



BR0544373

INIS-BR--3964

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DOSIMÉTRICO  
PARA SITUAÇÕES DE EMERGÊNCIA ENVOLVENDO  
PESSOAS DO PÚBLICO EM GERAL**

**ZÉLIA MARIA DA COSTA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:  
Dra. Leticia Lucente Campos Rodrigues**

**São Paulo**

**1999**

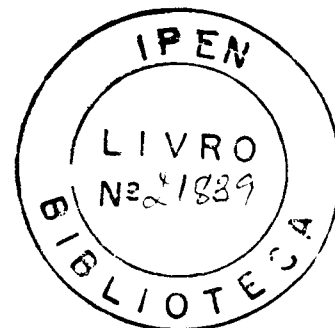
**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DOSIMÉTRICO  
PARA SITUAÇÕES DE EMERGÊNCIA ENVOLVENDO  
PESSOAS DO PÚBLICO EM GERAL**

**ZÉLIA MARIA DA COSTA**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau  
de Doutor em Ciências na área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações

**Orientadora: Dra. LETÍCIA LUCENTE CAMPOS RODRIGUES**

**São Paulo  
1999**



**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DOSIMÉTRICO PARA SITUAÇÕES  
DE EMERGÊNCIA ENVOLVENDO PESSOAS DO PÚBLICO EM GERAL**

**ZÉLIA MARIA DA COSTA**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau  
de Doutor em Ciências na área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações

**Orientadora:** Dra. Leticia Lucente Campos Rodrigues

**São Paulo  
1999**

Aos meus pais, Maria José e Marcus Justino,  
e à minha irmã, Célia Regina, pelo  
apoio, compreensão e carinho.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço de modo especial à Dra. Leticia Lucente Campos Rodrigues pela orientação, amizade, sugestões e discussões deste trabalho.

Os meus agradecimentos se estendem:

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo - CNEN/SP, na pessoa do Superintendente Dr. Cláudio Rodrigues pela possibilidade oferecida de realização deste trabalho.

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo - IFUSP, pela possibilidade oferecida de realização de parte deste trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro durante este trabalho.

Ao prof. Dr. Masao Matsuoka pelo constante apoio, colaboração, discussão e valiosas sugestões.

À Dra. Maria Teresa Lamy Freund pela cessão do laboratório de Biofísica do IFUSP onde se encontra o equipamento de ressonância paramagnética eletrônica.

À Dra. Linda V. E. Caldas, Diretora de Radioproteção e Segurança, local onde parte desse trabalho foi realizado.

Ao Dr. Evaldo Simões da Fonseca, responsável pelo laboratório de nêutrons do IRD, pelas irradiações com nêutrons e principalmente pela grande amizade.

À Dra. Selma Loureiro Guedes pela ajuda nas leituras R.P.E. realizadas a 77 K.

Aos engenheiros Elisabeth Somessari e Carlos Gaia pela ajuda, paciência e dedicação nos trabalhos de irradiação.

À Magali de Campos Valente pela doação das amostras de hidroxiapatita.

À Filomena D. Beraldo, secretária do Departamento de Calibração e Dosimetria.

A todo pessoal da Comissão de Pós Graduação (CPG) pela atenção e colaboração.

A todo pessoal da Biblioteca do IPEN pela colaboração durante todo o trabalho.

A todo o pessoal do laboratório de produção de materiais dosimétricos pela ajuda oferecida.

A todo o pessoal do laboratório de Biofísica do IFUSP, aqui representado pelo técnico Roberto Harzer Lopes.

A todo o pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Difração por Raios X do IPEN e do IFUSP.

Aos dentistas das Clínicas de Francisco Morato, Ribeirão Preto e IPEN pela cessão de amostras e empréstimo do consultório para tratamento do esmalte dentário.

A todo o pessoal da Divisão de oficinas do IPEN, aqui representado na pessoa do Sr. José Carlos Sabino.

Ao pessoal do Colégio Liceu Coração De Jesus e aos colegas salesianos pelo apoio.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução desse trabalho .

À minha família pelo apoio e compreensão durante a realização desse trabalho.

# ÍNDICE

<b>RESUMO</b>	vi
<b>ABSTRACT</b>	vii
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 Objetivo do presente trabalho	3
<b>CAPÍTULO 2: INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA</b>	4
2.1 Introdução	4
2.2 Interação da radiação eletromagnética com a matéria	4
2.2.1 Absorção Fotoelétrica	5
2.2.2 Efeito <i>Compton</i>	6
2.2.3 Produção de Pares	7
2.3 Interação dos elétrons com a matéria	8
2.3.1 Perda de energia por colisão	9
2.3.1.a Perda de energia por excitação e ionização	9
2.3.1.b Perda de energia por radiação	11
2.4 Interação de nêutrons com a matéria	11
<b>CAPÍTULO 3 DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES</b>	14
3.1 Grandezas radiométricas	14
3.1.1 Dose absorvida	15
3.1.2 Exposição	16
3.1.3 Dose equivalente em um órgão ou tecido	17
3.1.4 Dose efetiva	18
3.2 Dosímetros	19
3.2.1 Propriedades dosimétricas	20
3.2.2 Influência de fatores externos em dosimetria	22

3.3	Dosimetria em situações de emergência	23
3.3.1	Definição de acidente	23
3.3.2	Técnicas dosimétricas aplicadas em situação de acidente	29
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA R.P.E.</b>	<b>31</b>
4.1	Condição de ressonância	31
4.2	Tratamento clássico da R.P.E.	35
4.3	Interação Hiperfina	37
4.4	Fator de desdobramento espectroscópico ou fator “g”	40
4.4.1	Anisotropia do fator “g”	41
4.5	Espectro de amostras “padrão tipo pó”	44
4.6	Espectrômetro R.P.E.	45
4.7	Dosimetria utilizando R.P.E.	49
4.8	Materiais utilizados como dosímetros R.P.E. em situações de acidente	51
4.8.1	Alanina	51
4.8.2	Tecidos calcificados (Hidroxiapatita, ossos e dentes)	51
4.8.3	Carbonato de cálcio extraído da casca de ovo – Calcita	54
4.8.4	Açúcares	55
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>57</b>
5.0	Desenvolvimento do trabalho	57
5.1	Sistema dosimétrico desenvolvido	57
5.2	Materiais utilizados	58
5.2.1	Alanina	58
5.2.2	Tecidos calcificados	59
5.2.2.1	Hidroxiapatita sintética	59
5.2.2.2	Osso bovino	61
5.2.2.3	Dentes	65

5.2.2.4	Carbonato de cálcio extraído da casca de ovo	68
5.2.3	Açúcares	71
5.3	Equipamentos utilizados	72
5.3.1	Sistema de irradiação gama	72
5.3.2	Sistema de irradiação com elétrons	75
5.3.3	Sistema de irradiação com nêutrons	76
5.4	Método de ressonância paramagnética eletrônica	77
5.4.1	Leitura das amostras	77
5.4.2	Sinal do tubo e da cavidade	79
5.5	Interpretação dos resultados	80
5.5.1	Ajuste não linear dos mínimos quadrados	80
5.5.2	Avaliação dos dados	82
5.5.3	Avaliação das incertezas associadas à obtenção dos dados	82
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>84</b>
6.1	DL-Alanina	84
6.1.1	Análise do espectro R.P.E. da DL-alanina irradiada e lida à temperatura ambiente	84
6.1.2	Dependência do sinal R.P.E. de amostras de DL-alanina com a potência de microondas à temperatura ambiente	86
6.1.3	Dependência do sinal R.P.E. de amostras de DL-alanina com a potência de microondas a 77 K	88
6.1.4	Decaimento do sinal R.P.E. de amostras de DL-alanina com a temperatura para diferentes potências de microondas	89
6.1.5	Decaimento do sinal R.P.E. de amostras de DL-alanina em função do tempo de armazenamento	90
6.1.6	Curva de dose resposta de amostras de DL-alanina irradiadas com radiação gama do Co-60	92
6.1.7	Resposta de Amostras de DL-alanina a diferentes tipos de radiação	93

6.2	Tecidos calcificados	95
6.2.1	Esmalte dentário	95
6.2.1.1	Espectro de absorção do esmalte dentário irradiado e lido à temperatura ambiente	95
6.2.1.2	Dependência angular da amplitude do sinal R.P.E. do esmalte dentário	101
6.2.1.3	Influência do processo de trituração no sinal R.P.E. do esmalte dentário	103
6.2.1.4	Irradiação do esmalte dentário a 77 K	106
6.2.1.5	Dependência do sinal R.P.E. de amostras de esmalte dentário com a temperatura de leitura	107
6.2.1.6	Decaimento do sinal R.P.E. em função do tempo decorrido após a irradiação	110
6.2.1.7	Estudo da dependência do sinal R.P.E. do esmalte dentário com a potência de microondas	111
6.2.1.8	Deconvolução do sinal R.P.E. de amostras de esmalte dentário utilizando o método dos mínimos quadrados	114
6.2.1.9	Curva de dose resposta de amostras de esmalte dentário irradiado com radiação gama do Co-60 à temperatura ambiente	116
6.2.2.1	Espectro de absorção do osso bovino irradiado e lido à temperatura ambiente	118
6.2.2.2	Espectro de absorção do osso bovino irradiado e lido a 77 K	121
6.2.2.3	Dependência do sinal R.P.E. do osso bovino com a potência de microondas	125
6.2.2.4	Dependência do sinal R.P.E. do osso bovino com o tempo decorrido após a irradiação	126
6.2.2.5	Curva de dose resposta de amostras de osso bovino irradiadas com radiação gama do Co-60	127
6.3	Carbonato de cálcio	129
6.3.1	Espectro de absorção de amostras de $\text{CaCO}_3$ não irradiadas e lidas a temperatura ambiente	129

6.3.2	Espectro de absorção de amostras de $\text{CaCO}_3$ irradiadas e lidas á temperatura ambiente	130
6.3.3	Decaimento do sinal R.P.E. em função do tempo de armazenamento	132
6.3.4	Curva de dose resposta para amostras de $\text{CaCO}_3$	133
6.4	Açúcares	134
6.4.1	Análise do espectro de absorção de amostras de sacarose irradiadas e lidas à temperatura ambiente	134
6.4.2	Dependência do sinal R.P.E. para amostras de sacarose com a potência de microondas	138
6.4.3	Decaimento do sinal R.P.E. da sacarose em função do tempo de armazenamento	140
6.4.4	Curva de dose resposta da a sacarose	142
6.4.5	Análise do espectro R.P.E. de absorção de amostras de destrosol irradiadas e lidas à temperatura ambiente	143
6.4.6	Dependência da amplitude do sinal R.P.E. com a potência de microondas de amostras de destrosol	144
6.4.7	Curva de dose resposta para do destrosol	145
6.5	Metodologia para avaliação da dose absorvida	146
<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	147
<b>CAPÍTULO 8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	150

# DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DOSIMÉTRICO PARA SITUAÇÕES DE EMERGÊNCIA ENVOLVENDO PESSOAS DO PÚBLICO EM GERAL

Zélia Maria Da Costa

## RESUMO

Um sistema dosimétrico foi desenvolvido e caracterizado para situações de emergência baseado na técnica de ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.) utilizando alguns materiais tais como esmalte dentário, osso bovino, carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e açúcar como elemento detector.

O objetivo do trabalho foi estudar materiais comuns que sejam ao mesmo tempo sensíveis e confiáveis e que permitam uma avaliação rápida da dose em situações de emergência.

Os estudos incluíram a coleção e preparação das amostras, a avaliação, o tratamento e a interpretação dos sinais R.P.E. e o procedimento de reconstrução da dose. A calibração dos dosímetros foi feita usando radiação gama de uma fonte de Co-60.

Os resultados obtidos confirmam o potencial desse tipo de sistema para uma avaliação precisa da dose em caso de acidente.

# DEVELOPMENT OF A DOSIMETRIC SYSTEM FOR EMERGENCY SITUATION INVOLVING PERSON OF THE PUBLIC

Zélia Maria Da Costa

## ABSTRACT

A dosimetric system was developed for emergency situation based on electron spin resonance spectrometry (E.S.R.) and some materials such as tooth enamel, bovine bone,  $\text{CaCO}_3$  and sugar as detector.

The purpose of this work was to find common materials, which are both reliable and sensitive and make possible quickly to assess the absorbed dose.

The research includes the collection and preparation of samples, the evaluation, treatment and interpretation of ESR signal and the procedure for dose reconstruction. The calibration of the dosimeter was performed using gamma radiation from a Co-60 source.

The results obtained confirm the variability of the use of this system in case of an accident.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, como o uso da radiação na indústria, na medicina e na geração de energia tem crescido, há uma necessidade geral de sistemas dosimétricos que possam ser aplicados para monitoração pessoal, ambiental e de área.

Tem crescido também o interesse pelo estudo do câncer induzido pelas doses baixas, onde os efeitos são obtidos da extrapolação dos efeitos da radiação de nível médio. A maioria das dificuldades surge no estabelecimento das doses a que os indivíduos são expostos, e estes dados, geralmente, são obtidos por entrevistas médicas. O que se tem procurado atualmente é um dosímetro que dê informações diretas sobre a dose total acumulada no corpo.

Existe, no entanto, um grande número de situações médicas e industriais onde o público pode estar sujeito à exposição à radiação.

Após os acidentes de Chernobyl na ex-URSS em 1986 e de Goiânia em 1987, ficou evidente que qualquer pessoa pode estar envolvida em uma exposição à radiação durante um acidente<sup>[51,104,107,111,114,117,123,153,162]</sup>.

A dosimetria das radiações tem por finalidade a determinação da dose absorvida resultante da interação da radiação ionizante com o meio, além de assegurar que os resultados obtidos em laboratório possam ser reproduzidos em outros locais.

As medidas de dose de radiação gama, de elétrons e de nêutrons, em situações de rotina, vêm sendo realizadas há muitos anos porém, os casos que envolvem exposição acidental para pessoas do público em geral necessitam de mais pesquisa. Isto pode ser atribuído, parcialmente, às dificuldades técnicas de medida de dose.

A dosimetria da radiação em situações de emergência visa fornecer informações que poderão ajudar a estabelecer os procedimentos de Proteção Radiológica nos diversos locais, garantindo limites aceitáveis e permitindo, em caso de superexposição, a assistência médica adequada.

Nenhuma técnica padrão de dosimetria para pessoas que não trabalham com a radiação foi desenvolvida antes dos acidentes, fazendo com

que os dosimetristas reconhecessem a necessidade de um dosímetro físico para pessoas do público em geral<sup>[29]</sup>.

Desde então, muitos esforços têm sido feitos para estimar a dose de radiação recebida pelos sobreviventes dos diversos acidentes já ocorridos.

As maiores dificuldades na determinação da dose recebida durante uma situação de acidente vêm da impossibilidade de registrar a posição exata das pessoas expostas na ocasião, dificultando a estimativa da blindagem e também da diferença entre as taxas de dose de um acidente (~ 10 mGy por nanosegundo ou microsegundo) e das fontes de radiação usadas para experimentos de calibração (~10 mGy por segundo, minuto ou hora)<sup>[103,104,105]</sup>. Embora isso possa dificultar a quantificação dessas incertezas, é extremamente importante manter em mente todos esses fatores quando é feita uma análise dos efeitos da radiação durante um acidente.

Um dosímetro efetivo ideal para medida da exposição acidental à radiação deve ser sensível, reprodutível e prático, bem como ser capaz de efetuar medidas em campos mistos com diferentes energias, taxas de dose e qualidades de radiação. Além disso, as amostras devem ser equivalentes ao tecido, facilmente disponíveis e insensíveis a condições ambientais adversas, pois, a maioria das aplicações envolvem análises retrospectivas sob situações de emergência.

O ideal é o uso de materiais ou substâncias que possam ser encontradas próximas ou com o acidentado, permitindo uma avaliação rápida e confiável. Uma vasta seleção de amostras deve ser considerada, levando-se em consideração três requisitos básicos para a dosimetria de acidente utilizando a técnica R.P.E.<sup>[3,11,12,18,27,51,59,60,95,105,110,117]</sup>.

- sensibilidade à radiação;
- estabilidade dos radicais;
- proporcionalidade entre a concentração de radicais e a dose absorvida (linearidade);

Em um acidente, além da radiação ionizante, são produzidas também intensas radiações não ionizantes, luz infravermelha, ultravioleta e visível e pulsos eletromagnéticos. Portanto, a possibilidade dos efeitos combinados de todos esses fatores deve ser considerada na interpretação dos efeitos causados por uma exposição acidental<sup>[30,104,105,111]</sup>.

A primeira intercomparação da técnica de dosimetria usando ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.) e esmalte dentário ocorreu em 1994-95, envolvendo 9 laboratórios da Alemanha, Rússia, Ucrânia, Estônia e U.S.A., com o objetivo de verificar se os resultados eram consistentes e exatos<sup>[29]</sup>.

Esta intercomparação foi considerada como o primeiro passo de um esforço internacional cujo alvo final é desenvolver uma técnica padrão para dosimetria R.P.E. com esmalte dentário. Porém, é importante salientar que muitas dificuldades foram encontradas, deixando, assim, o assunto em aberto.

No Japão, Estados Unidos e alguns países da Europa existem alguns projetos em desenvolvimento visando a implementação de sistemas dosimétricos para esta monitoração. Atualmente, no Brasil, não existe nenhum sistema para monitoração individual do público em geral<sup>[29,35]</sup>.

## **1.1 OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO**

Propõe-se nesse trabalho uma nova abordagem para o desenvolvimento de um sistema dosimétrico para ser utilizado em situações de acidente envolvendo pessoas do público em geral, baseado na utilização de materiais que possam ser encontrados próximos às vítimas ou que façam parte de seu corpo, combinado com a técnica de ressonância paramagnética eletrônica .

Foram realizadas pesquisas empregando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica para estudar as propriedades de alguns materiais como os tecidos calcificados , os carbonatos e os açúcares, e sua aplicação como material dosimétrico em situações de emergência. A alanina foi estudada apenas com o objetivo de se realizar as calibrações necessárias e possíveis comparações.

## CAPÍTULO 2

### INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

#### 2.1 INTRODUÇÃO

A dosimetria das radiações baseia-se no estudo da interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria e, em particular, com o tecido biológico.

Os mecanismos de interação da radiação com a matéria variam de acordo com a natureza e a energia da radiação e podem ser analisados sob diferentes aspectos. Essa interação pode ser descrita como uma transferência de energia da radiação à matéria, que resulta em diferentes efeitos como ionização e excitação.

#### 2.2. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

A radiação eletromagnética interage com a matéria de maneira diferente das partículas carregadas por dois motivos. O primeiro refere-se ao fato dos fótons não possuírem carga elétrica, não sofrendo assim influência das forças Coulombianas. Apesar das colisões entre fótons e a matéria serem raras, porque, elas ocorrem em regiões cujas dimensões são menores que a distância interatômica, essas colisões podem causar um pequeno desvio no fóton incidente, mudando sua direção original ou causando o seu desaparecimento.

O segundo motivo refere-se ao deslocamento do fóton à velocidade da luz, independentemente de sua energia, não podendo, portanto, serem desacelerados no meio.

Desse modo, os fótons podem sofrer um número pequeno de interações, cada uma envolvendo uma grande perda de energia, ou atravessar a matéria sem interagir e, conseqüentemente, sem perder energia, ou ainda, interagir e perder toda sua energia em um único evento.

A absorção da radiação eletromagnética pela matéria é exponencial, assim como para as partículas carregadas, e, devido à sua natureza ondulatória, apresenta um poder de penetração maior e obedece a leis de absorção diferentes daquelas para as partículas carregadas .

A radiação eletromagnética pode ser constituída por raios X ou radiação gama, os quais são fisicamente iguais, diferindo apenas na origem. Os raios X são emitidos pelas camadas eletrônicas quando ocorre uma desexcitação eletrônica e a radiação gama pela desexcitação no núcleo atômico.

Entre os vários tipos de mecanismos de interação da radiação, apenas três são importantes para a dosimetria das radiações: a *absorção fotoelétrica*, o *espalhamento Compton* e a *produção de pares*<sup>[7,82,91]</sup>. Nesses processos há uma transferência total ou parcial da energia do fóton para o elétron.

No intervalo de energia normalmente, utilizado em dosimetria de situações de acidente os principais mecanismos de interesse são: a *absorção foelétrica* e o *efeito Compton*.

### 2.2.1 ABSORÇÃO FOTOELÉTRICA

No processo de absorção fotoelétrica, um fóton de energia  $h\nu$  interage com o átomo transferindo toda sua energia a um dos elétrons orbitais e desaparecendo completamente. No seu lugar, um fotoelétron é ejetado de uma das camadas do átomo, geralmente da camada K , com uma energia,  $E_c$ , representada por<sup>[91]</sup>:

$$E_c = h\nu - W \quad (2.1)$$

onde  $W$  é a energia de ligação da camada eletrônica em que o elétron se encontra e  $h\nu$  é a energia do fóton incidente.

Como os fótons são absorvidos no processo fotoelétrico, isto requer que os elétrons estejam ligados a átomos, ou sólidos, pois um elétron livre não

pode absorver um fóton e conservar simultaneamente a energia e o momento relativístico totais. Devemos ter um elétron ligado para que as forças de ligação transmitam momento para o átomo ou sólido.

Devido à grande massa de um átomo, comparada com a do elétron, o sistema pode absorver uma grande quantidade de momento sem adquirir uma quantidade significativa de energia, portanto, existe uma partícula pesada que recua além do elétron ejetado.

Como a frequência  $\nu$  da radiação espalhada é independente do material, isto implica que o espalhamento não envolve átomos inteiros.

Posteriormente, ocorre o preenchimento da vacância eletrônica formada por um elétron da camada superior, acompanhada da emissão de um ou vários raios X ou elétrons *Auger*.

A probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico é proporcional a  $Z^5$ , onde  $Z$  é o número atômico do meio absorvedor. Para energias  $h\nu$  ligeiramente superiores a  $W$ , para um dado átomo, a seção de choque é máxima e decresce rapidamente com o aumento de  $h\nu$ .

Esse efeito é predominante para fótons de energias baixas, para energias superiores a 400 keV a probabilidade de ocorrência é praticamente nula.

### 2.2.2 EFEITO COMPTON

O processo de interação de espalhamento Compton ocorre entre o fóton incidente e um elétron da órbita externa do material absorvedor. Esse mecanismo é predominante para energias  $h\nu$  típicas de fontes radioisotópicas, e pode ser tratado como um choque elástico entre o fóton e o elétron<sup>[89]</sup>.

No espalhamento Compton, o fóton é desviado sob um ângulo  $\theta$  em relação à direção original e transfere uma parte de sua energia para o elétron, considerado inicialmente em repouso, que é então ejetado. Embora todos os ângulos de espalhamento sejam possíveis, porém com probabilidades diferentes, a energia transferida ao elétron é função do ângulo de espalhamento e pode variar de zero a  $90^\circ$ .

Em colisões envolvendo fótons de energia baixa, o fóton espalhado terá aproximadamente a mesma energia do fóton incidente, cedendo apenas uma pequena energia ao elétron ejetado. Sendo assim, a soma de energia não é suficiente para mudar o movimento do elétron, entretanto, em colisões que envolvem fótons de energia alta, o fóton espalhado terá energia bem menor que o fóton incidente e o elétron ejetado carregará quase toda a energia do fóton incidente<sup>[7,159]</sup>.

O efeito Compton se verifica entre fótons e elétrons fracamente ligados, portanto, a probabilidade deste choque ocorrer dependerá da quantidade de elétrons por grama de material (densidade eletrônica do meio). Como esse processo independe de  $Z$ , todos os materiais absorvem essencialmente a mesma radiação por elétron.

### 2.2.3 PRODUÇÃO DE PARES

O processo de formação de pares consiste na absorção de um fóton e a produção de um elétron e um pósitron (partícula que tem todas as propriedades de um elétron, exceto o sinal de sua carga e de seu momento magnético que é oposto ao do elétron). Neste processo o momento de recuo é fornecido ao núcleo, visto que a massa em repouso do fóton é zero. A formação de um par é possível se a energia do fóton excede em duas vezes o equivalente em energia da massa de repouso do elétron (1,02 MeV). Sendo essa interação um exemplo da conversão de energia radiante em massa de repouso e energia cinética<sup>[7]</sup>.

Essa interação ocorre no campo coulombiano do núcleo, onde um fóton desaparece e é substituído por um par elétron – pósitron. Todo o excesso de energia carregado pelo fóton acima de 1,02 MeV, necessário para produção do par, se transforma em energia cinética do pósitron e do elétron.

Acima do limiar de 1,02 MeV a probabilidade de interação aumenta gradualmente, tendendo a uma constante em energias muito altas. Para energias acima de 6 MeV a produção de pares é o principal mecanismo de absorção. A seção de choque é proporcional à  $Z^2$  para praticamente todas as energias<sup>[7]</sup>.

## 2.3 INTERAÇÃO DOS ELÉTRONS COM A MATÉRIA

Os elétrons perdem a energia de modo diferente dos fótons, pois os elétrons sofrem um elevado número de interações, cada uma com uma pequena perda de energia. Assim, o elétron perde gradativamente sua energia cinética.

A taxa média de perda de energia dos elétrons em qualquer ponto de sua trajetória é chamado de poder de frenagem (*Stopping Power*)<sup>[6]</sup>.

Um elétron cercado pelo campo coulombiano pode interagir com o átomo imediatamente quando entra no meio, por diferentes tipos de colisões. Durante a passagem do feixe de elétrons através da matéria, elétrons individuais podem interagir com o átomo como um todo, com elétrons atômicos ou com o núcleo. De todas as interações que ocorrem, as mais freqüentes são as colisões com os elétrons orbitais que são:

- colisões inelásticas com os elétrons orbitais resultando em excitações e ionizações;
- espalhamento elástico (espalhamento de Coulomb);
- espalhamento e colisões radioativas envolvendo o núcleo ou elétrons orbitais.

O tipo de interação é determinado pela energia do elétron incidente e pelo parâmetro de impacto (distância de aproximação do elétron ao átomo ou do elétron ao núcleo). O parâmetro clássico de impacto,  $b$ , considera a distância de aproximação comparada ao raio atômico,  $r$ .

Se  $b \gg r$ , a partícula passa a uma grande distância do átomo e tem-se uma colisão fraca. Se  $b \cong r$ , a interação é classificada como forte e quando  $b < r$  resulta em geração de radiação de *bremsstrahlung*.

Como as interações têm diferentes efeitos no transporte e distribuição do feixe de elétrons no meio, é conveniente considerar as colisões com perdas de energias separadamente das colisões de espalhamento.

Com base nos tipos de interação do elétron com a matéria, descritos anteriormente, pode-se classificar os mecanismos de perda de energia cinética do elétron em perdas de energia por colisão e perdas de energia por radiação<sup>[7]</sup>.

Em dosimetria, as colisões inelásticas são as de maior interesse porque elas são as responsáveis pela deposição de energia localmente no meio irradiado. Os efeitos radiobiológicos observados no tecido são proporcionais à energia depositada no meio.

### **2.3.1 PERDA DE ENERGIA POR COLISÃO**

A perda de energia por colisão é o mecanismo mais importante de perda de energia, resultando na excitação e ionização dos átomos do material atravessado. A probabilidade de qualquer um deles ocorrer depende da energia do elétron incidente, da distância de aproximação e do número atômico do meio.

#### **2.3.1.a PERDA DE ENERGIA POR EXCITAÇÃO E IONIZAÇÃO**

Se um elétron passar a uma distância consideravelmente grande comparada às dimensões do átomo ( $b \gg r$ ), este responde como um todo à força variável exercida sobre ele pela passagem do elétron, resultando em excitação ou ionização do átomo.

Durante a excitação do átomo, um elétron de um determinado estado de energia (órbita) poderá absorver energia do elétron incidente e se esta energia absorvida for igual à diferença de energia entre este estado e um outro de energia maior, o elétron passará a um estado excitado.

A energia requerida para isto é de alguns eV. Em consequência, a energia perdida pelo elétron incidente é pequena. O elétron (átomo) não permanece no estado excitado por muito tempo, ele se desexcita voltando a um estado de energia mais baixo, liberando a energia em excesso na forma de radiação eletromagnética.

Se o meio é um gás, a reemissão de energia será na forma de luz visível, em líquidos ou sólidos poderá ser feito na forma de calor ou radiação infravermelha.

Quando o parâmetro de impacto é da ordem do raio atômico ( $b \cong r$ ) a probabilidade de ocorrer colisões entre o elétron incidente e um único elétron atômico é alta, sendo ejetado um elétron com energia cinética elevada chamado de raio delta ( $\delta$ ), tendo energia suficiente para provocar novas interações *Coulombianas*. Em relação ao espalhamento elástico, esta interação ocorre com menor frequência, porém, como a fração de energia cedida pelo elétron incidente é elevada, significa que as frações de energia cedidas ao meio em ambos os tipos de interação são da mesma ordem de grandeza.

Para energias do elétron de alguns MeV, a seção de choque para as colisões de excitação e ionização é grande, sendo o principal mecanismo de deposição de energia na matéria<sup>[7]</sup>.

### 2.3.1.b PERDA DE ENERGIA POR RADIAÇÃO

Quando o parâmetro de impacto é menor que o raio atômico ( $b < r$ ), o elétron incidente fica sujeito à ação do campo *Coulombiano* do núcleo. Na maioria dos casos, resulta em espalhamento elástico dos elétrons. Em outros, resulta em uma interação radioativa inelástica, ocasionando a aceleração e a deflexão do elétron com emissão de radiação eletromagnética (*bremstrahlung*).

A energia da radiação de *bremstrahlung* pode ser até 100 % da energia cinética do elétron incidente, e ocorre em materiais de número atômico elevado e para elétrons com energias superiores a 10 MeV.

A seção de choque diferencial para essa interação é também proporcional a  $Z^2$ <sup>[89]</sup>.

Ocasionalmente, com baixa probabilidade, o elétron pode interagir com o campo de um elétron atômico ao invés do núcleo, por exemplo da camada K, e pode emitir radiação característica K.

## 2.4. INTERAÇÃO DOS NÊUTRONS COM A MATÉRIA

Os nêutrons por serem partículas pesadas sem carga, têm propriedades que os tornam especialmente interessantes e importantes na ciência e tecnologia contemporâneas. As diversas reações induzidas por nêutrons são uma valiosa fonte de informações sobre o núcleo e vêm produzindo muitas espécies nucleares novas. As reações nucleares e as reações  $(\alpha, n)$  em elementos leves são usadas para produzir estas partículas.

Podem ser obtidos feixes de nêutrons monoenergéticos com energias variando de pequenas frações ( $\cong 10^{-4}$ ) de um *eletronvolt* a muitos milhões de *eletronvolts*.

Eles não produzem ionização diretamente, mas o fazem indiretamente, transferindo energia para outras partículas carregadas que, por sua vez, podem produzir ionização.

Foram desenvolvidos métodos experimentais para obter nêutrons de diferentes energias, para detectá-los e para medir as seções de choque das diferentes reações induzidas por nêutrons.

Os tipos de interação variam consideravelmente com a energia. Assim, é conveniente classificar os nêutrons de acordo com o intervalo de energia onde certas interações predominam.

A probabilidade de qualquer interação entre nêutrons e a matéria é expressa em termos da seção de choque,  $\sigma$ , a qual pode ser considerada como a área do alvo efetivo do núcleo se o diâmetro do nêutron for considerado zero. Para um feixe contendo  $n$  nêutrons por unidade de volume movendo com velocidade  $v$  em direção ao núcleo  $N$ , o número de interações por unidade de tempo será  $nvN\sigma$ . A quantidade  $nv$  é a densidade de fluxo de nêutrons<sup>[77]</sup>.

Cada interação nuclear possível pode ser caracterizada por uma seção de choque. Além disso, a seção de choque para espalhamento pode ser dividida em seções de choque diferenciais que expressam a probabilidade de espalhamento em direções particulares. O número de interações com nêutrons é determinado por todos os processos que tomam lugar, que é dado pela seção de choque para nêutrons total,  $\sigma_t$ .

Nêutrons térmicos são aqueles em equilíbrio térmico aproximado com a matéria. Geralmente as energias associadas com esses nêutrons estão abaixo de 1 eV<sup>[77]</sup>.

As reações mais importantes entre nêutrons de energia baixa ou intermediária e núcleos de peso atômico intermediário são o espalhamento elástico (n,n) e a captura radioativa (n,  $\gamma$ ).

Para Proteção Radiológica a mais importante interação de nêutrons térmicos com a matéria é a captura radiativa. Neste processo o nêutron é capturado pelo núcleo com emissão de radiação gama. No tecido irradiado pelos nêutrons térmicos, o espalhamento elástico ocorre mais freqüentemente que a captura, mas é menos importante porque nem os nêutrons nem a matéria atravessada ganham ou perdem energia em média. A reação  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$  é importante no tecido<sup>[77]</sup>.

As únicas reações possíveis para nêutrons de energia baixa sobre núcleos pesados são, com algumas exceções, o espalhamento elástico e a captura radioativa. Quando a carga positiva do núcleo é grande, o efeito da barreira de *Coulomb*, proibindo a emissão de partículas carregadas de baixa energia, é ainda maior do que com núcleos intermediários. Em reações entre nêutrons de energia baixa e núcleos pesados, as seções de choque freqüentemente apresentam ressonâncias muito próximas em energia.

A região de energia intermediária está associada com picos ou ressonâncias na seção de choque de interação para nêutrons, e é tipicamente considerada como se estendendo de eV a dezenas de keV.

Nêutrons intermediários são obtidos geralmente da moderação de nêutrons rápidos por colisões elásticas. Este processo de diminuição de velocidade é a mais importante interação entre esses nêutrons e a matéria.

Nessa região as ressonâncias por espalhamento são mais importantes que as ressonâncias por captura. É difícil explorar a região de energias intermediárias por causa das dificuldades experimentais com nêutrons nestas regiões.

Quando a energia do nêutron incidente é cerca de 1 MeV ou maior, novos tipos de processos podem ocorrer, tais como o espalhamento inelástico e a emissão de partículas carregadas.

A emissão de nêutrons é mais provável do que a de partículas carregadas por causa da barreira de *Coulomb*. Os nêutrons emitidos podem deixar o núcleo residual em estado excitado, de modo que parte do espalhamento é inelástico em vez de elástico. Os estados excitados, que são estados ligados, decaem por emissão  $\gamma$ , e informações sobre eles podem ser obtidas a partir das energias dos raios  $\gamma$  e a partir da distribuição de energias de nêutrons espalhados. A determinação das seções de choque do espalhamento inelástico de nêutrons é um problema experimental difícil e somente uma quantidade relativamente pequena de informações foi obtida desta maneira<sup>[7,77]</sup>.

## CAPÍTULO 3

### DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES

Tendo em vista os danos biológicos causados pela exposição à radiação, tornou-se necessário estabelecer meios de proteção aos que trabalham com radiação e à população em geral.

Foram criadas organizações internacionais como a "*International Commission on Radiological Protection*" (ICRP) e a "*International Commission on Radiation Units and Measurements*" (ICRU) que definem as grandezas de medida da radiação e suas unidades e estabelecem e recomendam os limites máximos admissíveis de dose para os que trabalham com radiação e para o público em geral<sup>[122]</sup>.

No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é a responsável pela legislação e pela fiscalização do uso de radiação. Ela elabora normas básicas de Proteção Radiológica que regem o uso da radiação no país.

A determinação correta da dose absorvida é de grande importância na utilização das radiações ionizantes. Assim, organizações internacionais elaboram e recomendam a utilização de protocolos de dosimetria para que certos cuidados sejam tomados e para que se possa determinar a dose absorvida nos diversos materiais<sup>[122]</sup>.

A dosimetria tem como objetivo a medida ou a determinação da dose absorvida ou taxa de dose resultante da interação da radiação ionizante com a matéria<sup>[7,99]</sup>.

#### 3.1 GRANDEZAS RADIOMÉTRICAS

A medida e o estudo dos efeitos da radiação requerem vários graus de especificação do campo de radiação e do ponto de interesse, seja no ar ou na matéria. As radiações de todos os tipos são caracterizadas por essas grandezas radiométricas.

### 3.1.1 DOSE ABSORVIDA

O conceito de dose absorvida é aplicável a todo o tipo de radiação, direta ou indiretamente ionizante. A energia absorvida por unidade de massa é a grandeza física mais importante que correlaciona os efeitos destas radiações.

Nos mecanismos de absorção de energia o importante é a energia que é dissipada localmente no ponto de interesse, e isto depende das colisões das partículas com o meio, resultando na perda de energia<sup>[7,82]</sup>.

A dose absorvida, **D**, é definida como a energia média,  $d\varepsilon$ , cedida pela radiação ionizante para a matéria, depositada em um elemento de volume com massa  $dm$

$$D = \frac{d\varepsilon}{dm} [\text{Gy}] \quad (3.1)$$

A unidade de dose absorvida é o  $\text{J.kg}^{-1}$ , cujo nome especial é o *gray* (Gy).

Considerando a fluência diferencial de elétrons em um meio, então a dose absorvida no meio é aproximadamente dada pela integral:

$$D = \int_{\Delta}^{E_{\max}} \Phi_E \left( \frac{L}{\rho} \right)_{\Delta} dE \quad (3.2)$$

Onde  $\Phi_E$  é a fluência total (incluindo os raios  $\delta$ ) e  $(L/\rho)\Delta$  é o poder de frenagem de colisão com a energia de corte,  $\Delta$ , selecionada, considerando a deposição local de energia em um certo volume<sup>[89]</sup>.

Na prática, é necessário a determinação da dose absorvida em um meio e referi-la a um outro, por exemplo, quando é calculada a dose absorvida na água e em simulador sólido (*phantom*) é necessário considerar qual poder de frenagem deverá ser utilizado.

Considerando que a fluência primária é a mesma em ambos os meios, utiliza-se o poder da frenagem mássico irrestrito. Pode-se considerar o equilíbrio de raios  $\delta$  em ambos os meios com boa aproximação. Assim, para um ponto dentro da região de equilíbrio o cálculo da dose absorvida devido à fluência de elétrons primária  $\Phi_p(E)$ , e o poder de frenagem mássico de colisão  $(S/\rho)$ , deverá ser exatamente igual ao cálculo da dose absorvida devido à fluência total de elétrons,  $\Phi_{\text{total}}(E)$ , e o poder de frenagem mássico restrito  $(L/\rho)\Delta$  para qualquer valor de  $\Delta$ .

$$D_{\text{meio}} = \int \Phi_p(E) \left( \frac{S}{\rho} \right) dE = \int \Phi_{\text{tot}}(E) \left( \frac{L}{\rho} \right)_{\Delta} dE \quad (3.3)$$

### 3.1.2 EXPOSIÇÃO

A exposição  $X$  é a grandeza que descreve a capacidade dos raios  $X$  e da radiação gama de ionizar o ar.

Os métodos dosimétricos que utilizam a ionização do ar como referência têm sido usados por muitos anos devido às características físicas favoráveis. O ar tem o número atômico semelhante ao do tecido mole, portanto, fica mais fácil correlacionar os efeitos biológicos causados pelos raios  $X$  e a energia requerida para produzir um par de íons no ar ( $W$ ).

A definição de exposição é dada pelo "quociente de  $dQ$  por  $dm$ , onde o valor de  $dQ$  é o valor absoluto da carga total de ions de mesmo sinal produzidos no ar quando todos os elétrons liberados pelos fótons no ar de massa  $dm$  são completamente freados".

$$X = \frac{dQ}{dm} \quad (3.4)$$

A unidade de exposição é o  $\text{Ckg}^{-1}$  e o nome da antiga unidade é o *roentgen* cuja relação é  $1 \text{ R} = 2,580 \cdot 10^{-4} \text{ Ckg}^{-1}$  [74].

É importante notar que a fração da ionização causada pela reabsorção do *bremstrahlung* gerado pelos elétrons secundários não está incluída em  $dQ$ .

