO IV	
- EXPERIMENTOS E RESULTADOS	16

	Página
IV.1 – Espectro de Absorção Óptica Induzido pela Radiação	16
IV.2 – Relação entre Densidade Óptica e Dose	16
IV.3 – Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação	16
IV.4 – Tempo de Espera para Leitura no Espectrofotômetro	27
IV.5 – Escolha do Comprimento de Onda Ideal	27
IV.6 – Estudo da Influência de Pequenas Interrupções na Irradiação	27
IV.7 – Fatores que Afetam a Reprodutibilidade de Medidas	30
IV.7.1 – Absorção de Água	30
IV.7.2 – Influência do Acabamento Superficial das Amostras	30
IV.7.3 – Presença de Substâncias Estranhas no Polímero na Superfície das Amostras	30
IV.7.4 – Influência da Temperatura Durante a Irradiação	30
IV.8 – Curva de Calibração do Clarex	35
IV.8.1 – Comparação de Gráficos Graduados	35
IV.9 – Reprodutibilidade das Medidas com o Clarex	39
IV.10 – Dependência da Energia da Radiação Gamma na Densidade Óptica	39
CAPÍTULO V	
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	45
CAPÍTULO VI	
CONCLUSÃO	48
CAPÍTULO VII	
APLICAÇÕES	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

CARACTERÍSTICA DOSIMÉTRICA DO POLIMETACRILATO DE METILA (PMMA), DE NOME COMERCIAL CLAREX, PARA DOSES ENTRE 10krad a 10Mrad

Dora de Castro Rubio Poli

RESUMO

Estuda-se
Estimulando a possibilidade de utilizar o PMMA para o controle dosimétrico de processos industriais por irradiação, aproveitando a mudança que a radiação ionizante induz nas propriedades ópticas do polimetacrilato de metila transparente.

Embora teoricamente outros efeitos de radiação poder-se-iam, eventualmente, correlacionar com a dose absorvida no PMMA (por exemplo alterações de propriedades mecânicas e elétricas) as técnicas dosimétricas baseadas nas mudanças do espectro de absorção ultravioleta, perto da região do visível, oferecem a vantagem de sua simplicidade, rapidez e precisão.

Faz-se também um estudo sobre os fatores que afetam a reprodutibilidade das medições (temperatura, umidade etc.), certos efeitos posteriores que ocorrem no PMMA irradiado e outras possíveis fontes de erro (variações na espessura das amostras, calibração do espectrofotômetro etc.).

Concluiu-se que o Clarex pode ser usado como dosímetro gama de boa precisão no intervalo de aproximadamente 10 krad a 10 Mrad, medindo-se a mudança da densidade óptica na vizinhança de 315 nm, se certas precauções forem tomadas no seu manuseio.

~~A utilização do Clarex como dosímetro pode oferecer uma considerável economia em tempo, dinheiro e manuseio.~~

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivo

Este trabalho objetiva o controle dosimétrico em processos industriais de irradiação com raios gama.

1.2 - Justificativa

Sendo cada vez maior a utilização da radiação em processos industriais, a saber: polimerização, esterilização de alimentos e materiais cirúrgicos, preservação de alimentos e em outros campos, tornou-se necessário desenvolver técnicas dosimétricas que forneçam resultados confiáveis.

Aprovado para publicação em Abril/1978.

Para medir doses altas (região de Mrad) em processos industriais, são necessários dosímetros eficientes e versáteis. Visando-se a uma aplicação futura em processamentos por irradiação com o sistema Dynamitron, procuramos desenvolver técnicas para o emprego do polimetacrilato de metila (PMMA) como dosímetro, conhecido comercialmente por Perspex (1), Clarex (2), Lucite (3), Plexiglas (4) etc. Eles diferem entre si pelos plastificantes, estabilizantes, catalizadores etc., presentes nas suas respectivas formulações.

- 1) Manufaturado pela I.C.I., Welwyn Garden City, Inglaterra.
- 2) Manufaturado pela Nitto Jushi Kogyo Co., Ltd., Tokyo, Japão (NJK).
- 3) Manufaturado pela E.I. du Pont de Nemours and Co. Ltd., Wilmington, U.S.A.
- 4) Manufaturado pela Röhm and Haas GmbH, Darmstadt, Alemanha Ocidental.

O acelerador industrial de elétrons do tipo Dynamitron II, fabricado pela Radiation Dynamics INC, dos EEUU, adquirido pelo Centro de Aplicações de Radioisótopos e Radiações na Engenharia e na Indústria (CARREI), pertencente ao Instituto de Energia Atômica (IEA), de 1,5 MeV e 25 mA, tem uma potência eletromagnética equivalente a uma fonte de 368000 Ci de um radioisótopo emissor gama de 1 MeV/desintegração⁽⁶⁾.

1.3 – Considerações Gerais

Radiação de energia alta induz mudanças nas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas dos polímeros. Algumas dessas variações podem ser usadas para medir dosagem de radiação, mas as mudanças de absorção óptica no ultravioleta e no visível, são normalmente escolhidas, dada a facilidade com que elas podem ser medidas.

Nos polímeros irradiados com doses altas, ocorrem mudanças da absorção na região do ultravioleta, estendendo-se à região do visível, como consequência dos processos de reticulação ("crosslinking"), degradação, ou ambos, induzidos pela radiação, via radicais ou íons. A formação de radicais livres estáveis e duplas ligações é, na maioria dos casos, responsável pelas mudanças na absorção óptica. O PMMA é um polímero de cadeia longa e peso molecular alto que, sob irradiação se degrada e não sofre reticulação.

Neste trabalho estudou-se o efeito da radiação ionizante no PMMA, de nome comercial Clarex, e certos efeitos posteriores que ocorrem neste elemento, usando-se a técnica óptica. Normalmente, o PMMA é utilizado como dosímetro no intervalo de 100 krad a 10 Mrad, no qual a mudança de densidade óptica induzida pela radiação não é estável e depende de vários parâmetros ambientais.

Assim, na escolha de um dosímetro, vários fatores devem ser levados em consideração:

- 1) Independência da taxa de dose.
- 2) Características de absorção óptica similar à da água.
- 3) Independência da temperatura, umidade, luz etc.
- 4) Manuseio fácil e medição fácil.
- 5) Tamanho pequeno
- 6) Disponibilidade para raios-X, raios gama e feixe de elétrons.

- 7) Preço baixo e facilidade de obtenção.
- 8) Resposta linear versus dose.
- 9) Largo intervalo de dose.
- 10) Boa reprodutibilidade.
- 11) Boa estabilidade em relação ao tempo.
- 12) Estabilidade em relação a impurezas.
- 13) Claro mecanismo de reação (para produção da cor).

Logicamente, não existe nenhum dosímetro que satisfaça completamente todas as proposições acima citadas. Assim, as vantagens do PMMA como dosímetro, apesar de seu intervalo de dose limitado, são: em primeiro lugar, sendo um dosímetro fino (1mm), ele pode ser usado para medidas em vários pontos; em segundo lugar, ele é um plástico de densidade baixa e tem uma composição atômica que se aproxima muito dos materiais que são correntemente processados por irradiação. Por consistir principalmente em átomos de C, H e O, sua resposta de energia é próxima à daqueles produtos (plásticos e alimentos). O uso do PMMA como dosímetro pode apresentar uma considerável economia em tempo, dinheiro e material.

Deste modo, o PMMA satisfaz razoavelmente bem os itens de 1 a 7. Em relação ao item 3, deve-se ter o cuidado de conservá-lo fora da presença de luz, pelo menos com referência à estocagem.

A principal inconveniência do uso do PMMA como dosímetro está relacionada com os fatores que afetam a reprodutibilidade das medições. Por exemplo, plastificantes, contaminantes e monômeros residuais usados pelos fabricantes, afetam os resultados. Assim, para cada tipo comercial, deve-se fazer uma nova curva de calibração, isto é, da variação de densidade óptica versus dose. Além disso, pequenos traços de gordura podem reduzir a transmissão ultravioleta em aproximadamente 6%. Portanto, as amostras devem ser lavadas e secadas antes de fazer-se qualquer medição.

Também devem manter-se sempre as mesmas condições de medição e utilizar-se o mesmo espectrofotômetro, pois mesmo a mudança de aparelho pode acarretar erro nas medidas.

Apesar desses inconvenientes, o PMMA ainda leva muitas vantagens em relação aos outros dosímetros.

1.4 – Revisão de Literatura

Os resumos dos artigos básicos sobre a utilização do polímero PMMA em dosimetria de radiação, com base na mudança de suas propriedades ópticas, acham-se relacionados a seguir.

Em 1951, Day e Stein⁽¹⁸⁾, publicaram um artigo onde são discutidos o efeito de raios-X em plásticos, a mudança na densidade óptica (DO) do PMMA transparente e colorido e a ressonância paramagnética induzida neles e no poliestireno. A relação entre os dois fenômenos foi estabelecida e ambos foram atribuídos ao aprisionamento de elétrons nos defeitos da rede do polímero, do mesmo modo que acontece com os centros de cor formados pelos elétrons aprisionados, em cristais orgânicos.

Em 1955, Fowler e Day⁽¹⁷⁾ publicaram um artigo sobre a utilização do PMMA e do poliestireno como dosímetros, mediante técnicas ópticas. Eles verificaram que o PMMA é conveniente para medir doses num intervalo de 10^6 a 5×10^7 rads e que a variação da densidade óptica com o

tempo, após a irradiação ("fading"), estava relacionada com a difusão do oxigênio no interior da amostra.

Em 1958, Boag, Dolphin e Rotblat⁽²⁾ publicaram um trabalho sobre dosimetria com Perspex transparente, baseado na medição da densidade óptica no comprimento de onda de 292 nm. Verificaram também os fatores que afetam a reprodutibilidade das medidas. Eles notaram que o efeito da absorção de água pelo PMMA é negligenciável e que o tratamento térmico, quando é feito antes da irradiação, não altera a densidade óptica. Se, entretanto, ele é feito após a irradiação, a mudança de densidade óptica causada pelo calor é dependente da dose de radiação. Para doses baixas, o tratamento térmico aumenta a densidade óptica, ao passo que para doses altas ele reduz a densidade óptica. Eles não encontraram nenhum efeito da taxa de dose, até 3×10^8 rads/seg. Eles indicam, nesse artigo, que todos os contaminantes afetam as medidas, como por exemplo, o tipo e a quantidade de plastificantes. O desaparecimento da densidade óptica com o tempo também foi associado à difusão do oxigênio no interior da amostra. A curva de calibração apresentada é linear até 3,0 Mrad. Para doses maiores a curva torna-se sublinear.

Em 1964, Davidson e Sutton⁽¹⁵⁾ publicaram um artigo sobre a utilização do Perspex transparente de 1mm de espessura, como dosímetro de radiação gama. A utilização deste dosímetro foi estudada em experiências de esterilização com Co-60 (2 - 3 Mrad). Empregou-se um comprimento de onda de 290 nm para traçar a curva de calibração do dosímetro. Esta curva apresenta linearidade até 3,0 Mrad. O desvio-padrão encontrado nas medidas obtidas logo após a irradiação, foi de $\pm 1,5\%$.

Em 1966, Orton^(24,25) fez um estudo sobre os efeitos de contaminantes. Ele notou que a mudança de densidade óptica do PMMA depende do iniciador usado na polimerização do MMA e da concentração de monômeros residuais. Discute também a variação da densidade óptica com o tempo. Esta variação ele verificou ser dependente da concentração do peróxido de benzoila (B.P.) utilizado como iniciador de polimerização, da dose de radiação e do comprimento de onda empregado para as medições. Ele atribui também o desaparecimento da densidade óptica induzida, à difusão do oxigênio dentro da amostra. Discute também, nesse artigo a fabricação de um Perspex com propriedades ótimas para dosimetria. Esse tipo de PMMA vem sendo manufaturado pela I.C.I., Ltd., Welwyn Garden City, Inglaterra, sob o nome comercial de Perspex HX.

Em 1966, Muller, Rizzo e Mogk⁽²²⁾ publicaram um artigo sobre o uso do Lucite como dosímetro para radiação gama. Eles notaram que as amostras de Lucite fabricadas com diferentes misturas, mostram variações na forma e na posição de seus espectros de densidade óptica induzidos pela radiação. Assinala-se nesse artigo, que se o PMMA é pré-dosado com 200 krad, a densidade óptica resulta linear com a dose num intervalo de 10^4 a 8×10^6 rads (para o comprimento de onda de 300 nm), com uma precisão de $\pm 3\%$. Eles notaram, também, que o decaimento da densidade óptica com o tempo após a irradiação é dependente do comprimento de onda utilizado para as medições.

Em 1967, Kostalas⁽²¹⁾ publicou uma nota técnica sobre o uso de PMMA como dosímetro num campo misto de nêutrons e raios gama de um reator nuclear. Ele comparou os espectros de absorção óptica de duas amostras obtidos após irradiação num campo gama de produtos de fissão de um reator tipo Piscina (GRR-1, Democritus, Atenas) e num campo misto nêutrons-gama com o reator em operação. Ele concluiu que o dano produzido pelos dois campos é qualitativamente o mesmo e independe da qualidade de radiação a que as amostras ficam sujeitas. Depende somente da energia total recebida pela amostra. Além disso, ele teve a oportunidade de comparar o espectro gama no reator (após o "shut-down") com o espectro de uma fonte de Co-60, podendo assim estudar a influência da energia da radiação gama na resposta do dosímetro. Ele notou que as curvas obtidas são qualitativamente idênticas.

Um fator experimental não considerado por nenhum dos pesquisadores mencionados anteriormente foi o efeito da luz nos dosímetros, após a irradiação. A importância desse fator foi revelada em 1967 por Wittaker e Lowe⁽²⁸⁾, num artigo sobre a fotossensibilidade do PMMA transparente, já irradiado. Eles indicam, nesse artigo, que a exposição do PMMA à luz do sol por um dia pode mudar a densidade óptica em aproximadamente 50% para um comprimento de onda de 292 nm.

Em 1969, Berry e Marshal⁽¹¹⁾ sugeriram utilizar o comprimento de onda de 305 nm em vez do comprimento de onda de 292 nm empregado por Boag. O comprimento de onda de 305 nm foi por eles escolhido porque fornece uma sensibilidade maior do que o comprimento de onda de 292 nm. Além disso, é o mesmo comprimento de onda usado para o dosímetro de Fricke que é geralmente considerado um sistema dosimétrico padrão.

Bolton⁽³⁾, em 1969, publicou um artigo sobre os efeitos da temperatura de irradiação nos dosímetros de PMMA transparente. Ele notou que o efeito da temperatura de irradiação no branqueamento do PMMA é suficientemente pequeno a 305 nm e pode ser ignorado no intervalo de variação da temperatura ambiente.

Em 1969, Chadwick^(7,12) propôs o comprimento de onda de 314 nm para os diferentes tipos de Perspex. Ele sugeriu este comprimento de onda por fornecer maior sensibilidade em medições de doses baixas e também por ser relativamente estável para variações de temperatura abaixo de 60°C e sob condições normais de iluminação em laboratório. Além disso, ele mostrou que um pré-tratamento no PMMA para remover o oxigênio presente na amostra, faz que a relação densidade óptica-dose seja linear a partir da origem.

Em 1970, Chadwick^(10,11) propõe um modelo para descrever os processos induzidos pela radiação, que levam a mudanças na densidade óptica do PMMA. Ele indica que a densidade óptica total é composta de um componente estável e outro instável. O modelo proposto para descrever o componente instável está baseado na seguinte hipótese:

- a radiação gama causa quebras na cadeia principal;
- uma proporção de quebras na cadeia principal leva à formação de radicais;
- a densidade óptica é proporcional ao número de radicais permanentes no fim da irradiação.

O modelo proposto para descrever o componente estável da densidade óptica, obedece o mecanismo seguinte:

- a radiação causa quebras na cadeia lateral (fragmentos);
- os fragmentos têm probabilidade de serem aniquilados pela radiação;
- a densidade óptica é proporcional ao número de fragmentos presentes no final da irradiação.

Em 1970, Tanaka e outros⁽²⁷⁾, escreveram uma nota sobre o uso do PMMA como dosímetro para radiação gama e para irradiação com feixe de elétrons. Eles verificaram que existe uma linearidade entre densidade óptica e dose num intervalo de dose de 0,1 Mrad a 2,5 Mrad, no caso de raios gama, e entre 0,1 Mrad a 2,0 Mrad no caso de feixe de elétrons. Eles estudaram também a influência da taxa de dose, no caso de radiação gama, e não encontraram nenhuma diferença na resposta do dosímetro para taxas de 0,2 Mrad, 0,5 Mrad e 1,0 Mrad.

Em 1972, Chadwick⁽⁸⁾ publicou uma nota sobre o efeito da exposição do PMMA à luz, na sua densidade óptica. Ele concluiu que a fotossensibilidade do PMMA transparente pode ser atribuída ao desenvolvimento de uma espécie que tem uma forte absorção óptica na região de 300 nm e ao desenvolvimento de uma espécie que absorve na região de 265 nm. Ele indica que este efeito pode ser um sério problema no uso do PMMA como dosímetro. E, como não é possível nenhuma correção simples, deve-se evitar exposições do PMMA à luz.

Chadwick e outros⁽¹³⁾, numa outra pesquisa, sugeriram o tratamento térmico do PMMA. Eles estudaram também a exposição do PMMA à luz. Foi por eles notado que a mudança da densidade óptica induzida pela radiação não é estável, pois depende de vários parâmetros ambientais. Afirmam também que o componente instável da densidade óptica desaparece com a difusão do oxigênio e com o tratamento térmico acima de 60°C e que o efeito do aquecimento abaixo de 60°C afeta a forma da curva de densidade óptica. Finalmente, conclui-se que o processo de difusão do oxigênio à temperatura ambiente não é muito rápido e que as exposições à luz, envolvidas no manuseio dos dosímetros para a leitura, não afetam os resultados.

Broszkiewics e Bulhak⁽⁵⁾ compararam o desempenho de dosímetros de cloreto de polivinila (PVC), PMMA e filmes de poliéster para radiação gama. Verificaram que o PMMA fornece melhor reprodutibilidade, mas o intervalo útil de medição de dose é menor que para os demais dosímetros ensaiados.

Kanazawa e outros⁽¹⁸⁾ iniciaram um estudo sobre o efeito do espalhamento da radiação nos dosímetros de PMMA. Notaram que esse espalhamento afeta os resultados e que a dose registrada é muito maior quando o refletor é colocado atrás do PMMA transparente. Em outro artigo⁽¹⁹⁾, eles falam sobre a importância das variações de espessura das amostras, pois podem causar erros nas medidas. Recomendam que o Perspex HX seja colocado entre placas de PMMA de 3mm de espessura, para evitar o efeito da radiação espalhada.

Miller e outros⁽²¹⁾ publicaram um artigo salientando algumas limitações no uso de plásticos como dosímetros. As mais importantes referem-se à temperatura e à taxa de dose durante a irradiação que podem introduzir grandes erros nas leituras de dose para muitos dos plásticos, particularmente se a calibração for feita em condições diferentes das que vão apresentar-se na prática.

Em 1975, Chadwick⁽⁹⁾, publicou um artigo indicando as várias medidas dosimétricas que podem ser feitas na calibração de uma instalação, bem como a normalização do processo de esterilização por radiação.