Isto significa que o coeficiente de interação da radiação gama relativo à exposição é o coeficiente de absorção mássico de energia,  $\mu_{en}/\rho$ , o qual exclui a contribuição de *bremsstrahlung*. Assim, a exposição pode ser definida em função das ionizações equivalentes do kerma para raios X e radiação gama.

Se  $\psi$  é a fluência de fótons monoenergéticos de energia E, assim, a energia liberada pela partícula carregada por unidade de massa de ar é  $\psi$  vezes o coeficiente de absorção de energia ( $\mu_{en}/\rho$ ).

Desta forma a exposição é dada por:

$$X = \psi \left( \frac{\mu_{en}}{\rho} \right)_{\text{ar}} \frac{e}{W_{\text{ar}}} \quad (3.5)$$

Onde  $W_{\text{ar}}$  é a energia média necessária para produzir um par de íons, e  $e$  é a carga eletrônica.

### 3.1.3 DOSE EQUIVALENTE EM UM ÓRGÃO OU TECIDO

O conceito de dose equivalente, H, foi introduzido para definir a relação numérica entre os valores de dose absorvida e o risco dos efeitos estocásticos. A probabilidade de ocorrência dos efeitos estocásticos depende, além da dose absorvida, também da energia e do tipo da radiação que ocasionou esta dose. Por isso, a dose absorvida é ponderada por um fator que considera a qualidade da radiação. Este fator quando aplicado á dose absorvida, para um ponto considerado, é chamado *fator de qualidade* e a dose absorvida ponderada é chamada *dose equivalente*, H.

A ICRP adota a grandeza dose equivalente média sobre um tecido ou órgão,  $H_T$ , para um ponto, para indicar as implicações biológicas de exposição à radiação. O fator de ponderação neste caso é chamado fator de ponderação de radiação,  $w_R$ , que é específico para o tipo de energia da radiação incidente no corpo.

$$H_T = \sum_R w_R \cdot D_{T,R} \quad (3.6)$$

onde  $D_{T,R}$  é a média das doses absorvidas no tecido ou órgão devido à radiação R e  $w_R$  para fótons e elétrons é igual a 1.

A unidade de dose equivalente no Sistema Internacional é a mesma que para dose absorvida  $Jkg^{-1}$ , e seu nome especial é o *sievert* (Sv)<sup>[42,74,122]</sup>.

### 3.1.4 DOSE EFETIVA

A relação entre a probabilidade de ocorrência dos efeitos estocásticos (aleatórios) e a dose equivalente depende do órgão irradiado. No entanto, é importante definir uma grandeza apropriada, derivada da dose equivalente, para indicar a combinação das diferentes doses para diferentes tecidos e uma forma de correlacioná-los com os efeitos estocásticos totais. A dose efetiva, E, é a soma ponderada das doses equivalentes,  $H_T$ , de 13 órgãos.

O fator de ponderação (*Tabela 3.1*) para o órgão ou tecido,  $w_T$ , representa a contribuição para o órgão ou tecido devido aos efeitos resultantes de uma irradiação uniforme de corpo inteiro.

A dose equivalente ponderada (ou dose absorvida duplamente ponderada) é definida como dose efetiva, E.

$$E = \sum_T w_T \cdot H_T \quad (3.7)$$

onde  $H_T$  é a dose equivalente em um órgão ou tecido e  $w_T$  é o fator de ponderação para o tecido T<sup>[42,74,75]</sup>.

A unidade de dose efetiva é o  $Jkg^{-1}$ , e seu nome especial é o *sievert* (Sv).

A *Tabela 3.1* mostra os valores de  $w_T$  correlacionados para cada órgão e tecido.

**Tabela 3.1:** Fator de ponderação  $w_T$ , para órgãos e tecidos segundo o ICRP 60<sup>[74]</sup>.

<b>Órgão ou Tecido</b>	<b><math>w_T</math> (ICRP 60)</b>
<i>Gônadas</i>	<i>0,20</i>
<i>Medula óssea</i>	<i>0,12</i>
<i>cólon, pulmão, estômago</i>	<i>0,12</i>
<i>Tórax, tireóide</i>	<i>0,05</i>
<i>bexiga, fígado, esôfago</i>	<i>0,05</i>
<i>Pele, ossos</i>	<i>0,01</i>
<i>outros órgãos e tecidos</i>	<i>0,05</i>

### 3.2. DOSÍMETROS

A dose absorvida por um material irradiado depende de alguns fatores importantes como segue<sup>[7]</sup>:

- a atividade e a geometria da fonte;
- a distância entre a fonte e o material a ser irradiado;
- o tempo de irradiação;
- a composição e a densidade do material;
- equilíbrio eletrônico;
- a geometria do material.

A dose absorvida no material pode ser medida por um dosímetro. Quando o dosímetro é colocado junto com o material durante a irradiação, ele constitui uma descontinuidade ou uma “cavidade” no meio, geralmente ele difere do material em número atômico e densidade e, conseqüentemente, nas propriedades de absorção. Assim, é necessário correlacionar as doses obtidas em diferentes meios.

Entre os vários tipos de dosímetros que podem ser utilizados na determinação da dose absorvida, alguns são considerados como absolutos ou

padrões primários. Nesse caso, ele é definido como um dosímetro de alta qualidade metrológica, com o qual pode-se determinar a dose no próprio volume sensível do detector, sem requerer calibração em um feixe de radiação conhecido. Como exemplo tem-se o calorímetro e o dosímetro químico de sulfato ferroso [7].

Os dosímetros de referência, ou padrões secundários, são suficientemente precisos e estáveis, podendo ser calibrados por um padrão primário. Como exemplo cita-se o etanol clorobenzeno e a alanina entre outros<sup>[7,33,133]</sup>.

A maioria dos dosímetros de referência também pode ser utilizada como padrão de transferência. Nesse caso, o dosímetro deve ser estável, reprodutível e possuir propriedades de absorção semelhantes às das dos materiais irradiados. Como o dosímetro de transferência muitas vezes não é avaliado após a irradiação, as condições de temperatura, umidade e exposição à luz durante a irradiação, o transporte e o armazenamento devem ser observados.

Existem também os dosímetros de rotina, que são usados diariamente nas instalações ou laboratórios que utilizam radiação. Esses sistemas devem ser calibrados frequentemente, já que são instáveis. Como exemplo citamos os filmes plásticos, os vidros e as soluções químicas.

Porém, para o público em geral, a única maneira de avaliar a dose recebida durante uma exposição acidental é a análise de materiais que possam ser encontrados junto com o acidentado e que mantenham um registro, por um certo período, da energia depositada neles.

### 3.2.1 PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS

As principais propriedades dosimétricas que um material deve apresentar para ser empregado com sucesso na dosimetria das radiações são:

**Linearidade:** para ser útil, um dosímetro deve ter uma sensibilidade adequada em um intervalo de dose absorvida, de modo a fornecer uma

resposta linear dentro dos limites estabelecidos e facilitar os cálculos e a interpretação dos resultados.

O limite inferior muitas vezes é imposto por limitações do equipamento utilizado nas leituras, o qual é responsável em alguns casos, por respostas espúrias causadas pela interferência do ruído.

O limite superior da região útil do dosímetro pode ser imposto por condições externas ao instrumento, tais como leituras fora da região de sensibilidade do equipamento ou por danos de irradiação causados aos dosímetros. Para doses acima desse limite a resposta do dosímetro não se altera mais, caracterizando uma região de saturação.

**Estabilidade:** a estabilidade de um dosímetro caracteriza-se pela mudança, ou não, da resposta dosimétrica em função do tempo decorrido entre a irradiação e a leitura.

Essa é uma das mais importantes propriedades dosimétricas em situações de emergência, porque a dose recebida pelas pessoas expostas é medida e estimada alguns dias após o acidente

No caso de dosímetros analisados por R.P.E., o decaimento é dado pela razão  $(I_t/I_0)$  onde  $I_0$  é a amplitude do sinal medida imediatamente após a exposição à radiação e  $I_t$  é a amplitude do mesmo sinal medida após um certo período de tempo.

A diminuição da estabilidade pode ser causada por condições adversas de armazenamento. Assim, um dos requisitos mais importantes nas análises dosimétricas é que o dosímetro seja o mais insensível possível a mudanças extremas das condições ambientais, ou então, que permita a correção dos erros causados por esses fatores.

**Reprodutibilidade:** o ideal é que o material dosimétrico apresente uma resposta reprodutível. A reprodutibilidade está associada aos conceitos de precisão.

A precisão pode ser estimada a partir de dados obtidos em medidas repetidas, e é usualmente estabelecida em termos do desvio padrão da média. Uma alta precisão é associada a um pequeno desvio padrão.

No caso de uma única medida, a precisão indica quão próxima ela está do valor esperado da grandeza que está sendo medida. Igualmente, a precisão

do valor médio de um grupo de medidas repetidas expressa a probabilidade de sua concordância com o valor esperado.

Exatidão é a palavra usada para descrever quanto o valor experimental está próximo do valor verdadeiro da grandeza. Quanto menor for o erro total, tanto maior é a exatidão do resultado. Em outras palavras, um valor muito exato é um valor muito próximo do valor verdadeiro.

**Características gerais:** de um modo geral, espera-se que o sistema escolhido como dosímetro seja fácil e simples de usar, tenha custo inicial e operacional satisfatório e apresente propriedades de absorção semelhantes às daquelas dos produtos irradiados.

### 3.2.2 INFLUÊNCIA DE FATORES EXTERNOS EM DOSIMETRIA

Alguns sistemas dosimétricos são usados indiretamente na medida da dose absorvida por satisfazerem aos requisitos para um controle diário, porém, são dependentes de uma série de fatores que não são controlados facilmente. Entre eles destaca-se: a dependência energética, os efeitos da taxa de dose, as condições ambientais, e a estabilidade em função do tempo.

A dependência energética pode causar incertezas na medida da dose absorvida, principalmente quando o dosímetro é calibrado sob condições específicas de energia e geometria de irradiação, e é usado sob condições que são significativamente diferentes.

A maioria dos dosímetros utilizados depende da medida de uma espécie estável ou relativamente estável, a qual é formada como resultado de uma série de reações envolvendo íons, radicais livres, reações intermediárias, e de competição que ocorrem após a irradiação e antes que o produto mensurável seja formado.

Como as interações dessas espécies reativas são influenciadas por condições ambientais tais como concentração de oxigênio, luz, temperatura e umidade relativa, é necessário uma atenção especial a esses fatores, os quais podem afetar a resposta. Contudo, esses problemas podem ser contornados

através de cuidados especiais como controle da temperatura, selagem da amostra e proteção contra a luz.

Incertezas adicionais na determinação da dose são introduzidas por erros instrumentais tais como instabilidade do sistema de medida, operação incorreta dos componentes, falta de manutenção e uso de diferentes instrumentos de medida. Nesse caso, o uso de métodos padrões irá reduzir esses erros aumentando a precisão das medidas.

Fatores como a direção de incidência da radiação, atenuação, composição atômica, tamanho e tipo do dosímetro contribuem para aumentar as incertezas. Porém, os mesmos são facilmente minimizados pela escolha do dosímetro adequado em tamanho e com características semelhantes às do meio irradiado.

### **3.3. DOSIMETRIA EM SITUAÇÕES DE EMERGÊNCIA**

#### **3.3.1 DEFINIÇÃO DE ACIDENTE**

Um acidente com radiação é caracterizado por um campo de radiação intenso não intencional ou pela liberação não controlada de grandes quantidades de material radioativo, de tal forma que sejam capazes de causar sérios danos ou morte.

Existem quatro tipos de acidente envolvendo seres humanos<sup>[122]</sup>:

1. Irradiação externa (de corpo inteiro, corpo parcial ou localizada);
2. Contaminação externa ou de superfície;
3. Contaminação interna (inalação, ingestão, injeção, absorção);
4. Combinados.

Quanto à irradiação externa, os danos dependem da energia da radiação, do tempo de exposição e da distância à fonte radioativa.

A exposição interna ocorre quando houver contaminação radioativa do organismo com a introdução de radioisótopos por via respiratória, digestiva, transcutânea ou traumática.

O tratamento de qualquer contaminação requer o conhecimento do risco envolvido, onde a urgência e a importância do tratamento dependerão da eficiência do método terapêutico e da severidade da contaminação.

A gravidade da contaminação depende de vários fatores entre os quais cabe citar: o órgão de deposição, a natureza de emissão do radionuclídeo contaminante e a meia vida efetiva.

Os radionuclídeos são classificados em transportáveis e não transportáveis. Os transportáveis são solúveis no material biológico e se difundem através do organismo por um caminho metabólico análogo ao componente químico até atingir órgão de deposição.

Os não transportáveis são insolúveis, não se difundem através do organismo e o órgão alvo é o próprio ponto de entrada.

Os estudos dos mecanismos básicos da radiobiologia permitem análises microscópicas do que ocorre com a passagem da radiação e a liberação de sua energia em volumes muito pequenos como células ou partes das células. A energia liberada pode produzir ionização e excitação dos átomos e quebra de moléculas e, como consequência, formação de íons e radicais livres altamente reativos. Estes, por sua vez, podem atacar moléculas de DNA (ácido desoxirribonucléico) do núcleo da célula, causando-lhe danos. A célula resultante vive por um certo tempo mas como não é capaz de dividir-se e acaba morrendo. Se isso ocorrer em um número muito grande de células, sobrevém o mau funcionamento do tecido constituído por essas células e, por fim, a sua morte<sup>[122]</sup>.

Os efeitos biológicos produzidos pelas radiações ionizantes podem ser classificados em função de<sup>[35,122]</sup>:

### **1. Momento de aparição:**

- efeitos precoces;
- efeitos tardios.

### **2. Danos sofridos pela pessoa ou por seus descendentes**

- efeitos somáticos;
- efeitos hereditários.

### 3. Suas características:

- efeitos estocásticos (aleatórios);
- efeitos determinísticos (não aleatórios).

Os efeitos a curto prazo ou agudos são aqueles observáveis em apenas horas, dias ou semanas após a exposição do indivíduo à radiação. Esses efeitos estão geralmente associados a doses altas de radiação, acima de 1 Gy, recebidas por grandes áreas do corpo, num curto período de tempo. Dependendo da dose, pode ser provocada a chamada síndrome aguda da radiação, em que pode ocorrer náuseas, vômitos, prostração, perda de apetite e de peso, febre, hemorragias dispersas, queda de cabelo e forte diarreia.

Dependendo da dose de radiação recebida e da condição de resistência do indivíduo exposto, o resultado final pode ser letal.

Os três sistemas de órgãos que parecem ser os mais importantes na síndrome aguda de radiação são: o sistema hematopoético - para doses equivalentes abaixo de 5 Gy ; o sistema gastrointestinal- para doses equivalentes entre 5 e 20 Gy, e o sistema nervoso central- para doses acima de 50 Gy<sup>[35,51,122]</sup>.

A avaliação da severidade é feita através de métodos dosimétricos, sinais clínicos e sintomas, dados hematológicos e análise cromossômica.

Os dados hematológicos são de importância para a avaliação da severidade da exposição, sendo que as contagens sangüíneas devem ser realizadas várias vezes entre o primeiro e o segundo dia, pois os linfócitos diminuem rapidamente atingindo um mínimo.

Os efeitos a longo prazo ou tardios podem surgir de doses altas num curto intervalo de tempo: são os casos de animais adultos que receberam dose de radiação não letal, portanto, com recuperação aparente, podendo ainda vir a sentir os efeitos muitos anos mais tarde; e de pequenas doses, mas crônicas, num longo intervalo de tempo: são os casos de pessoas ocupacionalmente expostas, como radiologistas e pesquisadores que trabalham com radiação<sup>[73,122]</sup>.

Os efeitos tardios se subdividem em somáticos e genéticos:

Os efeitos somáticos são aqueles que afetam diretamente o indivíduo exposto à radiação e não são transmitidos a gerações futuras. Esses efeitos dependem dos seguintes fatores: tipo de radiação; profundidade atingida, que está relacionada à energia da radiação e ao tipo de tecido irradiado; área ou volume do corpo exposto; dose total recebida e tempo de irradiação.

Entre os efeitos somáticos no homem, os mais importantes são o aumento na incidência de câncer, a anormalidade no desenvolvimento do embrião, a indução de catarata e a redução da vida média.

Os efeitos genéticos consistem de mutações nas células reprodutoras que afetam gerações futuras. Esses efeitos podem surgir quando os órgãos reprodutores são expostos à radiação, e aparentemente não afetam o indivíduo que sofre a exposição, mas apenas seus descendentes.

Quando a radiação atinge as células reprodutoras ou seus precursores, pode ocorrer uma alteração na informação genética codificada, provocando uma mutação genética. Se o espermatozóide ou o óvulo for utilizado posteriormente na concepção, a alteração será incorporada ao óvulo fertilizado e essa alteração será reproduzida. Algumas dessas mutações podem ser letais ou podem produzir defeitos físicos ou mentais ou, simplesmente, aumentar a suscetibilidade a determinadas doenças crônicas, ou anormalidades bioquímicas.

Os limites máximos permissíveis são estabelecidos de forma a restringirem os efeitos somáticos nos indivíduos expostos, na sua descendência direta e na população como um todo.

O propósito da dosimetria em situações de acidente crítico é avaliar rapidamente os níveis de dose absorvida pelos indivíduos expostos e permitir um rápido diagnóstico, além de elaborar métodos que serão empregados para determinação exata das contribuições dos diferentes tipos de radiação à dose absorvida.

A reconstrução da dose pode ser necessária em uma variedade de situações<sup>[51,118,136,137]</sup>.

- exposição acidental aguda;
- acidentes em instalações que utilizem radiação;

- fontes roubadas ou perdidas;
- acidentes de criticalidade;
- acidentes com reatores;
- suspeita de superexposição de pessoas do público em geral;
- reavaliação de exposição de trabalhadores com radiação;

Uma manipulação com sucesso em uma situação de emergência depende da disponibilidade imediata de uma estimativa aproximada da dose total. Isto permite uma separação rápida dos indivíduos severamente expostos e fornece guias essenciais sobre os primeiros níveis de intervenção médica. É necessário que esta primeira determinação esteja completa dentro de 48 h com uma incerteza máxima de 50 %<sup>[51]</sup>.

Todas essas informações foram obtidas ao longo dos anos, permitindo aos profissionais da área entenderem como os tecidos humanos respondem à radiação. Diferentes partes do corpo variam enormemente em suas reações, e a intensidade da dose necessária para causar danos depende se a mesma é dada de uma única vez ou aos poucos.

Certamente, se a dose é alta o bastante, a pessoa irradiada morrerá. Geralmente, doses muito altas, 100 Gy ou mais, causam danos ao sistema nervoso central e a morte pode ocorrer dentro de horas ou dias. Doses entre 10 – 50 Gy no corpo inteiro levam à morte entre 1 e 2 semanas devido a danos gastro intestinais<sup>[122]</sup>.

Doses mais baixas, entre 3 – 5 Gy, podem causar morte após 1 ou 2 meses, principalmente se o dano for causado à medula óssea vermelha. A medula pode ser afetada inclusive por doses menores que 1 Gy. Porém, se o corpo todo não sofrer a exposição, pode ocorrer uma regeneração da medula óssea permitindo a recuperação<sup>[122]</sup>.

Um dos objetivos mais importantes da *Agência Internacional de Energia Atômica* (IAEA) é a revisão e investigação da radiação relacionada a acidentes, visando alcançar o uso seguro da radiação<sup>[51]</sup>.

Nos últimos 40 anos, desde que foi estabelecida, a IAEA tem revisado ou estado diretamente envolvida em um número considerável de estudos sobre acidentes.

Embora o acidente mais proeminente dos últimos anos tenha sido o acidente com o reator de Chernobyl em 1986, um grande número de acidentes relacionados à radiação em radiografia industrial, radioterapia, instalações de irradiação e pesquisa ocorreram aos longo dos anos. Esses dados são mostrados na *Tabela 3.2* [51,71,79,63,87,88,108,123,137,138,140,162]

**Tabela 3.2:** Registro de acidentes fatais ( 1945 - 1994)

Ano	Local	Fonte de radiação	Ocorrência Trabalhador/público
1945	<i>Los Alamos, USA</i>	Instalação Crítica	1/0
1946	<i>Los Alamos, USA</i>	Instalação Crítica	1/0
1958	<i>Vinca, Yugoslávia</i>	Reator experimental	1/0
1958	<i>Los Alamos, USA</i>	Instalação Crítica	1/0
1961	<i>Switzerland</i>	Tritio	1/0
1962	<i>Cid. México, México</i>	Fonte abandonada	0/4
1963	<i>China</i>	Fonte abandonada	0/2
1964	<i>Ilha Rhode, USA</i>	Recuperação –Urânio	1/0
1975	<i>Brescia, Itália</i>	Irrad. de alimentos	1/0
1978	<i>Algéria</i>	Fonte abandonada	0/1
1981	<i>Oklahoma, USA</i>	Radiografia industrial	1/0
1982	<i>Noruega</i>	Inst. de esterilização	1/0
1983	<i>Constituyntes, Argentina</i>	Reator de pesquisa	1/0
1984	<i>Marrocos</i>	Fonte abandonada	0/8
1986	<i>Chernobyl, USSR</i>	Usina nuclear	28/?
1987	<i>Goiânia, Brasil</i>	Fonte abandonada	0/4
1989	<i>El Salvador (S.Salvador)</i>	Irradiador industrial	1/0
1990	<i>Soreq (Israel)</i>	Irradiador industrial	1/0
1991	<i>Nevizih (Belarus)</i>	Irradiador industrial	1/0
1992	<i>Hanoi (Vietnã)</i>	Fonte de raios -X	0/0
1994	<i>Tammiku (Estônia)</i>	Fonte de Cs-137	0/1

### 3.3.2 TÉCNICAS DOSIMÉTRICAS APLICADAS EM SITUAÇÕES DE ACIDENTE

O efeito da radiação ionizante em muitos materiais cristalinos é produzir elétrons livres que podem ser armadilhados na rede cristalina. O tempo de vida nessas armadilhas pode ser longo, permitindo um registro dos efeitos da radiação.

A maioria das moléculas orgânicas contém um número par de elétrons e, portanto, são diamagnéticas, visto que o momento magnético líquido resultante dos *spins* é zero. O momento magnético de cada par de elétrons de valência envolvido na formação de ligações também é zero, pois as ligações covalentes são formadas por elétrons de *spins* opostos. O efeito das radiações ionizantes é quebrar essas ligações em duas partes paramagnéticas com um elétron desemparelhado em cada uma.

Nos acidentes, a dosimetria retrospectiva é conduzida usando uma variedade de técnicas.

As técnicas dosimétricas físicas baseiam-se na medida da concentração de radicais livres. Qualquer decaimento ou transformação de radicais entre o momento da irradiação e a leitura afetam o resultado final. Para uma avaliação quantitativa, a estabilidade desses radicais é uma característica importante.

A estabilidade dos radicais depende da vizinhança molecular, especialmente da estrutura do cristal, e da temperatura.

Em soluções ou materiais orgânicos aquosos, o tempo de vida dos elétrons desemparelhados é muito pequeno. Em certos materiais cristalinos, eles podem existir por muitos anos. No estado sólido e em temperaturas baixas os radicais formados são relativamente estáveis<sup>[133]</sup>.

Em uma primeira interação um radical pode recombinar com outro, mas existem imperfeições na rede cristalina que impedem seu trajeto. Porém, em temperaturas mais elevadas, a difusão nos sólidos é mais rápida e o tempo de vida do radical é menor.

Como as irradiações ocorrem entre 273 e 300 K, as desexcitações de moléculas, os processos de conversão e as transformações de radicais

primários ocorrem dentro de uma escala de tempo da ordem de microsegundos<sup>[133]</sup>.

Em moléculas grandes, por exemplo, os radicais que são observados após a irradiação são freqüentemente produtos de uma grande cadeia de eventos, e não são necessariamente os produtos imediatos da interação entre a partícula ionizante e o meio.

A dosimetria de acidente usando sistemas biológicos nos quais a quantificação das aberrações cromossômicas ou taxas entre diferentes proteínas do sangue podem dar uma indicação da exposição é dificultada pelas características da vítima (ex.: saúde geral, dieta, etc.) e pela complexidade das técnicas. Estes problemas podem ser evitados adotando uma aproximação mais física<sup>[51]</sup>.

A termoluminescência (TL)<sup>[23,31,35,106]</sup> bem como a ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.)<sup>[4,14,33,34,45,70,124,125,143]</sup> foram previamente utilizadas para analisar elétrons aprisionados em tecidos calcificados. A avaliação da dose usando diferentes técnicas pode discordar por um fator de 2-5<sup>[51]</sup>.

Na termoluminescência, o aquecimento do material permite que alguns elétrons previamente aprisionados retornem aos níveis de energia mais baixos com a liberação de energia na forma de luz. Sob condições controladas é possível relacionar a quantidade de luz liberada com a dose absorvida pelo material.

Contudo, para ossos e dentes há problemas associados com a termoluminescência por causa da composição orgânica desses materiais, problema que não ocorre com a ressonância paramagnética eletrônica.

A ressonância paramagnética eletrônica detecta elétrons desemparelhados armadilhados na rede cristalina.

A aplicação da técnica R.P.E. para medidas da dose absorvida tem progredido recentemente em vários campos de aplicação tais como a dosimetria de acidente<sup>[30,41,44,51]</sup>, a avaliação da dose absorvida durante a explosão da bomba atômica<sup>[2,54,61,66,67,68,100,153]</sup>, a microdosimetria<sup>[51]</sup>, a datação<sup>[61,69,83,84,85,86,96,121]</sup> de materiais arqueológicos e geológicos e a detecção de materiais irradiados.

## CAPÍTULO 4

### RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (R.P.E.)

#### 4.1. CONDIÇÃO DE RESSONÂNCIA

O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica aparece em sistemas de partículas que possuem elétrons desemparelhados, nesse caso, eles têm um momento magnético total  $\mu$  e um momento angular líquido  $J$ , onde  $J$  é devido a ambos, momento angular orbital  $L$  e momento angular de *spin*  $S$ . Na grande maioria dos dipolos,  $J$  é devido principalmente ao *spin* eletrônico ( $J \propto \hbar.S$ ).

A R.P.E. é a espectroscopia de absorção de microondas através da transição induzida por um campo magnético entre dois níveis de energia de *spin*, pertencentes a um elétron desemparelhado (*spin*  $S = \frac{1}{2}$ ) ou a um sistema contendo alguns elétrons, cujo *spin* total é diferente de zero. Ela é um método para medições quantitativas e estruturais das configurações eletrônicas e geométricas de centros paramagnéticos em sólidos, permitindo distinguir um tipo específico de centro entre outros.

Classicamente, um elétron pode ser considerado uma pequena esfera em movimento de rotação e carregada negativamente. Essa rotação gera corrente na direção oposta à rotação da esfera, originando um campo magnético na vizinhança do elétron. O elétron, assim, pode ser considerado um pequeno magneto, o qual forma pares magneticamente neutros em átomos e moléculas. Nenhum momento magnético está presente devido a efeitos de neutralização dos pares de *spins* na maioria dos materiais.

A radiação natural ou artificial ioniza átomos ou moléculas, quebrando os pares de elétrons. Quando o elétron ionizado é armadilhado por outros átomos, são formados um átomo com excesso e outro com deficiência de elétrons, os quais são chamados de centros de "elétrons armadilhados" e "buracos armadilhados". Ambos tem momento magnético  $\mu$  devido aos *spins* desemparelhados<sup>[4,14,70,124,125,143]</sup>.

O momento magnético total de um elétron tendo *spin*  $S$  pode ser escrito como:

$$\mu = -g\beta.S = \gamma.\hbar.S \quad (4.1)$$

onde  $\beta = e.\hbar / 2.m.c$  é o *magneton de Bohr*,  $\gamma = -g.e/2mc$  é a *razão giromagnética* e  $g$  é denominado *fator de desdobramento espectroscópico* que é igual a 2,0023 para um elétron livre<sup>[70]</sup>.

Quando um campo magnético  $H$  é aplicado ao elétron, é estabelecida uma interação entre eles, cuja energia é dada pela *Hamiltoniana*:

$$H = -\mu.H_0 \quad (4.2)$$

Em um sistema de referência em que a direção do campo magnético externo coincide com a direção do eixo  $z$ , a equação 4.2 pode ser reescrita como:

$$H = -\gamma.\hbar.H_0.S_z = g\beta.H_0.S_z \quad (4.3)$$

$$E = g\beta.H_0.M_z \quad (4.4)$$

onde  $S_z$  é a componente de  $S$  na direção de  $z$  e cujos autovalores são  $M_z$  (número quântico de *spin*), e  $E_z$  é a energia *Zeeman*.

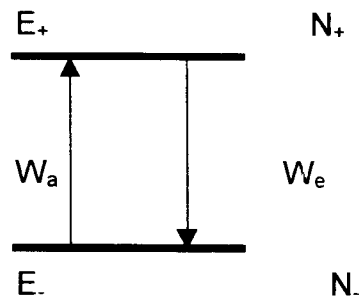
Para sistemas com um elétron desemparelhado,  $S = 1/2$ , os possíveis autovalores de  $M$  serão  $+1/2$  e  $-1/2$ . Desse modo, o elétron em um campo magnético pode ter duas energias:

$$E_+ = +1/2.g\beta.H_0 \quad (4.5)$$

$$E_- = -1/2.g\beta.H_0 \quad (4.6)$$

onde  $H$  é expresso em *Tesla* ( $T$ ;  $1 T = 10^4 \text{ gauss}$ ) ou *mT* ( $1 \text{mT} = 10 \text{ gauss}$ ).

A *Figura 4.1* mostra o desdobramento dos níveis de energia:



**Figura 4.1:** Desdobramento dos níveis de energia em um campo magnético. Onde  $W_a$  e  $W_e$  representam as probabilidades de absorção e emissão de energia,  $N$  e  $N_+$  são as populações dos níveis inferior e superior respectivamente<sup>[33]</sup>.

Assim, são criados dois níveis de energia e as transições de um nível para outro podem ser induzidas fornecendo-se a diferença de energia entre dois níveis,  $\Delta E = g \cdot \beta \cdot H_0$ . A absorção dessa energia muda a direção do *spin*. Isso ocorre aplicando-se ao sistema de *spin* um campo de microondas de frequência correspondente a  $\Delta E$  com sua componente magnética perpendicular ao campo magnético  $H_0$ .

O campo magnético oscilante de microondas induz transições igualmente prováveis do estado superior para o inferior (emissão) e do estado inferior para o superior (absorção). A absorção de microonda ocorre porque no equilíbrio térmico existe um número de spins no estado inferior. Essa relação é dada pelo fator de *Boltzmann*  $\exp(-g \cdot \beta \cdot H_0 / kT)$ , onde  $K$  é a constante de *Boltzmann* e  $T$  é a temperatura absoluta.

Como o número de transições que absorvem energia predomina sobre o número daquelas que emitem energia, isso nos leva a pensar que ocorre um equilíbrio na população dos dois níveis, eliminando assim a absorção, porém, os *spins* estão em contato com reservatórios térmicos na sua vizinhança, a chamada rede cristalina, que tende a restabelecer a diferença na população,

em um tempo chamado “tempo de relaxação spin-rede”,  $T_1$ . Também ocorrem interações entre os *spins* e esse tempo é chamado “tempo de relaxação spin-spin”,  $T_2$ .

Portanto, dois processos opostos tomam lugar na ressonância paramagnética: o campo oscilante que tende a igualar a população dos níveis e as interações internas que tendem a restabelecer a distribuição de Boltzman, através da conversão da energia absorvida do campo oscilante em calor.

De forma quantitativa pode-se escrever:

$$n = N_- - N_+ \quad (4.7)$$

$$N = N_- + N_+$$

onde,  $n$  é a diferença de população,  $N$  o número total de spins,  $N_-$  e  $N_+$  são as populações dos níveis inferior e superior respectivamente.

A taxa de transição  $dn/dt$  é governada pelas interações com o campo de microondas e com a rede:

$$\frac{dn}{dt} = \left. \frac{dn}{dt} \right|_{\text{microonda}} + \left. \frac{dn}{dt} \right|_{\text{rede}} \quad (4.8)$$

Se  $w_{+-}$  é a probabilidade com que as microondas induzem transições do estado superior para o inferior, da teoria da perturbação temos  $w_e = w_a = w$ , então:

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{\text{microonda}} = -2 \cdot n \cdot w \quad (4.9)$$

A velocidade com que a rede restaura a diferença na população para seu valor de equilíbrio é governada pela força de acoplamento do *spin* à rede. Este acoplamento é descrito pelo tempo de relaxação *spin-rede*  $T_1$ . Assim

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{\text{rede}} = (n_0 - n) \cdot \frac{1}{T_1} \quad (4.10)$$

Combinando as duas taxas para  $dn/dt$ , encontramos a transição combinada devida a ambos os processos; os térmicos e as transições induzidas pelo campo oscilante aplicado.

$$\frac{dn}{dt} = -2.n.w + \frac{(n_0 - n)}{T_1} \quad (4.11)$$

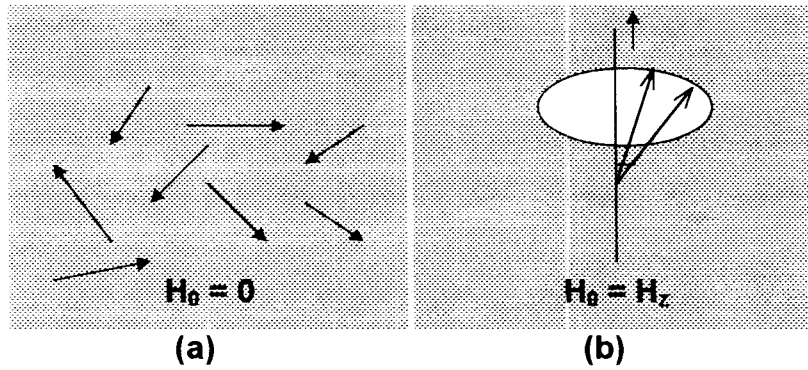
No estado de equilíbrio  $dn/dt = 0$  então,

$$n = \frac{n_0}{1 + 2.w.T_1} \quad (4.12)$$

A equação 4.12 mostra que para  $2.w.T_1 \ll 1$ , a absorção da energia no campo oscilante não provoca mudança da população. Para valores maiores de  $2.w.T_1$ , quando  $T_1 \gg 1$  tem-se uma saturação em que a rede não pode mais acompanhar as transições induzidas pela microonda, assim a diferença na população tende a zero. Em medidas R.P.E. esta saturação pode ser evitada pela redução da potência de microondas.

## 4.2. TRATAMENTO CLÁSSICO DA R.P.E.

Os fundamentos de R.P.E. podem ser entendidos em termos de simples conceitos clássicos, supondo uma certa quantidade de elétrons independentes que tem momento magnético  $\mu$ . Na ausência de um campo magnético esses *spins* estão orientados aleatoriamente, porém, quando é aplicado um campo magnético  $H_0$  na direção  $z$ , os elétrons tenderão a um alinhamento nessa direção, fazendo precessão em torno do eixo  $z$ , com uma frequência característica (frequência de *Larmor*), como ilustrado na *Figura 4.2*.



**Figura 4.2:** a) Orientação aleatória dos *spins* na ausência de campo magnético. b) Precessão dos *spins* em torno do eixo z quando é aplicado um campo magnético<sup>[33]</sup>.

A interação de  $\mu$  com  $H_0$  resulta em um torque dado por  $\tau = \mu \times H_0$ , que atua para produzir uma mudança no momento angular de *spin*. A equação do movimento para um spin em um campo magnético é dada por:

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (4.13)$$

Quando se tem um grande número de dipolos magnéticos e se  $N$  é o número de dipolos por unidade de volume, então a magnetização, que é o momento magnético do sistema por unidade de volume, é dada por:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times H_0 \quad (4.14)$$

A magnetização  $M$  tem movimento de precessão com velocidade angular constante (frequência de *Larmor*  $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ ).

Para que ocorra a absorção de microonda é necessário inclinar a magnetização, ou seja, mudar o ângulo formado com a direção de precessão. Isto ocorre aplicando-se ao sistema um campo magnético oscilante  $H_1$ , de frequência de *Larmor* perpendicular ao campo magnético externo  $H$ . Este campo magnético em sincronismo com a precessão da magnetização produzirá um torque  $M \times H_1$  que tenderá a mudar esse ângulo.

Quando se inclina a magnetização, o valor de sua componente na direção z sai do valor de equilíbrio  $M_0$  (equivalente a uma mudança nas populações  $N_+$  e  $N_-$ ). O valor de equilíbrio  $M_z$  tenderá a ser restaurado pela rede com uma taxa proporcional a  $1/T_1$ , onde  $T_1$  é chamado tempo de relaxação *spin-rede*.

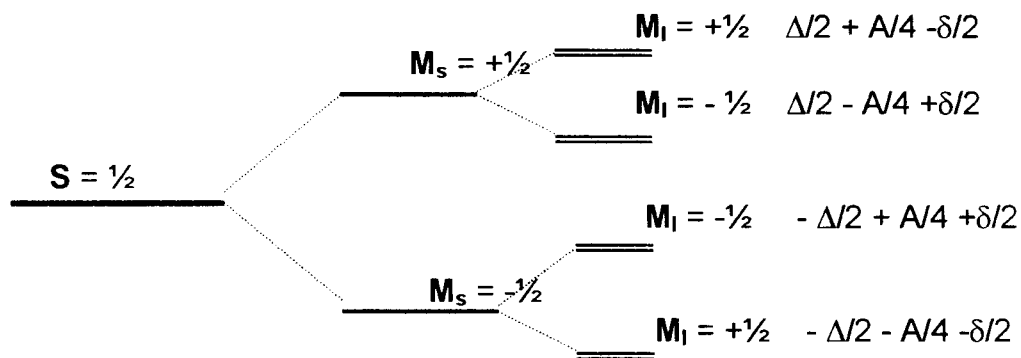
As componentes x e y da magnetização são zero no equilíbrio térmico e decaem sem um acoplamento com a rede com um tempo  $T_2$  (tempo de relaxação *spin-spin*), que é um pouco menor que  $T_1$ .

### 4.3. INTERAÇÃO HIPERFINA

A interação de um spin eletrônico com um spin nuclear é chamada de interação hiperfina. A auto rotação de um núcleo carregado positivamente produz uma corrente e, portanto, um campo magnético na vizinhança como no caso do *spin* eletrônico. Desse modo, o *spin* nuclear também pode ser considerado um pequeno magneto que interage magneticamente com spins eletrônicos.

Existem dois tipos de interação hiperfina, uma é a interação clássica de dois dipolos  $\mu I$  (núcleo) separados pela distância  $r$ . Esta interação depende do ângulo entre a linha que une os dipolos e o campo magnético externo e é chamada de interação *anisotrópica*.

O segundo tipo de interação se origina da probabilidade finita de se encontrar elétron no núcleo. Esta interação *isotrópica*, ou interação de *Fermi*, e é representada pelo termo  $\mathbf{A.I.S}$ , onde  $I$  é o *spin* nuclear e  $\mathbf{A}$  uma constante de acoplamento hiperfino. A *Figura 4.3* mostra o diagrama de níveis de energia de um sistema com  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  em um campo magnético.



**Figura 4.3:** Níveis de energia para um sistema com  $S = \frac{1}{2}$  e  $I = \frac{1}{2}$  em um campo magnético,  $\delta$  refere-se ao efeito *Zeeman* nuclear<sup>[33]</sup>.

A interação causa um desdobramento produzindo um espectro de ressonância rico em informações. O número e a intensidade dessas linhas caracterizam uma molécula específica, auxiliando na identificação da espécie paramagnética.

A posição, o número, o espaçamento, o tipo e o tamanho das linhas de absorção R.P.E. dependem da interação entre o sistema de *spin* e sua vizinhança, enquanto a largura depende da força de interação e do tempo de relaxação.