Em 1977, foi publicada uma nota técnica de Brocke, Rintjema e Chadwick⁽⁴⁾ sobre os efeitos de variações nas temperaturas de irradiação e armazenamento. A conclusão foi que as bateladas de Perspex HX, das que foram fabricados os dosímetros, não eram idênticas. E, enquanto que a reprodutibilidade do dosímetro não é seriamente afetada pelas diferenças de temperatura, a precisão de medidas de dose é. Além disso, eles recomendam a utilização de Perspex de 2mm de espessura, os quais fornecem uma boa reprodutibilidade entre bateladas, ou que um novo PMMA, baseado numa mistura comercial normal sem absorvedor ultravioleta, seja desenvolvido para uso em dosimetria.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 – Efeito da Radiação em Polímeros

As substâncias poliméricas são, possivelmente, a classe mais importante dos materiais orgânicos, principalmente em relação aos aspectos técnicos e económicos de suas aplicações. Isso pode ser visto, por exemplo, na extensa utilização tecnológica de plásticos, fibras, elastômeros e materiais biológicos. Os polímeros estão compostos de muitos grupos idênticos ou unidades repetitivas que são os monômeros.

Em virtude do alto peso molecular dos polímeros, pequenas modificações químicas, como as

produzidas por doses de radiação relativamente baixas, provocam mudanças substanciais nas suas propriedades físicas. Neste importante fato fundamentam-se os processos industriais por irradiação

Um polímero, quando exposto à radiação ionizante, pode sofrer várias mudanças em suas propriedades químicas, mas de um modo geral, os efeitos que apresentam maior interesse são a reticulação e a degradação.

Uma das características mais importantes de um polímero é seu peso molecular. Reticulação é o termo aplicado para denominar a formação de ligações químicas entre duas moléculas poliméricas que leva a um aumento do peso molecular e eventualmente, à formação de uma rede tridimensional insolúvel. Degradação é a quebra das ligações químicas da cadeia principal, que causam um decréscimo do peso molecular médio e as consequentes mudanças de viscosidade e propriedades mecânicas.

Tanto a reticulação como a degradação são proporcionais à dose total absorvida e independentes da intensidade da radiação.

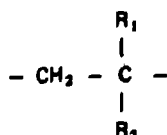
Poderia pensar-se que os radicais livres formados nos polímeros iniciariam despolimerização por uma reação em cadeia. Entretanto, a despolimerização não acontece, exceto em temperaturas suficientemente altas para que a reação de despropagação normal seja significativa. Por exemplo, o PMMA fornece poucos monômeros à temperatura ambiente, mas aquecendo-se o polímero irradiado, ocorre a despolimerização e a produção de monômeros é maior que a obtida por aquecimento do polímero não irradiado, à mesma temperatura e durante o mesmo tempo⁽²⁶⁾.

O processo de degradação é essencialmente diferente do processo de despolimerização, onde a mudança das ligações químicas permite à molécula reverter-se totalmente ou em parte ao monômero original. Na degradação, pouco ou nenhum monômero é produzido, mesmo após quebras extensivas da cadeia principal. A despolimerização é uma reação em cadeia envolvendo muitas das ligações presentes na molécula do polímero enquanto a degradação afeta apenas os átomos presentes na vizinhança do local de ruptura da ligação, isto é, há um rearranjo dos átomos próximos ao ponto da quebra, para estabilizar os grupos finais. Esses rearranjos e as variações no peso molecular, são determinados somente pela estrutura química da cadeia polimérica.

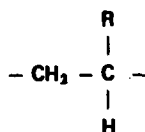
Embora um polímero sob irradiação sofra basicamente reticulação e degradação, um desses efeitos será predominante, dependendo de sua estrutura química e também da dose, pois mesmo nos polímeros que inicialmente se reticulam, a degradação começará a predominar para doses suficientemente altas. Os polímeros podem ser divididos então em dois grupos:

- os que se degradam;
- os que se reticulam.

Uma regra útil sugerida por Miller e outros⁽¹⁴⁾ (1954) estabelece que polímeros vinílicos que apresentam duas ramificações ligadas a um único carbono, por exemplo:



se degradam, ao passo que os que não apresentam ramificações ou apresentam somente uma, por exemplo:



se reticulam. Nesta regra os átomos de Cl e F são considerados como ramificações.

Esta regra, entretanto, não é rígida, pois já foi observado que muitos polímeros que teoricamente deveriam apresentar reticulação, se degradam quando são irradiados na presença de quantidades grandes de oxigênio.

A reação predominante para alguns polímeros irradiados na ausência de oxigênio acha-se indicada na Tabela I. Naturalmente, a presença de aditivos, plastificantes, pigmentos etc. nos polímeros provoca uma resposta diferente à radiação.

Tabela I

Efeito da Radiação em Polímeros

Swallow, A. I., "Radiation Chemistry on Organic Compounds" Vol. 2⁽²⁶⁾

Reticulação predominante	Degradação predominante
Polietileno Polipropileno	Polisobutileno
Cloreto de polivinila Polietileno clorado Polietileno clorosulfonado	Cloreto de Polivinilideno Polimoniclorotrifluoretileno Politetrafluoretileno
Poliacrilonitrila Ácido poliacrílico Poliacrilatos Poliacrilamida Polivinil pirrolidona Polivinilacetato Polivinilmetilcetona	Polimetacrilonitrila Polimetacrilato ácido Polimetacrilatos Polimetacrilamida

II.1.1 – Tipos de Degradação

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

a) degradação física que se classifica em:

- térmica
- mecânica

- fotoquímica
- por radiação ionizante

b) degradação química que ocorrendo por meio de vários agentes, pode classificar-se em:

- oxidativa
- hidrólise
- alcoólise
- aminólise
- acidólise

Durante o processo de fabricação, os artigos manufaturados com materiais poliméricos estão sujeitos, regra geral, a efeitos mecânicos, térmicos, de radiação e de outros tipos, agindo simultaneamente.

Os mecanismos de degradação são de grande importância prática, porque as propriedades dos materiais poliméricos dependem basicamente do comprimento de suas cadeias, isto é, de seus pesos moleculares.

Se uma molécula ou substância polimérica de peso molecular baixo é quebrada de uma maneira que reduza seu peso molecular à metade, o resultado é obviamente uma nova substância com propriedades claramente diferentes da substância inicial. Porém, se um polímero é quebrado de forma semelhante, algumas de suas propriedades não serão totalmente afetadas. Uma mudança perceptível nas propriedades de um polímero é detectada somente se seu peso molecular diminuir de dez vezes, aproximadamente.

11.1.2 – Mecanismos de Reticulação e Degradação

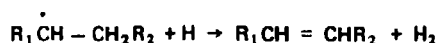
Tanto o grau de reticulação como o de degradação são diretamente proporcionais à dose absorvida e independentes da intensidade da radiação. Em polímeros que apresentam reticulação, esse fato tem sido confirmado para uma faixa de dose bem ampla. Para polímeros que se degradam a evidência correspondente é baseada em medidas de viscosidade intrínseca. A falta de qualquer dependência da intensidade da radiação foi confirmada mesmo em uma faixa mais ampla: não se observou nenhuma diferença marcante na densidade de reticulação ou de degradação quando materiais poliméricos similares foram submetidos à radiação gama ou à de elétrons, cujas intensidades diferiam por um fator de 10^5 ou mais.

Qualquer teoria dos mecanismos da reticulação e da degradação deve levar em conta a dependência desses dois processos em relação à temperatura e à presença de certos aditivos.

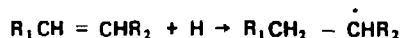
A radiação gama ou a de elétrons excitam a molécula do polímero e esta dissocia-se em radicais livres ou num radical livre e um íon. O tempo de vida dos íons formados é muito curto e por esta razão os radicais livres formados são responsáveis pelas várias reações químicas que ocorrem. Os produtos finais da degradação podem ser polímeros de peso molecular menor, de cadeias lineares, ramificadas ou interligadas.

Embora estudos recentes feitos por espectrometria de massa tenham mostrado a importância das reações entre íons e moléculas de hidrocarbonetos simples, a maioria das teorias existentes sobre os mecanismos de degradação e reticulação baseiam-se em reações via radicais. Sun (1954), por exemplo, mostrou uma série de reações que podem ocorrer durante a irradiação de moléculas de parafina de cadeia longa, que servem como um modelo para o polietileno e possivelmente para outros polímeros. Essas reações incluem⁽¹⁴⁾:

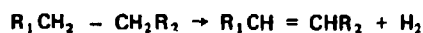
- 1) ionização e excitação,
- 2) decomposição das moléculas ionizadas ou excitadas para formar radicais e possivelmente íons,
- 3) recaptura de um elétron por um íon, dando uma molécula altamente excitada,
- 4) rearranjo molecular dentro de uma molécula,
- 5) migração de um radical ao longo de uma cadeia molecular e transferência entre cadeias,
- 6) combinação de dois radicais para dar uma molécula reticulada R_1R_2 ,
- 7) retirada de hidrogênio etc., de uma molécula radical, dando uma molécula não saturada:



- 8) eliminação de uma ligação dupla, formando um radical:



- 9) formação direta de insaturação pela remoção do hidrogênio molecular:



As reações (1) e (2) são fenômenos bem estabelecidos, enquanto (3) aparece como uma reação provável em sólidos. A evidência da mobilidade do radical (5) não é talvez tão forte e necessitaria de análise quantitativa nos casos de polímeros sólidos. Certas teorias de reticulação, como a da reação (6), baseiam-se nessa mobilidade. As reações (7), (8) e (9) foram sugeridas para descrever outros possíveis mecanismos de reticulação.

II.1.3 – Efeito da Temperatura

A densidade de degradação ou de reticulação varia com a temperatura. Várias experiências sobre a degradação do polimetacrilato de metila e do poliisobutileno e sobre a reticulação, tanto do polietileno linear como do ramificado, mostraram uma característica geral: a influência de pequenas variações de temperatura é cerca de 10 vezes maior para altas temperaturas do que para temperaturas mais baixas.

II.1.4 – Comportamento dos Polímeros Irradiados em Solução

A irradiação de polímeros no estado sólido pode provocar a degradação e a reticulação, como também outras mudanças nas propriedades químicas. As reações correspondentes dos polímeros no estado líquido são semelhantes.

A irradiação de polímeros em solução, entretanto, apresenta um novo aspecto, no qual as mudanças químicas produzidas no polímero podem ser o resultado do efeito direto da radiação na molécula do polímero ou, então, ser resultantes da reação entre a molécula polimérica e as espécies reativas formadas no solvente pela radiação. Dessa forma, a radiação pode causar um efeito direto na molécula do polímero e um efeito indireto por intermédio dos solventes. Quando irradiam-se polímeros sem a presença de solvente, os efeitos produzidos são apenas efeitos diretos.

Para distinguir entre efeito direto e indireto adotaram-se três critérios principais, baseados no conceito de que o efeito direto não depende das influências externas, enquanto que o efeito indireto sim depende:

1) Adição de aditivos para uma possível proteção química:

Os aditivos não causam nenhuma interferência no efeito direto, mas podem competir com o polímero nas reações com as espécies reativas (por exemplo, radicais) formadas no solvente.

2) Efeito da concentração:

O efeito direto não depende da concentração do polímero em solução. O efeito indireto torna-se cada vez mais importante quanto menor for a concentração do polímero.

3) Temperatura:

A temperatura, por exemplo, altera notavelmente o efeito indireto e tem uma influência menor no efeito direto da radiação na macromolécula.

II.1.5 – Degradação em Soluções Aquosas Diluídas

Estudando-se a irradiação com doses baixas, de vários polímeros em soluções aquosas muito diluídas, observou-se que as mudanças nas propriedades químicas das macromoléculas eram causadas pelo efeito indireto. Na presença de ar, a dose necessária para produzir variações de viscosidade (medida sob condição normal) é diretamente proporcional à concentração do polímero em solução, indicando que as mudanças resultam do efeito indireto.

Outros polímeros, solúveis em água, apresentam degradação quando irradiados em soluções diluídas na presença de oxigênio, mas a taxa de degradação diminui quando irradiados numa atmosfera livre de oxigênio.

Várias experiências mostraram que quando esses polímeros são irradiados em soluções muito diluídas, há um decréscimo na viscosidade da solução; este decréscimo é resultante do efeito indireto dos radicais produzidos na água. A adição de H_2O_2 aumenta o dobro a taxa de degradação, aproximadamente.

II.1.6 – Degradação em Solventes Orgânicos

O polímero se degradará com maior facilidade quanto maior for sua solubilidade no solvente orgânico utilizado.

II.2 – Propriedades do PMMA

Em concordância com sua estrutura, $\{CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)\}_n$ o PMMA se degrada sob irradiação. O polimetacrilato de metila é uma substância dura, rígida, mas se deixa riscar facilmente. O PMMA para moldagem ou extrusão é obtido por polimerização em massa ou em suspensão. É um material polar e tem uma alta constante dielétrica e um alto fator de potência; ele é um bom isolante para frequências baixas mas é menos satisfatório para frequências altas. Apresenta uma transparência excelente com uma transmissão de luz de aproximadamente 92%. Resiste muito bem à ação dos agentes atmosféricos, o que levou à sua utilização em objetos usados ao ar livre.

O polímero é um termoplástico linear de densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$, 70 – 75% sindiotático, aproximadamente. Ele é amorfo porque possui grupos laterais volumosos que não possuem uma esteriorregularidade completa.

O polimetacrilato de metila é solúvel na maioria das cetonas, dos ésteres e dos hidrocarbonetos clorados e aromáticos e incha em contato com o éter. Resiste ao ataque dos ácidos diluídos e das soluções aquosas dos sais inorgânicos. Sofre pirólise quase completa para o monômero, por uma reação em cadeia.

Suas propriedades térmicas e mecânicas são boas. A resistência à tensão é de 700 kg/cm^2 , aproximadamente. Amolece ao redor de $70 - 120^\circ\text{C}$, dependendo das condições do ensaio, do peso molecular e da presença de plastificantes.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – Considerações Gerais

A radiação gama induz uma banda de absorção óptica no polimetacrilato de metila transparente (PMMA), banda essa que se estende na região do ultravioleta. Submetido à ação da radiação ionizante, o PMMA torna-se amarelado, sendo conseqüentemente detectada a banda da absorção óptica. E, como a densidade óptica (DO) associada a essa coloração é singularmente relacionada com a dose de radiação e é relativamente estável, o PMMA tem sido proposto para ser usado como dosímetro.

Utilizou-se neste trabalho, o polimetacrilato de metila de nome comercial Clarex, manufaturado pela Nitto Jushi Kogyo Co. Ltd (NJK).

III.2 – Corte da Chapa de Clarex

O material é adquirido em placas de $55 \text{ cm} \times 40 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$. O Clarex pode ser usado em placas grandes ou em pequenos pedaços, mas para conveniência de medição no espectrofotômetro, ele foi cortado em tamanho padrão de $4 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ para os espectrofotômetros ZEISS e $3,3 \text{ cm} \times 1,2 \text{ cm}$ para o HITACHI.

O corte foi feito simplesmente quebrando-se a chapa de Clarex ao longo de linhas riscadas em sua superfície, tendo-se apenas o cuidado de evitar riscos em outras posições. O papel fixado pelo fabricante não foi removido.

III.3 – Proteção do Clarex

O Clarex foi manuseado com razoável cuidado, para evitar sulcos em sua superfície e também para ser protegido de detritos, por exemplo, gordura ou outros elementos químicos que possam interferir nas medições de densidade óptica. Deve ser estocado longe do calor, da luz do sol, e de outras fontes de ultravioleta, mas pode ser usado por períodos razoavelmente longos (horas) sem qualquer precaução especial de ambiente escuro.

III.4 – Pré-Dosagem

Aumentando-se a dose de radiação, no Clarex, aumenta-se a densidade óptica. Esse aumento inicia-se a um limiar de aproximadamente 40 krad, o que pode ser notado na Figura 1. Um aditivo, por exemplo, um antioxidante, provavelmente compete com o processo de coloração até esse limiar de dose e inibe a coloração até que o aditivo seja depletado. Deste modo, esse limiar de dose (pré-dose) deveria ser ministrado antes do uso do PMMA. Na prática, recomenda-se a pré-dose de aproximadamente 250 krad.

Recomenda-se também que essa pré-dosagem seja feita pelo menos um mês antes do uso do PMMA. Essa pré-dose provoca um aumento na estabilidade do polimetacrilato de metila. Além disso, não é necessário que a mesma pré-dose seja dada a todos os pedaços de PMMA. Neste trabalho, os pedaços de Clarex foram pré-dosados em grandes bateladas, seguindo a recomendação da literatura (Muller e outros)⁽²²⁾.

III.5 – Limpeza

Antes de serem feitas as medições de densidade óptica, cada amostra foi limpa (não mergulhada) em álcool etílico PA para ser removida toda a gordura, pó e outras sujeiras químicas que porventura pudessem existir. Foi escolhido o álcool etílico porque o PMMA é insolúvel em álcoois à temperatura ambiente e solúvel em ésteres, cetonas e hidrocarbonetos aromáticos clorados.

III.6 – Irradiação

As amostras foram irradiadas no "Gammacell - 220" com fonte de cobalto-60, energia média do gama de 1,25 MeV e meia vida de 5,27 anos, pertencente ao Centro de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica. Variou-se o tempo de irradiação, obtendo-se um intervalo de dose de 10 krad a 10 Mrad. As amostras foram irradiadas mantendo-se a mesma posição dentro da câmara de irradiação.

Foi feita a monitoração da temperatura nesta fonte com um termo-par. O resultado obtido foi o seguinte:

- dentro da câmara: 33°C
- parede da câmara: 33°C
- posição de irradiação: 35°C

III.6.1 – Características da Fonte

A – Gerais

O irradiador Gammacell-220, manufaturado pela Atomic Energy of Canada Ltd, para pesquisa com radiação gama de alta intensidade, é capaz de abrigar uma fonte de Co-60, tendo uma atividade de 9235 Ci (08/05/1974) sem exceder os níveis toleráveis de radiação sobre a blindagem da fonte, estabelecidos pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica e pelo Comitê Nacional dos Estados Unidos da América em Proteção Radiológica.