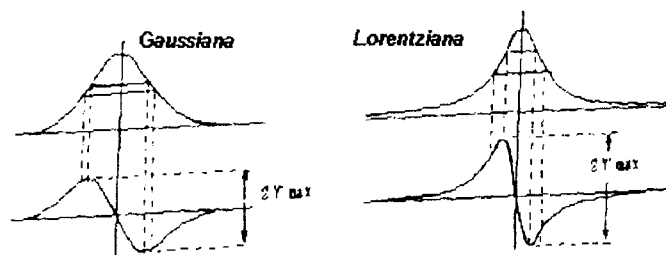
A posição e o número de linhas de absorção paramagnética dependem de interações internas da substância paramagnética tais como a contribuição do momento magnético de *spin* e do momento magnético orbital, conhecida também como interação *spin-órbita*.

Por exemplo, se o momento orbital do elétron é tal que há uma probabilidade diferente de zero do elétron estar localizado próximo ao núcleo, o qual tem momento magnético, a linha de absorção se dividirá em um número de linhas determinado pelo *spin* nuclear. A magnitude do campo magnético no centro do espectro determina um segundo parâmetro importante, o fator de desdobramento espectroscópico,  $g$ , o qual é um número adimensional.

Esses dois fatores,  $A$  e  $g$ , são sensíveis à região na qual o elétron desemparelhado se move e podem ser diretamente relacionados a propriedades como: covalência, ângulo de ligação, polaridade, simetria e mobilidade do radical.

A forma do espectro em um monocristal depende fortemente de sua orientação em relação ao campo magnético externo  $H_0$ . Em amostras em pó, com cristais orientados aleatoriamente, o espectro RPE é uma média em todas as direções.

As formas das linhas, geralmente, são descritas pela comparação com as formas *Lorentzianas* e *Gaussianas*<sup>[64,70,90,164]</sup>. A *Figura 4.4* mostra essas curvas.



**Figura 4.4:** Absorção e primeira derivada de tipos de linha *gaussiana* e *lorentziana*<sup>[70]</sup>.

Para se determinar a intensidade de uma linha do espectro é necessário integrar completamente a curva de absorção e quando utiliza-se a primeira derivada realiza-se uma dupla integração<sup>[64,70,80,164]</sup>.

O espectro R.P.E. é, portanto, o diagrama mostrando a primeira derivada do sinal de absorção R.P.E. em função da intensidade do campo magnético. A amplitude do espectro de absorção R.P.E. de uma dada substância é uma medida quantitativa do número de radicais livres. A amplitude pico a pico da primeira derivada é proporcional à concentração de radicais livres.

A sensibilidade refere-se à amplitude pico a pico do espectro RPE da amostra irradiada por unidade de dose absorvida.

#### 4.4 FATOR DE DESDOBRAMENTO ESPECTROSCÓPICO OU FATOR “g”

O fator de desdobramento espectroscópico, ou fator g, é um parâmetro importante, porque elétrons desemparelhados em diferentes ambientes tem fator g ligeiramente diferentes, resultando no surgimento de sinais para diferentes centros em intensidades de campo magnético diferentes. É definido pela condição de ressonância  $h\nu = g\beta H$ , onde g expressa a proporcionalidade entre o campo magnético e a diferença de energia entre os níveis.

Dois *spins* eletrônicos em ambientes diferentes tem fatores g diferentes,  $g_1$  e  $g_2$ .

A posição dessas linhas para uma dada intensidade do campo magnético é determinada pelo fator g. O valor de g nesse caso se desvia de seu valor para partículas livres por causa dessas interações internas.

A espectroscopia R.P.E. analítica moderna baseia-se na determinação exata do fator g. Representando a condição de ressonância tem-se:

$$g\beta H_0 = h\nu \quad (4.15)$$

onde  $H_0$  é o campo magnético externo. Pode-se obter a absorção variando o campo magnético externo, e mantendo a frequência de microondas constante.

Se a frequência de microondas é constante para um espectrômetro R.P.E., a ressonância ocorre em um campo magnético  $H_{01}$  e  $H_{02}$ . O fator g é determinado usando a equação 4.16 como :

$$g = (h/\beta)(\nu/H) = 71,455.(\nu/H) \quad (4.16)$$

onde a frequência de microondas  $\nu$  é expressa em GHz e o campo magnético H em mT.

O fator g de um sinal desconhecido é determinado usando um sinal padrão com um fator g conhecido. Se a ressonância do sinal padrão com  $g_1$  e um sinal desconhecido  $g_2$  ocorre em  $H_{01}$  e  $H_{02}$  respectivamente (a separação do campo magnético  $\Delta H = H_{01} - H_{02}$ ), a condição de ressonância fornece:

$$g_1 H_{01} = g_2 H_{02} = (h\nu/\beta), \quad (4.17)$$

$$g_2 = g_1 H_{01} / H_{02} = g_1 H_{01} / (H_{01} - \Delta H) = g_1 / (1 - \Delta H / H_{01}) \quad (4.18)$$

Geralmente, a ressonância ocorre para  $H_0$  em torno de 340 mT e frequências de 9,4 GHz.

Os fatores  $g$  estão geralmente em torno de 2,0 e são determinados com quatro casas decimais com um erro de 0,0002 ~ 0,0005. Para um elétron livre, o qual não tem momento orbital de acoplamento, o valor de  $g$  é  $g_e = 2,0023$ . O fator  $g$  depende da interação *spin-órbita*,  $\lambda LS$ , do elétron no orbital atômico, onde  $\lambda$  é o parâmetro de interação *spin-órbita* e  $L$  é o momento magnético orbital do átomo. Interações *spin-órbita* podem aumentar ou diminuir o valor de  $g$ <sup>[70]</sup>.

Um radical com excesso de elétrons apresenta um fator  $g$  um pouco menor que  $g_e$ , enquanto que um radical com falta de elétrons apresenta o  $g$  maior e o sinal de um centro de buraco aparece em um campo magnético menor que para o elétron livre.

#### 4.4.1 ANISOTROPIA DO FATOR “ $g$ ”

Para uma estrutura cristalina geral, o campo magnético interno será diferente ao longo do eixo principal do cristal. Neste caso,  $g$  dependerá da orientação do cristal em relação ao campo externo e deverá ser expresso por meio de um tensor com componentes  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ .

Portanto, em materiais cristalinos, o fator  $g$  difere para centros de elétrons e centros de buracos quando a direção do campo magnético é mudada.

Para simetria ortorrômbica, o tensor  $g$  é expresso como  $g_{zz}$ ,  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ . O fator  $g$  em função da direção do campo magnético em ângulos intermediários  $\theta$  (ângulo azimutal) e  $\phi$  (ângulo entre o eixo do cristal e o campo externo  $H_0$ ) pode ser expresso como<sup>[70]</sup>:

$$g(\theta, \phi) = (g_{zz}^2 \cos^2 \theta + g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi)^{1/2} \quad (4.19)$$

Para o caso de simetria axial, o fator  $g$  pode ser expresso como  $g_{||}$  e  $g_{\perp}$ , onde  $g_{||} = g_{zz}$  e  $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ . O fator  $g$  em  $\theta$  é expresso<sup>[70]</sup>:

$$g(\theta) = (g_{||}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (4.20)$$

Quando um defeito com fator  $g$  anisotrópico faz uma rotação posterior ao longo do eixo  $z$ , o fator  $g$  pode ser expresso<sup>[70]</sup>:

$$g_{||} = g_{zz} \quad (4.21)$$

$$g_{\perp} = [(g_{xx}^2 + g_{yy}^2)/2]^{1/2} \quad (4.22)$$

Se o radical rotaciona rápido e livremente, o fator  $g$  médio ( $g_{av}$ ) para sinal com simetria ortorrômbica pode ser escrito como<sup>[70]</sup>:

$$g_{av} = [(g_{zz}^2 + g_{xx}^2 + g_{yy}^2)/3]^{1/2} \quad (4.23)$$

Enquanto  $g_{av}$  para o sinal com simetria axial pode ser escrito como<sup>[70]</sup>

$$g_{av} = [(g_{||}^2 + 2g_{\perp}^2)/3]^{1/2} \quad (4.24)$$

O estudo R.P.E. do fator  $g$  é realizado para calcular valores de  $g$  baseados nos orbitais atômicos ou moleculares, para estabelecer um modelo do defeito ou radical.

Em um espectro com amostras em pó, o espectro resultante será uma média de todos os espectros R.P.E. individuais dos spins orientados aleatoriamente.

## 4.5 ESPECTRO DE AMOSTRAS PADRÃO TIPO PÓ

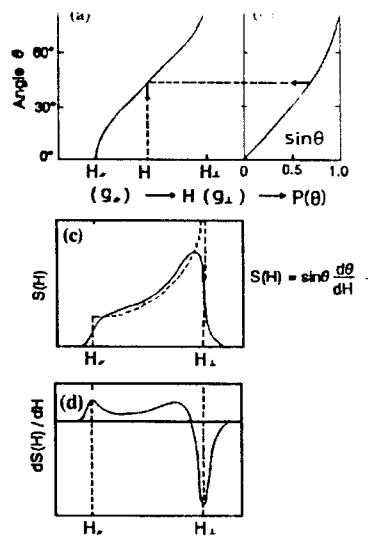
Um único tipo de centro paramagnético dá linhas derivadas ou picos como resultado da média dos sinais anisotrópicos em materiais policristalinos. A maioria dos materiais para estudos R.P.E. são policristalinos ou estão na forma de pó. Ossos ou conchas consistem de materiais microcristalinos orientados aleatoriamente ou preferencialmente ao longo de uma direção particular.

O espectro aparece em diferentes posições do campo magnético por causa da dependência angular e a superposição produz um espectro alargado.

A probabilidade,  $P(\theta)$  de que o eixo principal dos microcristais orientados aleatoriamente faça um ângulo  $\theta$  com a direção do campo magnético é proporcional à fração de  $\text{sen}\theta \cdot d\theta$ .

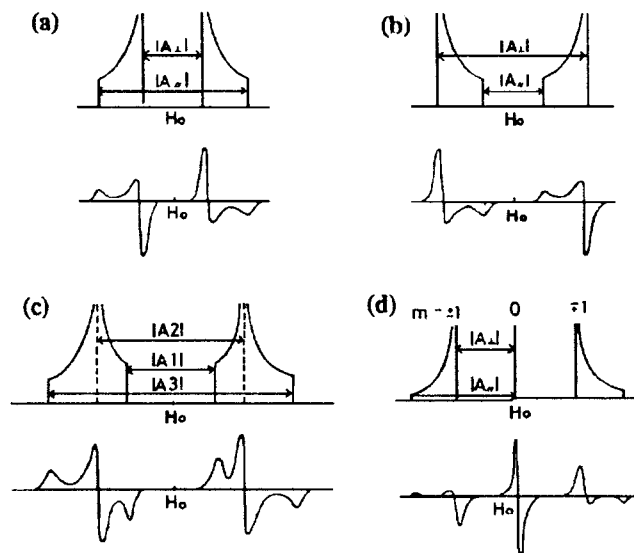
Para o caso de um fator  $g$  anisotrópico, a posição de ressonância muda em função do ângulo formado entre o eixo principal dos cristais com a direção do campo magnético. Os campos magnéticos  $H_{//}$  e  $H_{\perp}$  correspondem a fatores  $g$  de  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$  para o campo paralelo ( $//$ ) e perpendicular ( $\perp$ ) ao eixo principal do cristal respectivamente. O tipo de linha "padrão pó" devido à anisotropia do fator  $g$  é mostrado na *Figura 4.5 (a)*, e a probabilidade  $P(\theta)$  na *Figura 4.5 (b)*.

O tipo de função do sinal  $S(H)$  é parcialmente proporcional ao seno do ângulo ( $\theta$ ), e é mostrado como função do campo magnético  $H$  na *Figura 4.5 (c)*, onde a curva pontilhada é obtida tomando a largura de linha em uma contagem, e, sua forma derivada é apresentada na *Figura 4.5 (d)*. Os pontos de máximo e mínimo do espectro derivado correspondem a  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$  respectivamente.



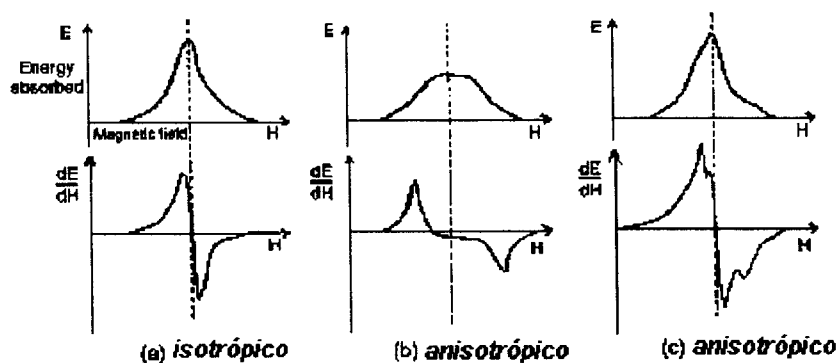
**Figura 4.5:** Tipo de linha “padrão tipo pó” devido à anisotropia do fator g. **(a)** dependência angular da linha de ressonância, **(b)** probabilidade  $P(\theta)$  que o centro anisotrópico faça um ângulo  $\theta$  com o campo, **(c)** função do tipo de linha do sinal.  $S(H)$  é a curva pontilhada considerando uma largura de linha finita na contagem (curva sólida), e **(d)** a linha derivada do sinal RPE<sup>[70]</sup>.

O espectro de pó para estrutura anisotrópica é mostrado na *Figura 4.6*. A intensidade do sinal teórico e a linha derivada considerando a largura de linha são mostrados para diferentes valores de  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  para simetria axial **(a)** e **(b)** e para  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  para simetria ortorrômbica **(c)**.



**Figura 4.6:** Espectro “padrão pó” teórico de estruturas hiperfinas anisotrópicas para **(a)**  $A_{\parallel} < A_{\perp}$ , **(b)**  $A_{\parallel} > A_{\perp}$ , **(c)**  $A_1 < A_2 < A_3$  e **(d)** estado triplete ( $I=1$ )<sup>[64,70,74,90]</sup>.

Se a concentração de centros paramagnéticos é alta, as interações dipolo-dipolo alargam a largura de linha do sinal e as interações de troca mudam o tipo de linha para uma *Lorentziana*. De um modo geral espectros individuais podem assumir algumas formas quando estão na forma diferencial, embora todos eles sejam um único pico no formato integrado, conforme pode ser visto em 4.7.



**Figura 4.7:** Espectros individuais: **(a)** Isotrópico, **(b)** Anisotrópico e **(c)** Anisotrópico<sup>[97]</sup>.

#### 4.6 ESPECTRÔMETRO R.P.E.

Os espectrômetros consistem de uma fonte de microondas, uma cavidade para amostra, um eletroimã, bobinas de modulação que oferecem alta frequência de modulação, diodo detector de estado sólido e equipamentos eletrônicos para aquisição de dados (geralmente integrados a um microcomputador).

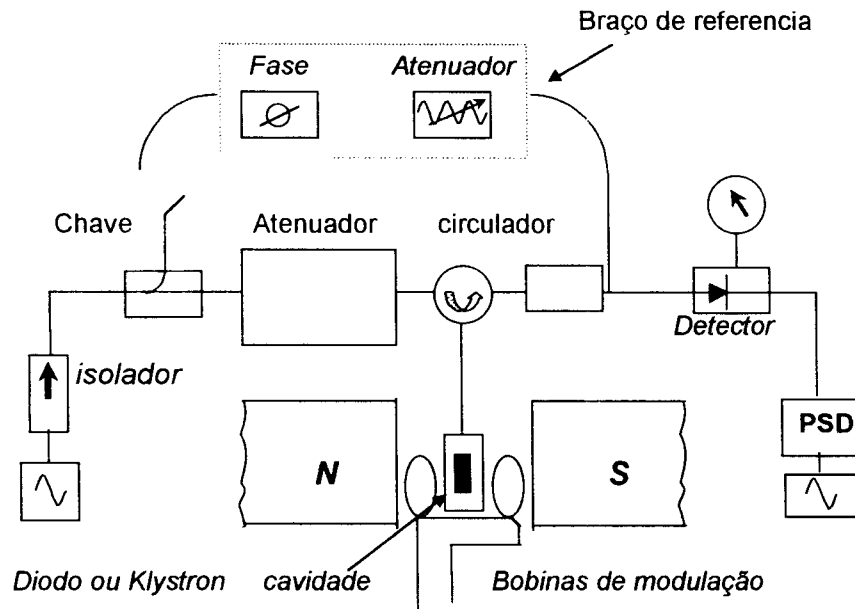
Nos espectrômetros, a microonda gerada através de um oscilador, o qual pode ser uma válvula *Klystron* ou um diodo *Gunn*, é conduzida através de um guia de onda até a cavidade no campo magnético estático produzido por um eletroimã.

A maioria dos espectrômetros opera na banda X, onde a frequência,  $\nu = \omega/2\pi \approx 9,2 \text{ GHz}$  e o campo magnético  $\approx 340 \text{ mT}$ .

A potência de microondas de um diodo *Gunn* deve ser ajustada através do atenuador para medir o espectro R.P.E. com a cavidade adequada.

A amostra é inserida na cavidade na posição de máxima intensidade de  $H_0$  dentro da cavidade que, por sua vez, está situada no campo magnético externo. Na prática, por causa do uso de guias de onda e cabos coaxiais, a frequência de microondas é mantida fixa e o campo magnético do eletroímã é variado a fim de registrar o espectro.

O esquema de um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica com suas partes é mostrado na *Figura 4.8*.



**Figura 4.8:** Ilustração analógica do espectrômetro para medida de ressonância paramagnética eletrônica. PSD: detector sensível de fase<sup>[129]</sup>.

Quando a condição de ressonância é satisfeita, parte da energia da microonda é absorvida pela amostra, resultando em uma mudança do valor  $Q$  da cavidade ressonante, definido como  $2\pi\nu X$  (energia média armazenada na cavidade / energia média dissipada por segundo). O valor  $Q$  depende da geometria e das propriedades dielétricas da cavidade e seus componentes.

Esta variação do valor  $Q$  é detectada por um diodo detector, amplificada e registrada.

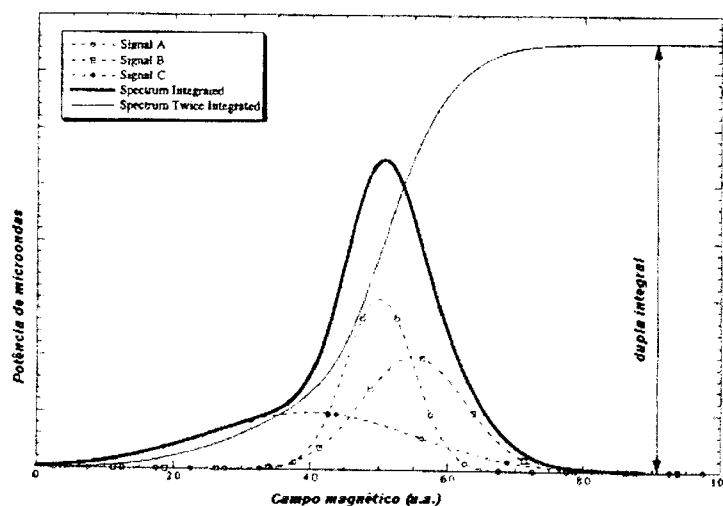
A amplitude do sinal de uma mesma amostra medida em diferentes ganhos pode sofrer uma variação não linear. Este problema pode ser evitado medindo todos os espectros com um mesmo ganho, ou fazendo uma eventual calibração para corrigir possíveis desvios.

Como existe muito ruído junto com o sinal, há um sistema de modulação acoplado à cavidade que sobrepõe ao campo magnético do eletroímã produzido pelas bobinas um outro campo magnético senoidal de 100 kHz de pequena amplitude. Assim, o sinal R.P.E. será modulado com essa frequência de modulação e selecionado no detector sensível de fase em termos dessa frequência e da fase determinada entre o sinal R.P.E. e o sinal de modulação.

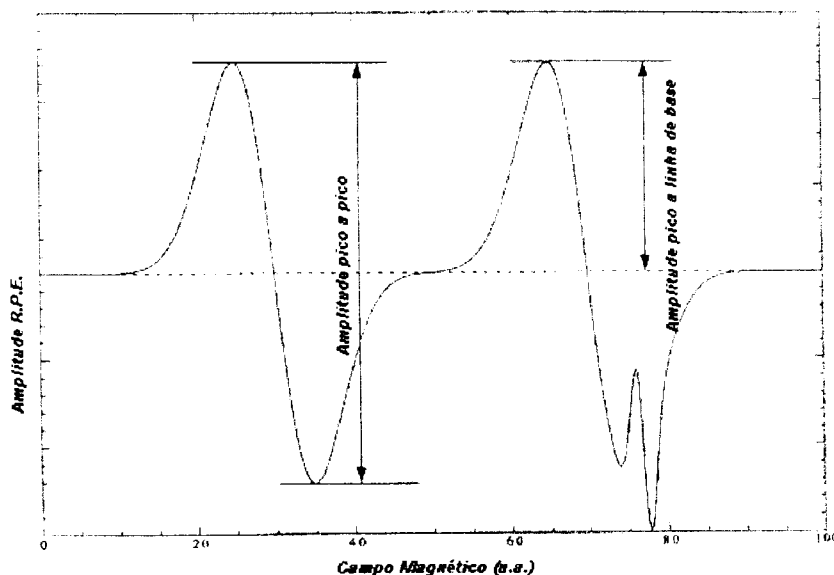
A modulação permite a detecção de pequenos níveis de absorção de microondas aumentando a razão sinal ruído.

O sinal de saída retificado, o qual é apresentado no registrador, é uma linha diferenciada da absorção de microonda ( $dP/dH$ ), como a primeira derivada da curva de absorção.

As técnicas de medida utilizadas baseiam-se na determinação absoluta ou relativa da concentração de spins. Uma determinação absoluta é feita através da dupla integração, a qual permite uma determinação da concentração *total* de spins. Porém, em muitos casos, é aceitável uma determinação relativa dessa concentração através de uma medida da amplitude pico a pico ou pico à linha de base. Ambos os métodos são mostrados na *Figura 4.9* dupla integração e *Figura 4.10* pico a pico e pico à linha de base.



**Figura 4.9:** Dupla integração do espectro de absorção. A área sob a curva de absorção é proporcional ao número total de spins<sup>[83]</sup>



**Figura 4.10:** Amplitude pico a pico e pico à linha de base para sinais isolados não compostos<sup>[83]</sup>.

Na *Figura 4.10* a amplitude pico a pico do espectro diferencial é proporcional à concentração de *spins* (*esquerda*). Nos casos onde os sinais interferem apenas em parte do sinal desejado, a amplitude pico à linha de base pode ser usada (*direita*).

Se a largura do sinal R.P.E. é 0,1 mT, utilizando um espectrômetro comum pode-se detectar um número mínimo de  $10^{10}$  *spins* em cada amostra. Esta sensibilidade é muito alta, se considerar que o número de átomos por  $\text{cm}^3$  em sólidos é da ordem de  $10^{23}$ <sup>[70]</sup>.

Medidas em temperaturas baixas dão uma linha estreita, aumentando a população de *spins* nos estados mais baixos devido ao fator de Boltzman,  $e^{(-g\beta \cdot H_0/kT)}$ , e, também, devido à relação sinal-ruído (S/N)<sup>[70]</sup>.

A relação S/N pode ser melhorada através da acumulação de vários espectros. Porém, isto requer um espectrômetro muito estável.

O nível da potência de microondas deve ser estabelecido a fim de evitar saturação da intensidade do sinal, especialmente em potências baixas de microondas. Uma técnica para separar sinais sobrepostos é através de seus diferentes comportamentos de saturação, medindo a dependência com a potência de microondas.

Uma complicação para o uso quantitativo do espectro R.P.E. é que o campo de microondas não é uniforme através da amostra em uma cavidade típica retangular ou cilíndrica.

#### 4.7 DOSIMETRIA UTILIZANDO R.P.E.

O estudo R.P.E. dos radicais livres induzidos pela radiação objetiva avaliar a aplicação prática desta técnica em dosimetria pessoal. Deste ponto, estão sendo realizados experimentos a fim de estimar o limite mínimo de dose detectável, a natureza da dose resposta, a dependência com a taxa de dose, a dependência energética e a estabilidade do sinal após irradiação, bem como as aplicações práticas da manipulação de amostras, a reprodutibilidade do sinal e a calibração por meio de uma referência interna.

A natureza não destrutiva da detecção R.P.E. também permite o estudo de espécies armadilhadas em amostras biológicas tais como ossos, quartzo, tecidos, remédios, dentes, cabelos, unhas e pele seca, entretanto, a complexidade e instabilidade de alguns sinais pós irradiação, a não homogeneidade e atividade metabólica das amostras e o problema da variabilidade individual complicam consideravelmente as análises quantitativas<sup>[11,12,27,29,39,44,66,72,87,88,90,103,149]</sup>.

Os radicais formados em compostos pela irradiação podem ser usados para dosimetria por R.P.E., com materiais como alanina e quartzo, para os quais foram desenvolvidos sistemas padrões de referência. Estes sistemas são aplicados para dosimetria de doses altas em campos como irradiação de alimentos, esterilização de instrumentos médicos, cura de superfícies, entre outras aplicações.

Durante as últimas décadas aumentou o interesse da dosimetria por R.P.E., com o objetivo de encontrar materiais detectores que possam ser encontrados dentro ou próximos das vítimas de acidentes nucleares. O ideal seria obter materiais com alta sensibilidade no limite de doses baixas.

A energia depositada na amostra pela radiação gama depende da energia da radiação incidente, da composição do material e dos coeficientes

mássicos de atenuação e coeficientes mássicos de absorção de energia para cada um dos elementos que compõem o material dosimétrico. A amplitude do espectro R.P.E. é diretamente proporcional a essa energia absorvida. Essa característica é procurada nos materiais candidatos a dosímetros, pois, assim, é possível obter uma relação linear entre a energia absorvida e o número de radicais livres formados.

O sucesso do uso da dosimetria de radicais livres em situações de emergência é fortemente influenciada pela identificação dos materiais que satisfazem as seguintes condições<sup>[103,104,105,110,111,112,114]</sup>.

- materiais pessoais usados por cada família;
- número atômico efetivo próximo ao do tecido humano;
- facilidade na preparação da amostra;
- dose mínima detectável de 0,1 Gy ou menos;
- intervalo de linearidade entre 0,1 e 20 Gy;
- decaimento mínimo (menos que 3% ao mês após a irradiação);
- sinal R.P.E. inerente pequeno ou desprezível.

A maioria dos materiais de estado sólido tem limitações baseadas nos critérios citados anteriormente, e não há um método de retrospectiva de dosimetria biológica aceito universalmente. Entre os candidatos citamos os aminoácidos, particularmente a alanina, os tecidos calcificados e os açúcares, que são equivalentes ao tecido, baratos, estáveis e apresentam um sinal relativamente simples.

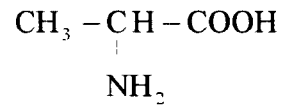
Porém, é importante acrescentar que a experiência tem mostrado que é difícil obter a estimativa da dose pós acidente. As principais contribuições aos erros são:

- incerteza na posição ou movimento da vítima;
- não uniformidade dos campos de radiação em exposições agudas;
- duração da exposição;
- incertezas no tempo exato ou história da exposição.

## 4.8 MATERIAIS UTILIZADOS COMO DOSÍMETROS R.P.E. EM SITUAÇÕES DE ACIDENTE

### 4.8.1 ALANINA

A alanina<sup>[13,50,58,93,94,132,133,134,146,161]</sup> é um aminoácido do tipo :

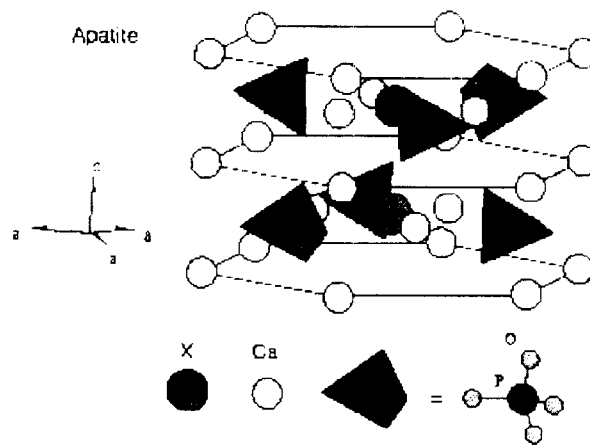


Estudos sobre a degradação da glicina e da alanina induzidos pela radiação mostram que os principais produtos formados são amônia, dióxido de carbono, aminas e ácidos, sugerindo que a degradação é devida, principalmente, a reações de deaminação<sup>[50,133]</sup>.

Entre os radicais gerados pela radiação, a espécie  $\dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH} - \text{COOH}$  é predominante à temperatura ambiente. Esses radicais podem ser analisados e quantificados por ressonância paramagnética eletrônica.

### 4.8.2 TECIDOS CALCIFICADOS (HIDROXIAPATITA, OSSOS E DENTES)

Os tecidos calcificados consistem de uma parte orgânica chamada colágeno e uma parte inorgânica, a apatita, cuja fórmula molecular é  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2]$ ;  $\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ <sup>[24,65,92,128,130,142,151,155]</sup>. A estrutura cristalina da apatita é mostrada na *Figura 4.11*.



**Figura 4.11:** Estrutura cristalina da apatita  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2]$ ; X = OH, F, Cl. Parâmetros de rede: Hidroxiapatita (X = OH):  $a = 0,941$   $c = 0,687$  nm; Fluorapatita (X = F):  $a = 0,935$   $c = 0,687$  nm<sup>[70]</sup>.

A radiação ionizante cria centros paramagnéticos tanto na parte orgânica quanto na mineral, cujas estruturas locais estão intimamente relacionadas com sua estabilidade.

Os defeitos na apatita são complicados devido ao tamanho grande da célula unitária e da simetria envolvida.

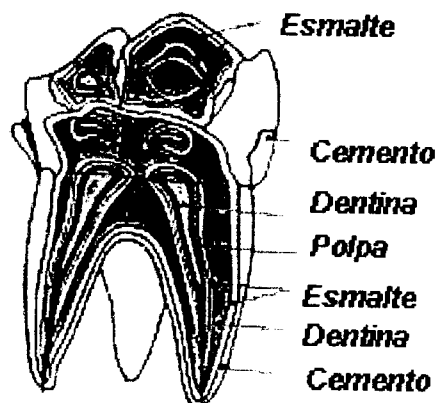
A apatita muda sua estrutura devido à substituição de íons por impurezas catiônicas e aniônicas<sup>[8,10,20,21,70,101,142,155,160]</sup>, constituindo assim um sistema aberto ao ambiente. Sabe-se que:

- (1)  $\text{Ca}^{2+}$  pode ser substituído por cátions monovalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{H}^+$ ), divalentes ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc.) e cátions trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , etc.);
- (2)  $\text{OH}^-$  pode ser substituído por ânions monovalentes ( $\text{F}^-$  e  $\text{Cl}^-$ ), divalentes ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou moléculas neutras de  $\text{H}_2\text{O}$  .
- (3) Um íon fosfato tetraédrico ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) pode ser substituído por ânions moleculares divalentes ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc.) e trivalentes ( $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{As}_4\text{O}^{3-}$ , etc.).

Os radicais observados em tecidos calcificados como ossos, dentes, carbonatos e silicatos são estáveis por milhões de anos o que permite sua aplicação em trabalhos de datação e dosimetria. A ressonância paramagnética,

entre outras técnicas espectroscópicas, foi usada extensivamente para caracterizar os centros paramagnéticos criados pela radiação ionizante na hidroxiapatita de esmalte dentário e ossos<sup>[2,15,22,26,47,52,62,78,81,119,120,126,127,144,147,148]</sup>

Os dentes consistem de três tecidos principais: dentina, esmalte e cimento (*Figura 4.12*). O esmalte contém 95-98% de hidroxiapatita e uns poucos por cento de material orgânico, enquanto os ossos possuem cerca de 60 % de hidroxiapatita<sup>[46,70,134,135,152]</sup>



**Figura 4.12:** Representação esquemática dos tecidos de um dente humano: esmalte, dentina, cimento e polpa<sup>[80]</sup>.

O emprego de esmalte extraído dos dentes para avaliação da dose individual foi estudado primeiramente por Ikeya<sup>[66,67,68,69]</sup> em sobreviventes da bomba atômica de Hiroshima e Nagasaki, posteriormente por Ishi<sup>[78,79]</sup> e Serezhnikov<sup>[144]</sup> para vítimas do acidente de Chernobyl e por Romanyuka<sup>[136,137]</sup> para os trabalhadores nucleares de Mayak, e por Wieser<sup>[163]</sup> para os residentes próximos ao rio Techa na região dos Montes Urais.

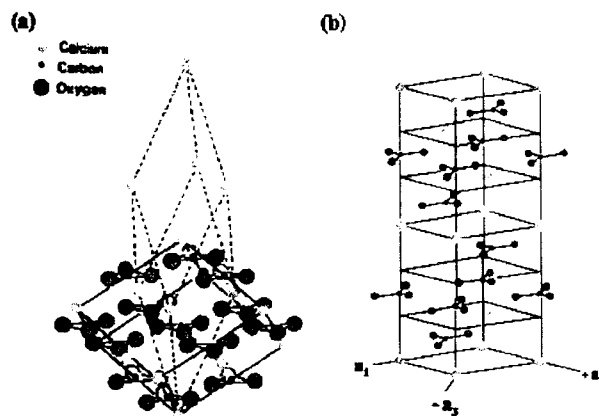
### 4.8.3 CARBONATO DE CÁLCIO EXTRAÍDO DA CASCA DE OVO - CALCITA

Carbonatos são minerais comuns na natureza. A unidade básica constituinte de todos os minerais carbonatos é o íon molecular  $\text{CO}_3^{2-}$ . O carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , tem duas estruturas cristalinas principais: a *calcita* e a *aragonita*<sup>[19,70,102,153]</sup>.

A calcita, com simetria trigonal (romboédrica), é termodinamicamente estável na forma de  $\text{CaCO}_3$  puro à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, aparecendo como constituinte de rochas, estalagmites e estalactites. Os defeitos induzidos pela radiação ionizante são centros de elétrons,  $\text{CO}_3^{3-}$  e centros de buracos  $\text{CO}_3^-$ . Também é formada uma vacância de oxigênio com um elétron, na verdade o íon molecular  $\text{CO}_2^{-[70]}$ .

Modelos de defeitos induzidos pela radiação em  $\text{CaCO}_3$  são descritos utilizando-se monocristais ou amostras em pó, seja na forma pura ou dopados com impurezas.

A calcita consiste do cátion divalente,  $\text{Ca}^{2+}$ , e o ânion molecular triplanar divalente,  $\text{CO}_3^{2-}$  com orbitais moleculares hibridizados  $sp^2$ . Três células unitárias diferentes de calcita são mostradas na *Figura 4.13*. A célula unitária verdadeira mostrada pelas linhas pontilhadas em (a) é um romboédrio alto e fino contendo duas fórmulas unitárias. Uma clivagem do cristal em uma célula um pouco mais grossa, mostrado pela linha sólida em (a) é a célula unitária hexagonal, mostrando camadas alternadas de íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  dispostos ao longo do eixo - c, como mostrado em (b). Cada grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  dentro da camada tem uma orientação comum, a qual está invertida em um ângulo de  $180^\circ$  em relação à camada adjacente. As direções das ligações C-O são coincidentes com os três eixos a. No íon  $\text{CO}_3^{2-}$ , os átomos de carbono ocupam o centro de um triângulo equilátero de oxigênio<sup>[70]</sup>.



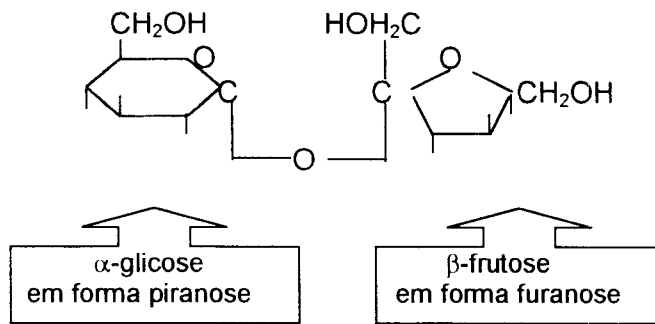
**Figura 4.13:** Estrutura cristalina da calcita; **(a)** Célula unitária verdadeira romboédrica é representada pelas linhas pontilhadas e célula clivada representada pelas linhas sólidas. **(b)** Célula unitária hexagonal;  $a_1=a_2=a_3=0,499$  nm e  $c=0,171$  nm<sup>[70]</sup>.

A aragonita, com estrutura ortorrômbica, é menos comum e menos estável que a calcita. Ela aparece em ambientes caracterizados por temperaturas baixas e alta pressão. Algumas conchas, pérolas, corais e outras estruturas marinhas de origem biológica são constituídas por aragonita.

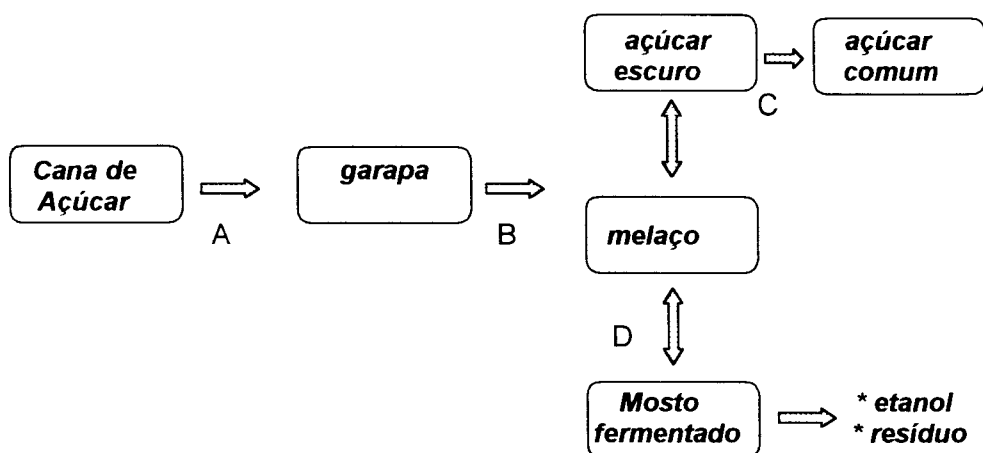
#### 4.8.4 AÇÚCARES

Entre os açúcares mais comuns cita-se a sacarose, que é um material adequado para dosimetria em situações de acidente, por apresentar uma grande pureza (98 % em todos os casos, exceto para açúcares escuros) e por estar distribuída em quase todos os lares<sup>[43,110,112,113,115,116,158]</sup>.

A sacarose é um dissacarídeo de fórmula  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , encontrado principalmente na cana de açúcar e na beterraba. Estruturalmente a sacarose resulta da “condensação” (união de uma molécula de glicose e uma molécula de frutose com eliminação de uma molécula de água), cujo esquema é mostrado abaixo :



No Brasil, a sacarose é obtida por cristalização do caldo de cana e utilizada na alimentação e fabrico do álcool entre outras coisas. Esquemáticamente, o processo é o seguinte:



onde A: trituração em moendas, B: concentração; C: refinação; D: fermentação; E: destilação.

Quando as amostras de sacarose são irradiadas formam-se radicais de diversas espécies que ficam armazenados na matriz do cristal os quais ainda não foram completamente identificados. Porém, é possível dizer que o tempo de vida desses materiais é suficientemente grande, fazendo com que os mesmos possam ser utilizados em dosimetria em situações de emergência<sup>[43,110,112,113,115]</sup>.

## CAPÍTULO 5

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 5.0 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Este trabalho foi parcialmente realizado no Departamento de Calibração e Dosimetria (ND) do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) em colaboração com o Laboratório de Biofísica do IFUSP (Instituto de Física da Universidade de São Paulo).

As irradiações com radiação gama e elétrons foram realizadas no Departamento de Técnicas Nucleares na Engenharia e Indústria (TE-IPEN) e as irradiações com nêutrons foram realizadas no IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria -RJ).

#### 5.1 SISTEMA DOSIMÉTRICO DESENVOLVIDO

O sistema dosimétrico proposto consiste na avaliação da resposta R.P.E. das amostras em função da dose absorvida, do tipo de radiação e da energia da radiação incidente entre outros fatores que serão detalhados no *Capítulo 6*.

As amostras utilizadas para esse propósito foram preparadas com diferentes massas para se obter o volume médio adequado às leituras na cavidade do espectrômetro.

Para avaliar quantitativamente a resposta em termos da dose absorvida foi desenvolvida uma metodologia baseada na determinação da amplitude pico a pico do sinal principal em cada caso.

## 5.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Dentre os vários materiais que apresentam uma resposta R.P.E. à radiação escolheu-se aqueles descritos no *tópico 4.8 do Capítulo 4*:

### 5.2.1 ALANINA

A alanina não está entre os candidatos a dosímetros em situações de emergência, mas por constituir um padrão secundário, ela foi estudada com o intuito de promover comparações ou calibrações necessárias.

Como não há variação significativa de sensibilidade entre os vários tipos de alanina, utilizou-se a DL-alanina obtida do laboratório Merck, que possui um alto grau de pureza e é fornecida na forma de pó com grãos de tamanho entre 80 e 200  $\mu\text{m}$ . Não é possível a reutilização da alanina irradiada, pois os radicais livres ficam presos na matriz do cristal durante anos e se recombinam ao acaso. Para obtenção das curvas de dose resposta foram utilizadas amostras com 200 mg. A *Tabela 5.1* mostra a composição química da alanina comparada com o tecido humano:

**Tabela 5.1-** Composição química (%) do tecido humano e da alanina<sup>[76]</sup>.

<i>Elemento</i>	<i>ICRU (tecido)</i>	<i>Alanina</i>
H	10,2	7,920
C	12,3	40,44
N	3,50	15,72
O	72,9	35,92

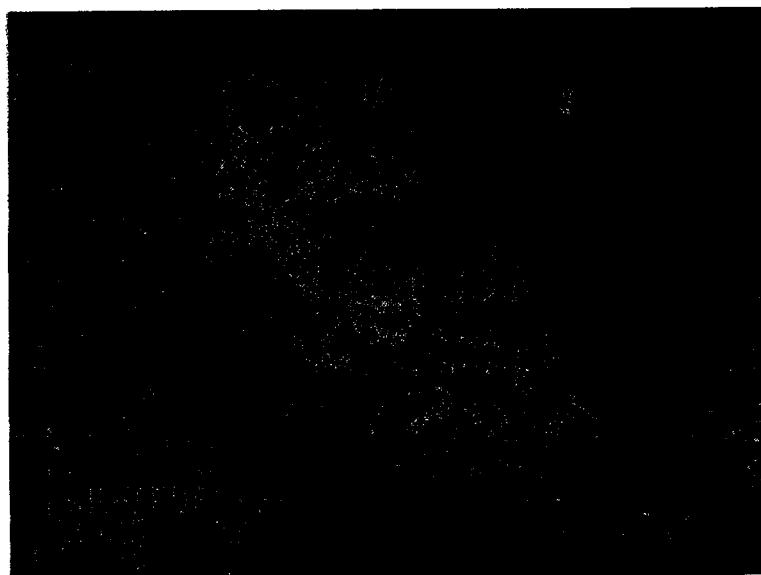
## 5.2.2 TECIDOS CALCIFICADOS

### 5.2.2.1 HIDROXIAPATITA SINTÉTICA

Foi utilizada a hidroxiapatita<sup>[16,27,28,70,101]</sup>,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – Hap, de densidade  $3,158 \text{ g.cm}^{-3}$ , com grãos de  $30 \mu\text{m}$  de tamanho, produzida no laboratório de Materiais do IPEN a partir da reação química entre nitrato de cálcio e fosfato de amônia e sintetizada pelo processo de cristalização industrial. Sua principal aplicação é preencher e remodelar tecidos duros, substituindo parte de ossos e dentes, principalmente no caso de traumatismos com perda de substância óssea, cistos ou tumores benignos e colocação de próteses de articulações artificiais.

A caracterização desse material consiste na medida de sua pureza, cristalinidade e definição da morfologia. Para garantir que essa matéria prima seja a mais pura possível, o produto passa por análises químicas, medidas de difração e de fluorescência de raios X, absorção infravermelho e microscopia eletrônica<sup>[10,17,22,28,36]</sup>.

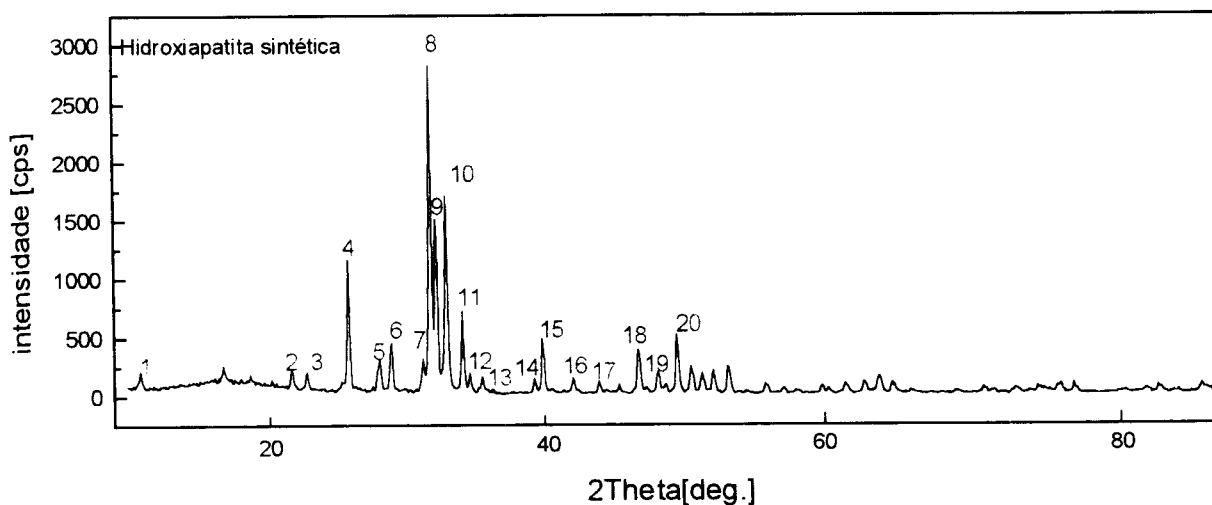
Diversas análises por microscopia eletrônica das amostras utilizadas foram feitas com o objetivo de identificar o tipo de cristal; os resultados obtidos são mostrados na *Figura 5.1*.



**Figura 5.1:** Hidroxiapatita sintética produzida no IPEN pelo laboratório de materiais e analisada por microscopia eletrônica de varredura no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física: LME-IFUSP (tamanho do grão  $30 \mu\text{m}$ ).

Observando a hidroxiapatita é possível verificar que seus cristais apresentam-se como prismas hexagonais muito parecidos com os que constituem a apatita natural.

Os resultados da análise por difração com raios X são mostrados na *Figura 5.2*.



**Figura 5.2** : Amostras de hidroxiapatita sintética analisadas por difração de raios X . A identificação de cada pico é apresentada na *Tabela 5.2*.

**Tabela 5.2-** Características dos picos apresentados na *Figura 5.2* para amostras de hidroxiapatita sintética:

Pico N°	2 θ	Valor-d	Intensidade	I/I <sub>0</sub>
1	10,940	8,0806	231	10
2	21,900	4,0551	236	10
3	22,960	3,8703	217	8
4	25,980	3,4268	1184	42
5	28,200	3,1619	321	12
6	29,060	3,0702	491	18
7	31,300	2,8554	320	12
8	31,900	2,8031	2833	100
9	32,320	2,7676	1560	56
10	33,40	2,7089	1761	64

**Tabela 5.2-** Características dos picos apresentados na *Figura 5.2* para amostras de hidroxiapatita sintética:

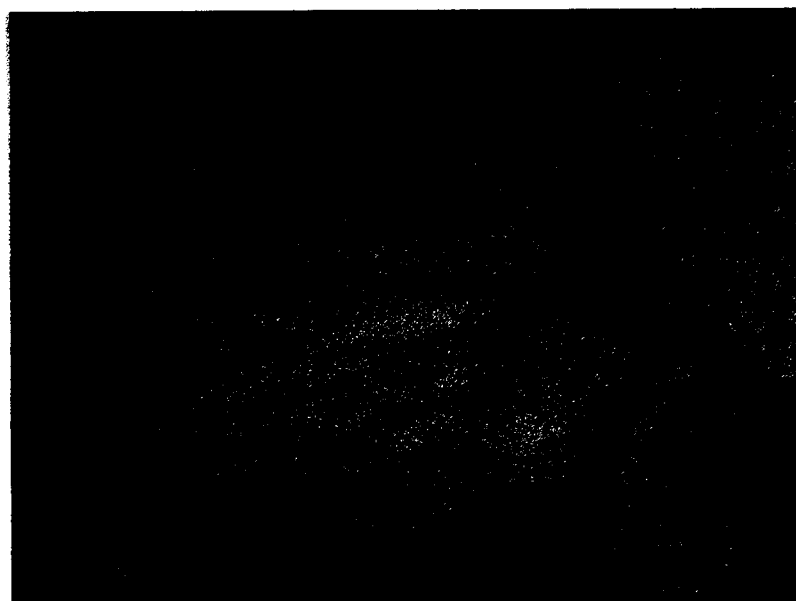
Pico N°	2 $\theta$ (graus)	Valor-d	Intensidade	I/I <sub>0</sub>
11	34.180	2,6211	697	26
12	34.700	2,5830	190	8
13	35.580	2,5211	154	6
14	39.320	2,2895	141	6
15	39.940	2,2554	459	18
16	42.120	2,1436	147	6
17	43.980	2,0571	120	6
18	46.820	1,9387	433	16
19	48.220	1,8857	208	8
20	49.600	1,8364	509	18

#### 5.2.2.2 OSSO BOVINO

Além da hidroxiapatita sintética, utilizou-se também a hidroxiapatita encontrada em amostras naturais como o osso bovino. Com o objetivo de comparar os cristais de hidroxiapatita realizou-se também uma análise por microscopia eletrônica de amostras de osso bovino. Os resultados obtidos são mostrados na *Figura 5.3* para amostras que não foram calcinadas e na *Figura 5.4* para as amostras calcinadas. Esse material apresenta uma morfologia muito diferente daquela apresentada pelo material sintético.



**Figura 5.3:** Cristais de osso bovino analisados por microscopia eletrônica de varredura no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP: LME-IFUSP (tamanho de grão: 80-200  $\mu\text{m}$ ).



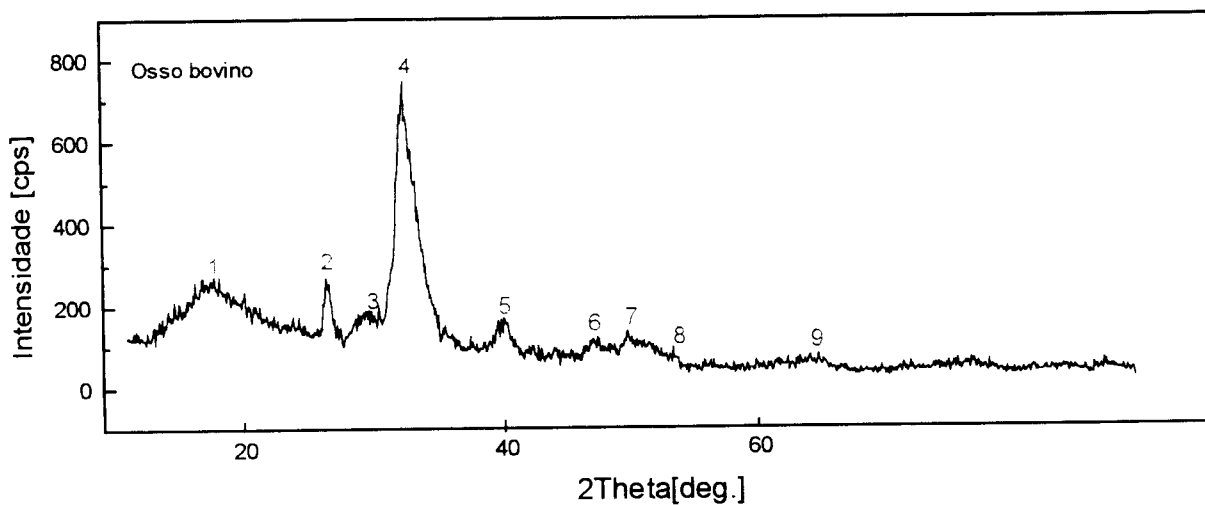
**Figura 5.4:** Cristais de osso bovino calcinados durante 1h e analisados por microscopia eletrônica de varredura no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP: LME-IFUSP (tamanho de grão: 80-200  $\mu\text{m}$ ).

Foi tomado cuidado para evitar contaminação com material orgânico durante a preparação das amostras, assim, foram retirados todos os resíduos de gordura e carnes, a

seguir as peças foram lavadas e introduzidas em nitrogênio líquido a fim de permitir a quebra.

A interpretação da análise por difração com raios X mostra que o mineral ósseo é um sistema de 2 fases, onde uma fase consiste de pequenos cristais, os quais são semelhantes entre si mas não são idênticos à hidroxiapatita, e, uma segunda fase amorfa, no senso de que ela não dá um aumento da resolução do padrão de difração com raios X<sup>[8,10]</sup>.

Os picos resultantes da análise por difração por raios X do mineral ósseo são apresentados na *Figura 5.5*. A identificação de cada pico é apresentada na *Tabela 5.3*.



**Figura 5.5** : Amostras naturais de osso bovino analisadas por difração por raios X. A identificação de cada pico é apresentada na *Tabela 5.3*.

**Tabela 5.3-** Características dos picos apresentados na *Figura 5.4* obtidos para amostras de osso bovino através da análise por difração de raios X.

Pico N°.	2 $\theta$ (graus)	Valor-d	Intensidade	I/I <sub>o</sub>
1	16.960	5.2235	694	46
2	25.940	3.4320	472	32
3	29.220	3.0538	425	28
4	32.000	2.7945	1498	100
5	39.900	2.2576	420	28
6	46.860	1.9372	395	26
7	49.760	1.8309	400	27
8	53.240	1.7191	239	16
9	64.100	1.4516	219	15

A estrutura do material amorfo foi investigada e acredita-se ser um fosfato tricálcio hidratado, consistindo de pequenos "clusters" de íons agregados com orientação randômica, observados por microscopia eletrônica de transmissão. Não está claro se o fosfato de cálcio amorfo presente no osso é idêntico ao encontrado em apatitas sintéticas, contudo, pode-se dizer que os minerais ósseos possuem concentrações de  $\text{CO}_3^{2-}$  semelhantes à da hidroxiapatita sintética<sup>[8,20,21,70]</sup>.

Como a quantidade de água presente nas amostras pode reduzir o fator de qualidade da cavidade, as amostras foram liofilizadas e trituradas utilizando-se um almofariz.

Para eliminar o sinal R.P.E. devido aos radicais formados na matriz orgânica, as amostras foram aquecidas durante uma hora a 673 K.

As amostras foram separadas quanto ao tamanho do grão em três grupos (< 80  $\mu\text{m}$ , 80- 200  $\mu\text{m}$ , > 200 $\mu\text{m}$ ). Para construção da curva de calibração utilizou-se amostras com 400 mg e grãos entre 80 e 200  $\mu\text{m}$ .

As simulações em computadores e a subtração espectral dos sinais de *background-BG* são difíceis quando o espectro R.P.E é resultante de uma mudança contínua da concentração dos sinais multipletes. Além do mais, a anisotropia do sinal da hidroxiapatita é difícil de simular. Assim, as subtrações foram efetuadas utilizando-se o programa WINEPR .

Foi considerada nas medidas a intensidade do sinal principal induzido pela radiação, medido pico a pico. Para os casos onde o sinal era muito fraco realizou-se a leitura acumulada de 100 varreduras para cada espectro.

A avaliação da dose baseia-se na aditividade da re-irradiação do osso com medidas da intensidade do sinal RPE em cada intervalo de dose. A exatidão do método depende da manutenção de uma orientação constante do fragmento de osso no campo magnético durante cada leitura. Portanto, estudou-se a dependência do sinal com a variação angular.

Apesar de serem usadas nesse trabalho apenas as amostras de osso bovino, Panepucci e colaboradores mostraram que várias amostras de ossos caninos, bovinos e humanos apresentam respostas idênticas dentro de  $\pm 7\%$  num intervalo de dose entre 2-200 Gy<sup>[126,150,156,157]</sup>.

### 5.2.2.3 DENTES

Há três aspectos tecnológicos importantes quando se trata de análise retrospectiva por RPE utilizando dentes: preparação da amostra, avaliação do sinal RPE e procedimento de reconstrução da dose.

Os dentes utilizados nesse estudo foram obtidos de clínicas dentárias e do Instituto de Física de Ribeirão Preto. Dentes com sinais de doenças ou descoloração foram descartados.

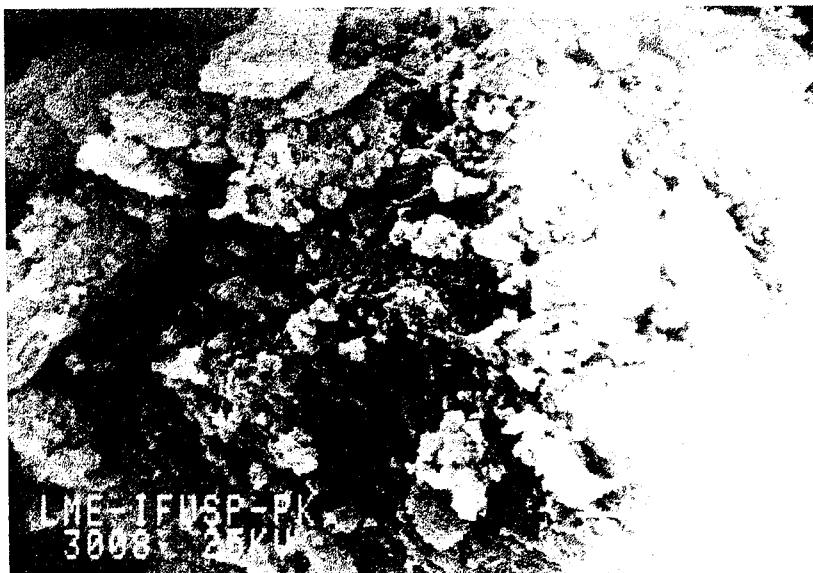
A preparação da amostra geralmente começa com a separação mecânica dos tecidos constituintes dos dentes; cáries, placas e dentina são removidos primeiramente<sup>[5,25]</sup>.

A dentina foi cuidadosamente separada do esmalte utilizando-se equipamentos dentários, pois esse processo de separação é a parte principal na exatidão da determinação da dose<sup>[38,55,56,57,98,118]</sup>. A dentina foi usada para subtração da componente nativa com excelentes resultados.

As características da dentina são semelhantes às do esmalte, com exceção da redução na sensibilidade.

Após a separação mecânica as amostras foram submetidas a 3 horas de tratamento em banho ultrassônico com água destilada e posteriormente enxaguadas e secas à temperatura ambiente.

As amostras secas foram trituradas com o auxílio de um almofariz e separados em grãos com três tamanhos diferentes ( $< 80 \mu\text{m}$ ,  $80-200 \mu\text{m}$ ,  $> 200 \mu\text{m}$ ). A *Figura 5.6* mostra uma análise dos cristais de fluorapatita.



**Figura 5.6:** Cristais de esmalte extraídos dos dentes e analisados por microscopia eletrônica de varredura no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP- LME-IFUSP (tamanho de grão: 80-200  $\mu\text{m}$ ).

A primeira derivada do espectro de absorção paramagnético foi registrada à temperatura ambiente com o espectrômetro R.P.E. operando na banda -X.

Os espectros de amostras não irradiadas foram obtidos com o objetivo de fazer a respectiva subtração dos sinais nativos presentes nas amostras e os induzidos pelo processo mecânico de trituração e separação do esmalte e dentina.

Amostras com tamanhos de grão entre 80 e 200  $\mu\text{m}$  e massa total 400 mg foram utilizadas na obtenção da curva de calibração.

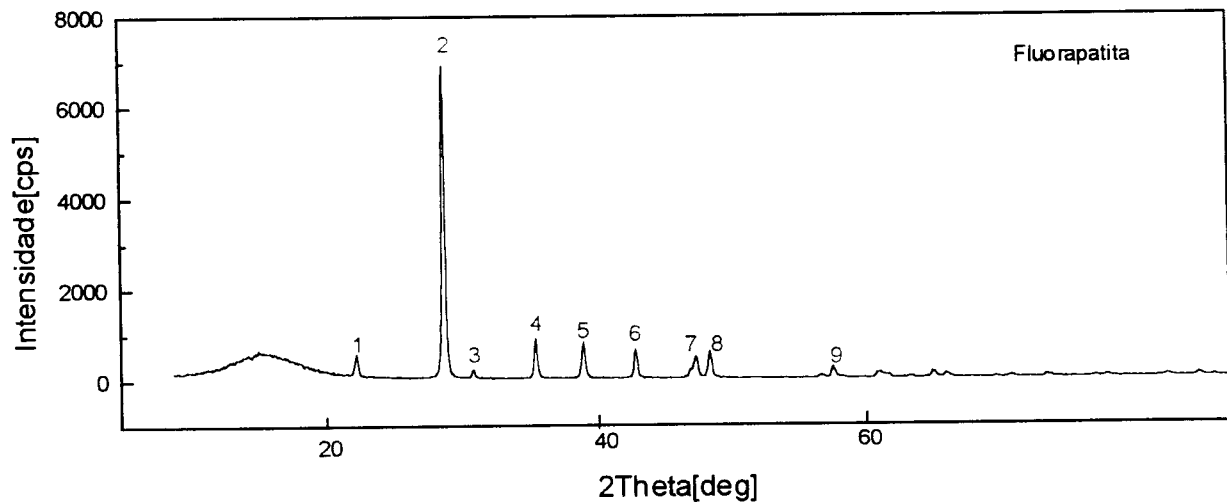
Para o caso dos dentes, também considerou-se a intensidade do sinal principal induzido pela radiação medido pico a pico. Para os casos onde o sinal era muito fraco realizou-se a leitura considerando 100 varreduras para cada espectro.

O fator de desdobramento espectroscópico,  $g$ , é determinado diretamente utilizando-se programas adequados de conversão para o programa *origin 4.0*, o qual também permite calcular as derivadas das curvas *gaussianas* e *lorentzianas*.

O padrão de difração por raios X indica que os cristais do esmalte dentário estão aproximadamente alinhados ao longo do comprimento do prisma em um arranjo ordenado.

Maiores complicações surgem na medida do sinal R.P.E. da hidroxiapatita obtida tanto dos ossos quanto do esmalte dentário devido à presença de um sinal nativo e a produção de sinais adicionais causados por traumas mecânicos ou exposição a outros tipos de radiação e que se sobrepõem ao sinal *radiogênico* (devido à radiação). Assim, realizou-se as leituras de amostras não irradiadas, com o objetivo de realizar as subtrações necessárias. A obtenção do sinal nativo deve ser nas mesmas condições que o sinal radiogênico.

Essas amostras também foram analisadas por difração por raios X, com o objetivo de verificar qual o tipo de hidroxiapatita que aparece no esmalte dentário. Os resultados são apresentados na *Figura 5.7*.



**Figura 5.7:** Amostras naturais de fluorapatita naturais analisadas por difração por raios X. A identificação de cada pico é apresentada na *Tabela 5.4*.

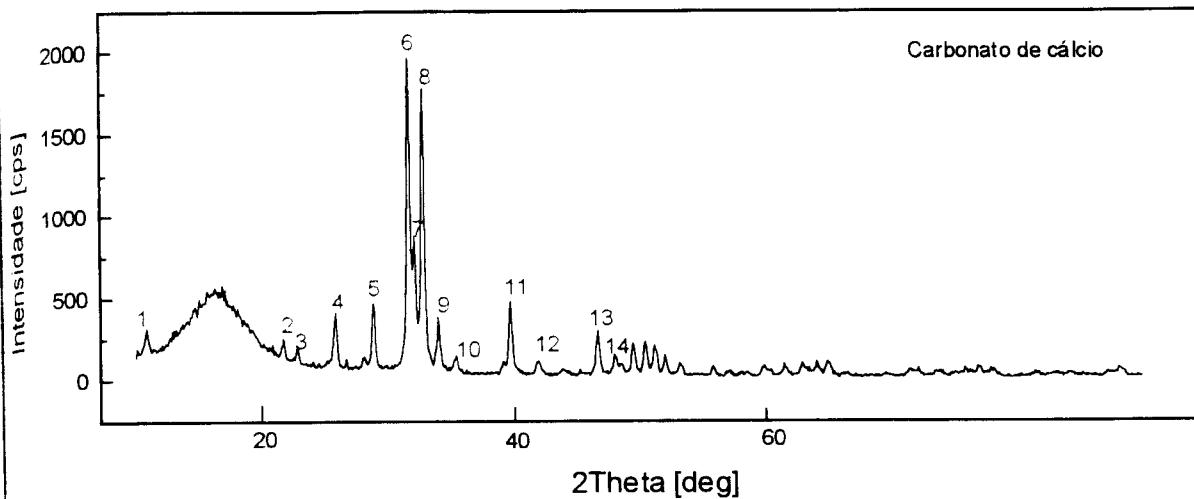
**Tabela 5.4-** Características dos picos apresentados na *Figura 5.7*. Obtidos para amostras de fluorapatita natural extraída do esmalte dentário:

Pico No.	2 $\theta$ (graus)	Valor d	Intensidade	I/I <sub>0</sub>
1	23.180	3,8340	612	10
2	29.520	3,0234	7197	100
3	31.600	2,8290	244	4
4	36.120	2,4847	897	14
5	39.560	2,2762	814	12
6	43.320	2,0869	684	10
7	47.240	1,9225	231	4
8	47.660	1,9065	524	8
9	48.660	1,8697	598	10
10	57.560	1,5999	267	4
11	60.840	1,5213	162	4
12	64.820	1,4372	157	4

#### 5.2.2.4 CARBONATO DE CÁLCIO EXTRAÍDO DA CASCA DE OVO

Foram utilizadas cascas de ovos de galinha, das quais foram retiradas apenas a película protetora interna, a qual é constituída de proteínas. As cascas foram lavadas e secas à temperatura ambiente e trituradas em diferentes tamanhos de grãos (< 80  $\mu\text{m}$ , 80-200  $\mu\text{m}$ , >200  $\mu\text{m}$ ).

As amostras foram submetidas a uma análise por difração com raios -X com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes. O difratograma permitiu a identificação da presença de carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , e sugere mais uma fase que não foi possível identificar devido ao pequeno número de picos (dois). A unidade básica constituinte de todos os minerais carbonatos é o íon molecular  $\text{CO}_3^{2-}$  [70]. Os resultados na análise por difração por raios X é apresentada na *Figura 5.8*.



**Figura 5.8:** Amostras de Carbonato de cálcio extraído da casca do ovo. A identificação de cada pico é apresentada na *Tabela 5.5*.

**Tabela 5.5-** Características dos picos apresentados na *Figura 5.8*. obtidos para amostras de carbonato de cálcio através da análise por difração de raios X.

Pico No.	2 $\theta$ (graus)	Valor -d	Intensidade	I/I <sub>0</sub>
1	10.820	8,1700	304	16
2	21.720	4,0883	227	12
3	22.800	3,8971	183	10
4	25.920	3,4346	423	22
5	28.920	3,0848	503	26
6	31.760	2,8151	2055	100
7	32.220	2,7760	858	42
8	32.880	2,7217	1881	92
9	34.060	2,6301	367	18
10	35.500	2,5266	136	8
11	39.760	2,2652	477	24
12	41.940	2,1533	117	6
13	46.660	1,9450	289	16
14	48.040	1,8923	154	8
15	49.480	1.8406	237	12

Os parâmetros utilizados no difratômetro de raios X para análise por difração com raios -x de todas as amostras é apresentado na *Tabela 5.6*.

**Tabela 5.6-** Parâmetros utilizados no difratômetro de Raios X-B para todas as amostras

<b>Tensão</b>	40 kV	<b>Escala</b>	$8 \times 10^3$
<b>Fendas</b>	1grau	<b>Corrente</b>	20 mA
<b>Velocidade do papel</b>	10 mm/min	<b>Velocidade do Goniômetro</b>	$2^0$ /min
<b>Filtro</b>	Mn	<b>Constante de Tempo</b>	1 Seg.

As amostras também foram submetidas à análise por microscopia eletrônica com o objetivo de identificar a morfologia do material que as constitui. As amostras foram divididas em dois grupos: um sem calcinar (*Figura 5.9*) e outro calcinado a 673 K durante 1 hora (*Figura 5.10*).



**Figura 5.9:** Cristais de carbonato de cálcio extraídos da casca do ovo de galinha e analisados por microscopia eletrônica de varredura no LME-IFUSP (tamanho de grão: 80-200  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 5.10:** Cristais de carbonato de cálcio extraídos da casca do ovo de galinha, calcinados durante 1 h e analisados por microscopia eletrônica de varredura no LME-IFUSP (tamanho de grão: 80-200  $\mu\text{m}$ ).

Uma observação desses resultados nos permite dizer que essas amostras mudam muito sua morfologia após o processo de calcinação. As amostras naturais apresentam-se como um enorme bloco, ligado, talvez, pelos seus constituintes orgânicos, em contraposição às amostras calcinadas que apresentam-se separadas.

### 5.2.3 AÇÚCARES

Foram utilizados dois tipos de açúcares: a *sacarose* e o *destrosol*. As amostras não receberam nenhum tratamento preliminar porque medidas R.P.E. mostram que as amostras apresentam um sinal nativo baixo. Como a sacarose utilizada provém de diferentes fabricantes, realizou-se uma análise semiquantitativa por espectrografia de emissão com o objetivo de verificar o grau de pureza de cada amostra. A *Tabela 5.7* mostra os resultados obtidos para amostras de sacarose extraídas da cana-de-açúcar. Quanto ao *destrosol*, utilizou-se o disponível no mercado proveniente de um único tipo de fabricante.

**Tabela 5.7- Análise Semiquantitativa da sacarose extraída da cana-de-açúcar por Espectrografia de Emissão:**

<i>Elemento</i>	<i>Resultado</i>	<i>Elemento</i>	<i>Resultado</i>
<b>B</b>	0,003%	<b>Pb</b>	0,0045%
<b>P</b>	0,15%	<b>Sn</b>	0,003%
<b>Fe</b>	0,0075%	<b>Bi</b>	0,0015%
<b>Cr</b>	0,0045%	<b>V</b>	0,003%
<b>Ni</b>	0,0045%	<b>Cu</b>	0,0045%
<b>Zn</b>	0,15%	<b>Ba</b>	0,015%
<b>Si</b>	0,006%	<b>Co</b>	0,0045%
<b>Al</b>	0,006%	<b>Ca</b>	0,0075%
<b>Mn</b>	0,0015%	<b>Sb</b>	0,0045%
<b>Mg</b>	0,0045%		

As amostras também foram analisadas quanto ao tamanho do grão e separadas em três grupos (< 80  $\mu\text{m}$ , 80- 200  $\mu\text{m}$ , > 200  $\mu\text{m}$ ) .

### **5. 3. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS**

Os equipamentos utilizados nesse trabalho são divididos em dois grupos: irradiação e leitura das amostras. As amostras, após trituradas, foram pesadas com o auxílio de uma balança analítica (Mettler-USA) com precisão de 0,0001.

#### **5.3.1 SISTEMA DE IRRADIAÇÃO GAMA**

As irradiações das amostras com radiação gama foram sempre realizadas em concordância com a condição de equilíbrio eletrônico. Por se tratar de pó, elas foram acondicionadas em sacos plásticos extremamente finos entre placas de lucite (3 mm de espessura).

Como a resposta pode variar com a espessura da amostra, utilizou-se sempre a mesma espessura.

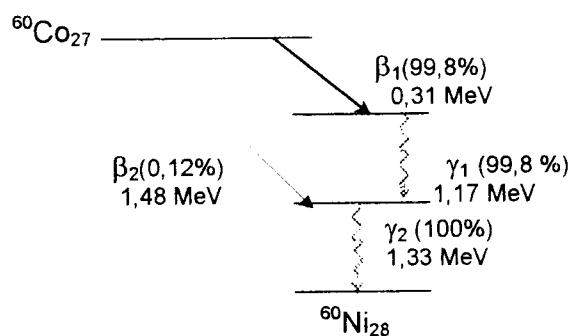
Quando as amostras foram irradiadas à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) , primeiramente foram separadas em alíquotas e acondicionadas em capilares de quartzo para a selagem. Durante toda a irradiação elas foram mantidas em garrafas térmicas contendo nitrogênio líquido.

Foram realizadas irradiações para diferentes valores de dose, sendo que para cada dose foram irradiadas 5 amostras.

As exposições à radiação gama foram efetuadas utilizando-se uma fonte de Co-60 tipo panorâmica (YOSHIZAWA KIKO Co, LTDA), cuja meia vida é de 5,27 anos e a energia média está em torno de 1,25 MeV, pertencente ao Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria (TE), do IPEN , montada em um arranjo que permite a irradiação dos dosímetros com diferentes taxas de dose, conforme a posição escolhida ( 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 cm na parte da frente ou na parte de trás da fonte).

Para doses abaixo de 1 Gy utilizou-se um irradiador de Co-60 pertencente ao Serviço de Calibração e Dosimetria, seguindo os mesmos procedimentos e condições de equilíbrio eletrônico.

O Co-60 é um radionuclídeo artificial produzido a partir da irradiação do Co-59 (natural) em um feixe de nêutrons. Como núcleo instável ele se desintegra pela emissão de partículas  $\beta^-$  transformando-se no elemento níquel 60, que por sua vez emitirá a radiação gama, para alcançar a estabilidade. O esquema para o decaimento do Co-60 é mostrado na *Figura 5.11*.



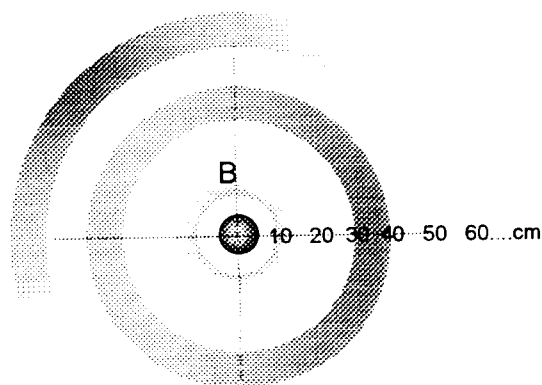
**Figura 5.11:** Esquema do decaimento do Co-60<sup>[33]</sup>.

Os dois fótons emitidos, com energias 1,17 MeV e 1,33 MeV são os componentes do feixe utilizado na irradiação.

O nuclídeo radioativo Co-60 está na forma de um bastão (chamado de lápis), com  $\phi = 6,4$  mm e comprimento = 20 cm, o qual está duplamente encapsulado por um tubo de chumbo de 4 mm de espessura. Desse modo, o Co-60 é selado com o máximo de segurança, de maneira a evitar um contacto direto com o material a ser irradiado. O esquema da fonte radioativa é mostrado na *Figura 5.12*.

O dispositivo de irradiação consiste de um sistema de roldanas que faz com que a fonte seja retirada da blindagem localizada abaixo do solo e suspensa à altura da mesa onde são realizadas as irradiações. Esse equipamento de irradiação está montado no centro de uma sala blindada por paredes de concreto de aproximadamente 1m de espessura.

Para obter uma geometria reproduzível, as irradiações foram feitas sempre a uma mesma distância da fonte (60 cm) na parte de trás, conforme ilustra a *Figura 5.9*. A fonte foi calibrada por uma solução de sulfato ferroso (*Fricke*) em 1990.



**Figura 5.12:** Esquema do arranjo de irradiação na fonte de Co-60 tipo panorâmica pertencente ao Departamento de Aplicação na Engenharia e na Indústria TE-IPEN, onde B é considerado parte de trás da fonte.

### 5.3.2 SISTEMA DE IRRADIAÇÃO COM ELÉTRONS

O material a ser irradiado foi colocado em placas de *Petri* de maneira uniforme, com espessura variável de acordo com a densidade das amostras, de modo a garantir que as mesmas recebessem a dose desejada. O acelerador Dynamitron Job 188 (Radiation Dynamics Inc.) pertencente ao TE-IPEN, opera com potência de 37,5 kW e com varredura de feixe de 60 a 120 cm. Os parâmetros escolhidos para irradiação com elétrons são apresentados na *Tabela 5.7*.

**Tabela 5.7:** Parâmetros utilizados na irradiação com elétrons

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor escolhido</i>
Energia	1,5 MeV
Velocidade da bandeja	3,36 m/min
Largura de varredura	100 m
Corrente	2,4-2,9 mA
Taxa de dose por passada	Variável

A energia do feixe de elétrons (1,139 MeV) envolvida na irradiação não é suficiente para provocar uma reação nuclear na amostra e, portanto, não induz a radioatividade.

Os elétrons cedem sua energia ao meio ionizando e excitando as moléculas. Assim, os elétrons incidentes juntamente com os elétrons secundários gerados pela colisão com as moléculas dão origem aos radicais livres.

O poder de penetração do feixe de elétrons é determinado pela sua energia. Quanto maior a energia dos elétrons incidentes maior será a espessura da camada irradiada.

Nesse modelo de acelerador há um painel oscilador que transforma 440 V AC (fornecido pela ELETROPAULO) para até  $10^4$  V com uma frequência de 100 kHz, no qual é conectado um vaso de pressão.

No vaso de pressão há um circuito eletrônico ressonante (grande porte) onde entra uma tensão de até  $10^4$  volts/ $10^2$  kHz gerada pelo painel oscilador, e é transformado em uma tensão de 1500 kV de corrente contínua DC.

Como a tensão dentro do vaso é muito alta utiliza-se um gás isolante ( $\text{SF}_6$  Hexaflureto de enxofre) para isolação elétrica.

O tubo de aceleração é polarizado através da tensão gerada no vaso de pressão, permitindo assim que seja determinada a energia de penetração do feixe de elétrons. Assim, polarizando um tubo de aceleração com 1500 kV tem-se uma energia de 1,5 MeV.

Para polarizar o filamento tira-se uma pequena tensão de 0 a 8,2 V da alta tensão (gerada no vaso de pressão) e polariza-se o filamento de tungstênio e, através de seu aquecimento, é gerada a corrente de feixe do acelerador de elétrons, que para o caso do Dynamitron Job 188 o valor máximo é de 25 mA.

No sistema de varredura são utilizadas várias bobinas, as quais são empregadas para centralizar e varrer o feixe de elétrons de 60 a 120 cm. Essas bobinas são polarizadas com uma certa tensão/frequência no qual é determinada a frequência de varredura (100 Hz).

Todo o sistema de controle no Dynamitron Job 188 é feito através de sistemas e sinais analógicos de controle.

### **5.3.3 SISTEMA DE IRRADIAÇÃO COM NÊUTRONS**

As exposições aos nêutrons foram realizadas utilizando-se uma fonte de Am-Be pertencente ao IRD, montada em um arranjo que permite a irradiação dos dosímetros com diferentes taxas de dose, conforme a posição escolhida.