B – Fonte Radioativa

A fonte de Co-60 consiste em 26 elementos de fonte, linearmente espaçados numa rede de aço

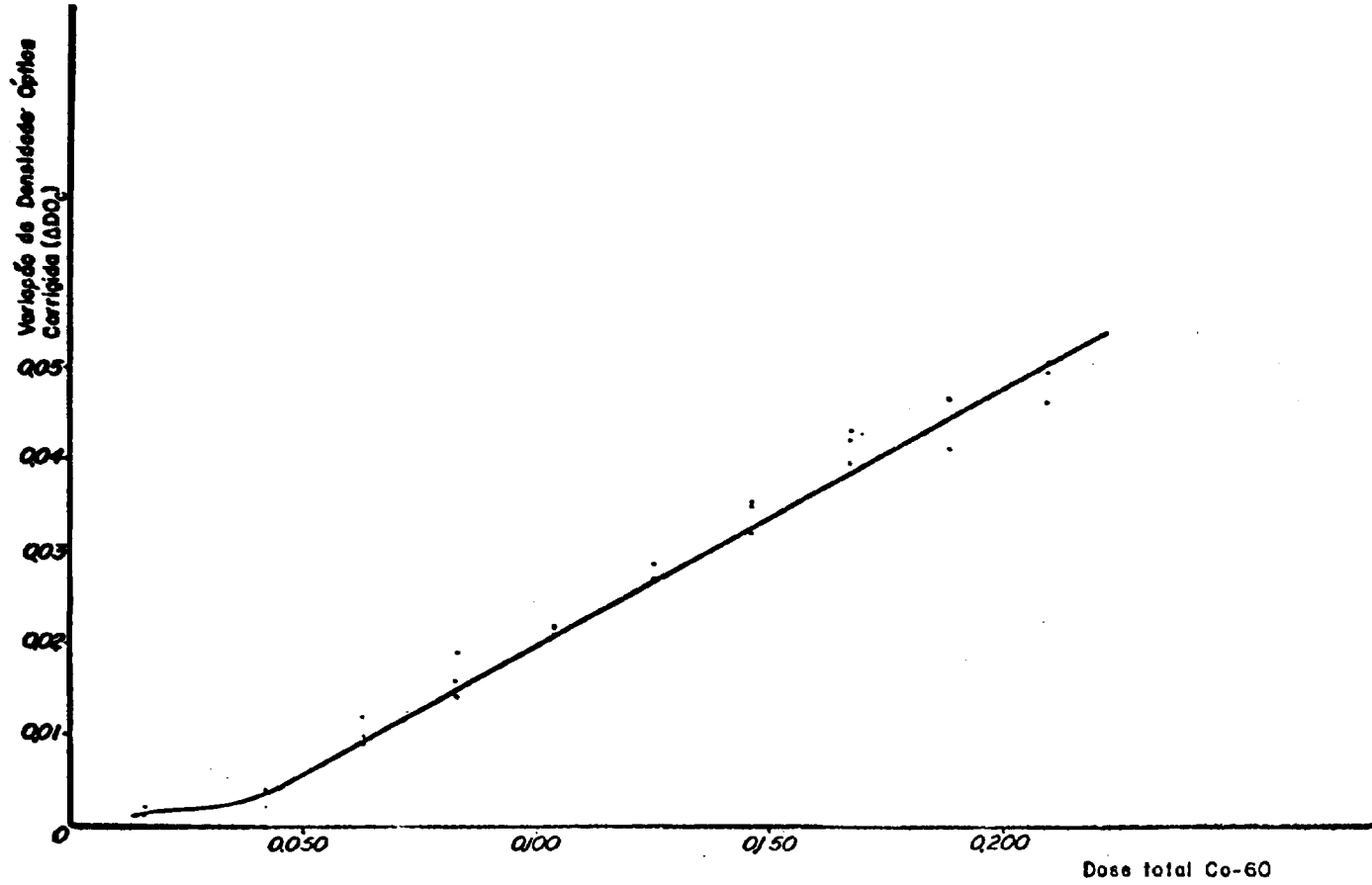


Figura 1 - Densidade Óptica Induzida, x Dose Gama Co-60 no Intervalo Limiar da Batelada de Clarex

inoxidável para formar uma camada cilíndrica radioativa de 20,9 cm de diâmetro, medidos entre os centros de elementos opostos. Cada elemento linear consiste em uma barra de aço inoxidável, preenchida com cobalto-60 na forma de cobalto metálico. As dimensões internas de cada barra são: 1 cm de diâmetro e 20,3 cm de comprimento. A fonte está fixada no centro da câmara de irradiação que coincide com o centro da blindagem.

C – Câmara da Amostra

A câmara da amostra é um cilindro fino e oco, construído de alumínio anodizado. Uma janela removível fornece acesso fácil à câmara. As dimensões internas da câmara são as seguintes:

- altura: 20,6 cm
- diâmetro: 15,2 cm
- volume: 3610 cm³
- abertura da porta: 20 cm x 15,2 cm

III.7 – Densidade Óptica

III.7.1 – Definição

A densidade óptica é definida pela lei de Lambert-Beer da absorção de luz. Esta lei afirma que "a fração de luz incidente absorvida é proporcional ao número de espécies absorvedoras no volume da amostra" e pode ser expressada como:

$$\text{densidade óptica} = \log_{10} \frac{I_0}{I} = K N X$$

onde I_0 é a intensidade de energia radiante atingindo a amostra e I é a intensidade de radiação emergindo da amostra, K é relacionado ao coeficiente de extinção do absorvedor, N é o número de centros absorvedores, e X é o caminho óptico na amostra.

III.7.2 – Medidas

Mediu-se a densidade óptica, antes da irradiação, logo após a irradiação e em vários tempos após a irradiação. Essas medições foram feitas em três espectrofotômetros diferentes, usando-se em todos eles, o ar como referência. Em cada um dos espectrofotômetros foram mantidas sempre as mesmas condições do aparelho, a mesma geometria e a mesma largura de fenda. A amostra foi colocada perpendicularmente ao feixe de luz incidente.

Os espectrofotômetros utilizados foram os seguintes:

- Espectrofotômetro ZEISS de feixe duplo, modelo DMR 21
- Espectrofotômetro ZEISS de feixe simples, modelo PMQ II
- Espectrofotômetro HITACHI de feixe simples, modelo 100 – 40.

III.8 – Medida da Espessura das Amostras – Correções

Sabendo-se que a absorção ultravioleta é causada pela presença de centros absorvedores no volume do PMMA, a absorção induzida por unidade de exposição é diretamente proporcional à espessura da amostra. Portanto, é necessário corrigir o valor da mudança da densidade óptica – ΔDO (densidade óptica da amostra após a irradiação menos a densidade óptica da amostra antes da irradiação) para uma espessura escolhida como padrão, porque a placa de Clarex pode apresentar variações com relação à espessura nominal indicada pelo fabricante.

Neste trabalho, o valor da densidade óptica foi corrigido para a espessura nominal das placas de PMMA (1 mm):

$$\Delta DO_C = \Delta DO \text{ da amostra} \times \frac{1 \text{ mm}}{X}$$

onde X é a espessura real da amostra (mm).

Fez-se um estudo da distribuição estatística da espessura em duas diferentes bateladas de amostras. As Figuras 2 e 3 são representativas dessa distribuição, podendo notar-se por essas figuras, as razoáveis variações na espessura de uma mesma batelada e também de batelada para batelada.

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

CAPÍTULO IV

EXPERIMENTOS E RESULTADOS

IV.1 – Espectro de Absorção Óptica Induzido pela Radiação

O espectro de absorção óptica na região do ultravioleta próximo, causado pela radiação ionizante (γ) é mostrado na Figura 4. Nesta figura, (a) é o espectro antes da irradiação, (b) imediatamente após a irradiação a uma dose de 0,498 Mrad e (c) 24 horas após o término da irradiação. O Clarex é transparente em toda a região do visível do espectro e perto do ultravioleta, a absorção aumenta rapidamente em comprimentos de onda menores do que 290 nm.

IV.2 – Relação entre Densidade Óptica e Dose

A relação entre ΔDO_C e dose de radiação para vários comprimentos de onda é mostrada na Figura 5. A mudança na densidade óptica em cada comprimento de onda mostra uma certa linearidade com a dose. Nota-se que para comprimentos de onda maiores há uma disponibilidade para medição de doses de radiação mais altas.

IV.3 – Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação

As Figuras 6, 7, 8, 9, 10 e 11 são representativas de um longo estudo da variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação para doses no intervalo de 10 krad a 10 Mrad. Essas figuras

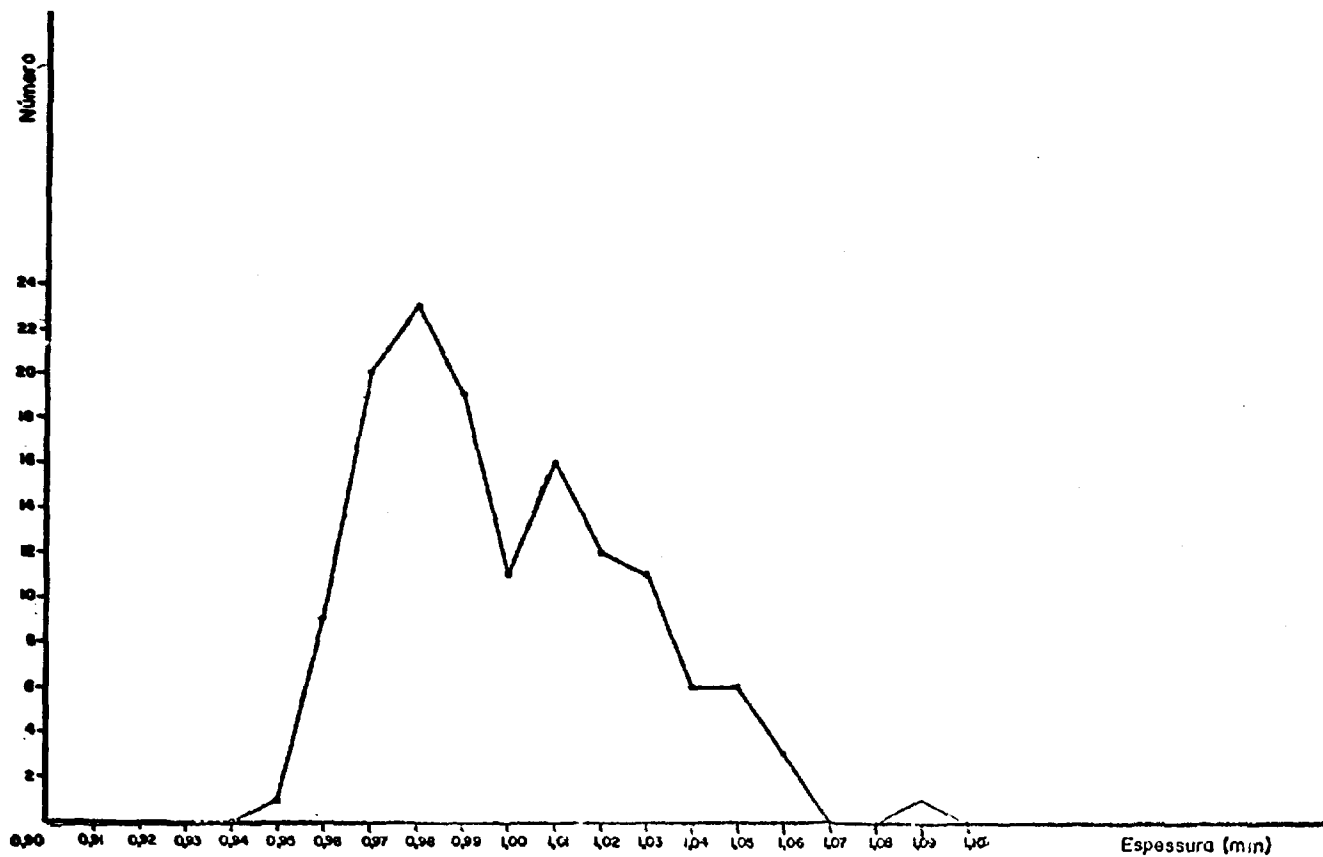


Figura 2 – Distribuição da Espessura de uma Batelada de Clarex

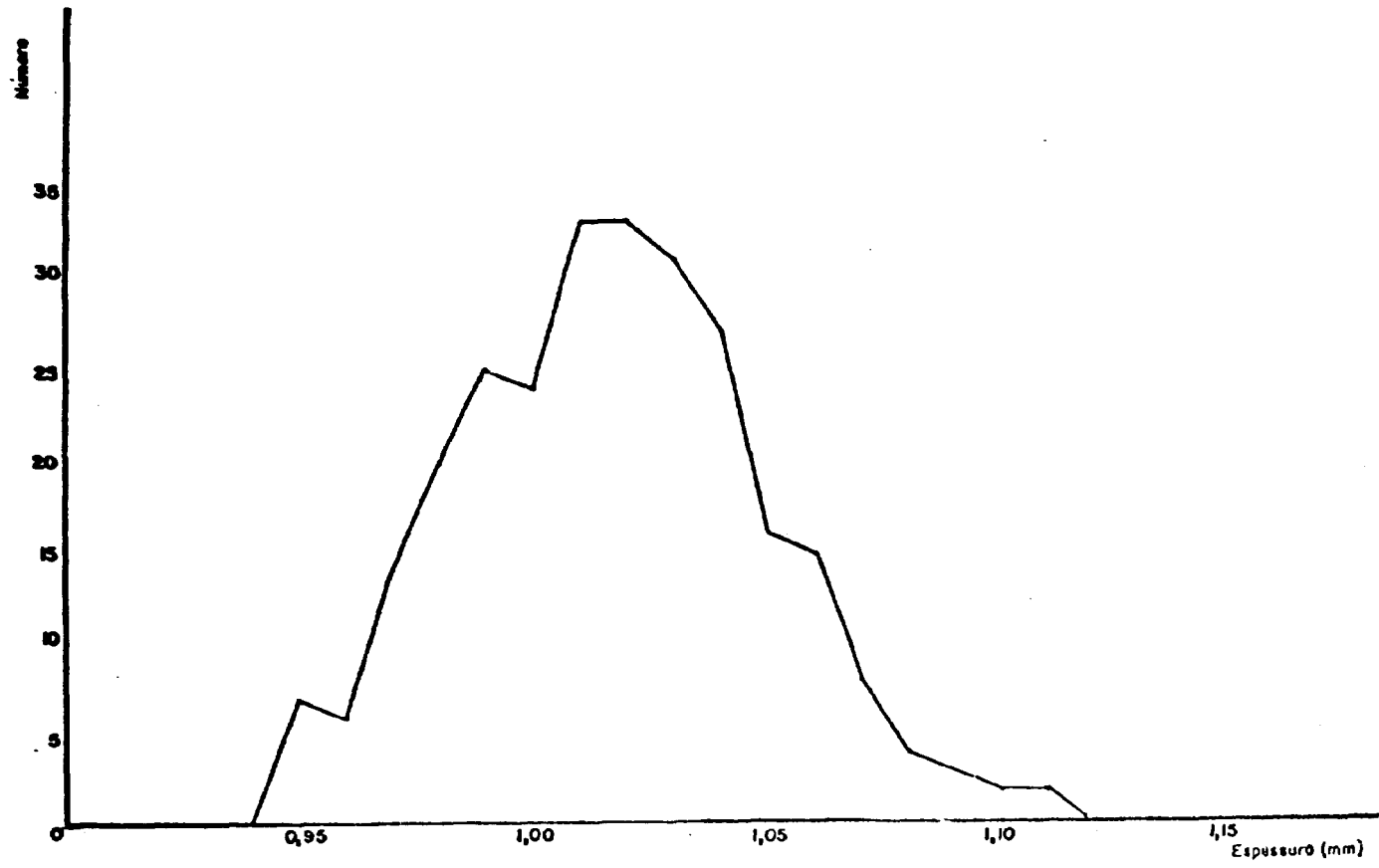


Figura 3 - Distribuição da Espessura de outra Batelada de Clarex

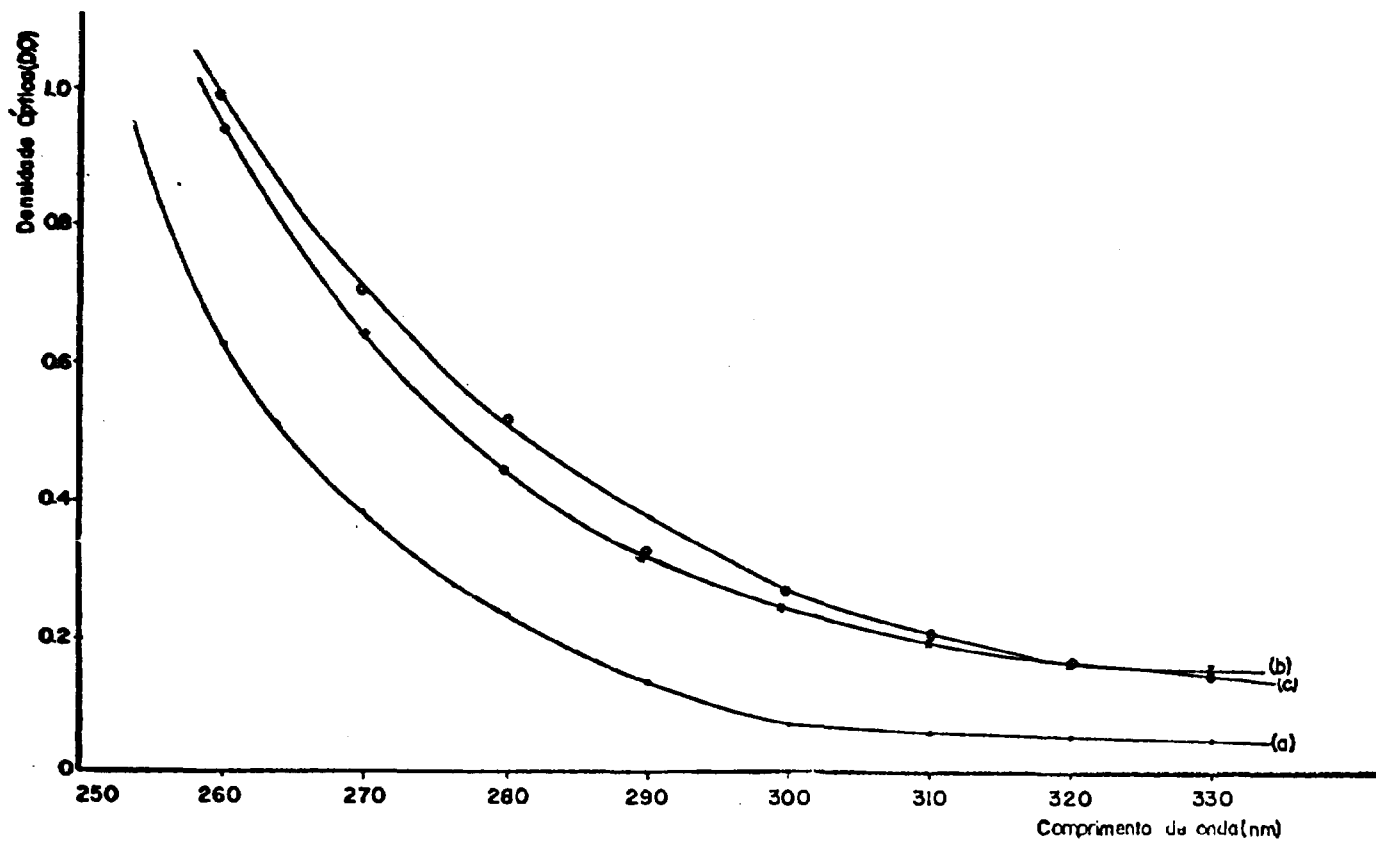


Figura 4 - Espectro de Absorção Óptica Induzido por Irradiação de 0,498 Mrad

- a) ---- não irradiado
- b) -x-x- imediatamente após a irradiação
- c) -o-o- 24 h após a irradiação