As amostras foram irradiadas a 10 cm da fonte, onde, para a determinação da dose equivalente foi aplicado o fator de qualidade igual a 8 (NCRP 38)<sup>[77]</sup>. A taxa de dose na distância utilizada é 0,11 Gy/dia e essa fonte apresenta um espectro de energia média igual a 5 MeV.

## 5.4 MÉTODO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

### 5.4.1 LEITURA DAS AMOSTRAS

Para leitura das amostras foi utilizado um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica *Bruker* ESP 300 (Alemanha) pertencente ao Instituto de Física da USP, equipado com uma cavidade ressonante.

As principais características das amostras utilizadas nas leituras são mostradas na *Tabela 5.9*:

**Tabela 5.9:** Características das amostras utilizadas como dosímetros<sup>[33,70,76]</sup>

<b>Amostra</b>	<b>Massa</b> (mg)	<b>Z<sub>efetivo</sub></b>
<i>Alanina</i>	200	6,20
<i>Açúcar</i>	500	6,92
<i>Destrosol</i>	500	6,95
<i>Hidroxiapatita</i>	400	7,3
<i>Fluorapatita</i>	400	~7
<i>CaCO<sub>3</sub></i>	500	~7

A reprodutibilidade do posicionamento das amostras é assegurada através de um suporte de polietileno que se ajusta perfeitamente à cavidade ressonante onde o campo magnético de microondas é máximo.

As primeiras leituras visaram determinar as melhores condições de operação do aparelho. A escolha desses parâmetros deve ser de tal forma a se obter uma boa resolução do sinal, evitando distorções devido ao ruído. Os parâmetros escolhidos foram mantidos durante todas as leituras e seus valores são mostrados na *Tabela 5.10*.

**Tabela 5.10-** Condições de leitura do equipamento de ressonância paramagnética eletrônica

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores</i>
Campo magnético	348 mT
Largura de varredura	20 mT
Resolução	4096 pontos
Frequência	9,753 GHz
Potência de microondas	10,107 – 60 mW
Ganho	Variável
Fase	4,00 deg
Harmônico	1
Freq . de modulação	100 kHz
Amplit . de modulação	0,2 –0,5 mT
Conversão	20,480 ms
Constante de tempo	10,240 ms
Tempo de varredura	83,886 s
N <sup>o</sup> de scans	1 –100

O espectrômetro permite, através do sistema de código ASCII (*American Standard Code for Information Interchange*), que os espectros obtidos sejam convertidos para uma extensão utilizando o programa origin 4.0.

Para leituras a 77 K utilizou-se um arranjo experimental de quartzo que fixa o capilar contendo a amostra em nitrogênio líquido, evitando o borbulhamento indesejável.

Para um estudo a diferentes temperaturas utilizou-se um controlador de temperatura que está acoplado ao espectrômetro.

Para a avaliação da dependência angular utilizou-se um goniômetro, que permite fazer rotações com muita precisão.

Para amostras não irradiadas ou com doses muito baixas empregou-se o método padrão de aquisição de sinal em que se utiliza a adição de vários espectros, resultando em um espectro final composto, que permite uma melhora significativa na relação sinal/ruído.

## 5.4.2 SINAL DO TUBO E DA CAVIDADE

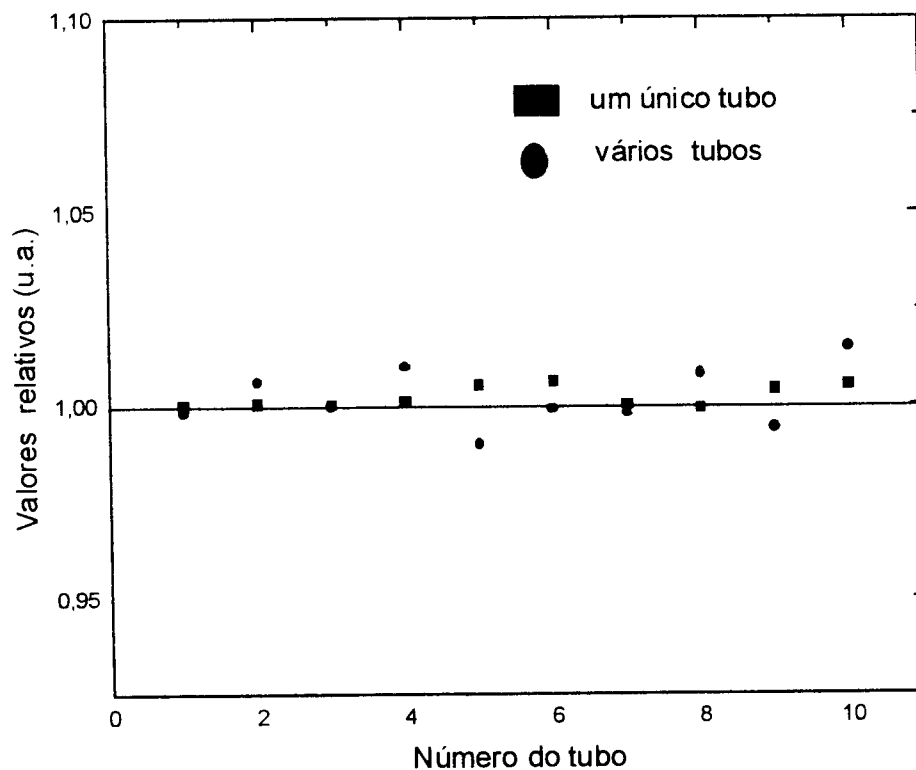
Uma cavidade R.P.E. padrão com um tubo vazio e o pedestal tem um sinal intrínseco próprio devido à instabilidade do espectrômetro e/ou pequenas mudanças na cavidade ressonante ( impurezas, posição do tubo R.P.E., mudança na posição do pedestal, entre outros) . Este sinal é dinâmico e varia apreciavelmente com o tempo em potência altas de microondas. Por essa razão, optou-se por retirar toda a parte inferior do suporte, deixando a amostra presa apenas na parte superior. Sendo assim, somente o capilar de quartzo foi introduzido na cavidade.

Leituras dos tubos vazios também foram realizadas a fim de se verificar o sinal inerente de cada tubo, pois alguns haviam sido irradiados previamente, sendo portanto descartados das medidas .

Nos casos em que a irradiação da amostra foi realizada à temperatura de nitrogênio líquido com tubos selados contendo as amostras, estes foram invertidos e a parte de quartzo separada por blindagem de chumbo de espessura adequada a fim de eliminar sinais espúrios. Mesmo assim, em alguns casos, foi necessário a subtração do espectro do tubo.

Outro teste realizado com os tubos permitiu verificar variações no diâmetro interno e na espessura da parede. Assim sendo, mesmo que possuam a mesma massa total, a distribuição da massa ao longo do tubo pode variar. Essas variações causam diferenças no volume efetivo da amostra e trazem algumas alterações na intensidade de absorção R.P.E.

Se o mesmo tubo for sempre usado e sua orientação fixada do mesmo modo, há uma melhora na precisão. A fim de comprovar essa hipótese foram selecionados 20 tubos de um grupo de 100, e o sinal de 10 réplicas de amostras, cada uma com uma dose de 5 Gy, foi medido usando diferentes tubos de amostra. Para comparação, os sinais das 10 amostras foram medidos usando um único tubo. A *Figura 5.13* mostra a distribuição dos dados usando um único tubo ou vários tubos.



**Figura 5.13:** Comparação da precisão das medidas R.P.E. usando um único tubo (■) e (●) vários tubos. Todas as amostras foram irradiadas com 5 Gy.

Como mostrado na *Figura 5.13* todos os dados estão distribuídos dentro de um intervalo menor que 5 %.

Alguns materiais exibem sinais espúrios que não são sensíveis à radiação. Em alguns casos estes sinais podem ser eliminados tomando um espectro de uma amostra que exibe esse sinal sem irradiar, o qual deverá ser usado para subtração do espectro da amostra irradiada.

## 5.5 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

### 5.5.1 AJUSTE NÃO LINEAR DOS MÍNIMOS QUADRADOS

A maneira mais desejável de processar um espectro é separá-lo nas funções componentes do sinal, cada uma representando uma armadilha independente fisicamente. Este procedimento é chamado deconvolução espectral<sup>[39,83,84,131]</sup>.

Há muitas aproximações diferentes para deconvolução e simulação do espectro, porém, o interesse na maioria dos casos está na determinação da estrutura e ambiente local, com o objetivo de determinar os parâmetros da *Hamiltoniana de spin*.

O método de ajuste não linear dos mínimos quadrados é o método mais rápido e direto usado ultimamente para gerar curvas de crescimento com correlações muito boas. Para realizar uma deconvolução de um sinal em N componentes individuais utiliza-se uma função modelo cuja forma<sup>[39,83,84,131,164]</sup>.

$$I(g, H) = \sum_{i=1}^N A_i f_i(g_i, H) + c(g_c, H) \quad (5.1)$$

é ajustada ao espectro, onde  $f_i(H)$  são tipos de funções de linha dependendo de  $g_i$  dos parâmetros de linha tais como largura e posição. Em geral,  $f_i(H)$  terá um tipo diferente para cada  $i$ .  $A_i$  são as respectivas amplitudes dessas linhas no espectro individual e  $c(H)$  é uma função de linha de base adequada com parâmetros  $g_c$ .

Como exemplo de tipos de linhas tem-se *gaussiana*, *lorentziana* ou qualquer outro tipo de linha anisotrópica teórica.

O ajuste é um ajuste *não linear de mínimos quadrados* (exemplo: minimizando  $X^2 = \sum (I(H_i) - y_i)^2$  para um ajuste de dados de pontos experimentais  $(H_i, y_i)$  usando o método de *Marquardt-Levenberg*<sup>[84,131]</sup>.

Este método otimiza  $A_i$ ,  $g_i$  (exemplo: amplitudes, larguras e posições de cada linha) e  $g_c$  (parâmetro de linha de base) para cada espectro respectivo, mas o número de linhas e suas funções são determinadas por outras informações.

Quando utiliza-se o método dos mínimos quadrados para gerar curvas deve-se considerar um número de fatores, entre eles, decidir se será utilizado o espectro diferencial ou integral. Alguns trabalhos mostram que o método integral é mais estável e oferece uma representação mais exata da distribuição da concentração de spins no modelo<sup>[84]</sup>.

Outra consideração é assegurar que cada espectro usado para gerar uma curva de crescimento é separado exatamente nas mesmas componentes, com a mesma posição e largura de linha, caso contrário a informação obtida não será compatível. As linhas ajustadas ao espectro são artefatos matemáticos.

Nesse trabalho utilizou-se esse método na descrição do modelo para o espectro do esmalte dos dentes.

## 5.5.2 AVALIAÇÃO DOS DADOS

A fim de se padronizar o método e evitar erros significativos, todas as amostras foram lidas imediatamente após as irradiações.

Nos casos em que se pretendeu avaliar o decaimento da resposta em função do tempo de armazenamento, realizou-se leituras a cada 2 dias. O tempo de leitura foi de aproximadamente 5 minutos para cada amostra.

Todas as leituras foram realizadas à temperatura ambiente, porém não foi possível controlar a temperatura de irradiação por não se dispor de dispositivos adequados e pelo fato das amostras estarem na forma de pó.

## 5.5.3 AVALIAÇÃO DAS INCERTEZAS ASSOCIADAS À OBTENÇÃO DOS DADOS

A acuracidade total de um sistema dosimétrico é determinada pela somatória das incertezas sistemáticas e as incertezas aleatórias ou estatísticas.

As fontes de incertezas sistemáticas são as seguintes<sup>[7,33,35,118,154]</sup>:

- dependência angular;
- não linearidade da resposta;
- decaimento do sinal dependente da temperatura e umidade ambiente;
- efeitos da exposição à luz;
- efeitos da exposição a outros tipos de radiação ;
- efeitos de choques mecânicos;
- erros de calibração;
- variação da radiação de fundo natural do local;

Cada ponto apresentado nas curvas representa o valor médio obtido para cinco amostras diferentes, com três leituras cada uma, onde as incertezas aleatórias são caracterizadas pelo desvio padrão da média, que é indicado pela barra de erro ( $1\sigma$ ).

Foram utilizadas as seguintes equações para obtenção do desvio padrão;

Média aritmética dos valores de X:

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{N} \quad (5.2)$$

onde N é o número total de pontos de dados introduzidos. O desvio padrão dos valores de X:

$$\sigma_x = \left[ \frac{\frac{\sum X^2 - (\sum X)^2}{N}}{N-1} \right]^{1/2} \quad (5.3)$$

## CAPÍTULO 6

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 6.1. DL-ALANINA

##### 6.1.1 ANÁLISE DO ESPECTRO R.P.E. DA DL-ALANINA IRRADIADA E LIDA À TEMPERATURA AMBIENTE

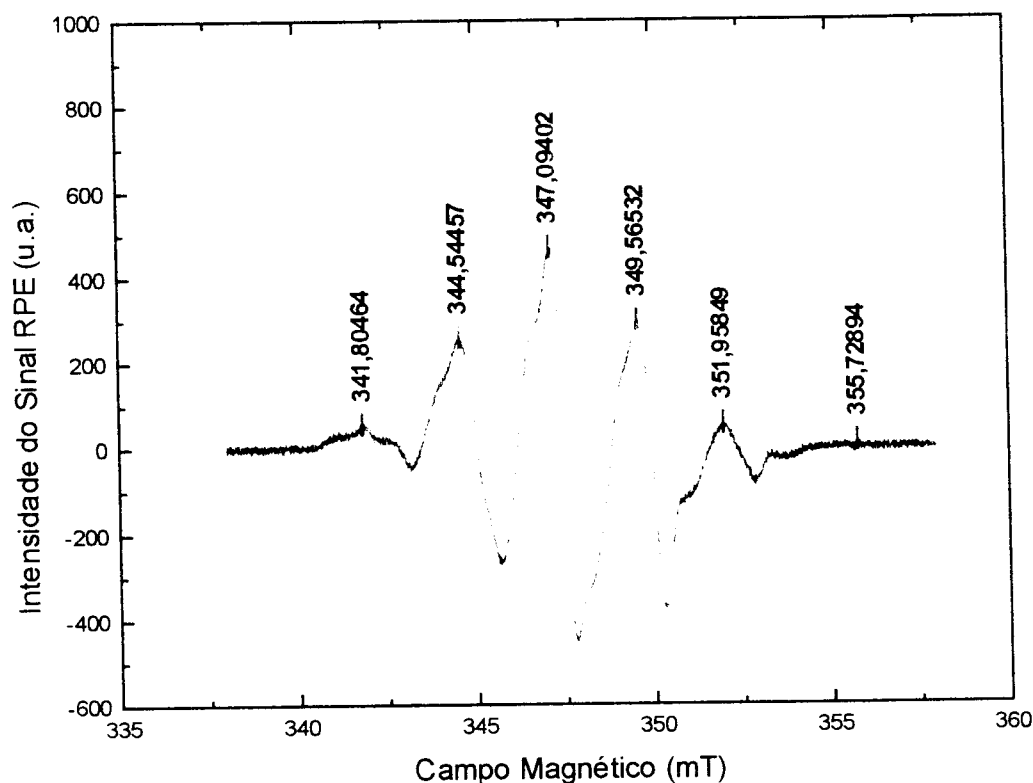
Apesar de não ser um material candidato a dosímetro em situações de emergência a DL-alanina foi estudada porque a mesma já é considerada um padrão secundário, sendo assim torna-se um instrumento útil caso seja necessário fazer uma calibração. O sinal R.P.E característico da amostra de DL-alanina submetida à radiação gama do Co-60 é mostrado na *Figura 6.1.1*. O espectro típico para espécies de radicais na alanina em pó irradiada é dominado por 5 padrões de linhas com taxas de intensidade 1:4:6:4:1, devido ao acoplamento hiperfino com 4 prótons à temperatura ambiente<sup>[132]</sup>. O espectro característico da alanina apresenta 5 picos (quinteto) bem resolvidos ( $g_1 = 2,042$ ;  $g_2 = 2,049$ ;  $g_3 = 2,0101$ ;  $g_4 = 1,9958$ ;  $g_5 = 1,9823$ ). O elétron desemparelhado do fragmento formado inicialmente está principalmente no grupo carboxílico. Com o aumento da temperatura (de 77 para 150K) ele é convertido para  $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$ , porém, sua orientação no cristal ainda é diferente daquela encontrada à temperatura ambiente. O radical livre predominante é causado pela ruptura de uma ligação  $\text{C} - \text{H}$ <sup>[132,133]</sup>.

A amplitude do terceiro pico, h (em unidades arbitrárias), foi considerada como base para a construção da curva de calibração.

A DL-alanina não irradiada apresenta um sinal devido a uma pré-dose. Essa pequena concentração de radicais livres é do mesmo tipo daqueles produzidos por irradiação. Esses radicais são produzidos por radiação solar e choques mecânicos durante sua produção.

Um estudo sistemático revelou que uma exposição diária à luz por um período pequeno não afeta o sinal. Porém, aumentando esse período de

exposição observa-se um decaimento mais pronunciado do sinal em doses mais baixas, ocorrendo uma deformação significativa do sinal<sup>[33]</sup>.



**Figura 6.1.1:** Espectro de amostras de DL-alanina irradiadas com radiação gama do Co-60 à temperatura ambiente.

Como já havia sido feito um estudo da dependência da amplitude desse sinal com a massa das amostras de DL-alanina<sup>[33]</sup>, foi possível verificar que a amplitude do sinal aumenta com a massa de uma maneira não linear até atingir a saturação. Essa resposta não linear é explicada devido à existência de um campo magnético não homogêneo (campo de microondas) no interior da cavidade dirigido ao longo da amostra. Assim, a massa escolhida em todas as leituras foi de 200 mg, pois nestas condições é possível obter um sinal de amplitude considerável mesmo para doses inferiores a 1 Gy.

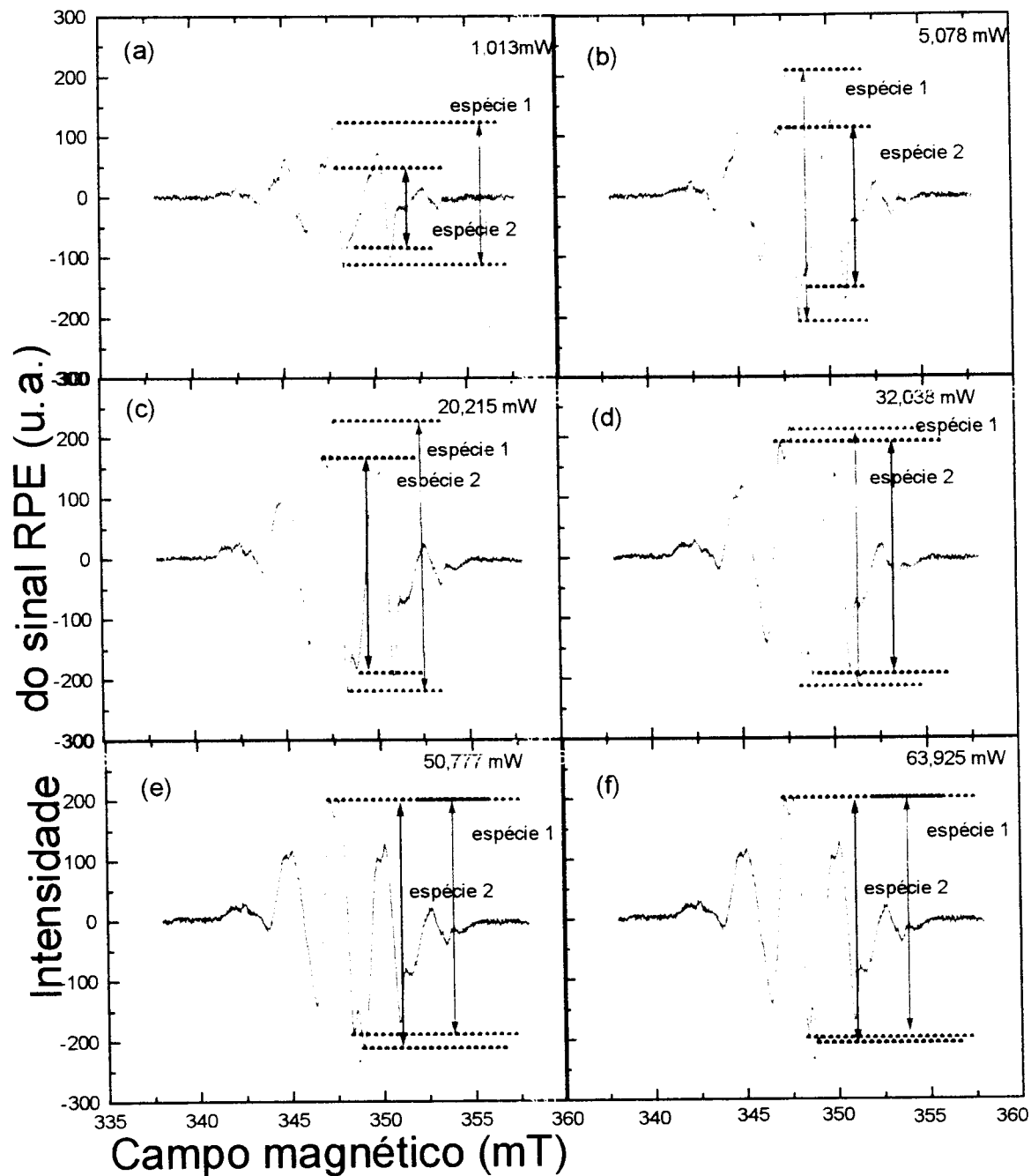
### 6.1.2. DEPENDÊNCIA DO SINAL R.P.E. DE AMOSTRAS DE DL-ALANINA COM A POTÊNCIA DE MICROONDAS À TEMPERATURA AMBIENTE

Com o objetivo de verificar a dependência da amplitude do sinal com a potência de microondas estudou-se a resposta do sinal das amostras de DL-alanina irradiadas com radiação gama do Co-60 a uma dose igual a 100 Gy a diferentes potências de microondas.

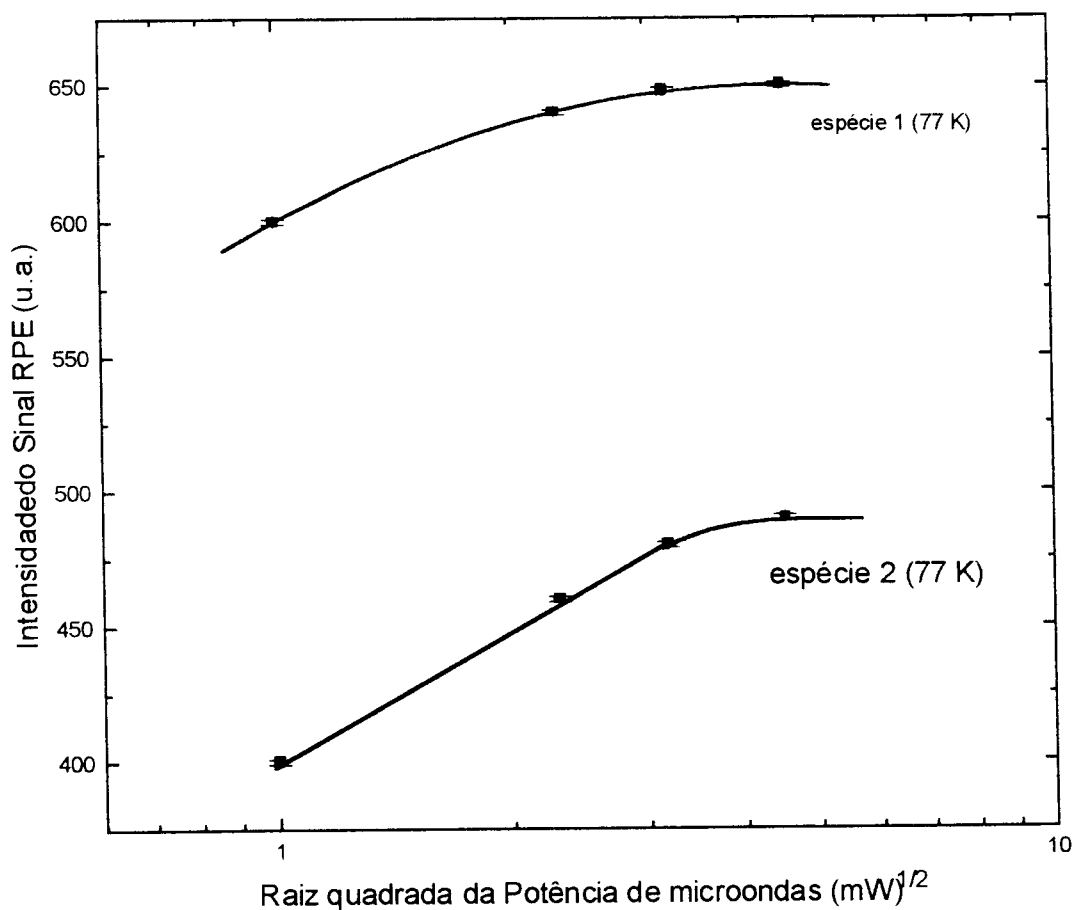
Comparando esses espectros foi possível acompanhar a evolução de outra linha ao redor da linha principal. Assim, a espécie que constitui o sinal principal foi chamada de espécie 1 e a outra espécie, responsável pelo sinal que parece estar escondido atrás da linha principal, de espécie 2. Devido a essas duas espécies a amplitude e a forma do sinal mudam muito, como é mostrado na *Figura 6.1.2*.

A dependência da amplitude do sinal RPE com a raiz quadrada da potência de microondas tanto para a espécie 1 quanto para a 2 é mostrada na *Figura 6.1.3*. Os valores de potência de microondas escolhidos foram: 1,013; 5,078; 20,215, 32,038; 50,777 e 63,925 mW.

A potência de trabalho escolhida na maioria dos casos foi de 10 mW, de modo a garantir a proporcionalidade do sinal com o número de *spins* que, em termos absolutos, está diretamente relacionado com a dose absorvida pela amostra.



**Figura 6.1.2:** Evolução espectral em função da potência de microondas para amostras de DL-alanina irradiadas a 77 K e lidas a 300 K: **(a)** 1,013 mW; **(b)** 5,078 mW; **(c)** 20,215 mW; **(d)** 32,038 mW; **(e)** 50,777 mW; **(f)** 63,925 mW.

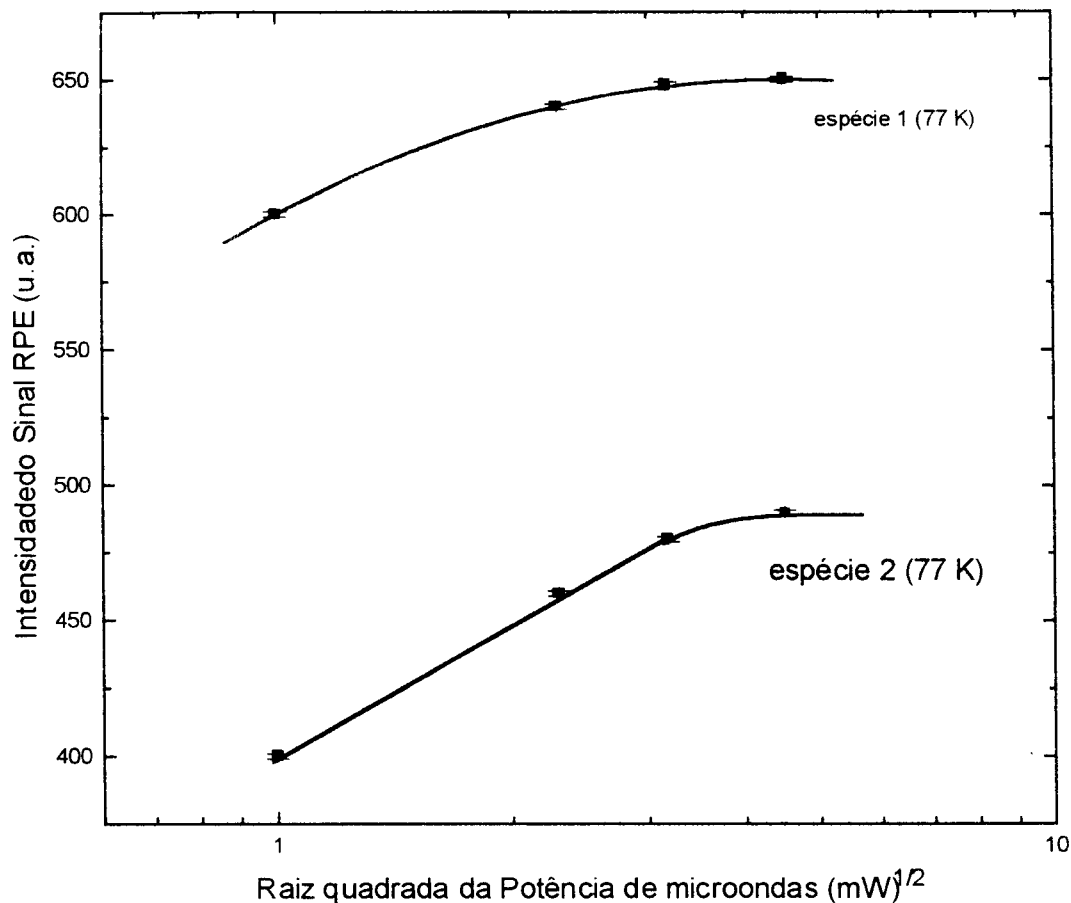


**Figura 6.1.3:** Dependência da amplitude do sinal R.P.E. com a potência de microondas para amostras de DL-alanina irradiadas com radiação gama do Co-60 a 77 K e lidas à temperatura ambiente.

### 6.1.3 DEPENDÊNCIA DO SINAL R.P.E. DE AMOSTRAS DE DL-ALANINA COM A POTÊNCIA DE MICROONDAS A 77 K

Com o objetivo de verificar o comportamento das espécies 1 e 2 a 77 K realizou-se irradiações e leituras nessa temperatura. As potências utilizadas nesse caso foram entre 1 e 60 mW, nos casos em que foi possível, devido à grande variações nas condições do equipamento do equipamento.

Os resultados obtidos para as duas espécies são mostrados na *Figura 6.1.4*.

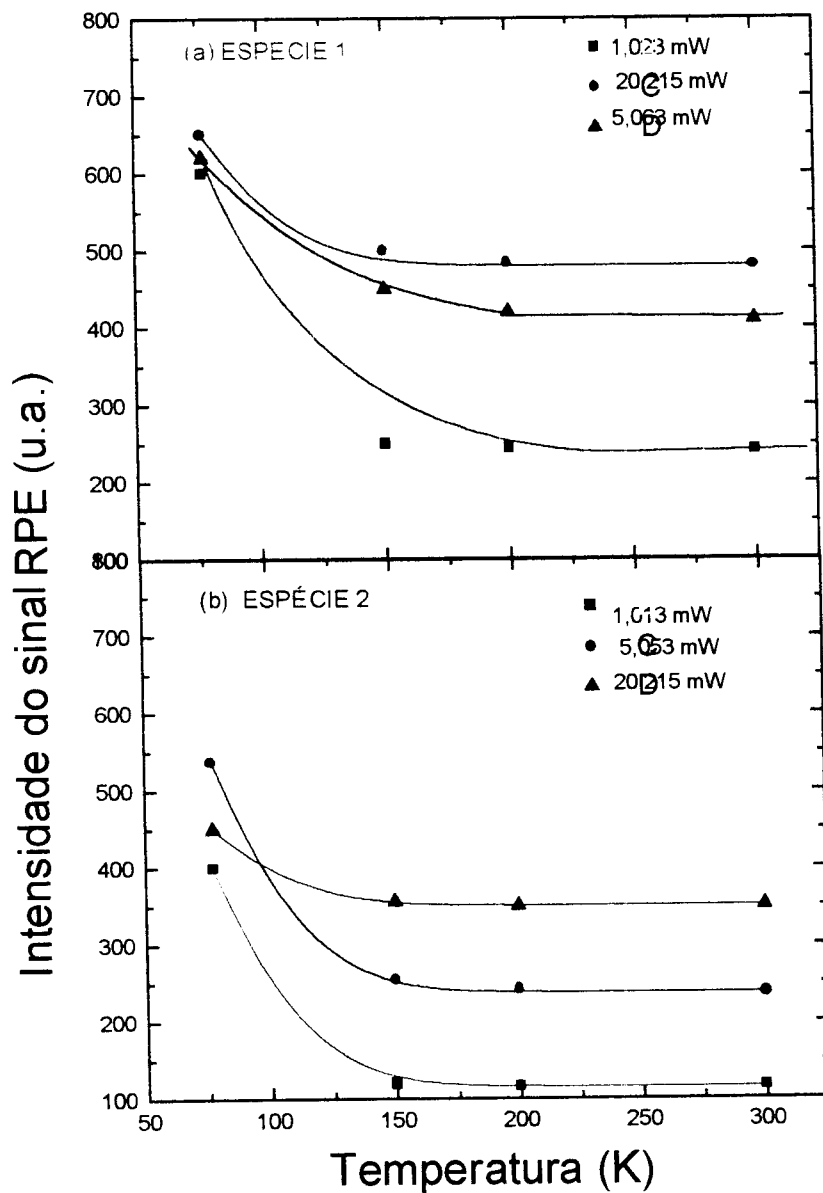


**Figura 6.1.4:** Dependência da amplitude do sinal R.P.E. com a potência de microondas para amostras de DL-alanina irradiadas com radiação gama do Co-60 a 77 K e lidas a 77 K no mesmo dia.

Quando as amostras são retiradas do nitrogênio líquido e aquecidas até 300 K nota-se um decréscimo na amplitude do sinal tanto para a espécie 1 quanto para a espécie 2.

#### 6.1.4. DECAIMENTO DO SINAL R.P.E. DE AMOSTRAS DE DL-ALANINA COM A TEMPERATURA PARA DIFERENTES POTÊNCIAS DE MICROONDAS

A amplitude dos sinais devidos às espécies 1 e 2 apresenta uma variação com a temperatura (77- 300K). Esse comportamento é mostrado na *Figura 6.1.5*. Para potência baixas de microondas (1 mW) a amplitude do sinal é reduzida em aproximadamente 77% de seu valor inicial para ambas as espécies, enquanto que para 20 mW a espécie 1 sofreu uma redução de apenas 6,25 % enquanto que na espécie 2 a redução foi de 22 %.



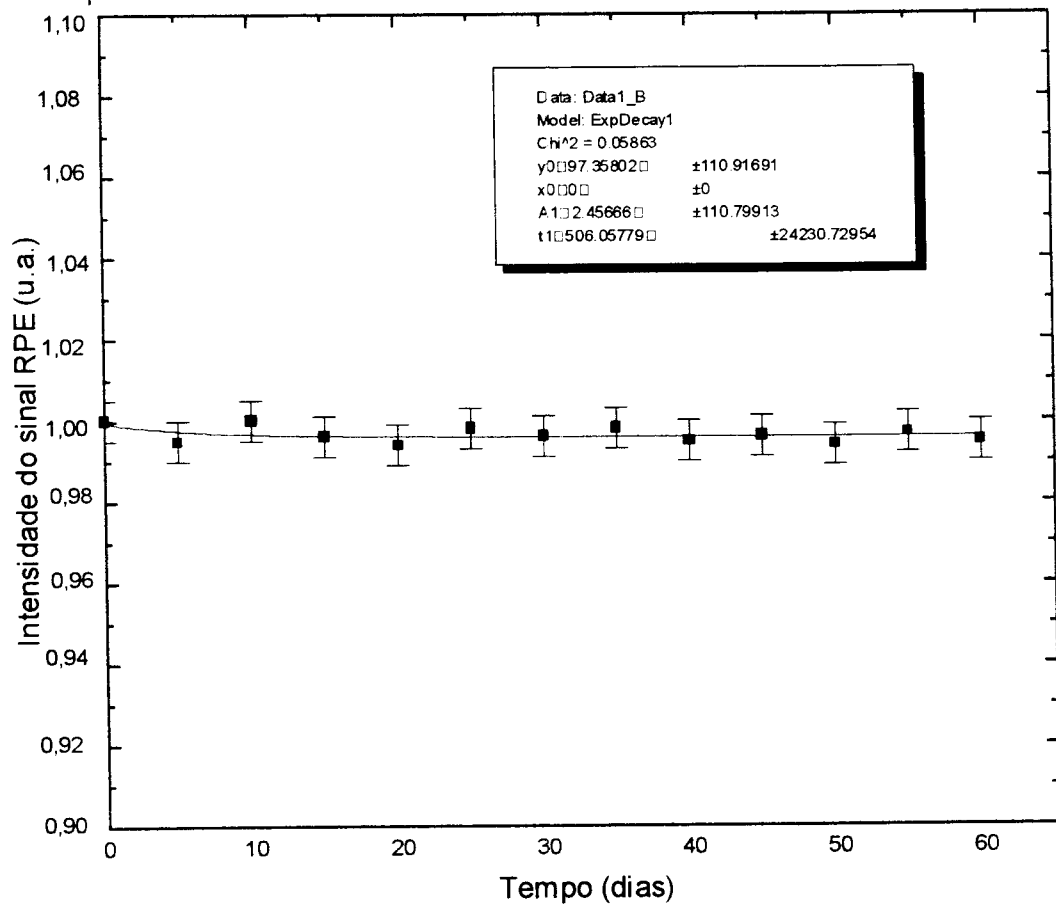
**Figura 6.1.5:** Decaimento da amplitude do sinal de amostras de DL-alanina em função da temperatura para diferentes potências de microondas. **(a)** espécie 1; **(b)** espécie 2.

### 6.1.5. DECAIMENTO DO SINAL R.P.E. DE AMOSTRAS DE DL-ALANINA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO

Para verificar o decaimento do sinal R.P.E. em função do tempo decorrido após a irradiação, sua relação com a dose absorvida e com os

cuidados de armazenamento foram preparados dois grupos de dosímetros, ambos submetidos à radiação gama do Co-60 com doses de 50 Gy.

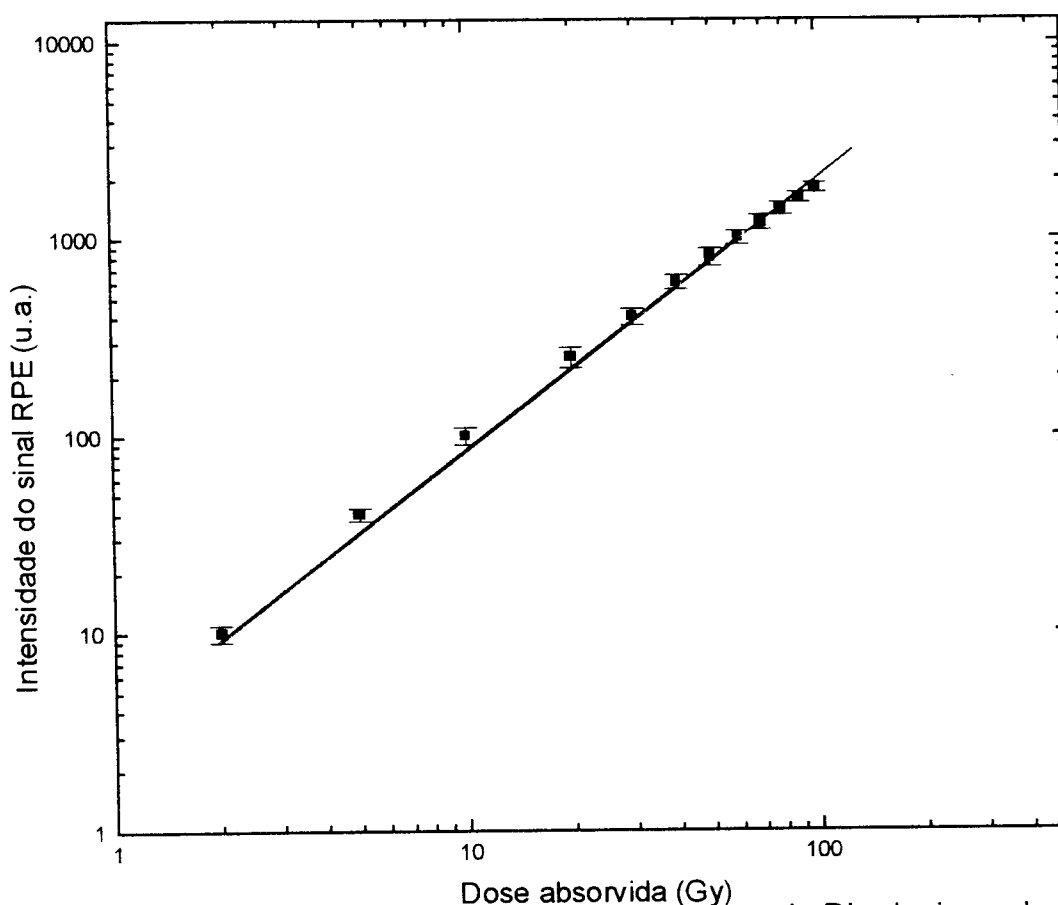
As amostras armazenadas em condições ideais, protegidas da luz e mantidas à temperatura ambiente apresentaram um decaimento pequeno (1%), esses resultados são mostrados na *Figura 6.1.6*. Enquanto que as amostras armazenadas em condição não ideais apresentaram decaimento de 10 % nesse período.



**Figura 6.1.6:** Decaimento da amplitude do sinal R.P.E. de amostras de DL-alanina submetidas à radiação gama do Co-60 (50 Gy) e mantidas em condições controladas de luz e temperatura.

### 6.1.6. CURVA DE DOSE RESPOSTA DE AMOSTRAS DE DL-ALANINA IRRADIADAS COM RADIAÇÃO GAMA DO Co-60

Tendo um controle de todos os parâmetros do aparelho e condições de irradiação e armazenamento, foi possível estabelecer uma relação entre a dose absorvida e a amplitude do sinal para as amostras de alanina. Essa relação é mostrada na *Figura 6.1.7*. Para amostras com massas de 200 mg, potência de microondas de 10 mW e temperatura de leitura e irradiação de 300K, o desvio padrão ( $1\sigma$ ) da média varia entre 1 e 2%, mostrando uma reprodutibilidade muito boa das amostras.



**Figura 6.1.7:** Curva de dose resposta para amostras de DL-alanina submetidas à radiação gama do Co-60.

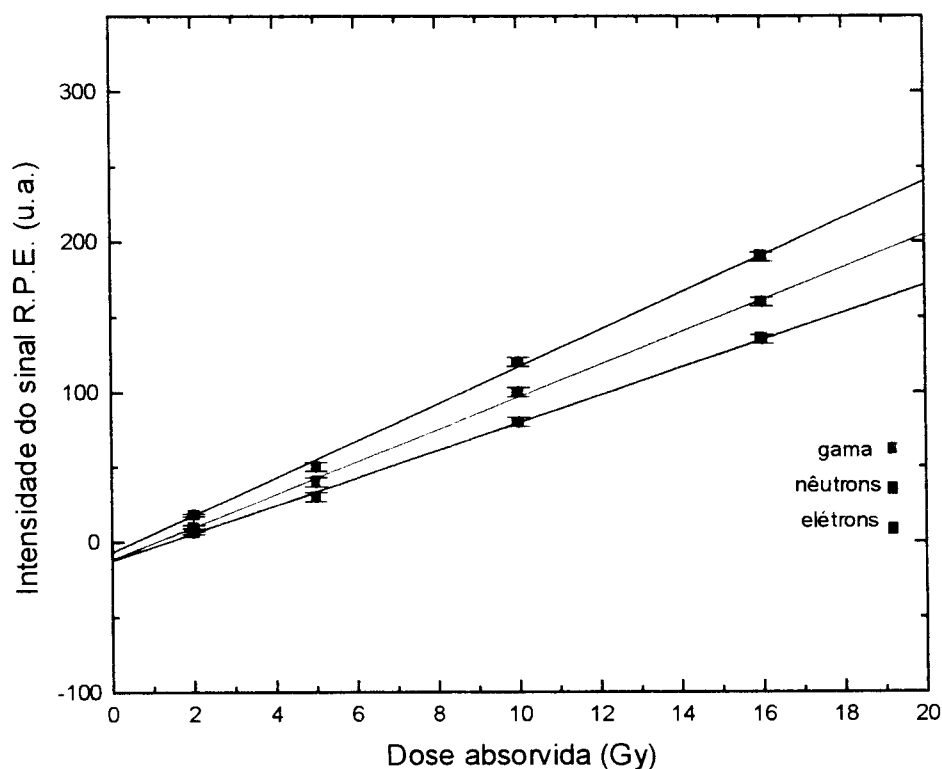
Para doses baixas foram realizadas 100 varreduras para cada espectro e a subtração do sinal de amostras não irradiadas. Os dados ajustados pelo método dos mínimos quadrados mostram uma reta com coeficiente de correlação 0,99961.

### 6.1.7 RESPOSTA DE AMOSTRAS DE DL-ALANINA A DIFERENTES TIPOS DE RADIAÇÃO

Como o sinal obtido para amostras irradiadas com nêutrons é semelhante ao obtido para irradiações com radiação gama, foi necessário construir uma blindagem na fonte para barrar a radiação gama que acompanha os nêutrons.

Para o caso dos elétrons os valores foram obtidos direto na curva de dose resposta, pois a mesma apresenta um comportamento linear no intervalo de  $10^3$ - $10^5$  Gy.

Uma comparação dos resultados obtidos para amostras de alanina irradiadas com radiação gama, elétrons e nêutrons é apresentada na *Figura 6.1.8*.



**Figura 6.1.8:** Comparação da resposta da alanina para diferentes tipos de radiação.

As curvas apresentadas na *Figura 6.1.8* foram todas ajustadas pelo método dos mínimos quadrados e os parâmetros para cada uma delas são os seguintes:

- curva preta (elétrons)  $A = -6,9965$ ;  $B = 12,3665$ ;  $r = 0,99946$ ;
- curva vermelha (radiação gama):  $A = -11,690$ ;  $B = 10,8221$ ;  $r = 0,99961$ ;
- curva azul (nêutron):  $A = -12,6773$ ;  $B = 9,20668$ ;  $r = 0,99966$ .

Essa curva é muito útil nos caso em que se trabalha com doses desconhecidas e diferentes tipos de radiações, pois é possível comparar a resposta da alanina.

Devido à dificuldades experimentais só foi possível realizar este estudo para amostras de alanina. Como o acelerador de elétron fornece taxas de doses muito altas, algumas amostras acabam queimando.

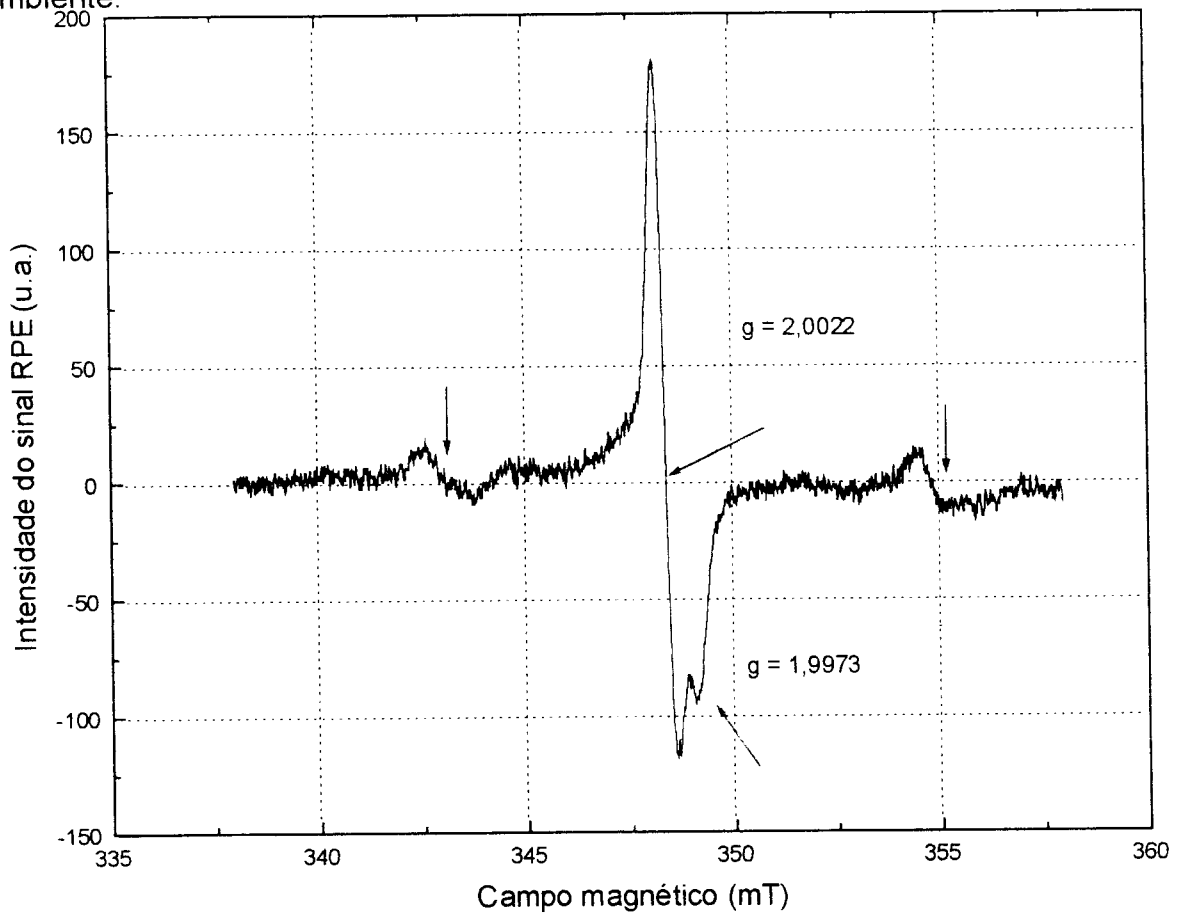
No caso das irradiações com nêutrons as taxas de dose ao contrário são baixíssimas, e em muitos casos não é capaz de induzir a formação de radicais livres responsáveis pelo sinal R.P.E.

## 6.2 TECIDOS CALCIFICADOS

### 6.2.1. ESMALTE DENTÁRIO

#### 6.2.1.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO ESMALTE DENTÁRIO IRRADIADO E LIDO À TEMPERATURA AMBIENTE

A *Figura 6.2.1* mostra um espectro típico de amostra de esmalte dentário irradiado com radiação gama do Co-60 (dose: 100 Gy) à temperatura ambiente.



**Figura 6.2.1:** Espectro de esmalte dentário irradiado com radiação gama do Co-60 com 100 Gy à temperatura ambiente.

Observa-se um sinal assimétrico que pode ser explicado através do modelo de centro de elétron em um campo cristalino com simetria axial, onde são apresentadas as linhas correspondentes às componentes perpendicular,  $g_{\perp} = 2,0022$ , e paralela,  $g_{\parallel} = 1,9973$ , do desdobramento hiperfino.

Deve-se notar que a assimetria do sinal pode ser mascarada por um tipo de linha alargada, portanto, é conveniente usar os valores médios dos parâmetros paramagnéticos. Assim,  $g_{\text{médio}} = [g_{\parallel}^2 + 2 g_{\perp}^2 ]/3]^{1/2} = 2,0005$  é menor que o valor  $g$  para elétron livre (o qual não tem momento orbital),  $g_e$ , cujo valor é 2,0023. Este fato geralmente indica um centro com excesso de elétrons<sup>[70]</sup>.

O desvio do fator  $g$  em relação ao  $g_e$  é causado pela interação spin órbita,  $\lambda LS$ , do elétron no orbital atômico, onde  $\lambda$  é o parâmetro de interação spin órbita e  $L$  é o momento angular magnético do átomo em questão. Desse modo, pode-se dizer que as interações spin órbita podem aumentar ou diminuir o valor  $g$ .

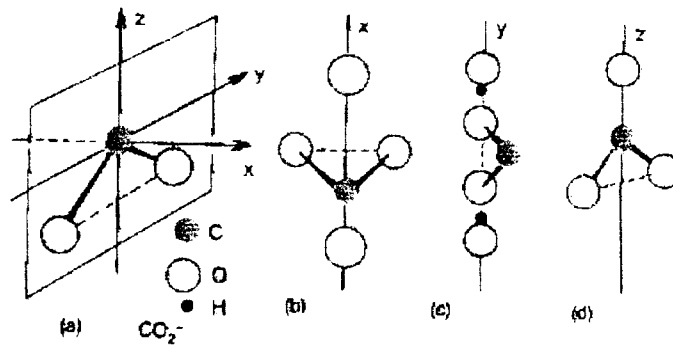
Este centro de elétrons pode ser atribuído ao radical aniônico  $\text{CO}_2^-$ , formado na matriz do esmalte, o qual é uma espécie triatômica com ângulo de ligação  $134^\circ$ , expressa como uma molécula do tipo  $\text{AB}_2$  tendo 17 elétrons<sup>[70]</sup>.

Porém, diversos trabalhos realizados com a apatita mostram que esse sinal assimétrico pode ser constituído pelo radical aniônico,  $\text{CO}_2^-$ , em duas dimetrias diferentes: ortorrômbica ( $C_{2v}$ ), em que o radical está imobilizado e outra simetria axial devido a rotações do  $\text{CO}_2^-$  em torno dos eixos  $x$ ,  $y$  ou  $z$ , conforme ilustra a *Figura 6.2.2*.

Caso ocorra uma rotação do íon molecular  $\text{CO}_2^-$  ao redor do eixo  $y$  (direção O-O), mostrada na *Figura 6.2.2.c*, esta conduz a um sinal axial com fatores  $g$  anisotrópicos,  $g_{\perp} = 2,0025$  e  $g_{\parallel} = 1,9973$ , valores esses muito próximos aos observados nesse trabalho.

Pode ocorrer também uma rotação em torno do eixo  $x$ , perpendicular à O-C-O ( $g = 2,003$  e  $g = 1,999$ ), causando um sinal axial devido à substituição de  $\text{F}^-$  por  $\text{CO}_2^-$ , mostrado na *Figura 6.2.2.b*.

E, finalmente, pode ocorrer uma rotação em torno do eixo z (*Figura 6.2.2.d*) também apresentado como eixo de simetria  $C_{2v}$  da molécula, responsável por um sinal isotrópico em  $g = 2.0016$ .



**Figura 6.2.2.** Radical aniônico  $CO_2^-$ : **(a)** Eixos principais do  $CO_2^-$  ortorrômbico imobilizado e 3 modos de rotação: **(b)** posterior do  $CO_2^-$  ao redor do eixo  $x$  na fluorapatita (eixo  $c$ ), **(c)** eixo  $y$  na hidroxiapatita devido à ligações de hidrogênio e **(d)** eixo  $z$  para  $CO_2^-$  absorvido<sup>[70]</sup>.

Em uma leitura realizada à temperatura ambiente o sinal assimétrico observado apresenta simetria axial e a espécie  $CO_2^-$  é devida à rotação em torno do eixo  $y$ . Contudo, é importante ressaltar que a resolução da R.P.E. não é suficiente para lidar com interações hiperfinas pequenas escondidas na largura de linha e que poderiam contribuir para uma avaliação melhor do ambiente desses centros paramagnéticos.

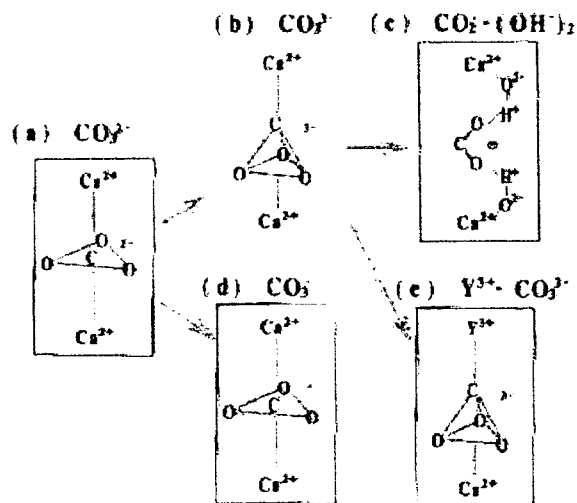
E além do mais, se a largura de linha é alargada, torna-se mais difícil distinguir entre sinais axiais e ortorrômbicos na frequência da banda X.

Esses grupos  $CO_2^-$  usados para dosimetria de R.P.E. são originados do  $CO_3^{2-}$  ocupando o lugar do  $PO_4^{3-}$ , com o átomo de carbono suavemente deslocado do local do fósforo<sup>[70]</sup>.

A substituição de um íon  $PO_4^{3-}$  por um íon  $CO_2^-$  implica na formação de uma vacância de oxigênio e simultaneamente perda de  $Ca^{2+}$  e OH de um local próximo<sup>[70,72]</sup>.

A maioria dessas espécies paramagnéticas ( $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{SO}_2^-$ ) são radicais formados pelo aquecimento ou impurezas relacionados com íons moleculares, defeitos intrínsecos e extrínsecos<sup>[72]</sup>.

Os processos de formação dos carbonatos (e sulfatos) estão indicados na *Figura 6.2.3*.



**Figura 6.2.3:** Processos primários de formação do radical em carbonatos. (a) rede esquemática de carbonatos; (b) elétron auto armadilhado:  $\text{CO}_3^{3-}$  distorcido de um  $\text{CO}_3^{2-}$  planar para um  $\text{CO}_3^{3-}$  piramidal; (c) decomposição para  $\text{CO}_2^-$  e  $\text{O}^{2-}$ . Um modelo de uma associação  $(\text{OH}^-)_2$  com uma interação com  $\text{H}_2\text{O}$  ou para (e) estabilização para um cátion trivalente como o complexo:  $\text{Y}^{3+} - \text{CO}_3^{3-}$ ; (d) buraco auto armadilhado<sup>[72]</sup>.

Em um dos processos a molécula aniônica do  $\text{CO}_3^{2-}$  planar está indicada em (a). Um centro de auto armadilha para elétron  $\text{CO}_3^{3-}$  e outro para buraco  $\text{CO}_3^-$  são produtos primários da radiação. Esse íon planar distorcerá para uma forma piramidal. Se uma impureza catiônica estiver presente, os centros de elétron são estabilizados para formar complexos devido à atração *Coulombiana* como mostrado em (b) e (c). O problema é onde e como as formas  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{CO}_2^-$  são formadas<sup>[72]</sup>.

Além do sinal assimétrico observado na *Figura 6.2.1* é possível observar um sinal duplete com espaçamento de aproximadamente 11,61 mT ao redor do

sinal descrito anteriormente. A amplitude do sinal assimétrico é aproximadamente 10 vezes maior que a do sinal duplete.

A estrutura duplete é indicação de um acoplamento hiperfino do elétron com um núcleo de spin  $\frac{1}{2}$ . Observando a fórmula molecular da apatita e a *Tabela 6.2.1* verifica-se que os núcleos com spin  $\frac{1}{2}$  são o hidrogênio, o carbono, o flúor e o fósforo<sup>[70]</sup>.

**TABELA 6.2.1:** Constantes de acoplamento hiperfino, A, de alguns elementos<sup>[70]</sup>

Núcleo	Abundância (%)	Spin I	As (isotrópico) (mT)	Ap (anisotrópico) (mT)
<sup>1</sup> H	99,985	$\frac{1}{2}$	50,8	$A_{H\alpha} = 50,8, H_{\alpha}$
<sup>13</sup> C	1,10	$\frac{1}{2}$	111,0	6,48
<sup>17</sup> O	0,0038	$\frac{5}{2}$	160,0	10,26
<sup>19</sup> F	100	$\frac{1}{2}$	1720,0	108,1
<sup>31</sup> P	100	$\frac{1}{2}$	363,0	20,48
<sup>35</sup> Cl	75,77	$\frac{3}{2}$	166,5	10,02
<sup>37</sup> Cl	24,23	$\frac{3}{2}$	138,5	8,34
<sup>14</sup> N	99,634	1	55,0	3,41
<sup>15</sup> N	0,366	$\frac{1}{2}$	77,1	4,79

Também é possível observar um sinal localizado em  $g = 2,0046$  quando a amostra não sofre um bom tratamento de limpeza, sendo portanto menos intenso quando a dentina e o cimento são cuidadosamente separados. Este sinal é chamado sinal nativo, *Figura 6.2.1*, e contribui para o alargamento do sinal radiogênico (sinais devido à radiação). Esse sinal é de grande importância para dosimetria em doses baixas ( $<1$  Gy), pois pode obscurecer o sinal radiogênico.

Embora a sensibilidade do sinal dosimétrico possa variar aproximadamente 10% para dentes de diferentes origens, a intensidade do sinal nativo por unidade de massa varia muito mais (40%).

A fração orgânica do tecido calcificado é um fator que causa imprecisão no estudo físico-químico do constituinte mineral desses tecidos. A origem desse sinal não é exatamente explicada. Mas, sabe-se que radicais orgânicos

observados em ossos, dentes, carbonatos e fósseis são estáveis por longos períodos de anos (~ milhões de anos)<sup>[85,120,129,144,160,162]</sup>.

Existem algumas maneiras de eliminar esse sinal. Uma delas seria uma purificação química que inclui métodos rigorosos. Mas, a maioria dos métodos usados para decompor este material orgânico pode modificar a fase e comprometer a estrutura do cristal<sup>[29]</sup>.

Outra maneira é baseada nas diferentes características de saturação dos componentes espectrais com a potência de microondas. Os dois sinais têm decaimento diferentes e é possível separá-los acompanhando os dois sinais com diferentes potências de microondas.

O sinal nativo em potências baixas de microondas tem o tamanho do sinal causado pela radiação (1 Gy) do Co-60. Contudo, os dois sinais tem constantes de decaimento diferentes e é possível separá-los usando diferentes potências de microondas.

Em potências altas (acima de 10 mW) o sinal nativo satura e o sinal devido à radiação pode ser separado para radiação em doses baixas. Isto evita o erro envolvido com a extrapolação após a irradiação com doses incrementais.

Além disso, podem também aparecer sinais devidos a efeitos térmicos e mecânicos. No caso dos dentes, as complicações podem surgir como resultado da adição de doses desconhecidas causadas por irradiação com raios X dentário, principalmente na parte da frente dos dentes. Porém, é importante ressaltar que a contribuição à dose devido ao raios X dentário pode corresponder à dose absorvida devido à radiação ambiental durante 2-3 anos<sup>[1,2,32,40,48,49,53,139,141,145]</sup>.

São necessárias pesquisas adicionais nesse campo baseadas na qualidade da radiação X e no coeficiente de absorção de energia mássico, realizadas através de métodos computacionais desenvolvidos para esse propósito.

Nesse trabalho, por medidas de segurança, as amostras utilizadas não sofreram nenhuma irradiação com raios X dentário. Este fato foi confirmado através do histórico do paciente e de uma leitura prévia com amostras não irradiadas.

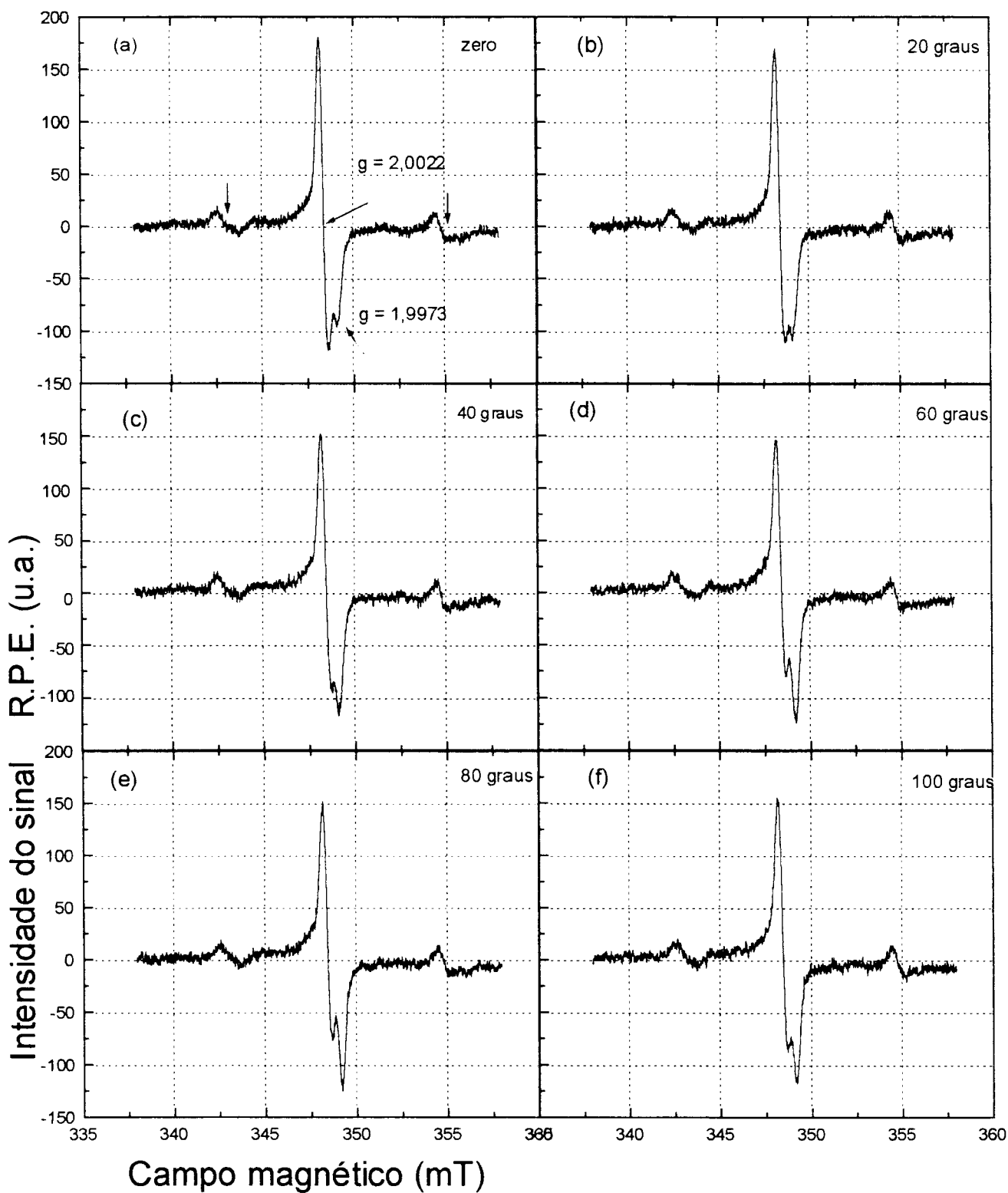
### 6.2.1.2 DEPENDÊNCIA ANGULAR DA AMPLITUDE DO SINAL R.P.E DO ESMALTE DENTÁRIO

No caso em que foram utilizadas amostras inteiras, verificou-se uma dependência angular do sinal assimétrico produzido no dente humano irradiado com radiação gama do Co-60 à temperatura ambiente. Para isso, uma pequena lasca de esmalte foi introduzido no capilar de quartzo e rotacionado de 360 graus (variando de 20 em 20 graus).

A dependência angular do sinal assimétrico é medida para estudar o efeito do campo cristalino nos centros responsáveis pelo sinal assimétrico. O sinal duplete é pequeno demais para que se possa detectar variação angular.

A direção do eixo dos radicais  $\text{CO}_2^-$  no dente humano irradiado com radiação gama muda com a direção do campo magnético estático.

O estudo da dependência do sinal  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$  dos dentes mostra que a intensidade desses sinais varia mais que 50% como é possível observar na *Figura 6.2.4*. A técnica mais comum para superar essa dificuldade é triturar a amostra a fim de obter uma distribuição *típica de pó* da intensidade com o tamanho do grão.



**Figura 6.2.4** : Dependência angular do sinal R.P.E. assimétrico em uma lasca de esmalte dentário (rotacionado ao redor de um eixo paralelo à superfície do dente: **(a)**  $0^\circ$ ; **(b)**  $20^\circ$ ; **(c)**  $40^\circ$ ; **(d)**  $60^\circ$ ; **(e)**  $80^\circ$ ; **(f)**  $100^\circ$ ). Dose 100 Gy.

### 6.2.1.3 INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE TRITURAÇÃO NO SINAL R.P.E DO ESMALTE DENTÁRIO

Estudou-se os efeitos causados pelo processo de trituração das amostras antes e depois da irradiação para determinar se o tamanho do grão introduz erros durante a preparação das amostras.

Uma capa de esmalte foi irradiada com 50 Gy com radiação gama e então dividida em 2 partes. Uma parte foi triturada e separada conforme o tamanho do grão e irradiada novamente com uma dose adicional de 50 Gy e lida. Esse grupo que recebeu a primeira dose no esmalte e a segunda dose no grão foi chamado *grupo 1* (Figura 6.2.5).

A outra parte que não havia sido triturada foi irradiada com uma dose adicional de 50 Gy e posteriormente triturada e separada conforme o tamanho do grão. Este grupo, em que ambas as irradiações foram recebidas antes da trituração foi chamado *grupo 2* (Figura 6.2.6).

Para o *grupo 1* há um decaimento na sensibilidade do sinal com a diminuição do tamanho do grão. O decréscimo na sensibilidade com o decréscimo no tamanho do grão pode ser explicado baseando-se na variação do número de competidores dos centros sensíveis à radiação.

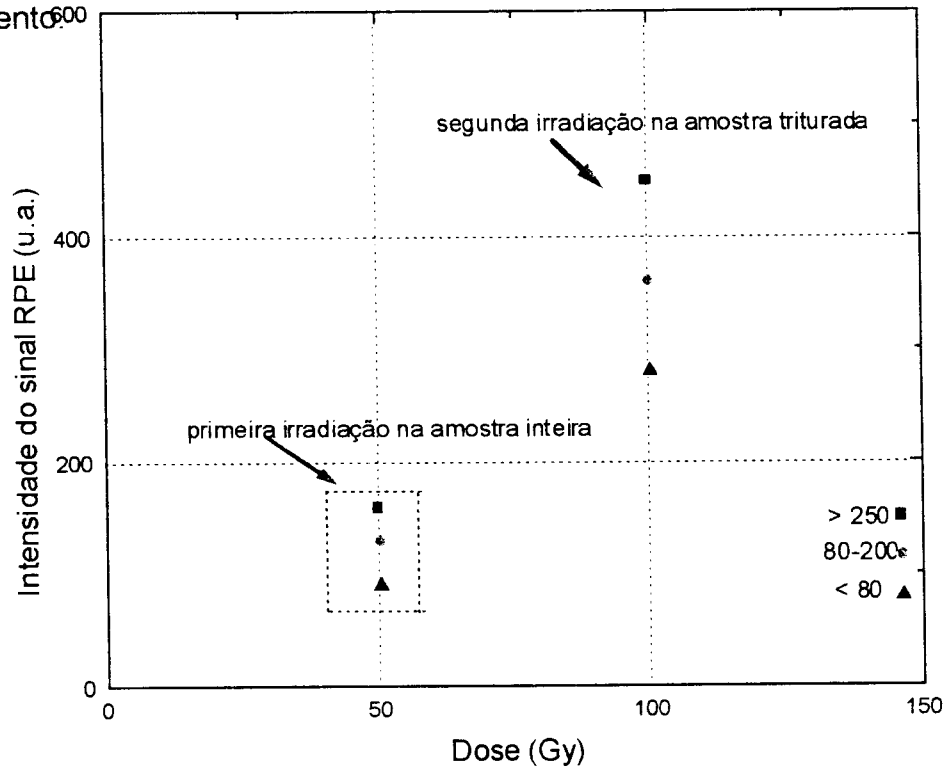
Quanto ao *grupo 2*, os resultados mostram que há um aumento do sinal mecânico com a diminuição do tamanho do grão, mas, a sensibilidade de um modo geral, praticamente, não foi afetada. É importante comentar que o sinal mecânico não é afetado pela irradiação, porém, vários erros podem ser introduzidos nesse processo.

Deve-se salientar que nesses casos trabalhou-se com massas pequenas de amostras.

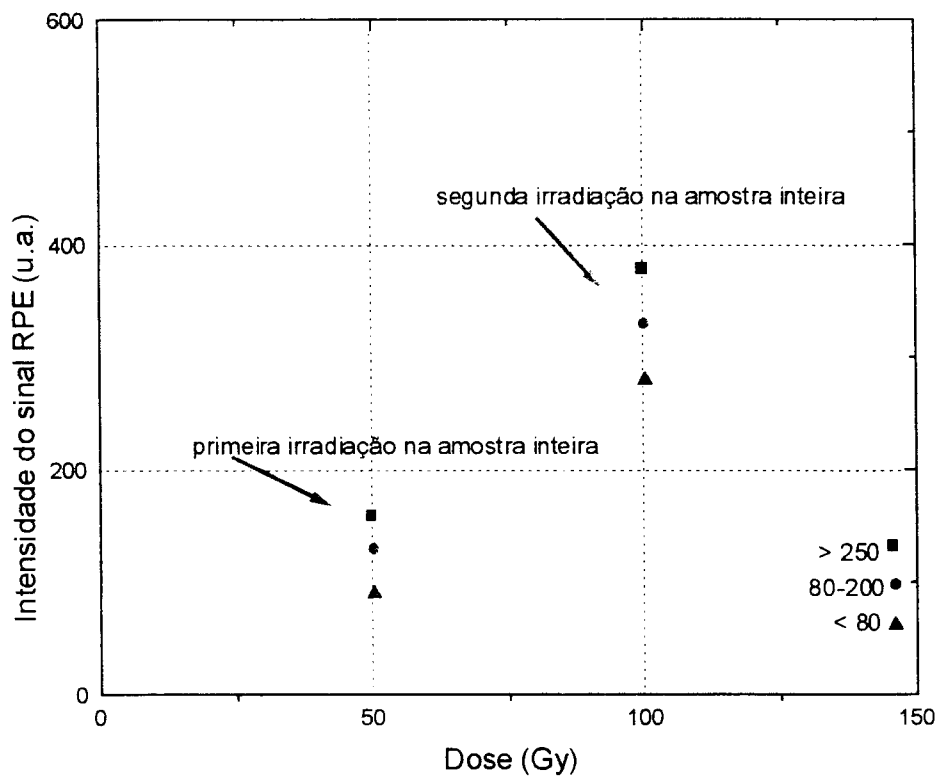
Além disso, há limites da quantidade mínima de amostra necessária para um dado tamanho de grão alcançar um espectro de pó verdadeiro. Assim, resolveu-se estudar a influência do tamanho do grão<sup>[38,55,56,57,70,98]</sup>.

Quanto menor for a massa maior será o efeito. Ocorre nesses casos um alinhamento espontâneo dos grãos, o que acarretará na exibição de uma orientação preferencial e assim o tipo de linha variará entre medidas independentes.

O aumento do sinal mecânico tornou-se notável para amostras de 10 mg e grãos de tamanho entre 100 e 250  $\mu\text{m}$ . Porém, esse efeito pode ser compensado fazendo uma acumulação de espectro e rotacionando a amostra em ângulos discretos entre sucessivas leituras sem causar distúrbios no alinhamento<sup>600</sup>



**Figura 6.2.5:** Intensidade do sinal R.P.E. de amostras do grupo 1. Primeira dose dada na amostra inteira, e segunda dose dada na amostra triturada.



**Figura 6.2.6:** Intensidade do sinal R.P.E. de amostras do grupo 2 (Ambas as doses são na amostra inteira; os pontos da primeira dose foram utilizados são os mesmos do grupo 1).

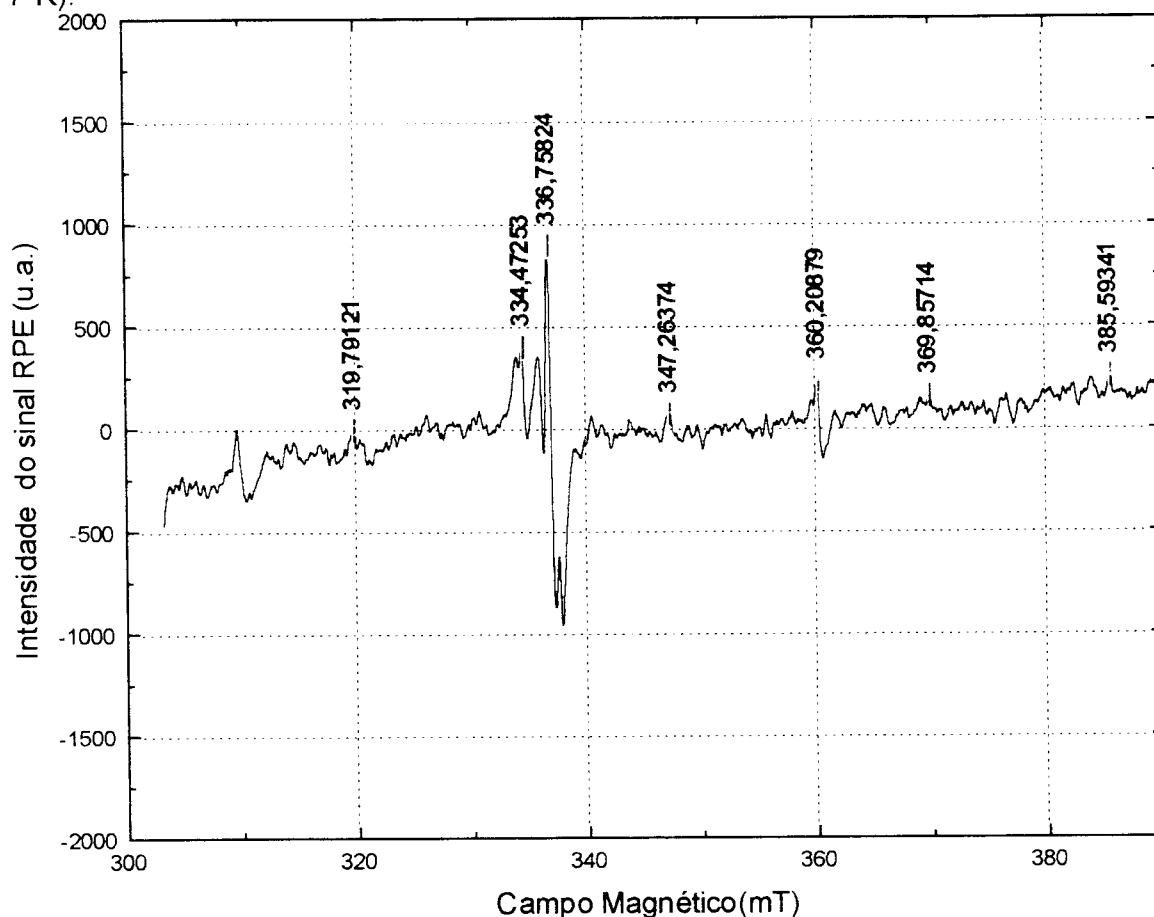
Em amostras não irradiadas ocorre o aparecimento de um sinal induzido mecanicamente em  $g = 2,0039 \pm 0,0003$ . Esse sinal é termicamente estável, não satura com potências de microondas até 50 mW. Quanto menor o tamanho do grão mais pronunciado é esse efeito. Uma possível explicação para a origem desse sinal é que ele seja causado por radicais livres gerados durante a trituração. Esses radicais seriam distribuídos em sua maioria dentro de uma fina camada abaixo da superfície do esmalte.