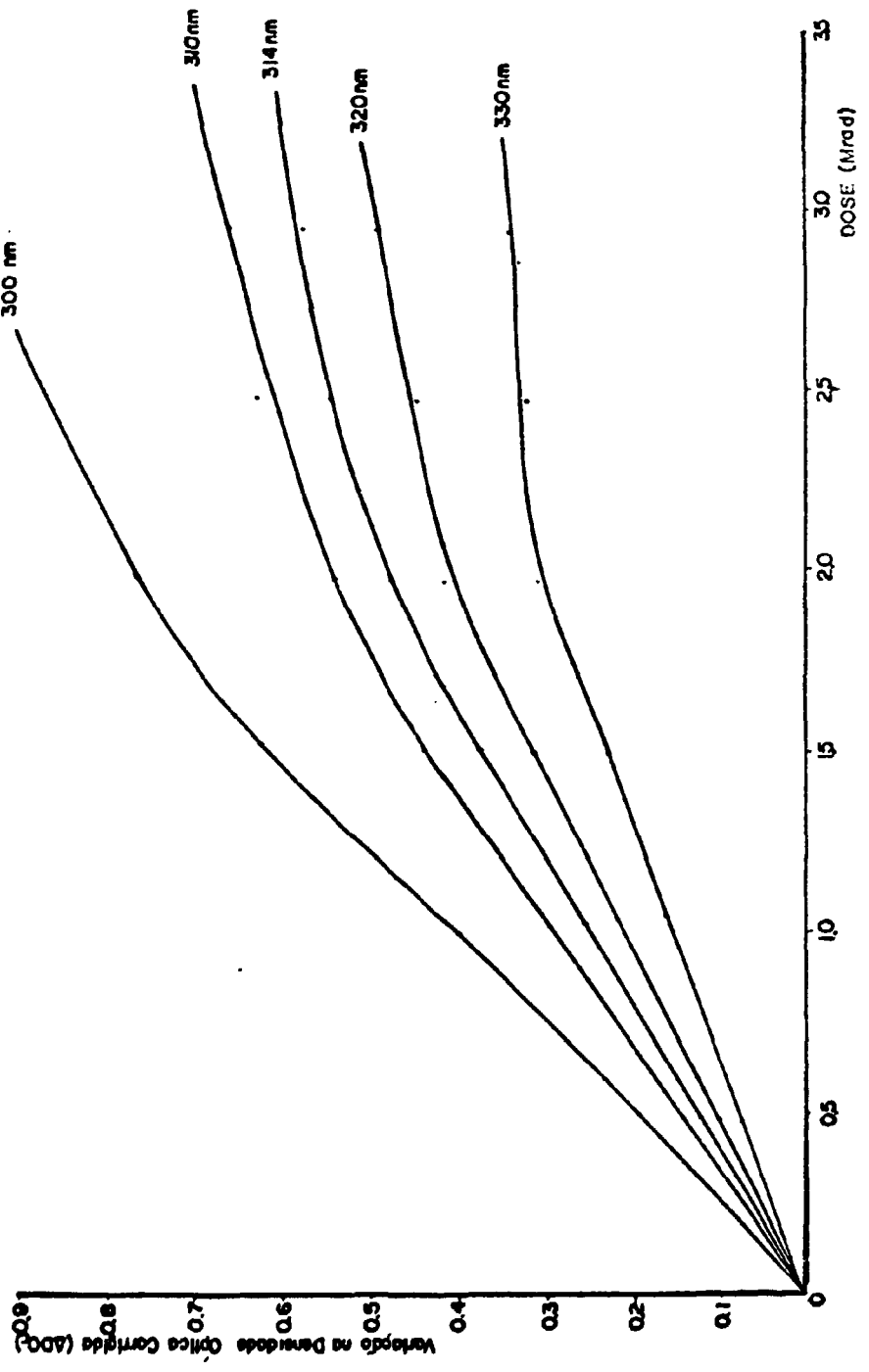


Figura 5 -- Relação Entre Densidade Óptica e Dose para Vários Comprimentos de Onda (Espectrofotômetro ZEISS de Feixe Duplo)

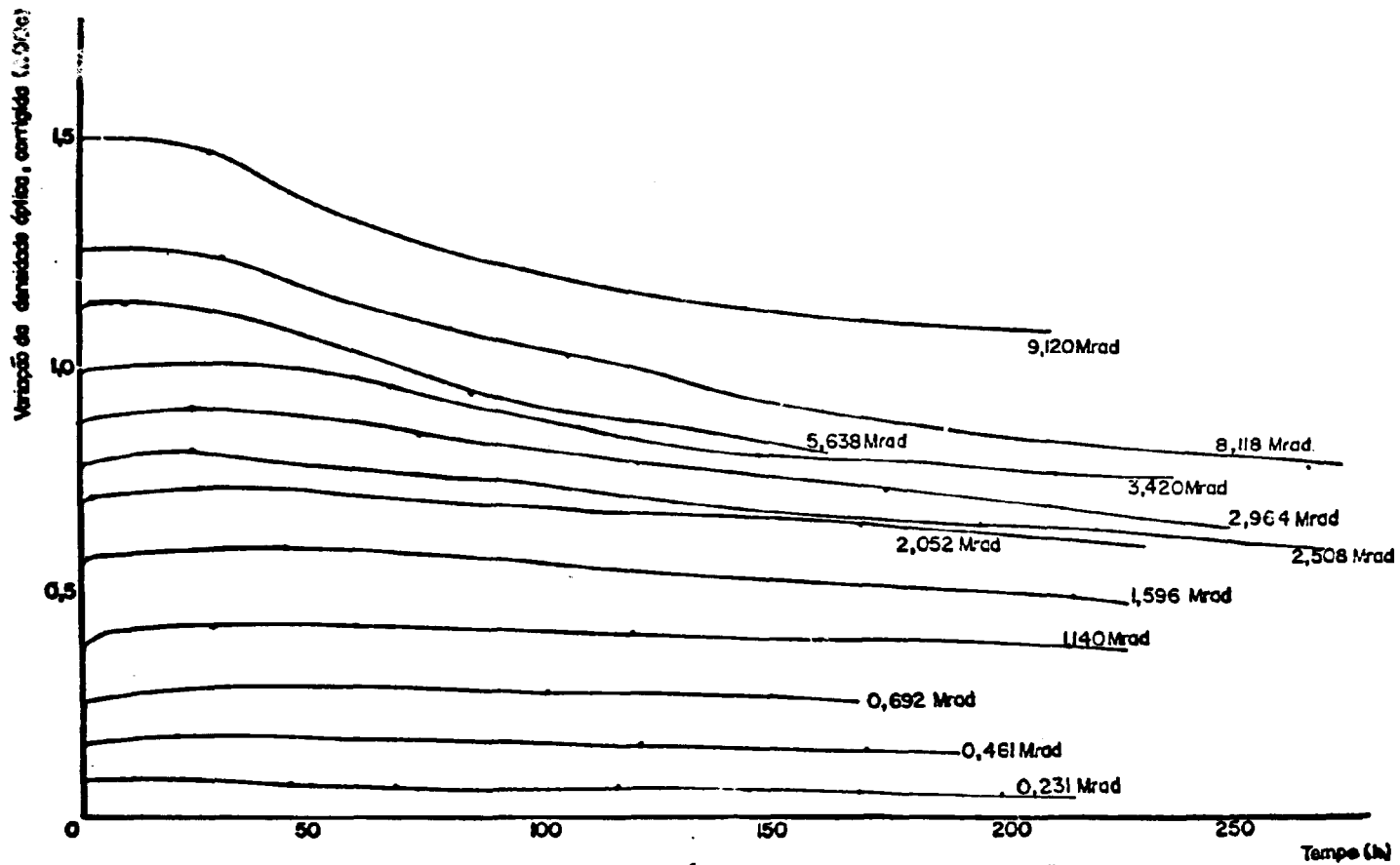


Figura 6 - Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação
 c.d.o.: 300 nm
 Espectrofotômetro: ZEISS de Feixe Simples

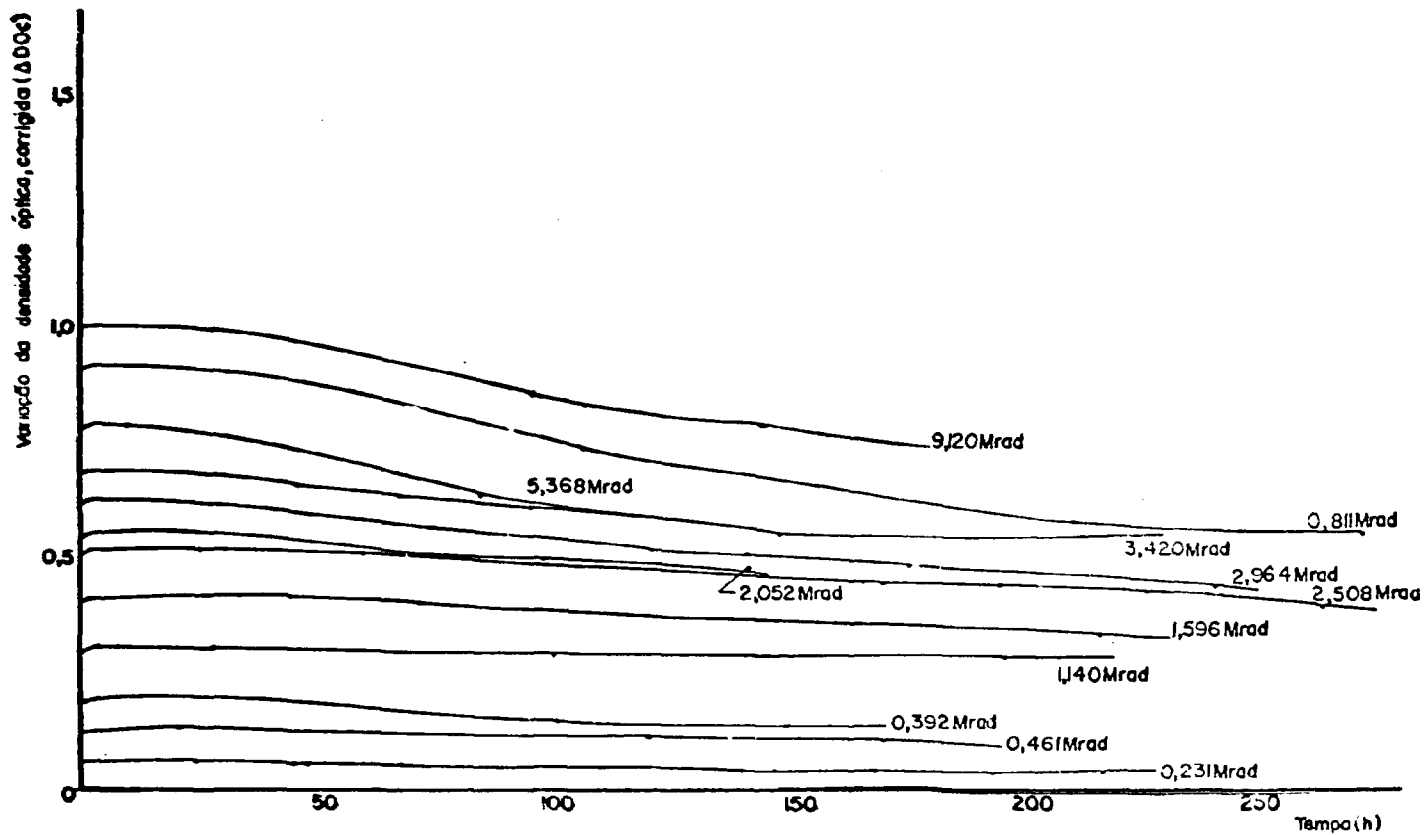


Figura 7 — Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação
 c.d.a.: 310 nm
 Espectrofotômetro: ZEISS de Feixe Simples

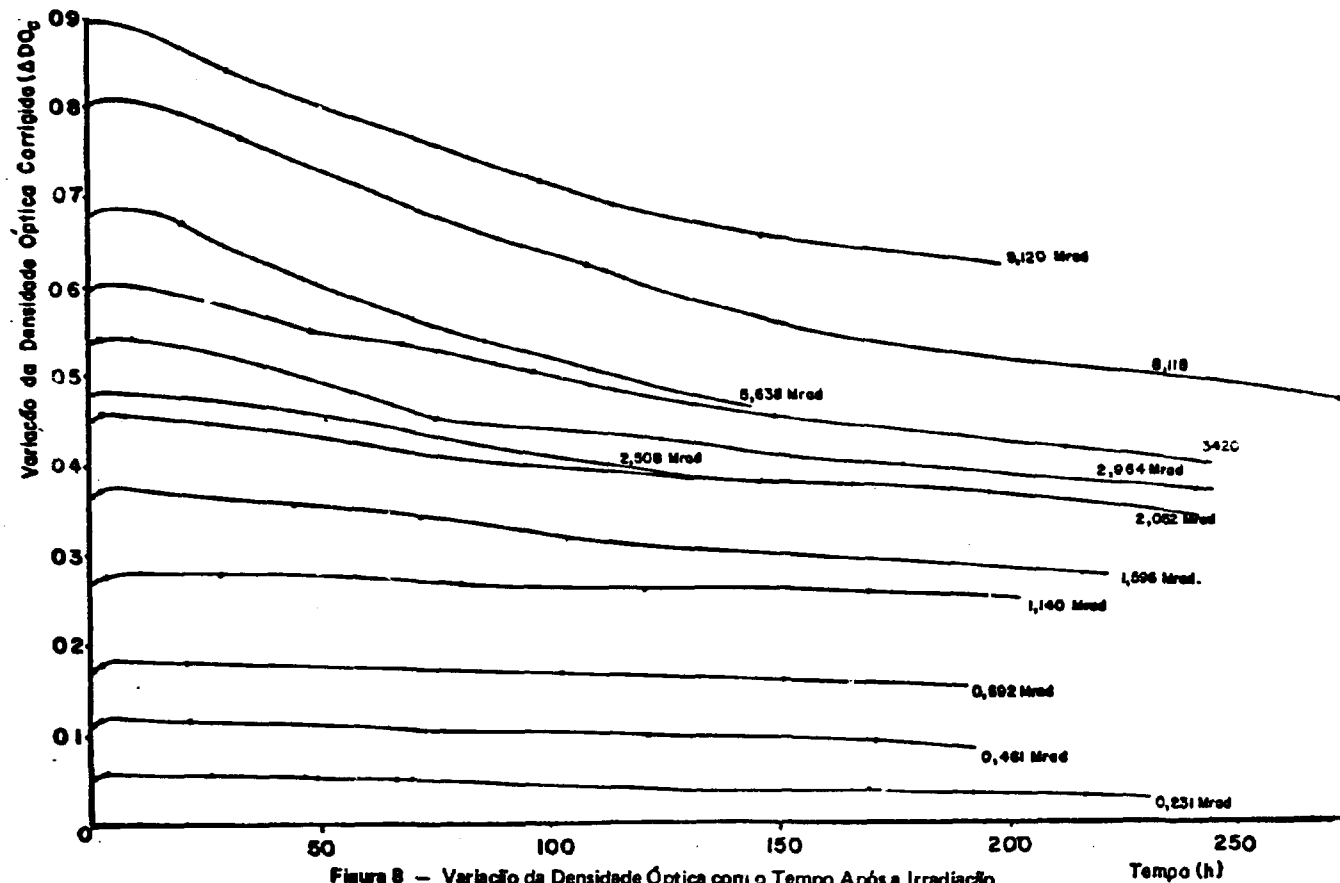


Figura 8 - Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação
c.d.o.: 314 nm
Espectrofotômetro: ZEISS de Feixe Simple:

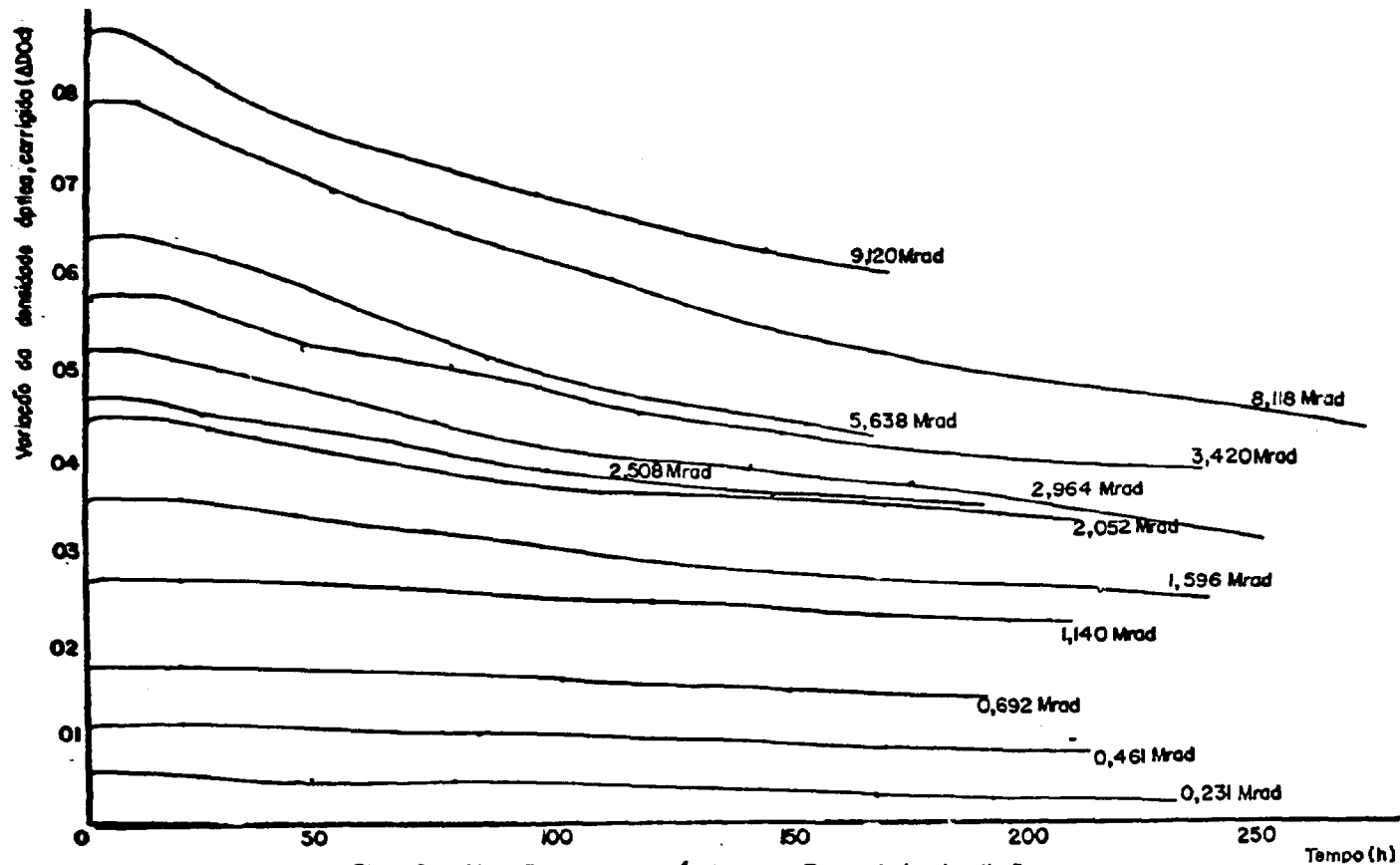


Figura 9 - Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação
 e.d.o.: 315 nm
 Espectrofotômetro: ZEISS de Feixe Simples