A quantidade de centros adicionais tem uma leve dependência com o diâmetro do grão. De um modo geral, pode-se dizer que com o decréscimo no tamanho do grão, há um aumento do volume inativo na superfície das amostras e um decréscimo potencial do número de sítios onde os centros paramagnéticos induzidos pela radiação estão localizados. Essa incerteza originada pela presença de sinais induzidos mecanicamente pode ser reduzida pela escolha do tamanho de grão apropriado. Nas medidas subsequentes utilizou-se amostras com tamanhos de grãos entre 80-200  $\mu\text{m}$

#### 6.2.1.4 SINAL R.P.E. DO ESMALTE DENTÁRIO IRRADIADO A 77 K

Realizou-se também estudos de R.P.E. com radicais que possuem um tempo de vida curto, usando o método de resfriamento da matriz com imersão em nitrogênio líquido. Desse modo, muitos radicais instáveis à temperatura ambiente foram detectados.

A Figura 6.2.7 mostra um espectro típico de esmalte dentário irradiado com radiação gama com uma dose de 3,3 kGy e medido à mesma temperatura (77 K).



**Figura 6.2.7:** Espectro R.P.E. de amostra de esmalte dentário irradiada e lida a 77 K (Dose: 3,3 kGy).

Esse espectro RPE pode ser interpretado em termos de várias espécies paramagnéticas, as quais são muito estáveis a 77 K.

Um duplete com um desdobramento hiperfino de  $\approx 49$  mT (490 gauss) é característico de ressonâncias de hidrogênio. Observando o espectro obtido para os dentes em 77 K observa-se um desdobramento de 49,2 mT o qual pode ser atribuído ao H. Essa estrutura duplete indica um acoplamento hiperfino do elétron com um núcleo de spin  $\frac{1}{2}$  (fósforo)<sup>[14,70]</sup>.

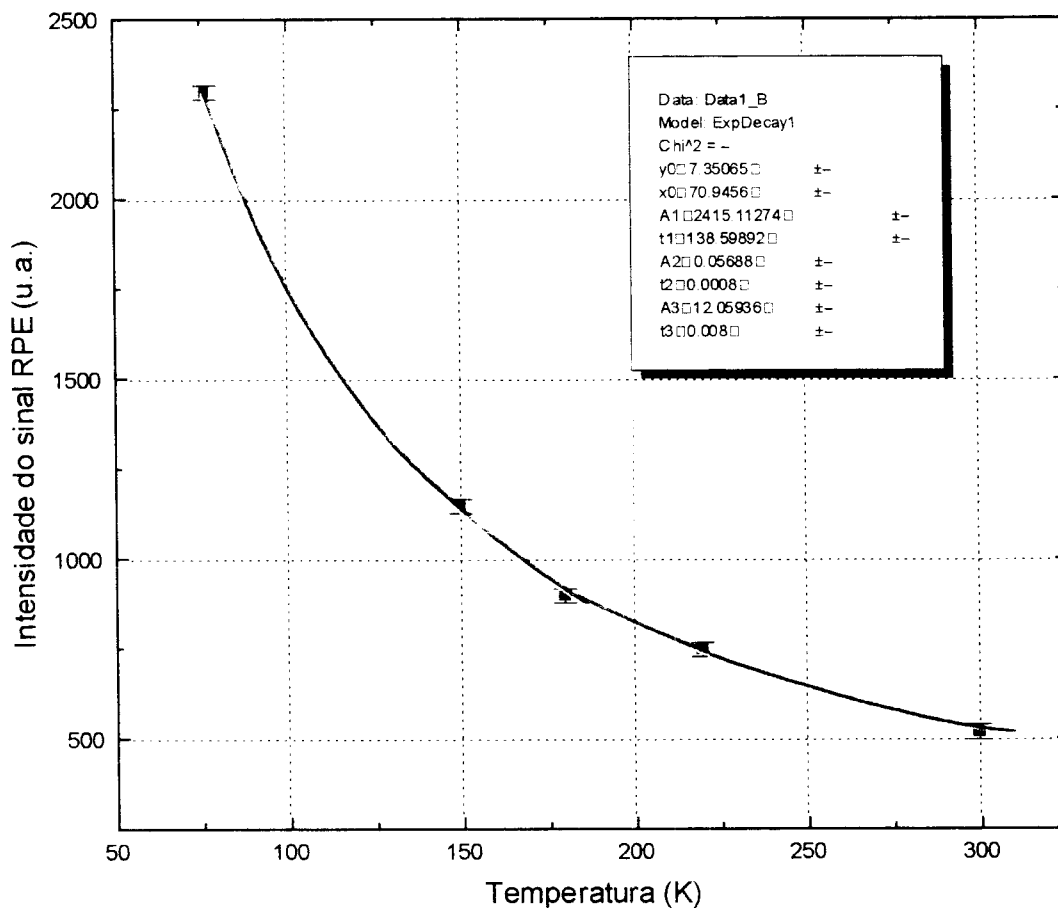
Esse sinal também pode ser explicado como sendo um centro de elétrons no campo cristalino com simetria axial. As componentes do sinal assimétrico são  $g_{\perp} = 2,0003$  e  $g_{\parallel} = 1,9960$ . O valor para  $g$  médio está em torno de 1,9988.

Os grupos  $\text{CO}_2^-$  usados para dosimetria, descritos anteriormente, originam-se da substituição do  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$ <sup>[20]</sup>.

A substituição de um íon  $\text{PO}_4^{3-}$  por um  $\text{CO}_3^{2-}$  implica na formação de uma vacância de oxigênio e simultaneamente a perda de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  de uma posição adjacente. Este processo de compensação de carga mais a transformação induzida pela radiação dos grupos carbonatos em radicais  $\text{CO}_2^-$  estabilizam a configuração dos grupos iônicos hidroxil ao redor das espécies paramagnéticas<sup>[70]</sup>.

#### **6.2.1.5 DEPENDÊNCIA DO SINAL R.P.E. DE AMOSTRAS DE ESMALTE DENTÁRIO COM A TEMPERATURA DE LEITURA**

A *Figura 6.2.8* mostra a dependência do espectro RPE com a temperatura de leitura para amostras de esmalte dentário irradiadas com 5,2 kGy. Quando a temperatura de leitura aumenta, o espectro muda levemente para um duplete pobremente resolvido. O duplete pobremente resolvido tem aproximadamente 3 mT e é característico de proteínas irradiadas<sup>[14]</sup>. Isto indica que os dois sinais ao lado do sinal de ressonância estreito podem estar relacionados com seus constituintes orgânicos.



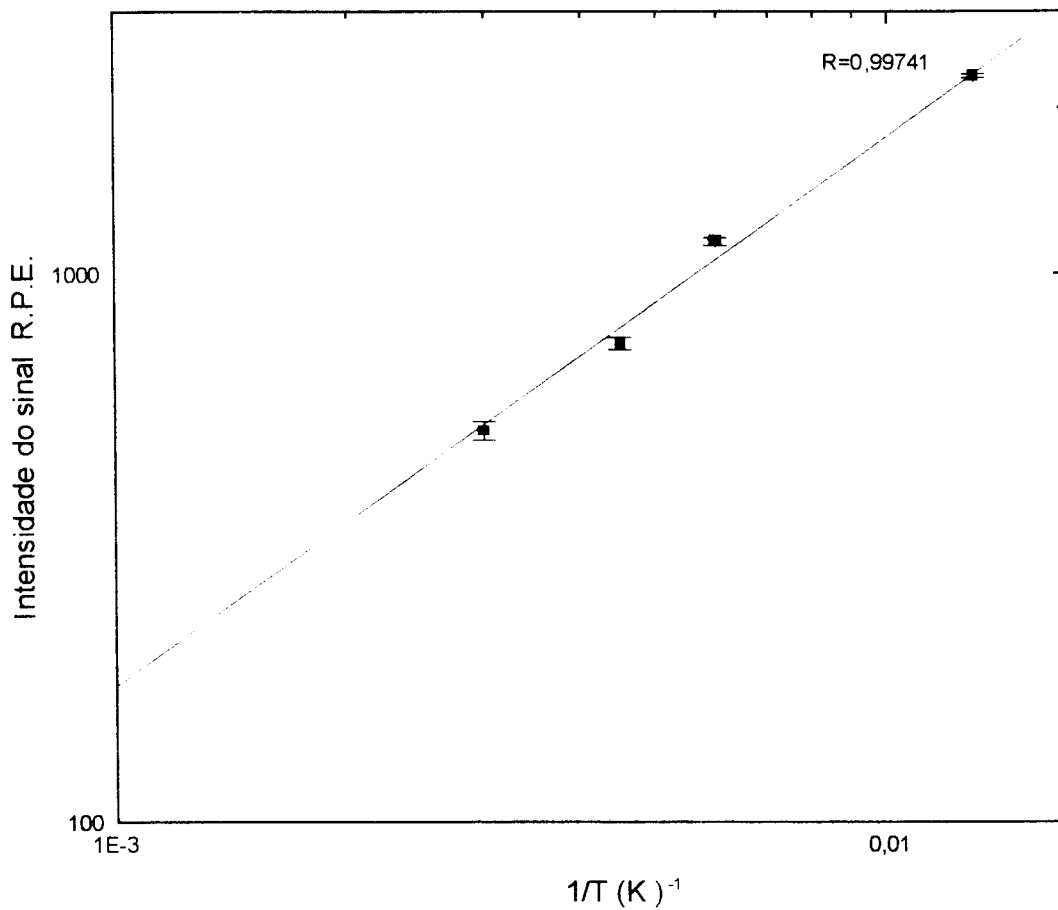
**Figura 6.2.8:** Dependência do espectro R.P.E. com a temperatura de leitura para amostras de esmalte dentário irradiados com dose 5,2 kGy.

Essa curva obedece a equação de decaimento exponencial do tipo 1:

$$y = y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1} \quad (6.1)$$

Onde  $y_0$ ,  $x_0$ ,  $A_1$  e  $t_1$  são os parâmetros ajustados para esse tipo de decaimento e estão indicados na *Figura 6.2.8*.

O que implica que o decaimento da amplitude do sinal R.P.E. com o tempo seja inversamente proporcional à temperatura. Essa hipótese é demonstrada na *Figura 6.2.9*.

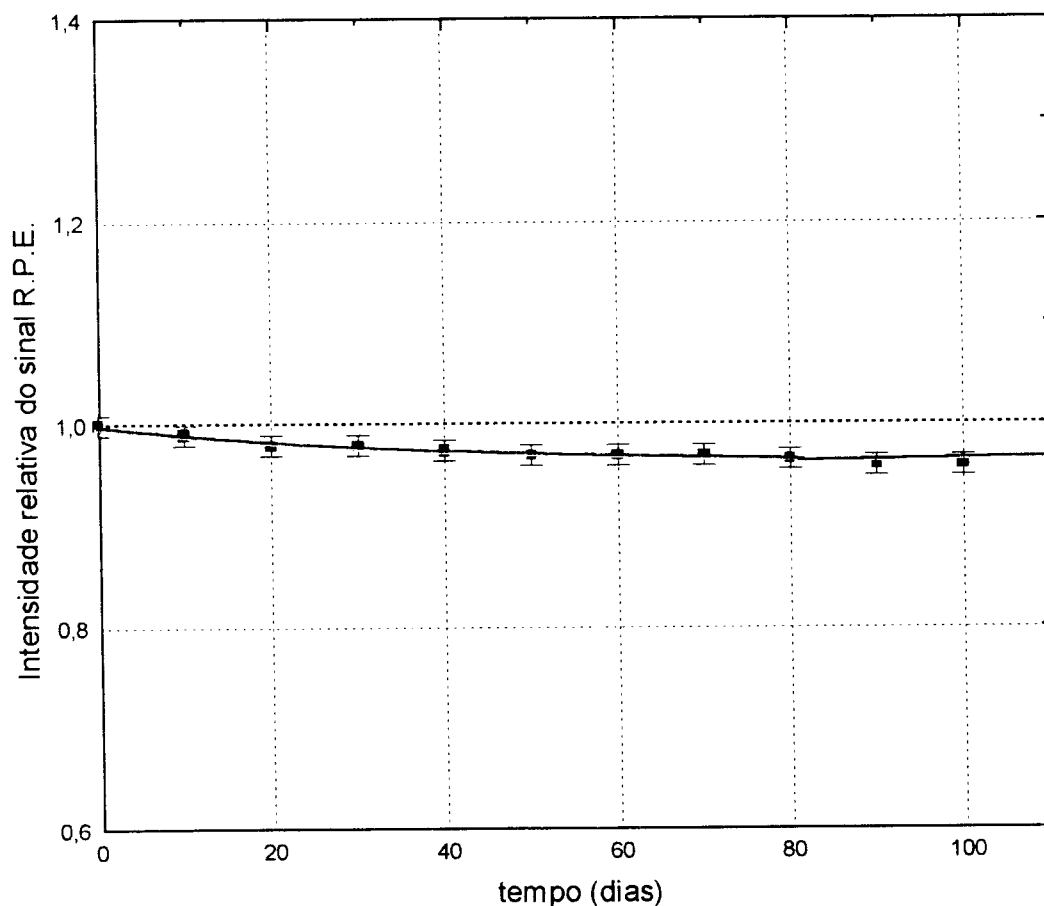


**Figura 6.2.9:** Dependência do sinal R.P.E. para amostras de esmalte dentário com o inverso da temperatura.

Na *Figura 6.2.9* observa-se que a intensidade do sinal obedece à lei de Curie-Weiss<sup>[3,10,18,19,22,36]</sup>, mostrando que o aumento na amplitude do sinal com o inverso da temperatura é devido ao aumento na diferença de população entre os níveis. Contudo, esse estudo não é suficiente para afirmar se o sinal induzido pela radiação é devido à mudanças nas características de relaxação do sistema de spins.

### 6.2.1.6 DECAIMENTO DO SINAL R.P.E. EM FUNÇÃO DO TEMPO DECORRIDO APÓS A IRRADIAÇÃO

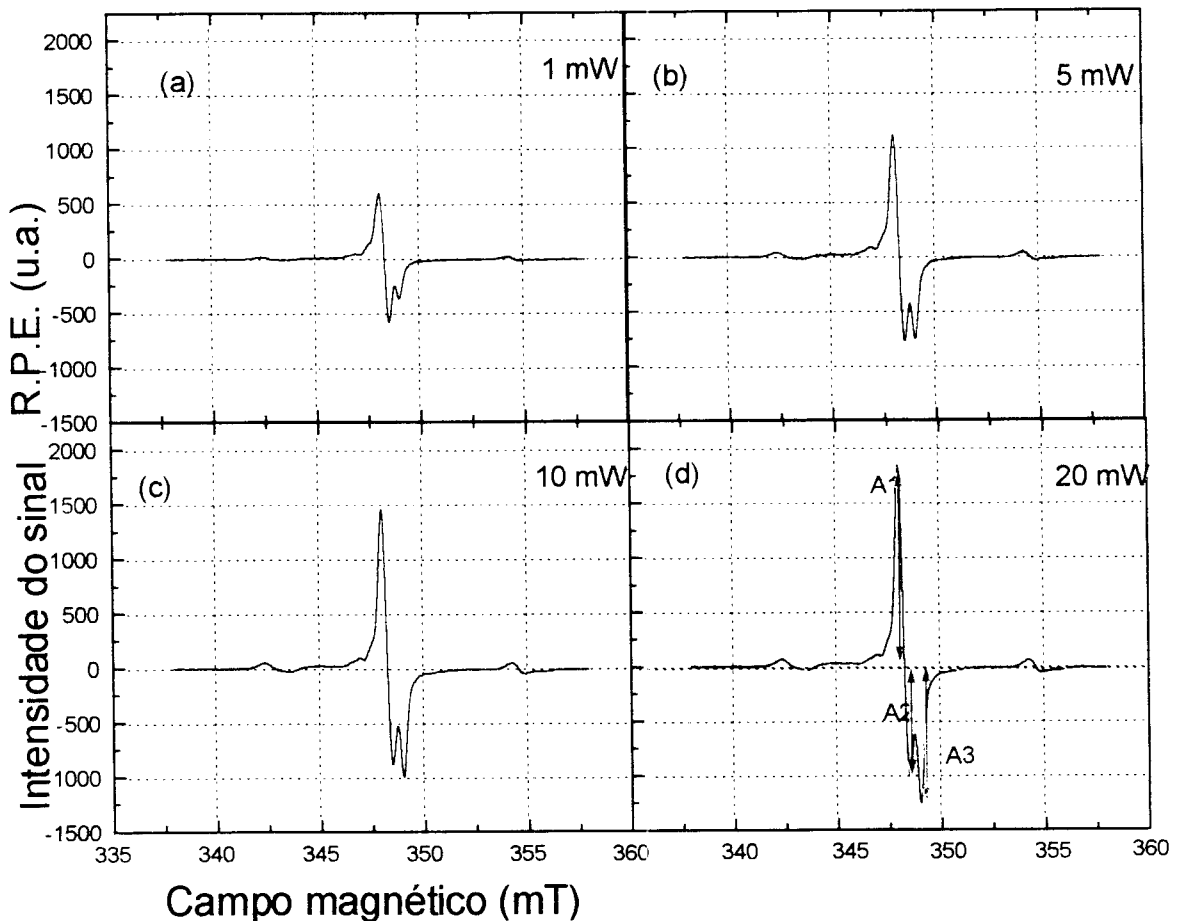
O sinal principal em  $g = 2,0022$  tanto para amostras em pó quanto para uma lasca de esmalte extraído dos dentes apresentou um decaimento muito pequeno, 2 %, em um período de 100 dias (*Figura 6.2.10*). Esse comportamento é uma característica importante para que o material possa se utilizar em dosimetria para situações de emergência.



**Figura 6.2.10:** Decaimento da amplitude do sinal R.P.E. de amostras de esmalte dentário submetidas à radiação gama do Co-60 (Baixa humidade, temperatura ambiente, protegido da luz).

### 6.2.1.7 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DO SINAL R.P.E. DO ESMALTE DENTÁRIO COM A POTÊNCIA DE MICROONDAS

Uma observação da variação do espectro com a potência de microondas permite observar as mudanças ocorridas na amplitude do sinal (*Figura 6.2.11*). As amplitudes A1, A2 aumentam até atingirem a saturação para valores acima de 20 mW, enquanto que A3 começa a saturar em 10 mW.



**Figura 6.2.11:** Evolução do espectro R.P.E. com a potência de microondas para amostras de esmalte dentário irradiadas com radiação gama do Co-60 (dose: 100 Gy).

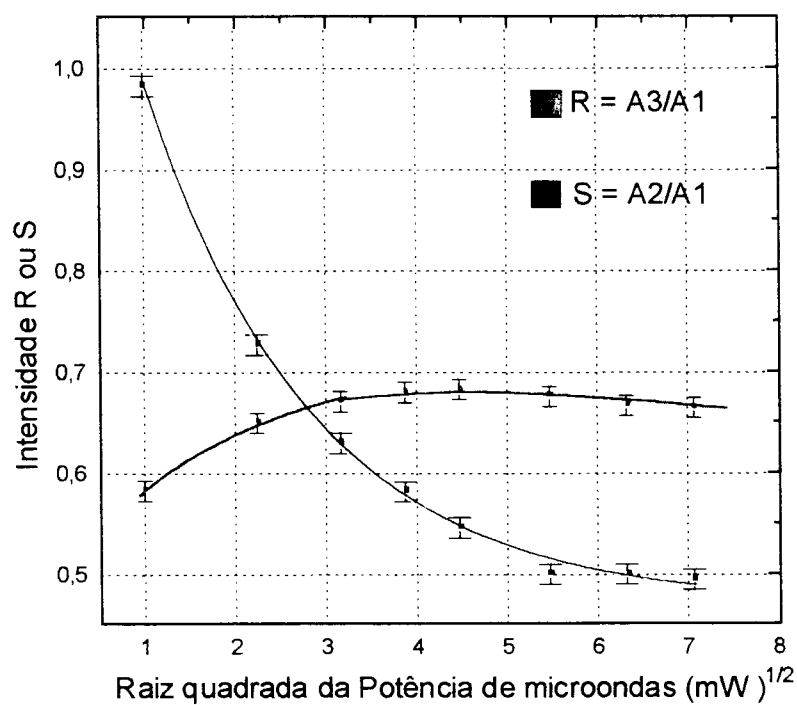
Um estudo adicional foi realizado com essas amostras procurando estabelecer uma relação entre as amplitudes. Assim, na *Figura 6.2.11*

considera-se uma linha de referência passando por zero:  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são as amplitudes do pico à linha de referência. Os parâmetros  $R$  e  $S$  foram definidos da seguinte maneira:

$$R = A_3/A_1 \quad (6.2)$$

$$S = A_2/A_1$$

Estudou-se a variação desses parâmetros em função da dose absorvida, e temperatura de leitura, não sendo possível estabelecer nenhuma relação entre eles. A variação desses parâmetros observada em função da potência de microondas é apresentada na *Figura 6.2.12*.

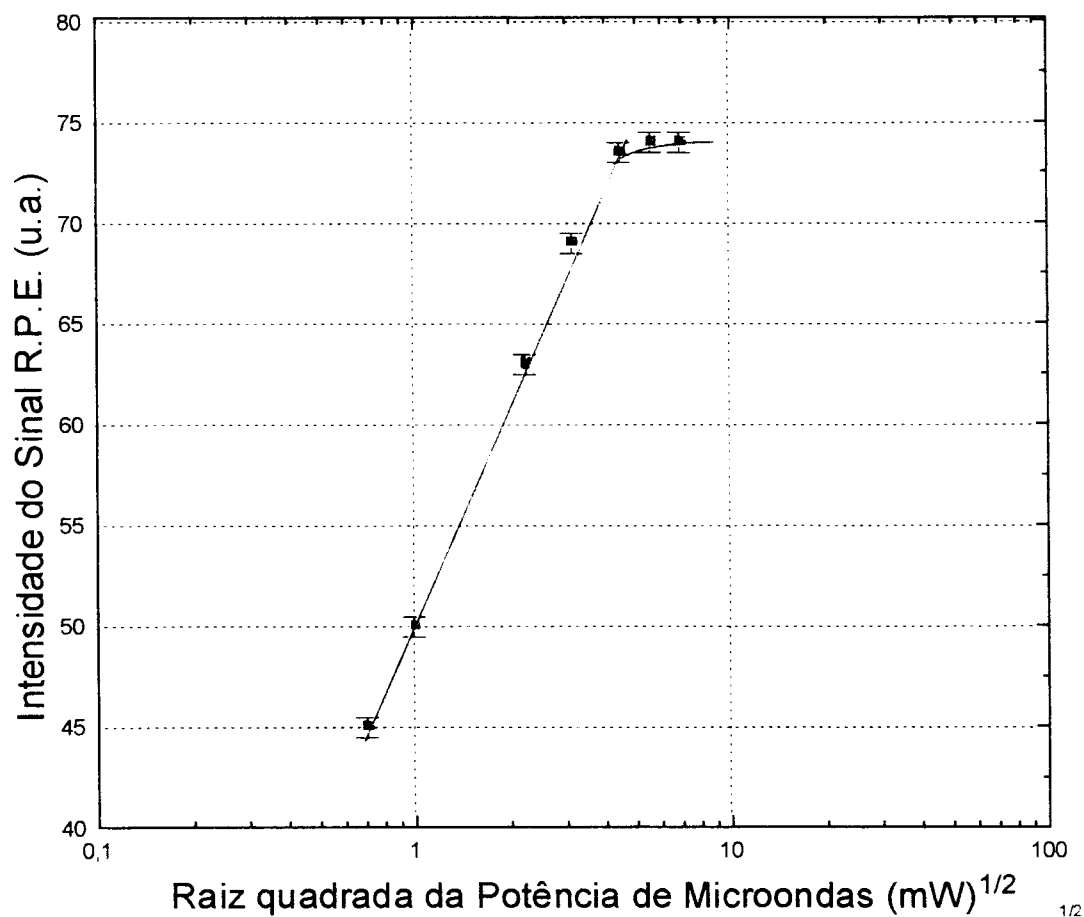


**Figura 6.2.12:** Relação entre as amplitudes do sinal R.P.E. para amostras de esmalte dentário (Irradiados com radiação gama- dose 100 Gy).

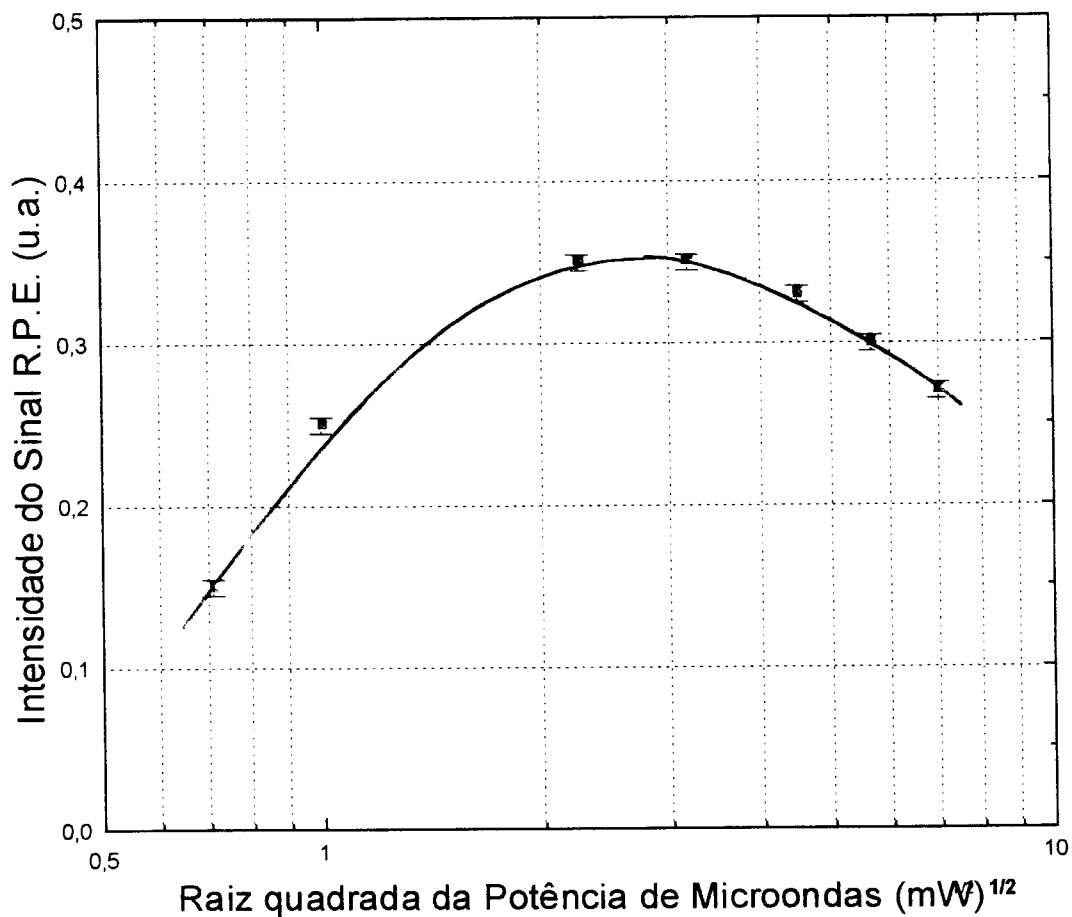
O comportamento de saturação observado para  $R$  é resultado da saturação de  $A_3$  em torno de 10 mW. Já o decréscimo de  $S$  é observado porque a amplitude  $A_1$  aumenta mais depressa que  $A_2$ . A amplitude do sinal

R.P.E. de amostras irradiadas aumenta com a potência de microondas até 20 mW, após esse valor começa a saturar (*Figura 6.2.13*).

Um estudo comparativo da variação da amplitude do sinal para amostras não irradiadas é mostrado na *Figura 6.2.14*, onde verifica-se que a mesma satura em potências de microondas baixas (10 mW), permitindo assim separar a contribuição devido a esse sinal.



**Figura 6.2.13:** Dependência do sinal R.P.E. do esmalte dentário com a potência de microondas em  $g=2,0022$  (Dose 5Gy).



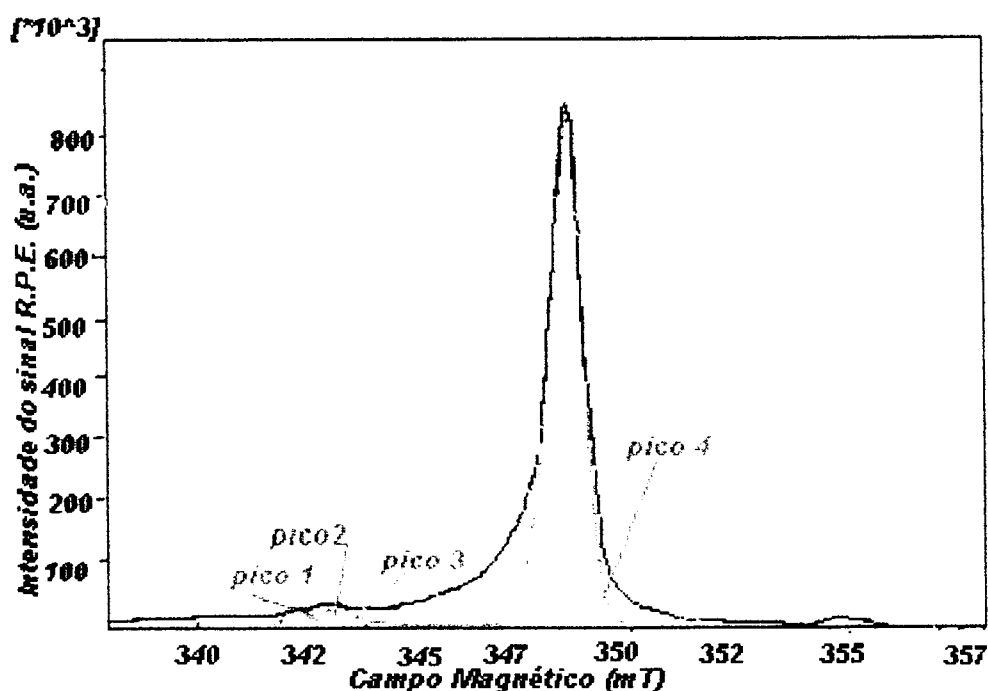
**Figura 6.2.14:** Dependência do sinal R.P.E. do esmalte dentário não irradiado com a potência de microondas .

### 6.2.1.8 DECONVOLUÇÃO DO SINAL R.P.E. DE AMOSTRAS DE ESMALTE DENTÁRIO UTILIZANDO O MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

Para esse estudo foi utilizado o processo de deconvolução espectral descrita no *Capítulo 5* (item 5.5.). Para esse propósito utilizou-se o espectro R.P.E. da *Figura 6.2.1* integrado. Escolheu-se o espectro integrado porque ele corresponde ao número total de *spins*, permitindo deste modo uma boa otimização de todos os parâmetros

O melhor ajuste, como mostrado na *Figura 6.2.15*, foi alcançado modelando 3 picos isotrópicos gaussianos e um axial. As curvas estão, em parte, em concordância com o espectro. Porém, algumas partes da curva não são bem ajustadas pela curva simulada, pois existem muitos fatores impossíveis de serem simulados com o programa disponível. A parte central do espectro é dominada por um pico isotrópico.

Esses resultados permitem afirmar que a simulação funciona bem para o espectro na Banda X, porém, pode variar significativamente para outras amostras de esmalte dentário.

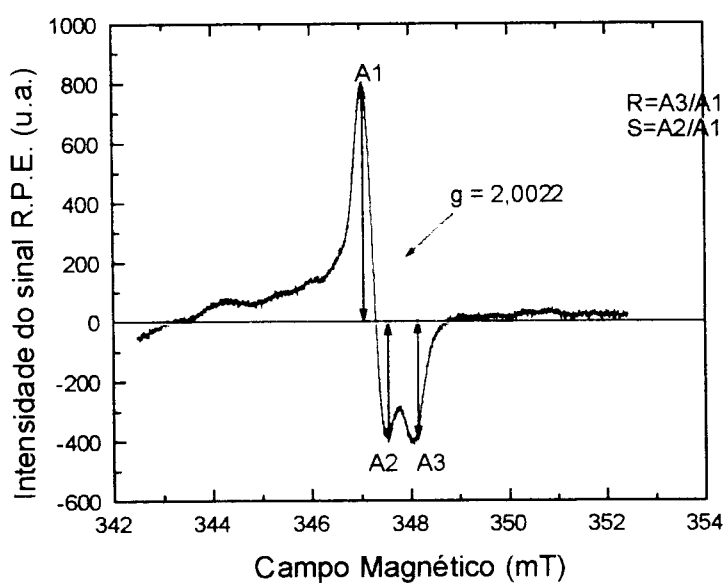


**Figura 6.2.15** : Deconvolução de um sinal R.P.E. integrado para amostras de esmalte dentário. O pico principal corresponde ao pico 4.

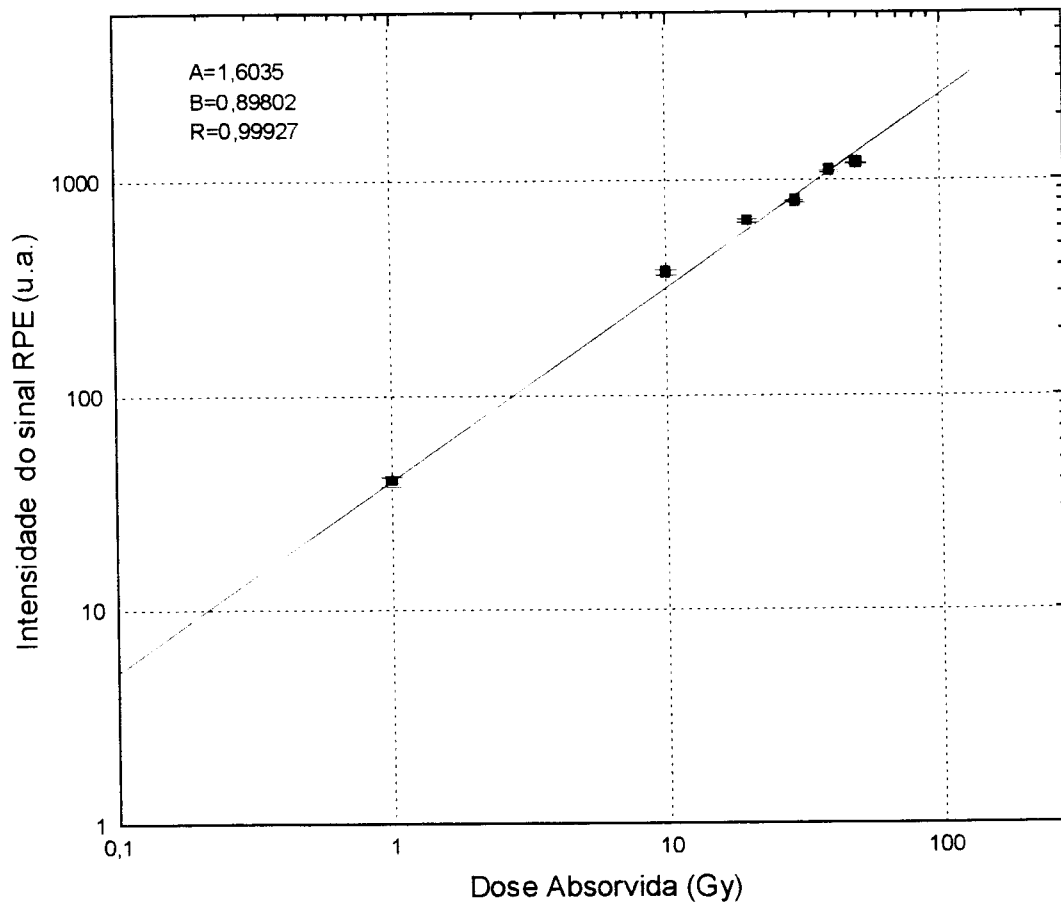
### 6.2.1.9 CURVA DE DOSE RESPOSTA DE AMOSTRAS DE ESMALTE DENTÁRIO IRRADIADAS COM RADIAÇÃO GAMA DO Co-60 À TEMPERATURA AMBIENTE

Para construção da curva de calibração (*Figura 6.2.17*) utilizou-se amostras em pó (grãos entre 80 e 200  $\mu\text{m}$ ) *Figura 6.2.16*, cujo espectro pode ser descrito pelo mesmo modelo que o apresentado para amostras inteiras (*Figura 6.2.1*).

Os parâmetros da curva apresentada em 6.2.17, ajustada pelo método dos mínimos quadrados, são:  $A = 1,6035$ ;  $B = 0,89802$  e  $r = 0,99927$ .



**Figura 6.2.16:** Espectro do esmalte dentário irradiado e lido a 300 K (pó com granulação entre 80 e 200  $\mu\text{m}$ ). Dose 100 Gy.

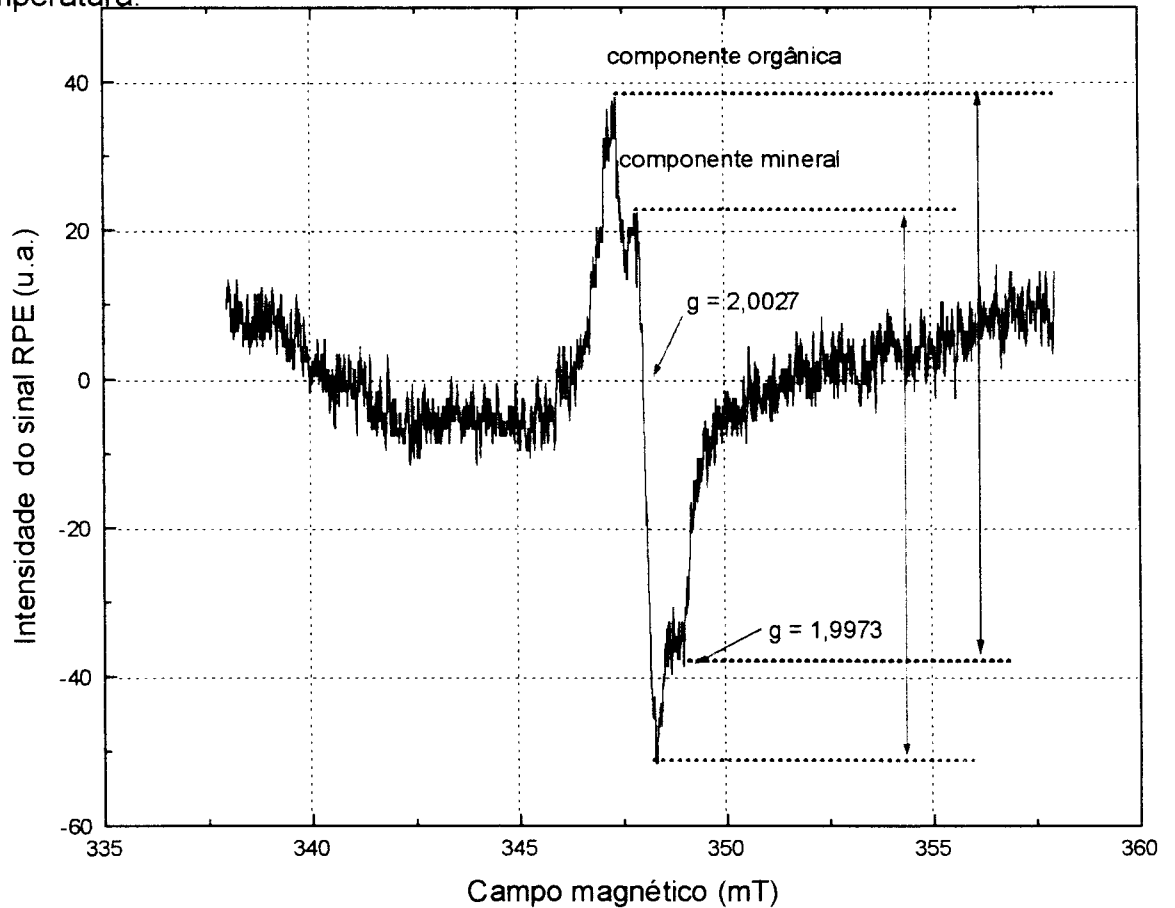


**Figura 6.2.18:** Curva de dose resposta para amostras de esmalte dentário submetidas à radiação gama do C0-60 (irradiação e leitura à 300K).