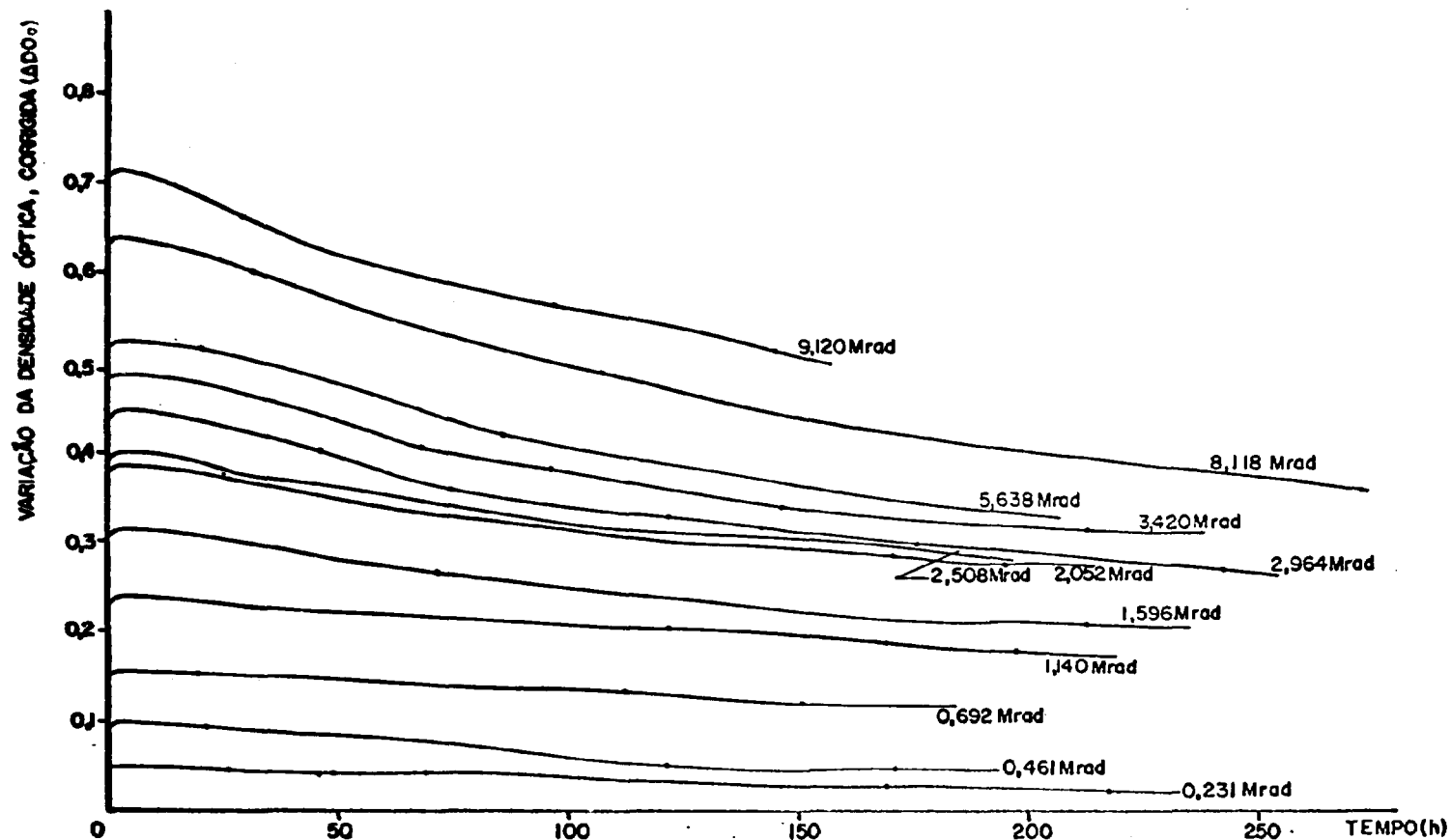


Figura 10 - Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação
c.d.o.: 320 nm
Espectrofotômetro: ZEISS de Feixe Simples

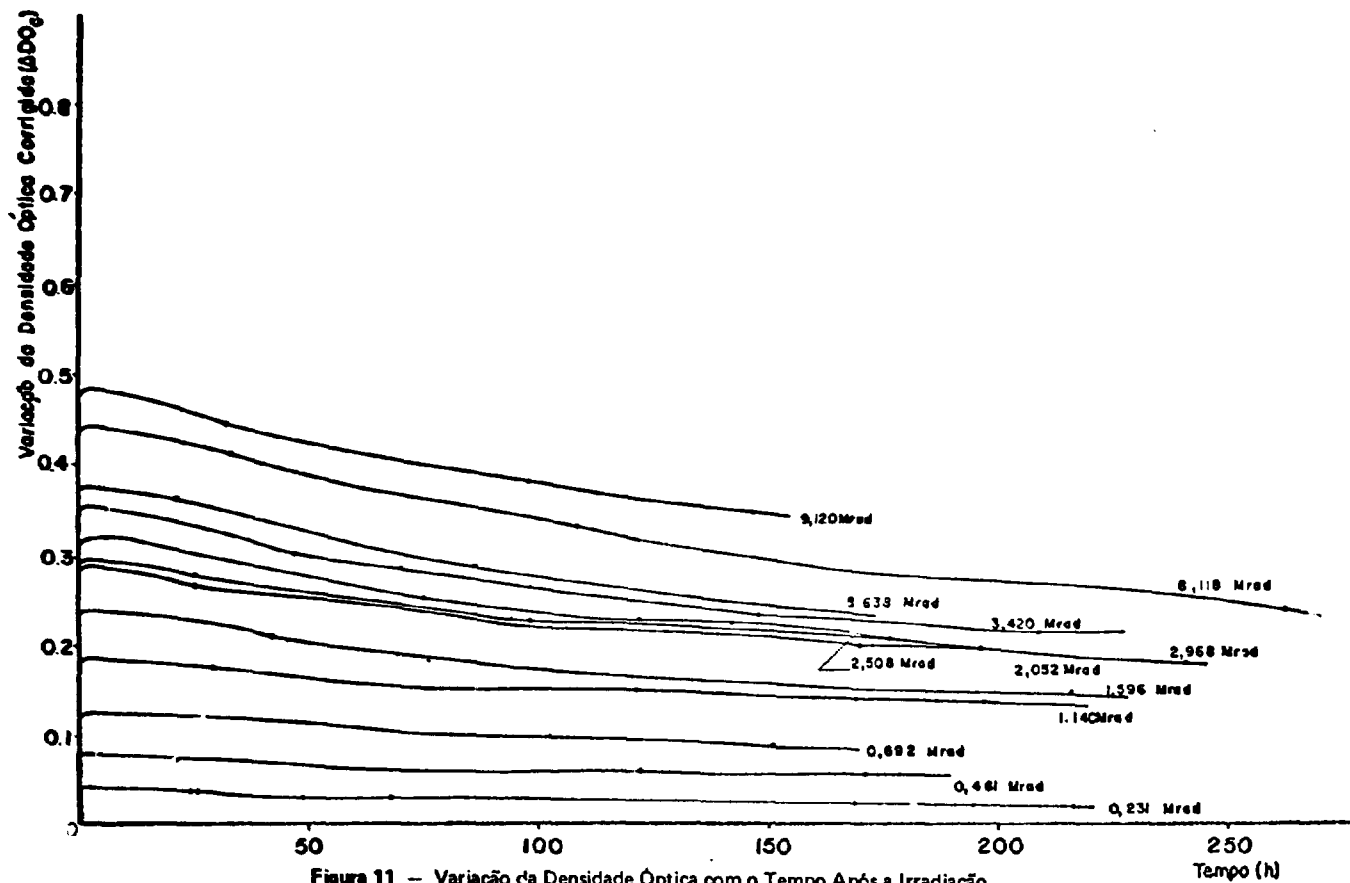


Figura 11 — Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação
c.d.o.: 330 nm
Espectrofotômetro: ZEISS de Feixe Simples

Indicam essa variação para os comprimentos de onda de 300, 310, 314, 316, 320 e 330 nm, respectivamente. Em cada figura é mostrada a variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação, para várias doses.

Por essas figuras nota-se que o decaimento da densidade óptica (desaparecimento da cor) é dependente do comprimento de onda utilizado. Além disso, nota-se também que para um dado comprimento de onda, quanto maior for a dose de radiação, mais rapidamente decresce o valor da densidade óptica.

O valor da densidade óptica induzida no PMMA por uma determinada dose, aumenta logo após a irradiação até se tornar estável (em aproximadamente 2 horas após a irradiação) continua estável até aproximadamente 20 horas após a irradiação e, depois começa gradualmente a decair.

IV.4 – Tempo de Espera para Leitura no Espectrofotômetro

Analisando-se os dados obtidos sobre a variação da densidade óptica com o tempo, escolheu-se como intervalo de tempo ótimo de medida, de 2 a 20 horas após a irradiação. Por motivos práticos e para evitar possíveis erros, todas as medidas para a obtenção da curva de calibração do Clarex foram feitas, aproximadamente 2 h após a irradiação.

A variação da densidade óptica para um pequeno intervalo de tempo (4 h) é indicada na Figura 12, para o comprimento de onda de 315 nm.

IV.5 – Escolha do Comprimento de Onda Ideal

Para traçar a curva de calibração do Clarex (ΔDO_c x dose de radiação) escolheu-se o melhor comprimento de onda para as medidas a serem feitas no espectrofotômetro, baseando-se nos seguintes requisitos principais:

- possibilidade de utilização em todo o intervalo dosimétrico de interesse (até aproximadamente 10 Mrad);
- pequena variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação;
- pequena influência da temperatura durante a irradiação.

Para isso foram feitas várias irradiações, variando-se, durante a irradiação, a dose (de 10 krad a 10 Mrad) e a temperatura.

O espectro de densidade óptica nas regiões do visível e do ultravioleta foi obtido com o espectrofotômetro ZEISS de feixe duplo. Deste modo verificou-se que o melhor intervalo de comprimento de onda a ser usado situa-se entre 314 e 316 nm; assim foi escolhido o comprimento de onda de 315 nm como sendo o comprimento de onda ideal para a obtenção da curva de calibração.

IV.6 – Estudo da Influência de Pequenas Interrupções na Irradiação

Em processos industriais pode ocorrer casualmente um pequeno lapso de interrupção na irradiação. Por isso, fez-se um estudo da possível influência destas interrupções na resposta do Clarex à radiação. Pelos dados obtidos, notou-se que pequenas interrupções (horas) não afetam os resultados.

Pela Figura 13 observa-se que para 1 hora de interrupção na irradiação não existe nenhuma

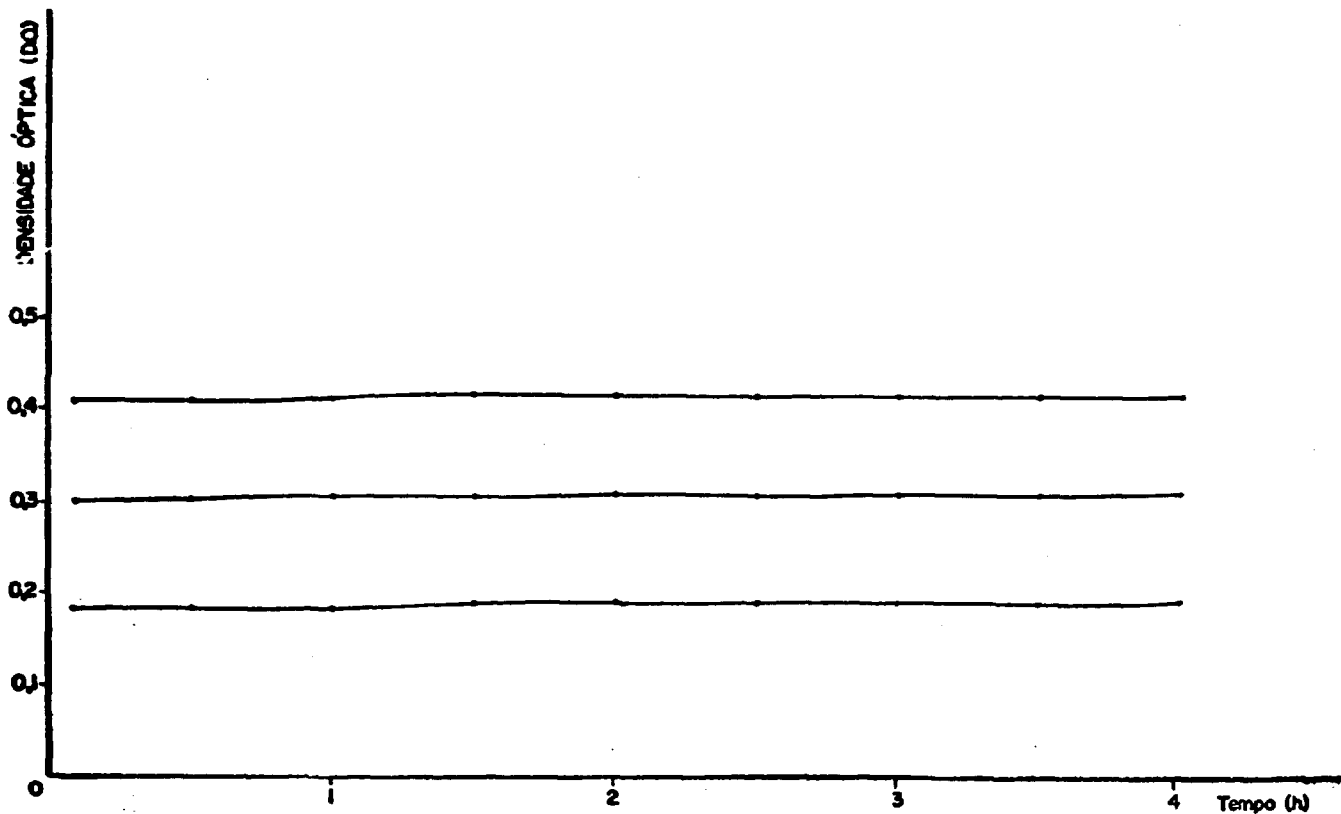


Figura 12 - Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação, para Várias Doses de Radiação no Comprimento de Onda de 315 nm (espectrofotômetro: ZEISS de Feixe Duplo):
 (1) - 0,487 Mrad
 (2) - 0,974 Mrad
 (3) - 1,261 Mrad

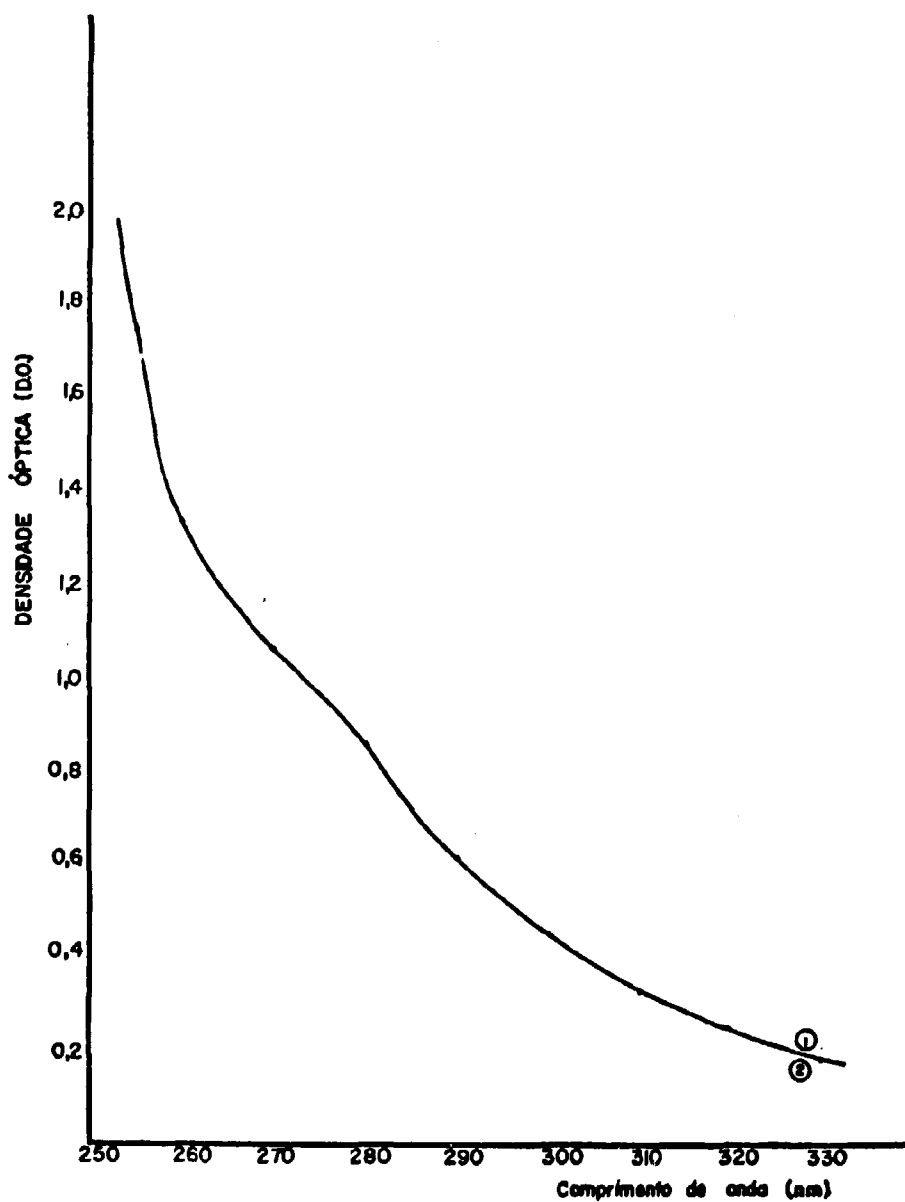


Figura 13 - Influência de Pequena Interrupção de Irradiação no Espectro de Densidade Óptica (Espectrofotômetro ZEISS de Feixe Duplo):
1) 2h seguidas de irradiação a uma dose de 0,912 Mrad
2) 2h de irradiação, sendo:
-1h de irradiação a 0,456 Mrad
-1h de interrupção na irradiação
-1h de irradiação a 0,456 Mrad

diferença entre o espectro de densidade óptica induzido pela radiação nesse caso e o obtido para uma amostra irradiada continuamente.

IV.7 – Fatores que Afetam a Reprodutibilidade de Medidas

IV.7.1 – Absorção de Água

A absorção de água pelo Clarex foi calculada segundo as normas da ASTM. Designação D-570 – 63 (reaprovada – 1972).

As dez amostras de Clarex foram pesadas e mantidas em água destilada durante 1 hora, à temperatura ambiente; foram secadas com pano seco e pesadas novamente. Depois disso, foram mantidas em água destilada por 24 horas, secas e pesadas. Novamente as amostras foram colocadas na água destilada e pesadas no fim de cada semana até que seu peso permanecesse constante. Verificou-se que o Clarex absorve água, no máximo até aproximadamente 1,10% de seu peso original.

Para se conhecer a influência desta absorção de água nas medidas de densidade óptica, as dez amostras de Clarex foram irradiadas a diferentes doses. A Figura 14 é representativa dessa série de irradiações.

A influência dessa absorção de água na medida de densidade óptica não é maior do que o erro experimental.

IV.7.2 – Influência do Acabamento Superficial das Amostras

Sulcos na superfície das amostras aumentam a reflexão do feixe incidente, diminuindo a transmissão e portanto aumentando aparentemente a absorção óptica, e assim afetam os resultados. Por essa razão devem evitar-se as amostras riscadas, em medidas de precisão.

Foram feitas medidas com amostras boas e riscadas. Notou-se que para uma amostra contendo vários sulcos em sua superfície a densidade óptica, por exemplo, no comprimento de onda de 315 nm, aumentou aparentemente de aproximadamente 17% de seu valor real. Os espectros de densidade óptica para uma amostra boa e para uma riscada que foram irradiadas a uma dose de 0,456 Mrad, estão indicados na Figura 15.

IV.7.3 – Presença de Substâncias Estranhas ao Polímero na Superfície das Amostras

Toda sujeira afeta as medidas; portanto devem ser evitadas. Pela Figura 16 nota-se que uma amostra suja com gordura dos dedos apresentou um aumento na densidade óptica de aproximadamente 9% do seu valor original, no comprimento de onda de 315 nm.

IV.7.4 – Influência da Temperatura Durante a Irradiação

Durante a irradiação, em processos industriais, a temperatura pode variar e assim influenciar na resposta do Clarex à radiação.

As amostras de Clarex foram irradiadas em várias temperaturas num intervalo de 0°C a 90°C, numa garrafa térmica contendo água destilada aquecida à temperatura desejada. Para que a absorção de água não afetasse as medidas, as amostras de Clarex foram lacradas com polietileno.

A Figura 17 indica a variação da densidade óptica para os comprimentos de onda de 300 nm

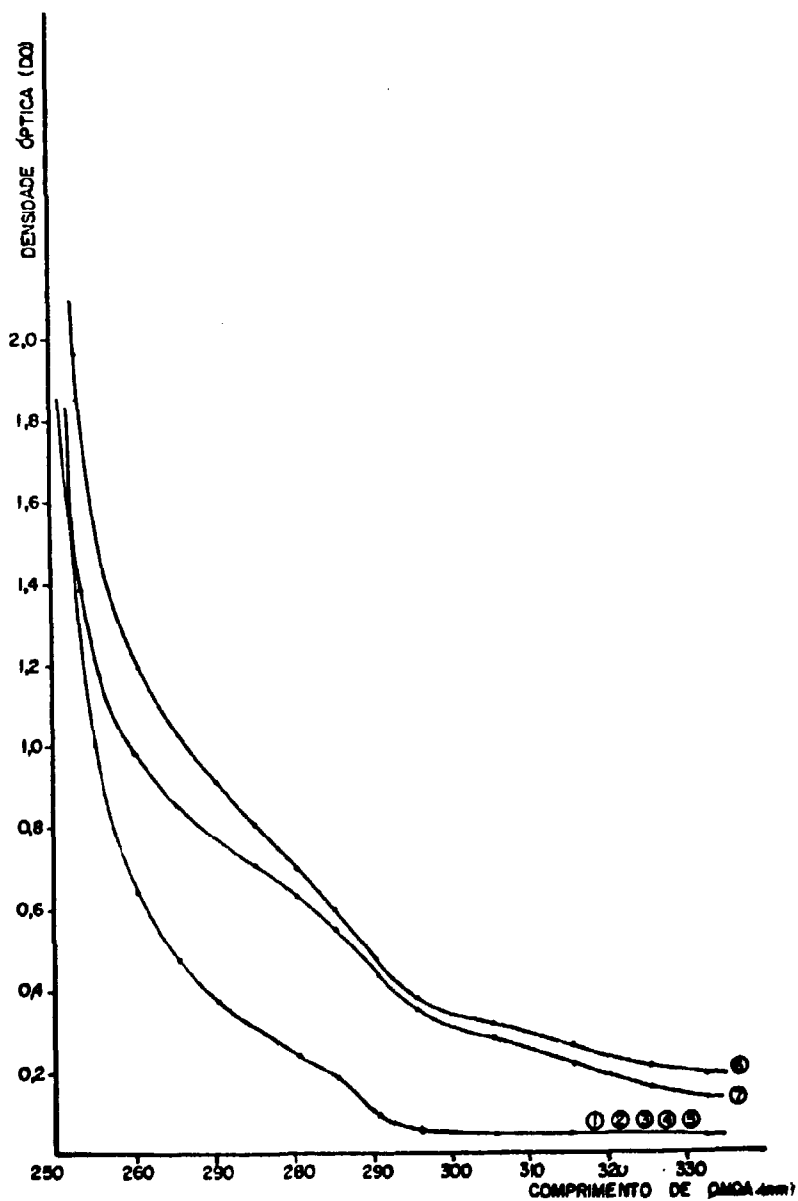


Figura 14 - Efeito da Absorção de Água no Espectro de D.O. para uma Amostra de 1,014 mm de Espessura Irradiada a 0,798 Mrad:

- (1) linha base antes da imersão
- (2) linha base após 1h. de imersão
- (3) linha base após 24h. de imersão
- (4) linha base após a 1ª semana de imersão
- (5) linha base após a 2ª semana de imersão
- (6) 2h. após a irradiação
- (7) 1 semana após a irradiação

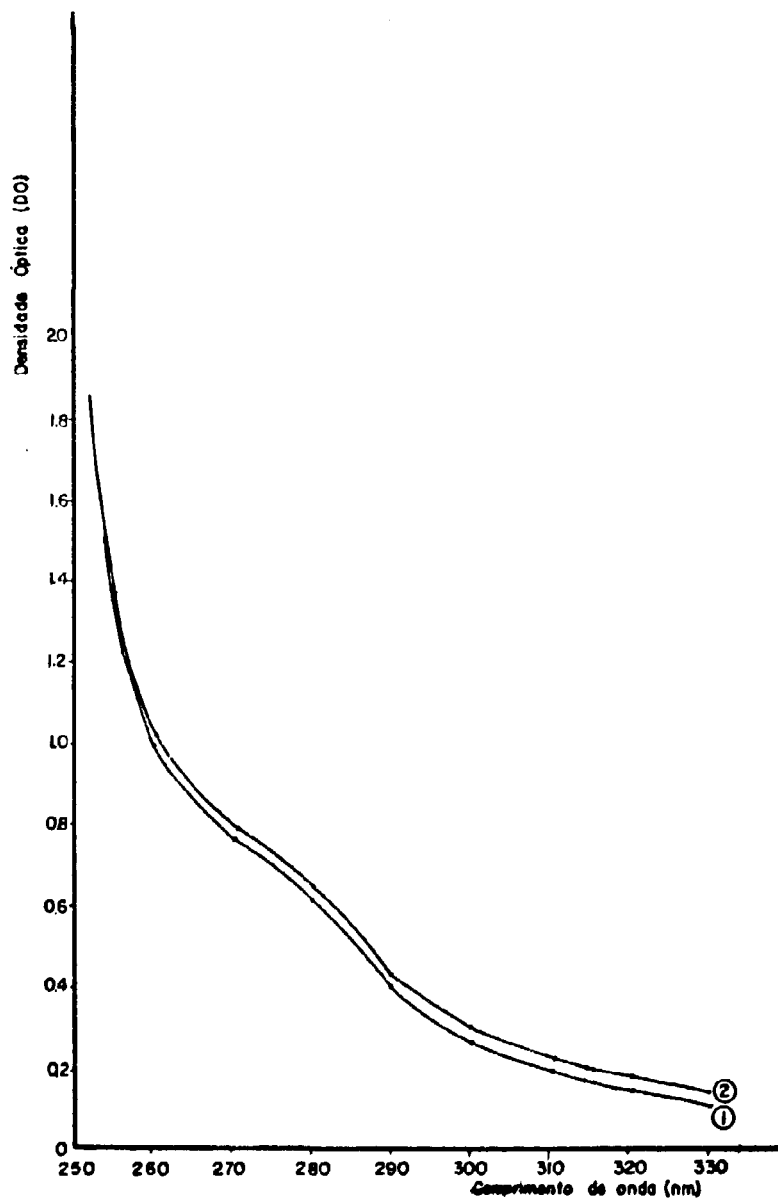


Figura 15 - Influência do Acabamento Superficial no Espectro de D.O. de uma Amostra Irradiada a 0,456 Mrad (Espectrofotômetro ZEISS de Feixe Duplo)
1) amostra boa
2) amostra riscada

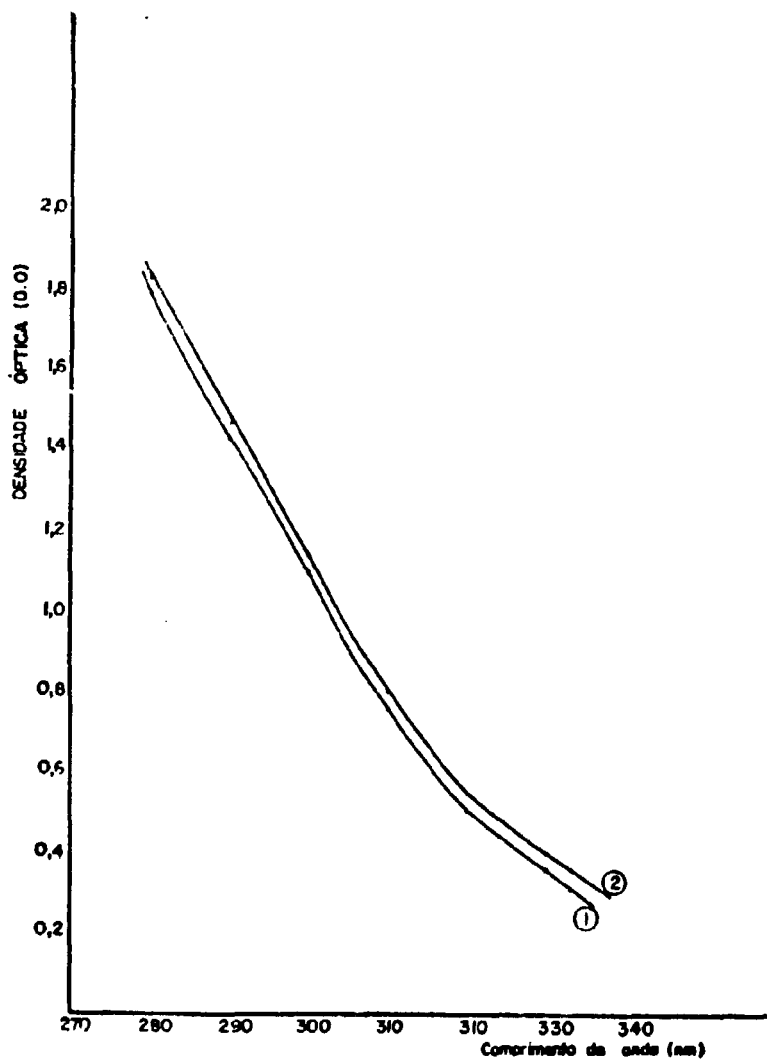


Figura 16 - Influência da Presença da Gordura dos Dedos no Espectro de D.O. de uma Amostra Irradiada a 3,42 Mrad (medida 24h após a irradiação no Espectrofotômetro ZEISS de Feixe Duplo): (1) amostra limpa, (2) amostra suja com gordura dos dedos

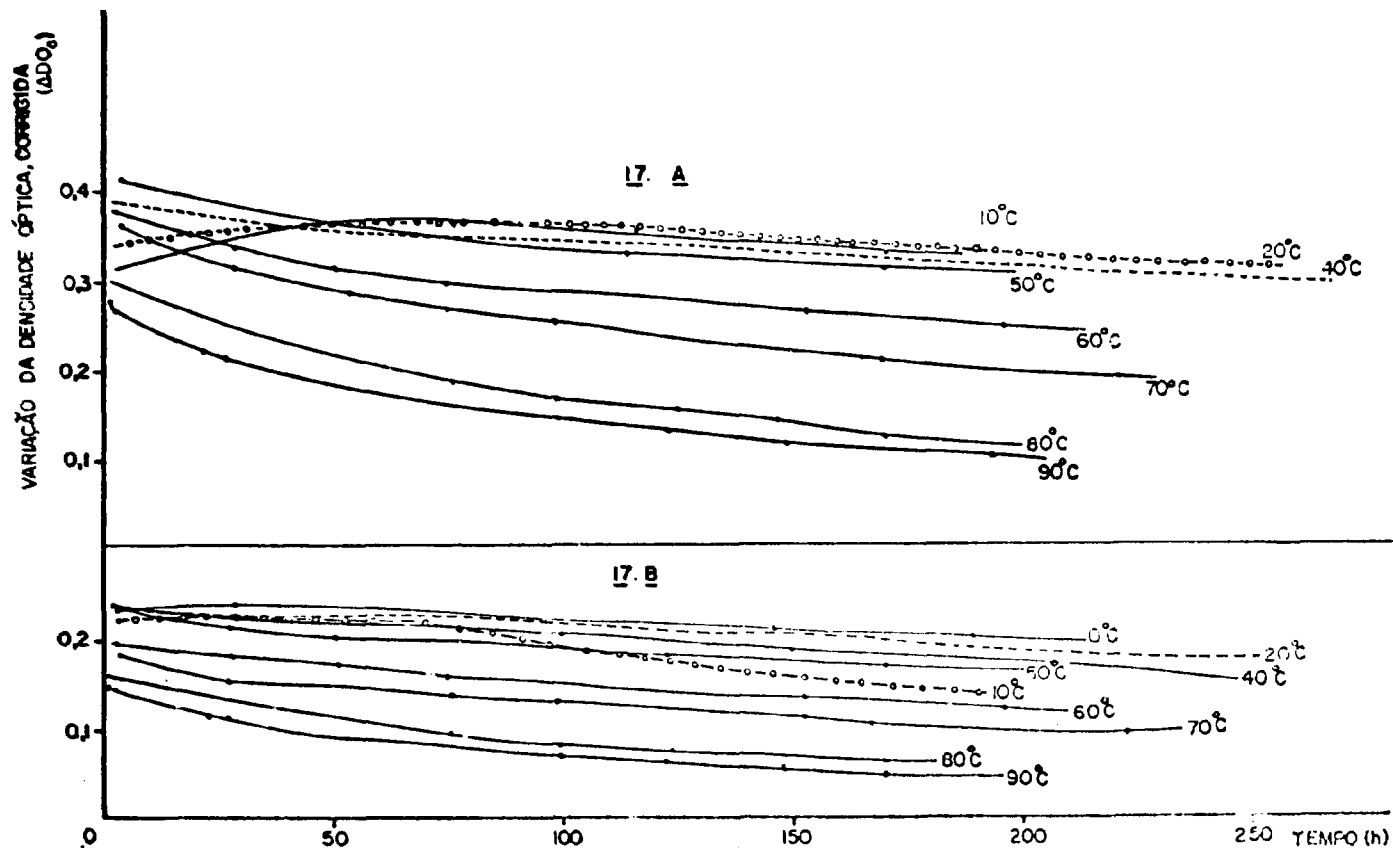


Figura 17 - Variação da Densidade Óptica com o Tempo Após a Irradiação para Amostras Irradiadas em Várias Temperaturas (Dose: 1,090 Mrad):
 17.A) c.d.o: 300 nm
 17.B) c.d.o: 315 nm

(Figura 17A) e 315 nm (Figura 17B) para a mesma dose de radiação. Pode-se notar que temperaturas altas de radiação fazem que a densidade óptica caia mais rapidamente com o tempo após a irradiação e que a influência da temperatura na ΔDO_c é mais acentuada em comprimentos de onda menores.

IV.8 – Curva de Calibração do Clarex

A curva de calibração do Clarex (ΔDO_c x dose) foi obtida com três espectrofotômetros diferentes, pois esta curva pode variar um pouco de acordo com o instrumento utilizado. Logicamente, a densidade óptica não varia de espectrofotômetro para espectrofotômetro. É sempre a mesma, pois trata-se de uma grandeza física. O que pode variar é a calibração de cada espectrofotômetro, isto é, os resultados quantitativos de cada um.

Para conhecer o intervalo de dose em que a curva de calibração é linear, foi feita uma análise estatística das medidas de densidade óptica, dividindo-se estes dados em vários intervalos de dose.

A Tabela II indica as equações das retas obtidas pelo método dos mínimos quadrados em três intervalos de doses para os espectrofotômetros utilizados, juntamente com os respectivos coeficientes de correlação.

Foram calculadas as variâncias das retas $y = a+bx$ e dos coeficientes de regressão "a" e "b". Os resultados estão indicados na Tabela III para todas as retas obtidas.

Espera-se, teoricamente, que a curva de calibração passe pela origem das coordenadas, por causa da pré-dosagem das amostras. Por isso foi feito o teste "t", da distribuição de "Student", "S", para saber se o valor encontrado para o coeficiente de regressão "a" pode ser considerado como zero. O valor de "t" foi calculado segundo a fórmula:

$$t = \frac{a - a_0}{S_a} \quad (\text{pág. 175, ref. 23})$$

onde "a" é o valor calculado, "a₀" é o valor esperado teoricamente e S_a é a raiz quadrada da variância do coeficiente "a". Os valores de "t" calculados e tabelados estão indicados na Tabela IV. O valor calculado pode ser considerado igual ao esperado teoricamente, se esse valor de "t" não exceder o valor de "t" tabelado para o nível de significância escolhido.

IV.8.1 – Comparação de Gráficos Graduados

Para a comparação de gráficos graduados, o método mais utilizado é o teste "t" de Student, "S" (pag. 182 ref.(23)). Assim, todos os cálculos foram feitos baseando-se nesse método. Foram feitos os testes de paralelismo e coincidências de retas.

Foram feitas as comparações das equações das retas obtidas até 0,5 Mrad com aquela obtida até 1,0 Mrad e posteriormente, das retas obtidas até 0,5 Mrad com aquelas obtidas até 1,5 Mrad, para cada um dos três espectrofotômetros utilizados.

O resultado da comparação das retas foi o mesmo para os três espectrofotômetros. Verificou-se que as duas primeiras retas podem ser consideradas coincidentes, ao passo que na comparação da primeira reta com a terceira não houve coincidência, nem paralelismo.

Analisando os dados obtidos, concluiu-se que a variação da densidade óptica com a dose é linear somente até aproximadamente 1,0 Mrad.

Tabela II

Equações das Retas Obtidas pelo Método dos Mínimos Quadrados

Tipo de Espectrofotômetro	Intervalo de Dose	Equação da Retas $y = a + bx$	Número de Medidas	Coefficiente de Correlação (r)
ZEISS de Feixe Duplo	10 Krad - 0,5 Mrad	$y_1 = 0,0044 + 0,2589x_1$	26	0,9922
	10 Krad - 1,0 Mrad	$y_2 = 0,0024 + 0,2552x_2$	38	0,9939
	10 Krad - 1,5 Mrad	$y_3 = 0,0049 + 0,2363x_3$	48	0,9958
ZEISS de Feixe Simples	10 Krad - 0,5 Mrad	$y_4 = 0,0051 + 0,2629x_4$	42	0,9961
	10 Krad - 1,0 Mrad	$y_5 = 0,0041 + 0,2611x_5$	62	0,9964
	10 Krad - 1,5 Mrad	$y_6 = 0,0238 + 0,2433x_6$	68	0,9947
HITACHI de Feixe Simples	10 Krad - 0,5 Mrad	$y_7 = 0,0053 + 0,2701x_7$	35	0,9932
	10 Krad - 1,0 Mrad	$y_8 = 0,0042 + 0,2630x_8$	45	0,9725
	10 Krad - 1,5 Mrad	$y_9 = 0,0035 + 0,2403x_9$	56	0,9872

Tabela III

Variâncias das Retas Indicadas na Tabela II dos Coeficientes de Regressão "a" e "b" de Cada Uma Delas

Reta	Variância da Reta (S_0^2)	Variância do Coeficiente de Regressão "a" (S_a^2)	Variância do Coeficiente de Regressão "b" (S_b^2)
Y_1	0,000021720	0,000005015	0,000044360
Y_2	0,000069337	0,000006857	0,000022194
Y_3	0,000097684	0,000006499	0,000010178
Y_4	0,000011454	0,000001389	0,000013452
Y_5	0,000033856	0,000002152	0,000008268
Y_6	0,000074644	0,000003614	0,000009581
Y_7	0,000028105	0,000003450	0,000030409
Y_8	0,000233774	0,000019381	0,000092373
Y_9	0,000253389	0,000013187	0,000028015

Tabela IV

Comparação dos Valores de "t" Calculados e Tabelados (Pag. 257 do Livro "The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis, Autor: V.V. Nalimov⁽²³⁾, para Comparação do Coeficiente de Regressão "a" da Retas $y = a + bx$ com o Valor Esperado Teoricamente (Zero)

Retas	Valor de "t" Calculado	Número de Graus de Liberdade (f)	Valor de t(f) Tabelado para o Nível de Significância de 0,05	Comparação do Valor Calculado com o Tabelado	Conclusão
y ₁	1,96	24	t(24) = 2,06	t < t _{tab} *	sim
y ₂	0,90	36	t(30) = 2,04 t(40) = 2,02	t < t _{tab}	sim
y ₃	1,94	46	t(40) = 2,02 t(60) = 2,00	t < t _{tab}	sim
y ₄	4,31	40	t(40) = 2,02	t > t _{tab}	não
y ₅	2,78	60	t(60) = 2,00	t > t _{tab}	não
y ₆	1,25	66	t(60) = 2,00 t(120) = 1,98	t < t _{tab}	sim
y ₇	2,86	33	t(30) = 2,04 t(40) = 2,02	t > t _{tab}	não
y ₈	0,95	43	t(40) = 2,02 t(60) = 2,00	t < t _{tab}	sim
y ₉	0,97	54	t(40) = 2,02 t(60) = 2,00	t < t _{tab}	sim

* Quando o valor de "t" calculado for menor ou igual ao valor de "t" tabelado, o coeficiente de regressão "a" pode ser considerado como zero.

As curvas de calibração do Clarex para cada espectrofotômetro foram traçadas baseando-se na respectiva equação da reta obtida até 1,0 Mrad. Essas curvas estão indicadas nas Figuras 18, 19 e 20. Nota-se que existe uma pequena variação entre essas curvas.

Apesar do pequeno intervalo de linearidade apresentado pelo Clarex, ele pode ser usado até aproximadamente 10 Mrad. Acima de 10 Mrad inicia-se a saturação do Clarex. A Figura 21 indica a curva de calibração do Clarex para doses até 10 Mrad para o espectrofotômetro ZEISS de feixe duplo.

IV.9 – Reprodutibilidade das Medidas com o Clarex

Para calcular a reprodutibilidade de medidas utilizando o Clarex como dosímetro, irradiamos 55 amostras a uma dose de 0,412 Mrad. Foram feitas as medidas de densidade óptica, antes e após a irradiação no espectrofotômetro HITACHI. Foi feita a análise estatística e os resultados foram os seguintes:

- valor médio: $\bar{x} = 0,102$
- variância: $S^2 = 0,000013756$
- coeficiente de variação: $V = 3,6\%$

Esses dados permitem concluir que o polimetacrilato de metila, de nome comercial Clarex, pode ser usado como dosímetro com uma boa precisão, revelado por uma variância relativamente baixa em relação à média e enfatizada pelo coeficiente porcentual de variação (relação $s/\bar{x} \cdot 100$), também razoavelmente baixo.

Para conhecer o grau de confiabilidade do aparelho utilizado nas medições de densidade óptica, fizeram-se 55 medidas de densidade óptica de uma mesma amostra de Clarex irradiada nas mesmas condições do que as anteriores. Estas medições foram feitas com pequeno intervalo de tempo entre cada uma delas, para não haver interferência da variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação.

Os resultados da análise estatística foram os seguintes:

- valor médio: 0,106
- variância: $S^2 = 0,000001036$
- coeficiente de variação: 0,96%

IV.10 – Dependência da Energia da Radiação Gama na Densidade Óptica

Uma amostra foi exposta à irradiação de uma fonte de Iridio-192, (meia vida de 74 dias, energia média do raio gama de 350 kev) com uma taxa de dose de 7,985 krad/h (a 5 cm da fonte), durante 63 horas. O espectro de absorção óptica induzido pela radiação para esta amostra está indicado na Figura 22. Nota-se que esse espectro é qualitativamente idêntico aos obtidos sob irradiação com cobalto-60.

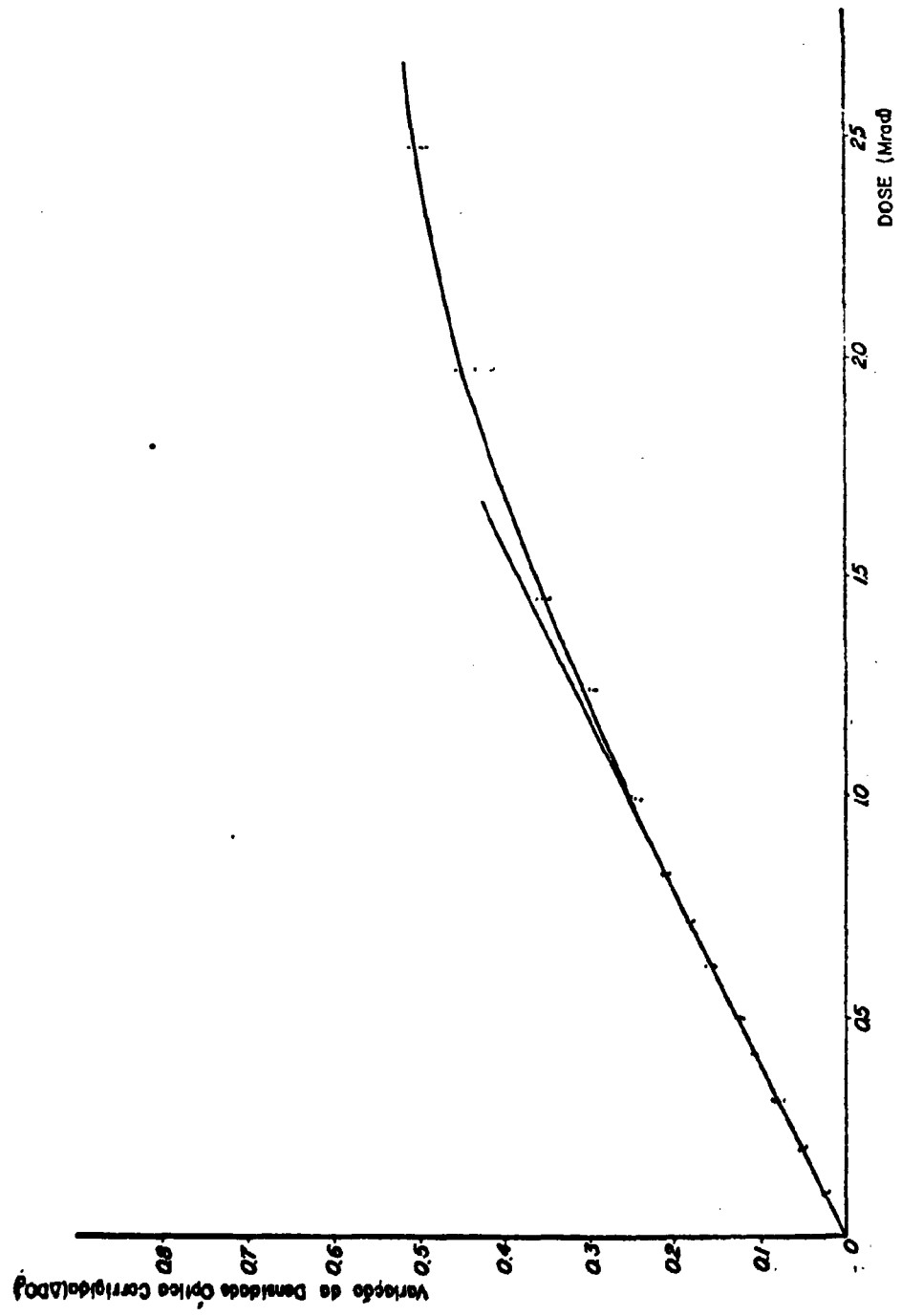


Figura 18 - Curva de Calibração - Espectrofotômetro ZEISS de Feixe Duplo - $\lambda = 315 \text{ nm}$

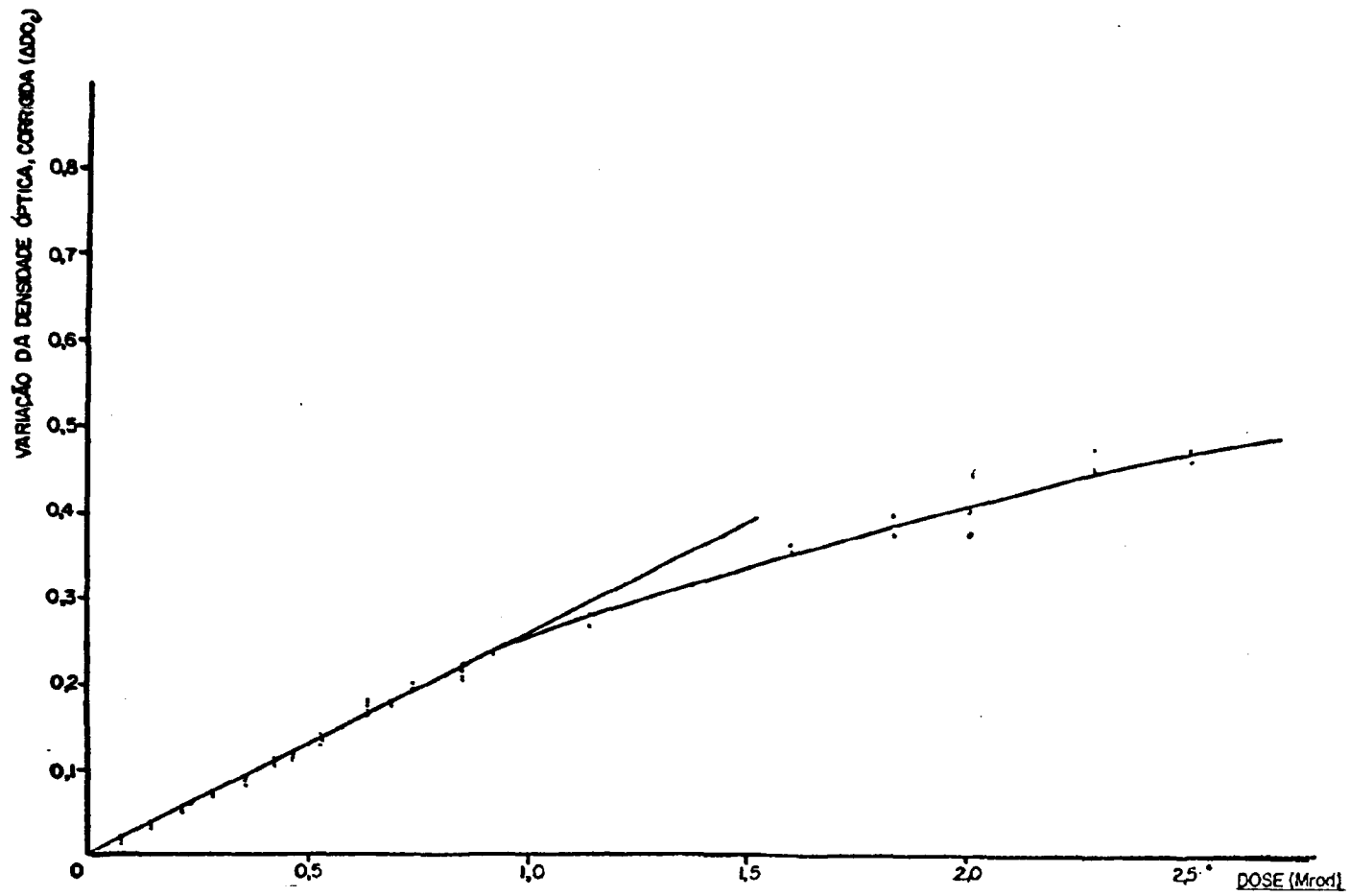


Figura 19 - Curva de Calibração - Espectrofotômetro ZEISS de Feixe Simples - $\lambda = 315$ nm

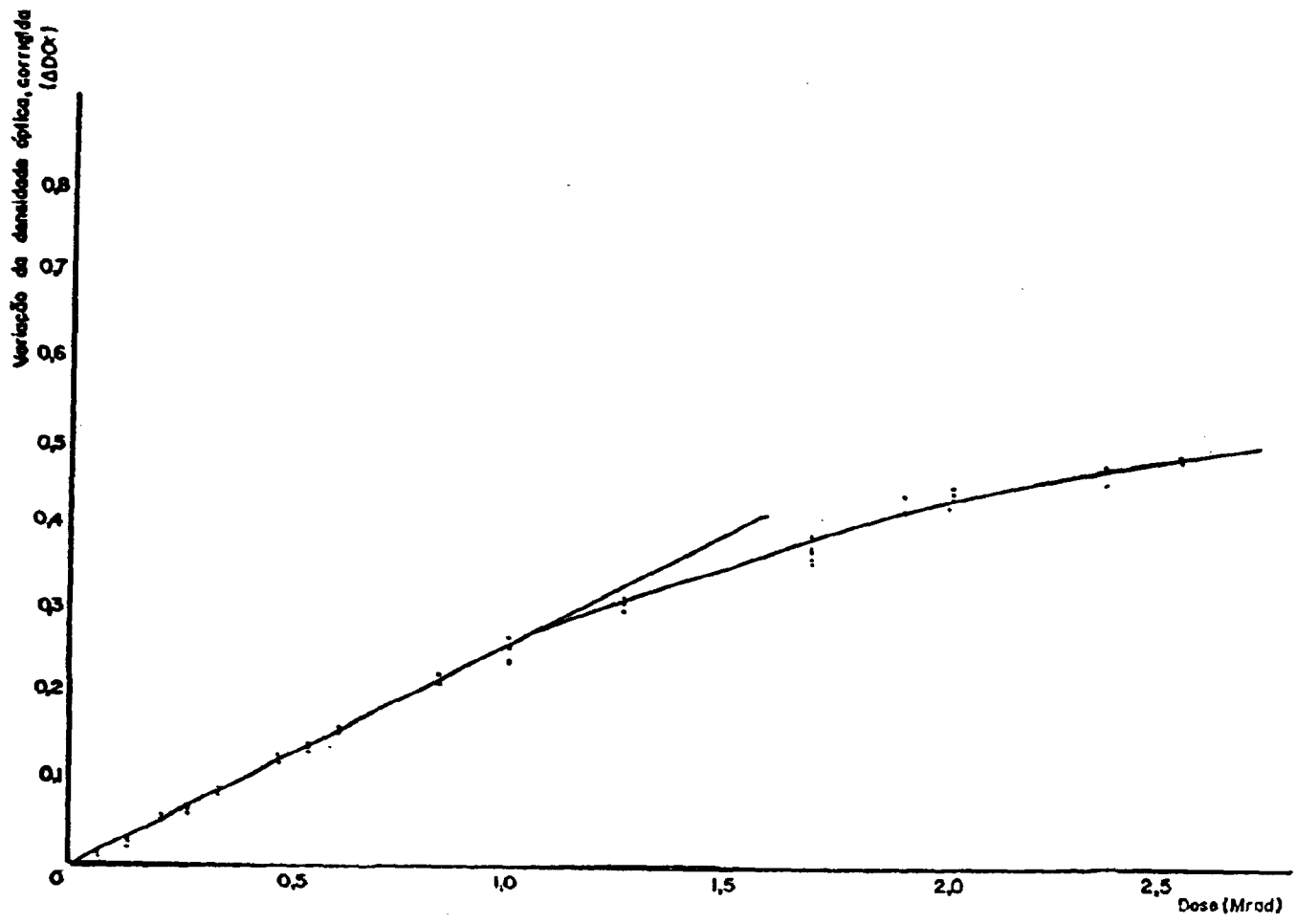


Figura 20 - Curva de Calibração - Espectrofotômetro HITACHI de Feixe Simples - $\lambda = 315 \text{ nm}$

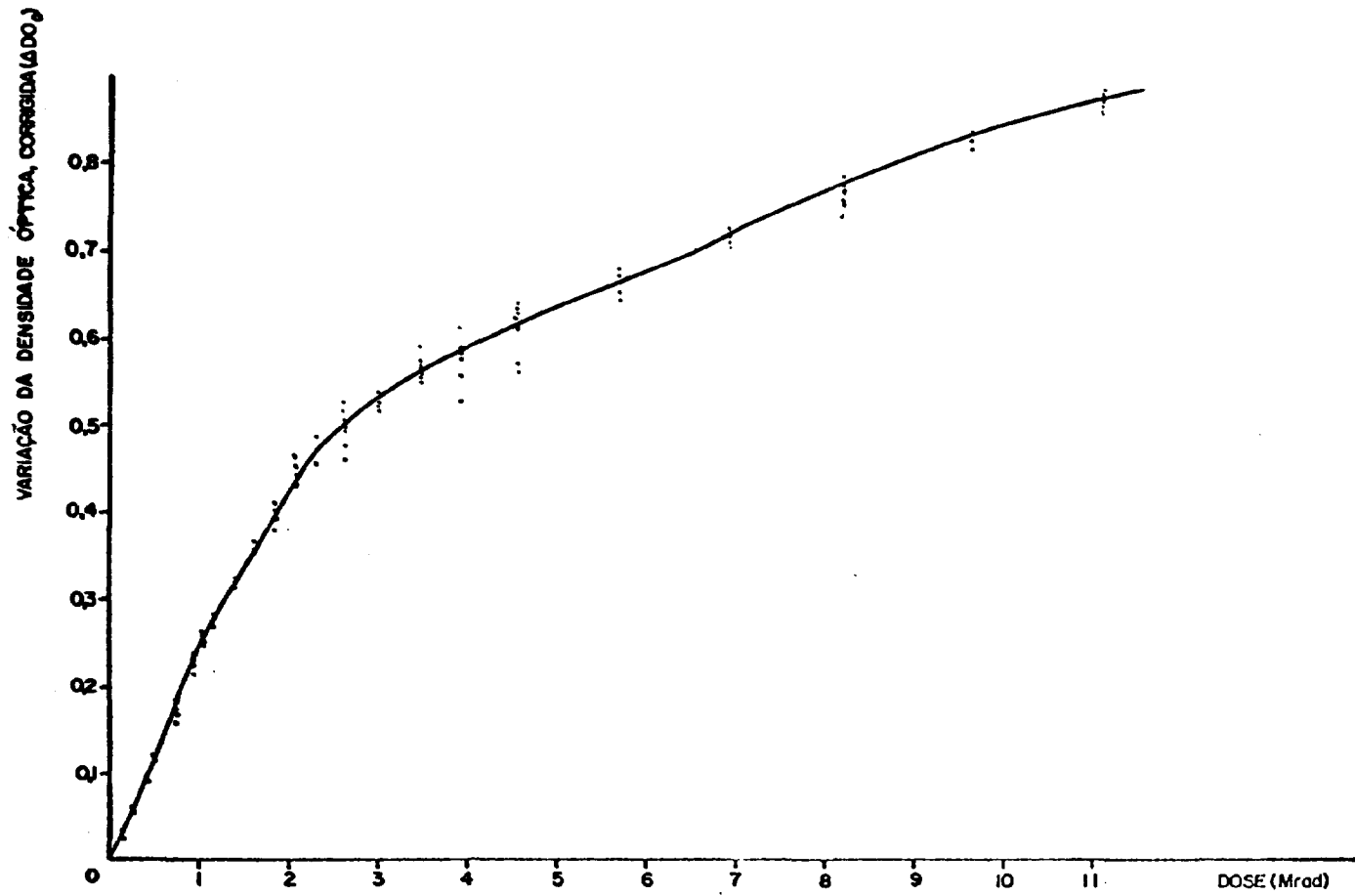


Figura 21 - Curva de Calibração - Espectrofotômetro ZEISS de Feixe Simples - $\lambda = 315 \text{ nm}$

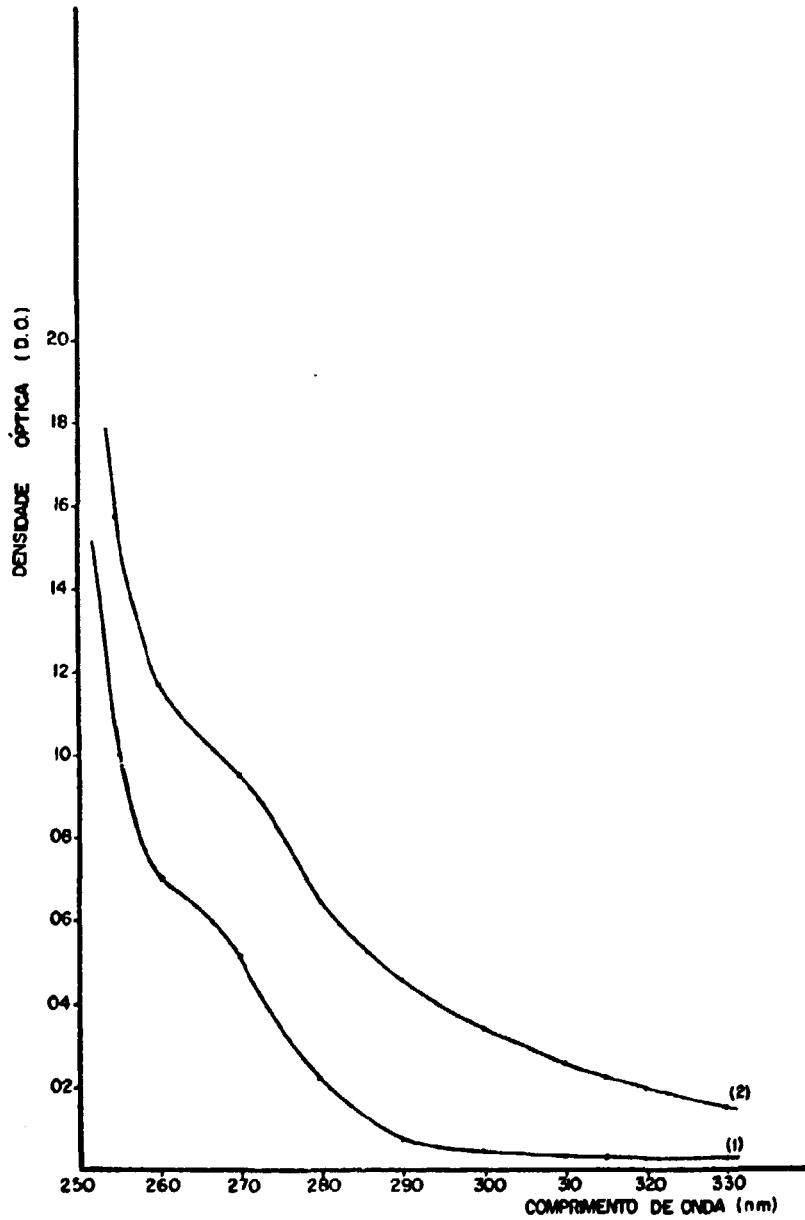


Figura 22 - Espectro de Absorção Óptica Induzido pela Irradiação com Raios Gama do Ir-192, a uma dose de 0,501 Mrad:
1) antes da Irradiação
2) 1h e 15' após a Irradiação

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Não foi intenção do trabalho aqui apresentado investigar os processos químicos que ocorrem sob irradiação, nem conhecer todos os componentes utilizados na fabricação do Clarex comercial, mas sim o estudo prático do PMMA de nome comercial Clarex, para sua imediata utilização como dosímetro em processos industriais de rotina.

A pré-dosagem das amostras de Clarex com aproximadamente 250 krad, faz que a relação linear ΔDO_c x dose de radiação, passe pela origem, aumentando assim o intervalo útil do dosímetro.

A presença de qualquer substância estranha na superfície do Clarex pode interferir nos resultados, devendo o dosímetro ser limpo com álcool etílico PA antes das medições serem feitas.

A espessura da placa de Clarex pode apresentar variações com respeito ao valor indicado pelo fabricante. Assim, a medida da variação da densidade óptica deve ser corrigida com referência a uma espessura padrão, escolhida arbitrariamente.

Amostras riscadas não devem ser usadas pois os sulcos aumentam a reflexão do feixe incidente, o que diminui a transmissão e aumenta aparentemente a absorção óptica, acarretando assim erros nas medidas.

Exposições do Clarex à luz ou outras fontes ultravioleta devem ser evitadas, porque podem interferir nas medidas de densidade óptica.

O resultado encontrado para absorção de água pelo Clarex (no máximo de ~ 1,10% em peso) está em concordância com o valor de 1% determinado por Boag e outros⁽²⁾ para o Perspex.

A mudança de densidade óptica induzida no PMMA por uma certa dose de radiação ionizante não permanece constante, pelo fato do oxigênio se difundir gradualmente no interior da amostra e reagir com as espécies ativas produzidas pela radiação. O valor da densidade óptica aumenta logo após a irradiação até tornar-se estável durante um certo tempo e depois começa a decair. A forma do decaimento depende do comprimento de onda da medição e a dose de radiação absorvida.

Grandes variações da temperatura de irradiação afetam sensivelmente os resultados. O efeito da temperatura é tanto mais acentuado quanto menor o comprimento de onda empregado para medir a densidade óptica.

O espectro de densidade óptica do Clarex é semelhante ao obtido por Boag e outros⁽²⁾ para o Perspex e também ao obtido por Chadwick⁽¹²⁾, mas é bem diferente do espectro obtido por Muller, Rizzo e Mogk⁽²²⁾ para o Lucite UVT. Nota-se que este último espectro varia com o tipo e concentração dos aditivos presentes.

A escolha de 315 nm como o melhor comprimento de onda para o traçado da curva de calibração está justificada porque nessa região são menores as influências da temperatura durante a irradiação e da variação da densidade óptica com o tempo após a irradiação. Além disso, esse comprimento de onda possibilita o uso do dosímetro num intervalo maior de doses.

A faixa de medição de 314 nm e 316 nm está de acordo com Chadwick⁽⁷⁾, que escolheu o comprimento de onda de 314 nm como sendo o melhor para Perspex HX (1 mm de espessura), enquanto que difere do encontrado por Berry e Marshal⁽¹¹⁾ e Tamotsu⁽¹⁸⁾ (comprimento de onda de 305 nm) para o Perspex.

A comparação da curva de calibração do Clarex (1 mm) com as obtidas por outros autores é muito difícil, em virtude dos efeitos das variações de espessura das amostras, tipo de aditivos utilizados na fabricação do PMMA, comprimento de onda utilizado e tempo de espera antes das medições. Mesmo as curvas obtidas com idêntico tipo de PMMA e igual comprimento de onda apresentam diferenças, provavelmente por efeito da temperatura durante a irradiação.

Encontrou-se para o Clarex que a variação da densidade óptica com a dose de radiação é linear até 1 Mrad. Outros autores encontraram uma linearidade maior para o Perspex, como por exemplo Berry e Marshal⁽¹⁾ (até aproximadamente 2 Mrad), Boag, Dolphim e Rotblat⁽²⁾ (até aproximadamente 3 Mrad) e Davidson e Sutton⁽¹⁵⁾ (até aproximadamente 3 Mrad). A linearidade encontrada para o Lucite UVT, por Muller e outros⁽²⁰⁾ também foi maior que a do Clarex (até ~ 6 Mrad).

A precisão de medição da dose obtida com o Clarex (coeficiente de variação de 3,6%) a 0,5 Mrad para o comprimento de onda de 315 nm é aproximadamente igual à encontrada por Muller e outros⁽²²⁾ (coeficiente de variação de 3%) para o Lucite UVT irradiado a 0,2 Mrad e medido no comprimento de onda de 275 nm, enquanto que Berry e Marshal⁽¹⁾ encontraram um coeficiente de variação de 4,7% a 292 nm e 9,1% a 305 nm (2,5 Mrad).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que o polimetacrilato de metila (PMMA), de nome comercial Clarex, pode ser usado como dosímetro em processos industriais, satisfazendo assim plenamente, ao objetivo inicial desta pesquisa.

O trabalho aqui apresentado prova que o Clarex pode ser usado para determinar dosagem de radiação no intervalo de 10 krad a 10 Mrad, pela mudança na densidade óptica medida num comprimento de onda na vizinhança de 315 nm, se certas precauções forem tomadas no seu manuseio.

Apesar da densidade óptica ser linear com a dose de radiação somente até 1 Mrad, este dosímetro é aplicável até 10 Mrad, desde que se faça uma curva de calibração precisa. Acima de 10 Mrad inicia-se a saturação do dosímetro.

A leitura da densidade óptica para o comprimento de onda de 315 nm é feita no intervalo de 2 – 20 horas após ser finalizada a irradiação. A leitura pode também ser efetuada posteriormente desde que se faça a correção por variação da densidade óptica de acordo com o tempo transcorrido após a irradiação.

Os cuidados essenciais que devem tomar-se para a utilização deste dosímetro são: evitar riscos, sujeiras e exposições à luz do sol ou de outras fontes de ultravioleta, pois todos estes fatores podem influenciar nas medidas de densidade óptica.

A reprodutibilidade do dosímetro é boa, resultando apto para medidas precisas.

As placas de PMMA, por tratar-se de um produto comercial, podem ser adquiridas nas especificações desejadas sem problemas e a preparação, manuseio e medição espectrofotométrica dos dosímetros, não oferece maiores dificuldades.

O dosímetro de Clarex serve para medir doses de radiação em qualquer ponto de interesse, pois é um dosímetro sólido, que pode ser cortado no tamanho adequado para cada aplicação em particular.

Outra vantagem deste dosímetro é que sua utilização não acarreta nenhum perigo para o operador.

Muitos dosímetros de PMMA, por exemplo Perspex, são fornecidos pelo fabricante juntamente com sua curva de calibração, mas para evitar possíveis erros vindos da calibração do espectrofotômetro a ser utilizado ou de alguns fatores ambientais que possam interferir nas medidas, é conveniente que cada operador faça sua própria curva.

CAPÍTULO VII

APLICAÇÕES

No Brasil, o PMMA será utilizado no controle dosimétrico de processos de reticulação, polimerização e copolimerização, a exemplo do que vem sendo feito em outros países. Cada um desses processos exige uma dose específica que deve ser bem controlada, pois doses acima ou abaixo do valor desejado fornecem um produto final com propriedades físicas e químicas inferiores às esperadas.

Na radioesterilização de produtos médicos, o intervalo de dose é de 2,5 a 4,5 Mrad. A dose efetiva é determinada pelas espécies dos microorganismos chaves presentes. Nesse processo, o controle da radiação é importante porque doses de radiação baixas podem resultar em pacotes não esterilizados e doses altas podem deteriorar os materiais.

Na esterilização (2 a 5 Mrad) e preservação de alimentos (7 krad a 2,5 Mrad) o controle dosimétrico é essencial. Nesses casos há necessidade de determinar uma dose efetiva ótima para cada processo em particular.

Além dessas utilizações principais citadas anteriormente, o PMMA pode ser utilizado para controlar qualquer processo industrial que necessite de uma dose de radiação no intervalo de 10 krad a 10 Mrad.

ABSTRACT

The possibility to use the PMMA - commercially named as Clarex - for dosimetric control of industrial radiation process, taking advantage of the changes induced by ionizing radiation on the PMMA optical properties, was studied.

Although theoretically other radiation effects could be eventually correlated with the dose absorbed in the PMMA (i.e., change of mechanical or electrical properties) the dosimetric techniques based on the ultraviolet absorption spectrum modifications, near of visible region, have the advantage of their simplicity, swiftness and precision.

A study on both the factors affecting the measurement reproducibility (temperature, humidity etc.) and some posterior effects that occur in the irradiated PMMA, has been accomplished. Other possible errors sources (sample thickness variation, spectrophotometer inaccuracy etc.) were also investigated.

It has been concluded that the Clarex can be used as a good precision dosimeter within the interval of approximately 10 krad to 10 Mrad, by measuring the optical density changes around 315 nm, provided some care is taken during handling.

The use of Clarex as a dosimeter may offer good savings of time, money and materials.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERRY, R. J. & MARSHALL, C. H. Clear perspex H.X. as a reference dosimeter for electron and gamma radiation. *Phys. Med. Biol.*, 14(4):585-96, Oct. 1969.
2. BOAG, J. W.; DOLPHIN, G. W.; ROTBLAT, J. Radiation dosimetry by transparent plastics. *Radiat. Res.*, 9(6):589-610, Dec. 1958.
3. BOLTON, J. H. Irradiation temperature effects of clear perspex dosimeters. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 20(8):605-8, 1964.
4. BROEKE, W. R. R. ten; RINTJEMA, D.; CHADWICK, K. H. The effects of storage temperature on the calibration of the clear perspex dosimeter. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 28(4):429-34, 1977.
5. BROSZKIEWICZ, R. K. & BULHAK, Z. Plastic film dosimeters. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Dosimetry in agriculture, industry, biology and medicine: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 17-21, April 1972*. Vienna, 1973. p.599-606.
6. CASTAGNET, A. C. G.; SZULAK, C.; NAKAHIRA, S. *Projeto da câmara de irradiação para um acelerador industrial de eletrons de 1,5 MeV e 25 mA*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-Inf.28).
7. CHADWICK, K. H. The choice of measurement wave length for clear HX-perspex dosimetry. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Dosimetry in agriculture, industry, biology and medicine: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 17-21 April 1972*. Vienna, 1973. p.563-8.
8. CHADWICK, K. H. The effect of light exposure on the optical density of irradiated clear polymethylmethacrylate. *Phys. Med. Biol.*, 17(1):88-93, Jan. 1972.
9. CHADWICK, K. H. Facility calibration, the commissioning of a process, and routine monitoring practices. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radiosterilization of medical products 1974: proceedings of the symposium on... held at Bombay, 9-13, December 1974*. Vienna, 1975. p. 69-81.
10. CHADWICK, K. H. An interpretation of the optical density-dose relationship in irradiated clear polymethylmethacrylate. *Radiat. Res.*, 44(2):282-95, Nov. 1970.
11. CHADWICK, K. H. *Radiation effects and after-effects in the clear polymethylmethacrylate dosimeter*. Wageningen, center for Agricultural Publishing and Documentation, 1971. (Tese de doutoramento).
12. CHADWICK, K. H. The use of clear PMMA as a dosimeter for irradiation studies in the range 10 krad to 10 Mrad. *Atompraxis*, 15(3):181-4, May/June. 1969.
13. CHADWICK, K. H.; BOSCH, J. J. ten; VERHELST, W. F. Mechanism involved in the effect of temperature and light on the clear perspex dosimeter. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Dosimetry in agriculture, industry, biology and medicine: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 17-21, April 1972*. Vienna, 1973. p.569-76.
14. CHARLESBY, A. *Atomic radiation and polymers*. Oxford, Pergamon, 1960. (International series on monographs on radiation effects in materials, 1).

15. DAVIDSON, G. & SUTTON, H. C. Commercial 1 mm clear perspex as a gamma-radiation dosimeter. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 15(12):741-5, 1964.
16. DAY, M. J. & STEIN, G. Effects of x rays upon plastics: electronic processes. *Nature (London)*, 168:644, 1951.
17. FOWLER, J. F. & DAY, M. J. High-dose measurement by optical absorption. *Nucleonics*, 13(12):52-3, Dec. 1955.
18. KANAZAWA, T.; OHNISHI, T.; HIRAOKA, E.; FURUTA, J. Large radiation dosimetry with perspex. *A. Rep. Rad. Center Osaka Prefecture*, 14:56-9, 1973.
19. KANAZAWA, T.; OHNISHI, T.; HIRAOKA, E.; FURUTA, J. Large radiation dosimetry with perspex. II. *A. Rep. Radiat. Cent. Osaka Prefecture*, 15:71-4, 1974.
20. KOSTALAS, H. A. Clear PMMA as a dosimeter in the mixed γ, n field of a reactor. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 18(11):783-5, 1967.
21. MILLER, A.; BJERGBAKKE, E.; McLAUGHLIN, W. L. Some limitations in the use of plastic and dyed plastic dosimeters. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 26:511-20, 1975.
22. MULLER, A. C.; RIZZO, F. X.; MOGK, R. B. *The measurement of megard doses of cobalt 50 gamma rays with ultraviolet transmitting lucite*. Upton, N. Y. Brookhaven National Laboratory, Mar. 1966. (HNL-985(T-417)).
23. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Oxford, Pergamon, 1933. (ADIWES international series in chemistry).
24. ORTON, C. G. Clear perspex dosimetry. *Phys. Med. Biol.*, 11(3):377-86, Jul. 1966.
25. ORTON, C. G. Reference perspex radiation dosimeter. *Phys. Med. Biol.*, 11(3):475-6, Jul. 1966. (Correspondence).
26. SWALLOW, A. J. *Radiation chemistry of organic compounds*. Oxford, Pergamon, 1960. (International series of monographs on radiation effects in materials, 2).
27. TANAKA, R.; MITOMO, S.; OSHIMA, Y. *Development of irradiation technique II: dosimetry of gamma-ray and electron beam by polymethylmetacrylate*. Tokai-mura, Japan Atomic Energy Research Institute, Aug. 1970. (JAERI-MEMO-4121).
28. WHITTAKER, B. & LOWE, C. A. Photosensitivity of clear perspex dosimeters. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 18(1):89-91, 1967.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Caixa Postal, 11049 – Pinheiros

CEP 05508

01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-8011

Endereço Telefônico – IEATOMICA

Telex – 011-23562 IENA BR