## 6.2.2 OSSO BOVINO

### 6.2.2.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO OSSO BOVINO IRRADIADO E LIDO À TEMPERATURA AMBIENTE

A *Figura 6.2.19* mostra o espectro do osso bovino irradiado com radiação gama do Co-60 a 300 K (dose: 50 Gy) e medido à mesma temperatura.



**Figura 6.2.19:** Espectro do osso bovino irradiado e lido à temperatura ambiente com dose de 50 Gy de radiação gama do Co-60.

A análise desse espectro irradiado e avaliado à temperatura ambiente permitiu que fossem identificadas duas espécies paramagnéticas:

**a)** um singlete assimétrico atribuído a defeitos estruturais da hidroxiapatita cristalina.

Essa espécie paramagnética é muito estável, sendo derivada do constituinte inorgânico do osso, a hidroxiapatita, a qual exibe um espectro RPE com uma única linha característica de espécies com simetria axial, tendo o valor  $g_{\perp} = 2,0027$  maior que o  $g_{\parallel} = 1,9973$  ( $g_{\text{médio}} = 2,0009$ ), atribuído principalmente ao  $\text{CO}_2^-$  [70].

Considerando a composição química do constituinte inorgânico do osso, o elétron desemparelhado estaria ligado ao núcleo de cálcio e ou oxigênio.

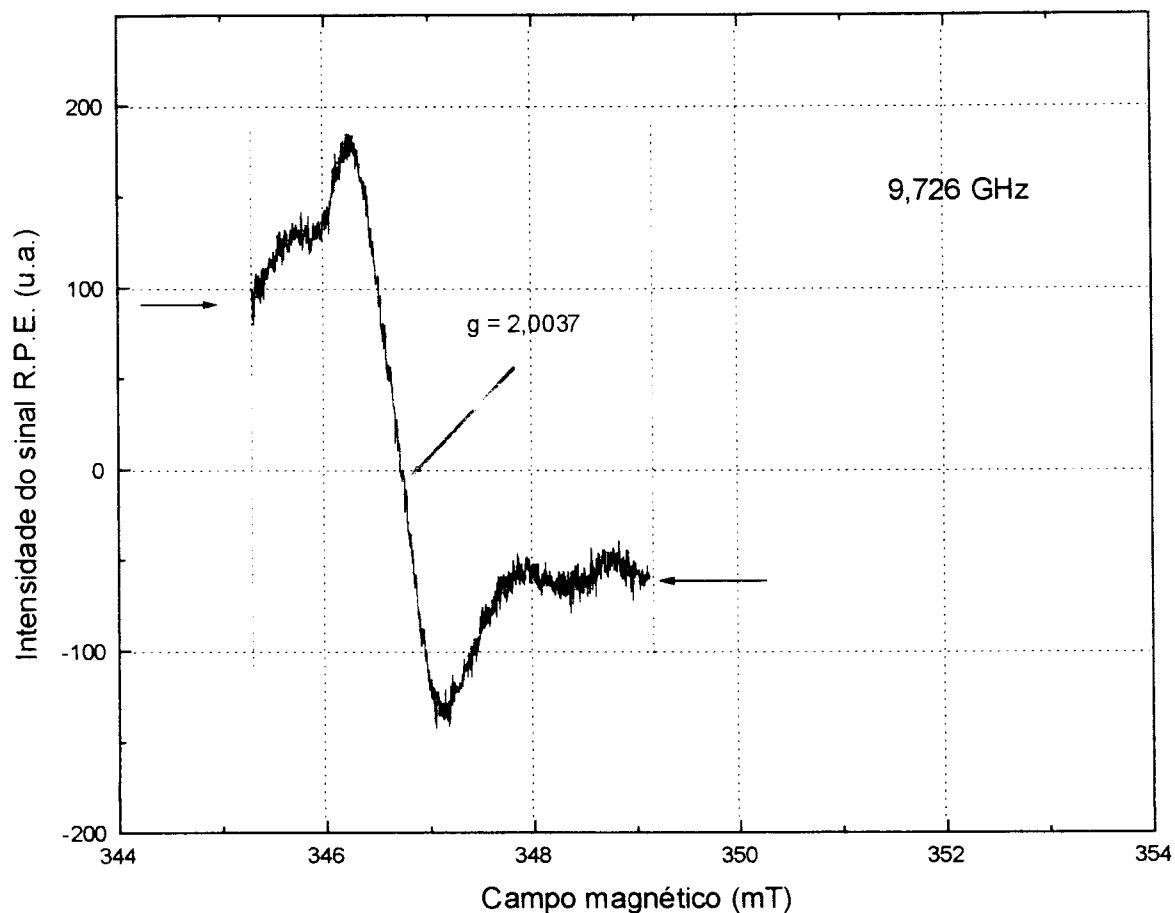
A estrutura da hidroxiapatita difere da fluorapatita principalmente na substituição dos átomos de fluoreto por grupos hidroxyl, sugerindo que os defeitos estruturais revelam propriedades paramagnéticas no osso que são induzidas pela irradiação de átomos de H de grupos  $\text{OH}^-$  rodeados no plano por 3 íons de  $\text{Ca}^{2+}$  na estrutura da hidroxiapatita. Os átomos de H foram identificados no osso mas desaparecem rapidamente à temperatura ambiente [70].

**b)** um desdobramento hiperfino produzido pela interação com o  $^{13}\text{C}$ , que deve ser derivado de outros constituintes orgânicos do osso.

Para provar essa hipótese as amostras foram calcinadas e irradiadas com diferentes doses, o único sinal presente nessas amostras foi o sinal assimétrico devido ao constituinte orgânico.

É possível realizar uma comparação do espectro do osso bovino com o espectro da hidroxiapatita sintética produzida no IPEN. O espectro para essas amostras é apresentado na *Figura 6.2.20*, onde observa-se uma semelhança com a parte central do espectro para o osso bovino. Essas amostras apresentam um sinal centrado em  $g = 2,0037$ . Como essas amostras apresentam um tamanho de grão muito pequeno ( $< 30 \mu\text{m}$ ), mesmo as não irradiadas apresentarem um sinal de intensidade menor, porém, com as mesmas características e muito estável. Um estudo detalhado permitiu

verificar que essas amostras não apresentam uma relação linear com a dose absorvida, portanto, não servem como materiais dosimétricos.

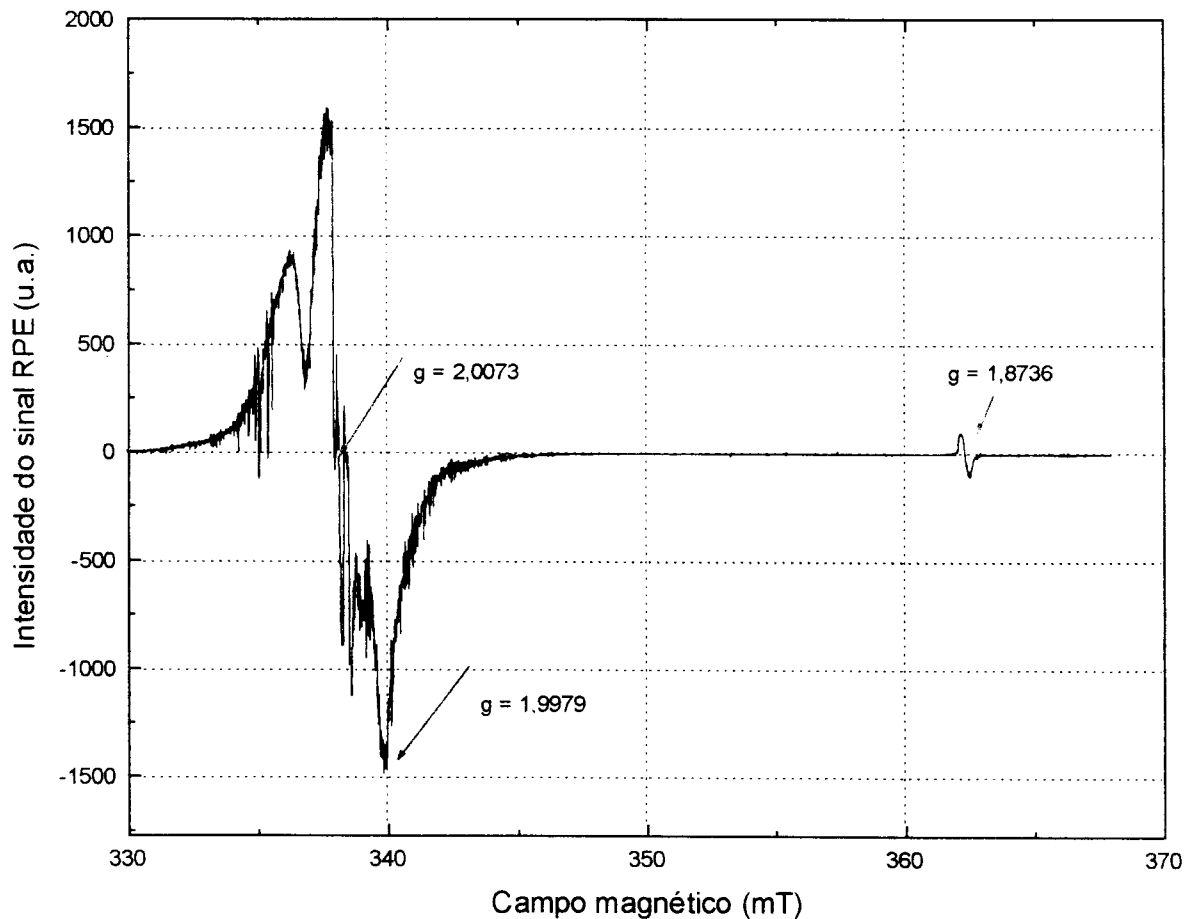


**Figura 6.2.20:** Espectro R.P.E. de amostras de hidroxiapatita sintética produzida no IPEN e irradiada com radiação gama do Co-60 (Dose 50 Gy).

Com o objetivo de identificar as espécies responsáveis pelo sinal das amostras de osso à temperatura ambiente, essas amostras foram irradiadas e lidas a 77 K.

### 6.2.2.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO OSSO BOVINO IRRADIADO E LIDO A 77 K

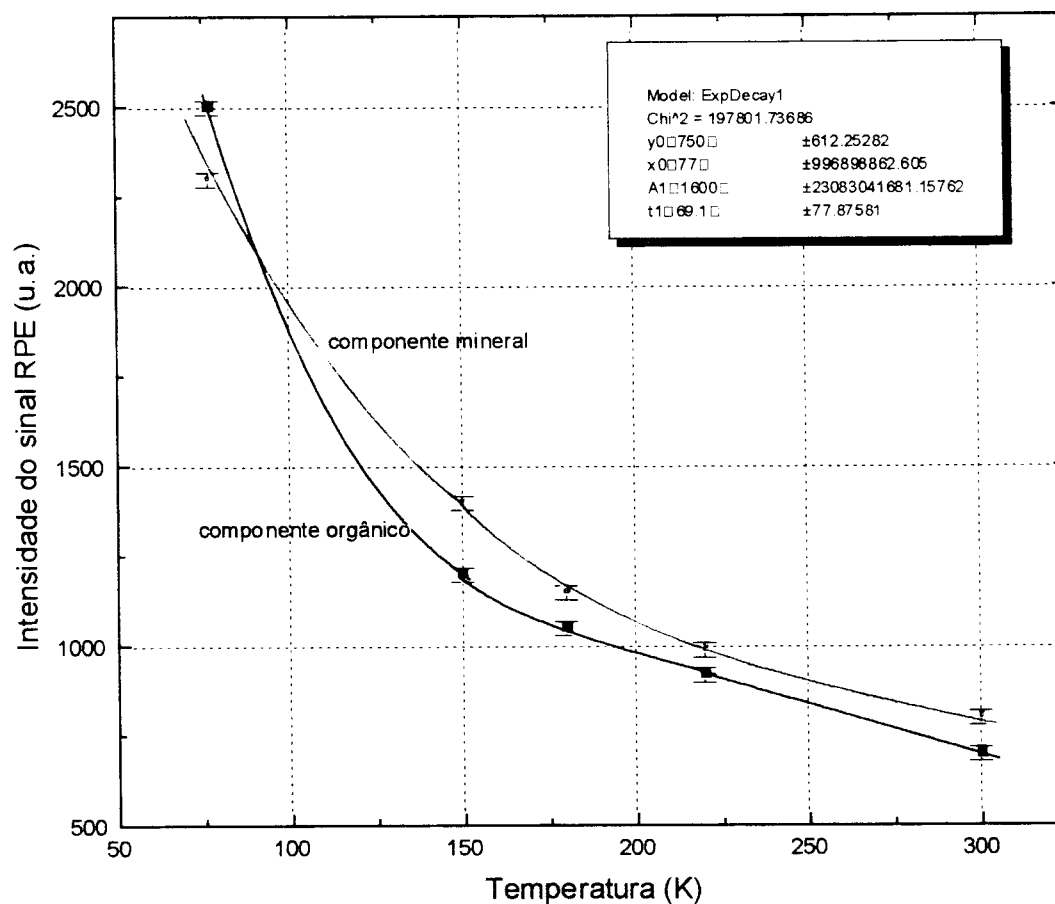
O espectro para amostras de osso bovino irradiadas e lidas a 77 K é apresentado na *Figura 6.2.21*. O sinal nesse caso consiste de um sinal intenso quando comparado com o descrito previamente para a temperatura ambiente.



**Figura 6.2.21:** Espectro de amostras de osso bovino irradiadas e lidas a 77 K (Dose: 3 kGy).

Comparando o espectro do osso com o espectro de amostras desproteinizadas, elas são muito semelhantes (exceto pelas intensidades), o que sugere que as ressonâncias no osso se originam no componente mineral.

Para estabelecer uma correlação entre as contribuições do constituinte mineral ( $I_m$ ) e do constituinte orgânicos ( $I_o$ ) do espectro, estudou-se a dependência da intensidade RPE com a temperatura, a qual é mostrada na *Figura 6.2.22*.

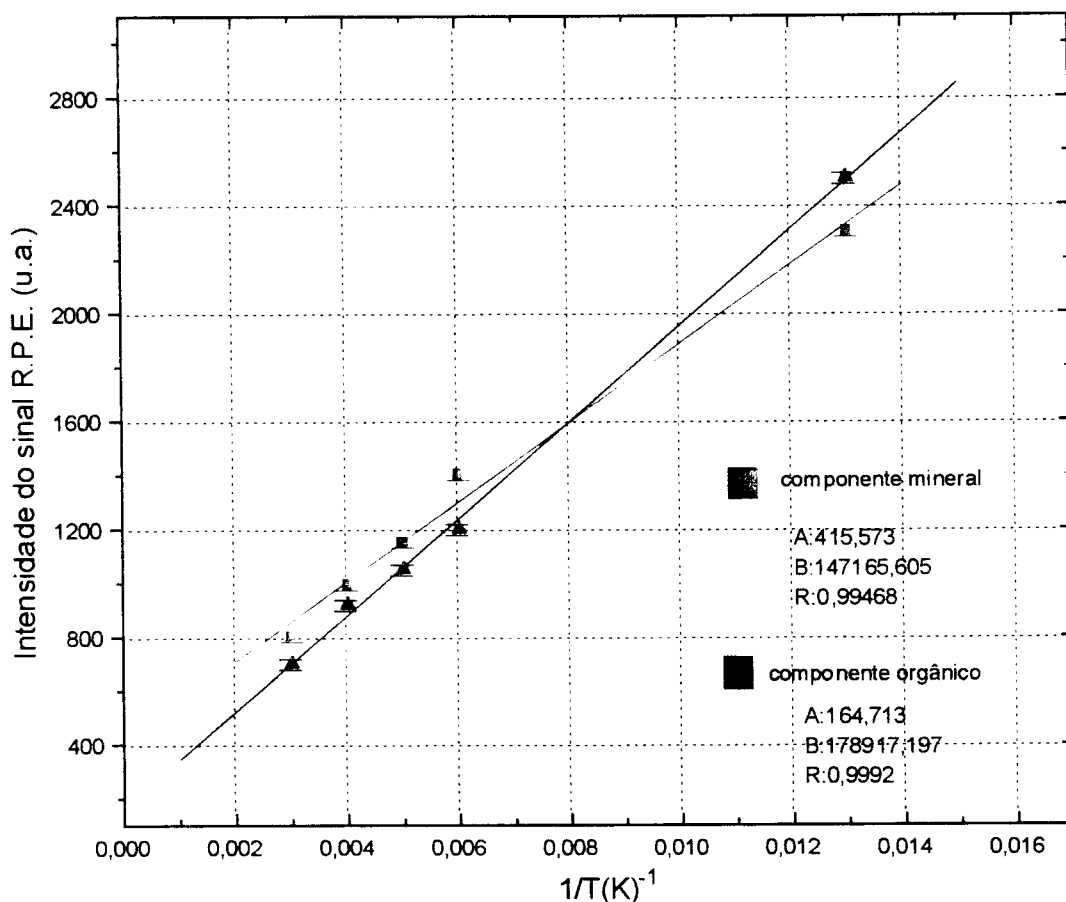


**Figura 6.2.22:** Estudo das intensidades  $I_m$  e  $I_o$  para o osso bovino irradiado a 77K e lido no intervalo de temperatura entre 77K e 300K (Dose 3 kGy).

Os efeitos da temperatura foram observados no sinal assimétrico e no sinal duplete, onde a dependência com a temperatura desses sinais parece ser análoga.

As duas intensidades  $I_m$  e  $I_o$  decaem do mesmo modo dentro dos erros experimentais, indicando pouca ou nenhuma relação entre os constiuintes mineral e orgânico. Como essas curvas são muito semelhantes pode-se dizer que estas intensidades decaem independentemente.

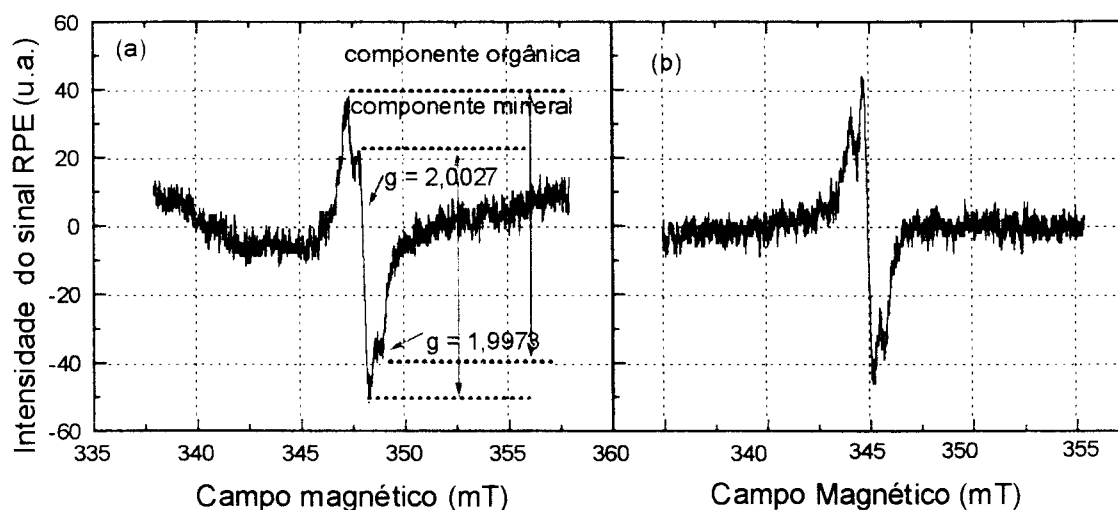
Como essas curvas obedecem a um decaimento exponencial de primeira ordem, sugerem que esse decaimento seja inversamente proporcional à temperatura (*Figura 6.2.23*).



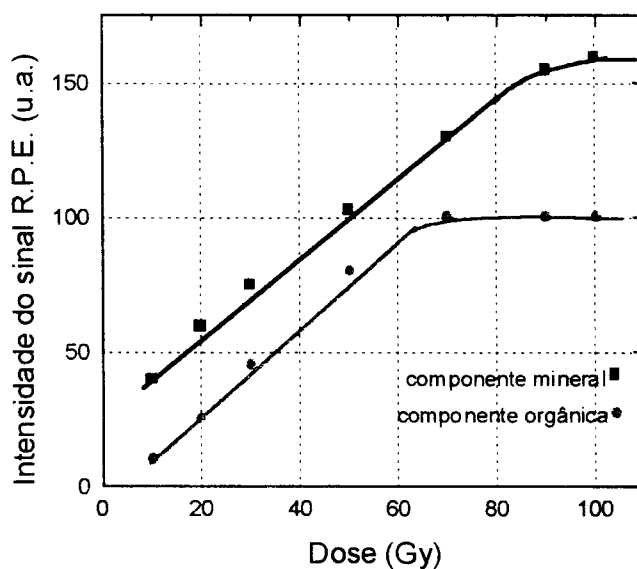
**Figura 6.2.23:** Relação do sinal R.P.E. do osso bovino com o inverso da temperatura.

Outro fato interessante observado foi a inversão nas amplitudes dos sinais tanto para a componente mineral quanto para a componente orgânica quando a dose sofreu uma variação de 50 para 70 Gy (*Figura 6.2.24*). Porém, um estudo revelou que apesar da inversão ocorrida os picos mantêm sua amplitude e apresentam um crescimento independente, contrariando a hipótese de que o acréscimo de um seria devido ao decréscimo do outro. Os resultados obtidos são mostrados na *Figura 6.2.25*, onde tanto a componente orgânica

quanto a mineral apresentam um aumento linear com a dose até atingir a saturação.



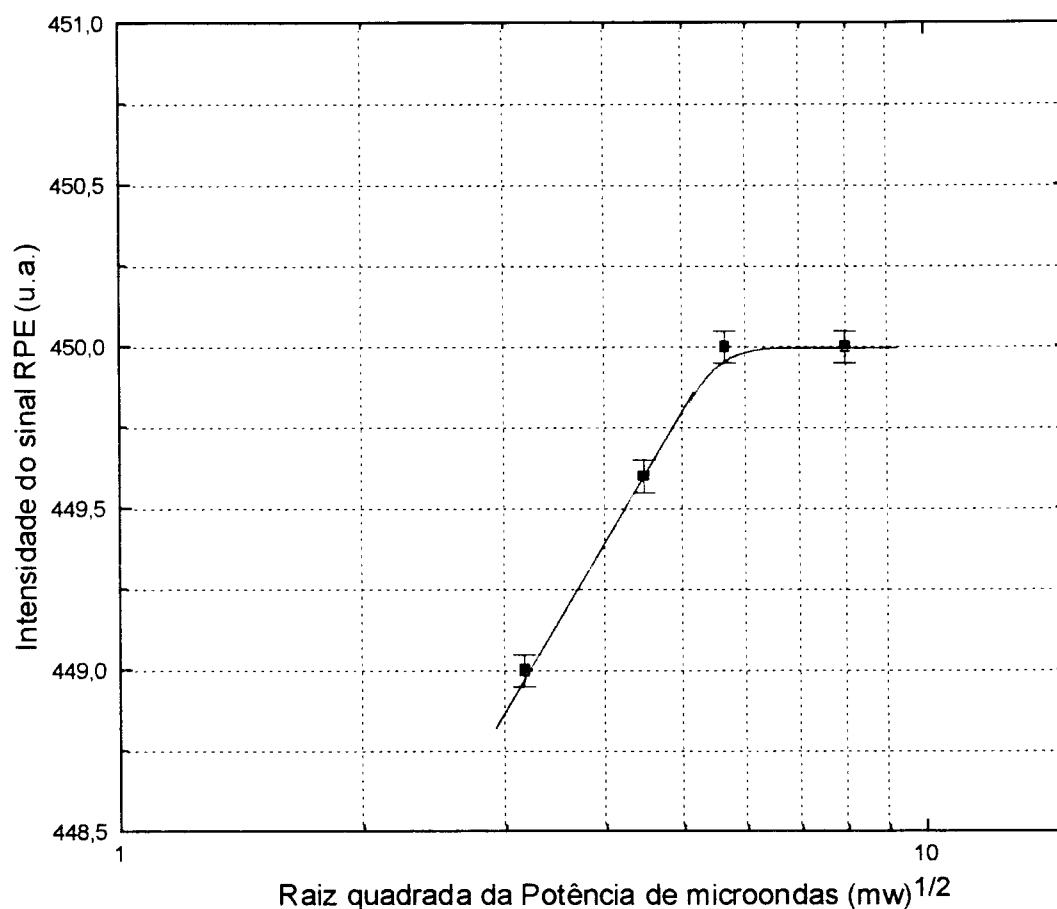
**Figura 6.2.24** : Comparação entre os espectros R.P.E. do osso bovino irradiado a 50 Gy (figura a) e a 70 Gy (figura b).



**Figura 6.2.25**: Dependência das intensidades devido ao componente orgânico e mineral com a dose absorvida

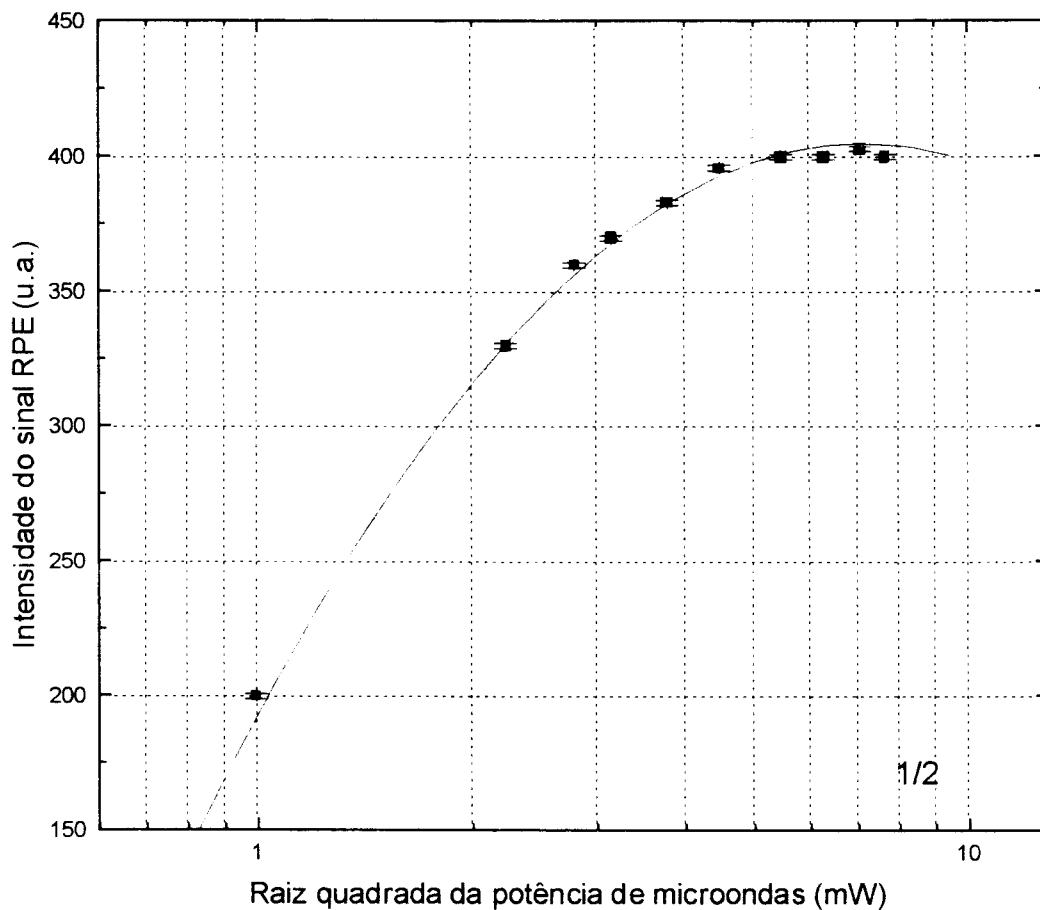
### 6.2.2.3 DEPENDÊNCIA DO SINAL R.P.E DO OSSO BOVINO COM A POTÊNCIA DE MICROONDAS

A Figura 6.2.26 mostra a relação entre a potência de microondas e a intensidade do sinal R.P.E. dos ossos à temperatura ambiente.



**Figura 6.2.26:** Dependência do sinal R.P.E. de amostras de osso bovino com a potência de microondas (Dose:50 Gy) .

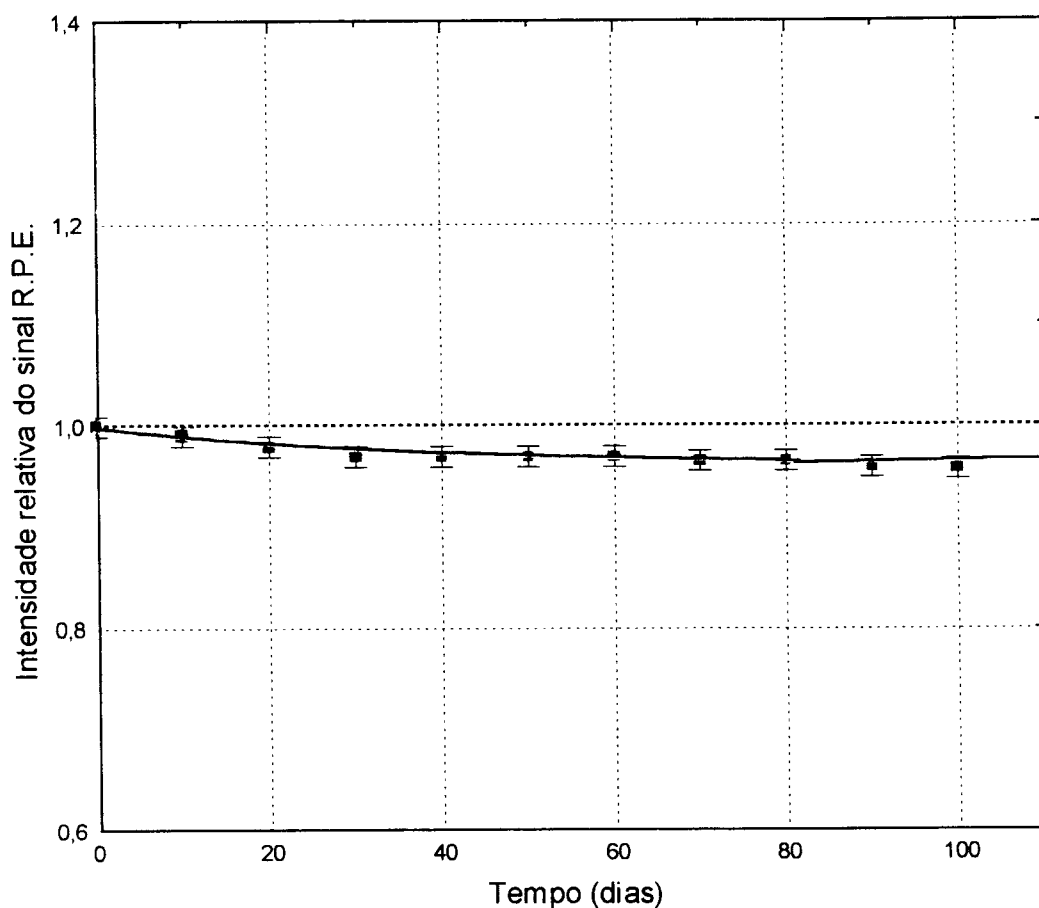
Observa-se um comportamento de saturação a partir de 25 mW . Porém, para amostras não irradiadas a saturação ocorre em potências mais baixas, o que facilita a separação das duas componentes. Esses resultados são apresentados na *Figura 6.2.27*.



**Figura 6.2.27:** Dependência do sinal R.P.E. de amostras de osso bovino não irradiadas.

#### 6.2.2.4 DEPENDÊNCIA DO SINAL R.P.E. DO OSSO BOVINO COM O TEMPO DECORRIDO APÓS A IRRADIAÇÃO

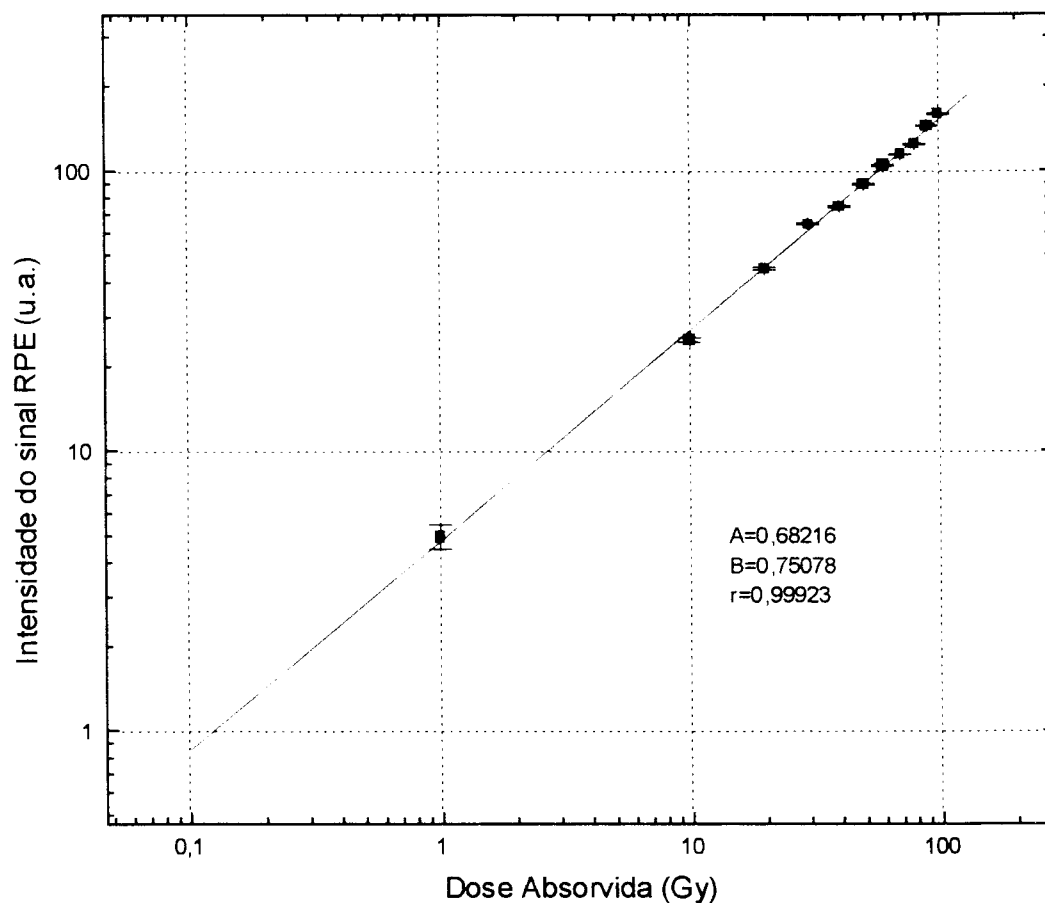
Essas amostras apresentam um decaimento muito pequeno após a irradiação (3%), o que permite que essas amostras sejam utilizadas em situação de emergência. Esses resultados são apresentados na *Figura 6.2.28*.



**Figura 6.2.28:** Decaimento do sinal R.P.E. de amostras de osso bovino com o tempo decorrido após a irradiação.

#### **6.2.2.5 CURVA DE DOSE RESPOSTA DE AMOSTRAS DE OSSO BOVINO IRRADIADAS COM RADIAÇÃO GAMA DO Co-60**

Tendo um controle de todos os parâmetros envolvidos no processo de leitura e irradiação foi possível construir a curva de dose resposta para amostras de osso bovino (*Figura 6.2.29*). Esses valores foram obtidos para amostras com 200 mg, à uma potência de 10 mW e à temperatura ambiente.



**Figura 6.2.29:** Curva de dose resposta para amostras de osso bovino irradiado com radiação gama do Co-60.

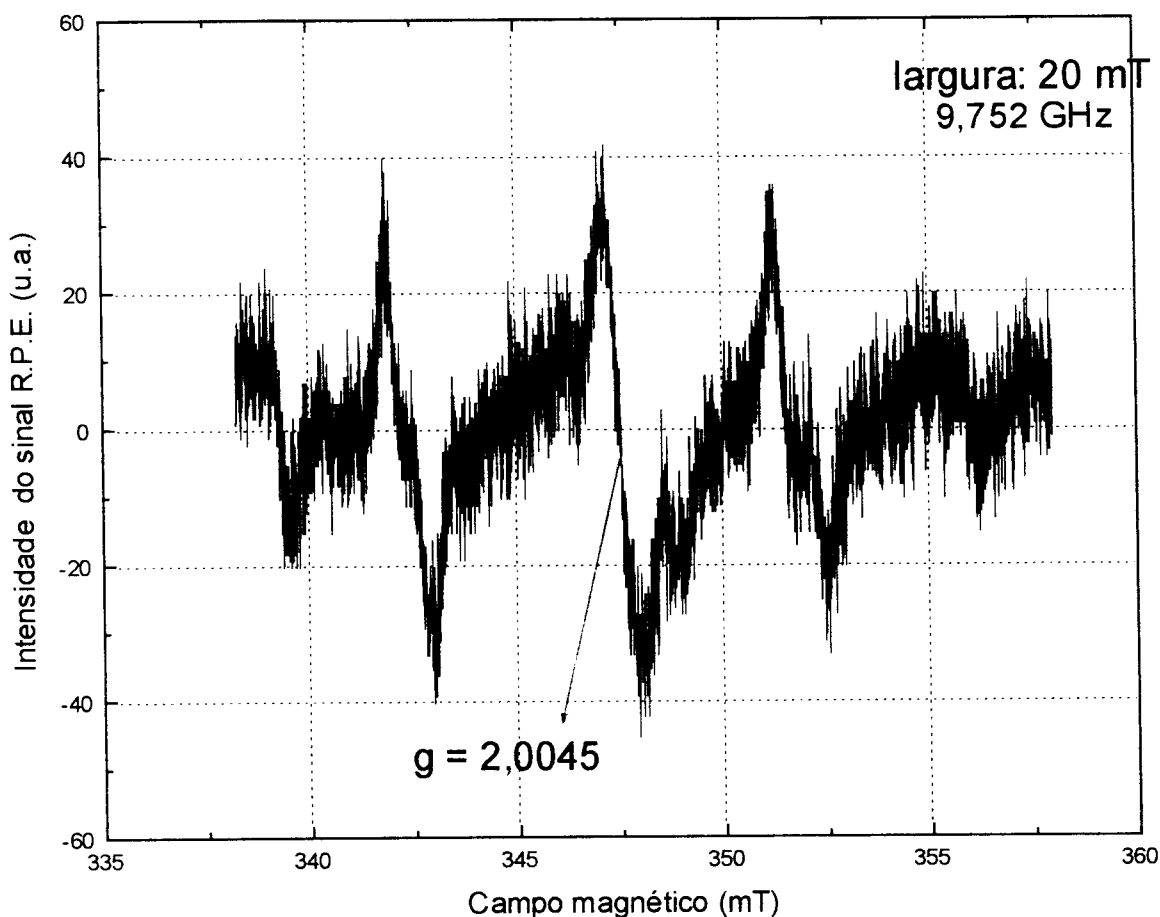
O osso bovino apresentou bons resultados, podendo ser utilizado como uma material dosimétrico em situações de emergência evitando a necessidade de extração de dentes ou outras partes do corpo humano.

Além disso essas amostras apresentam um grau de pureza maior que no caso do dentes, o que possibilita a obtenção de um sinal puro devido à radiação livre de contaminações orgânicas ou outros sinais espúrios.

## 6.3 CARBONATO DE CÁLCIO

### 6.3.1. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE AMOSTRAS DE $\text{CaCO}_3$ NÃO IRRADIADAS E LIDAS À TEMPERATURA AMBIENTE

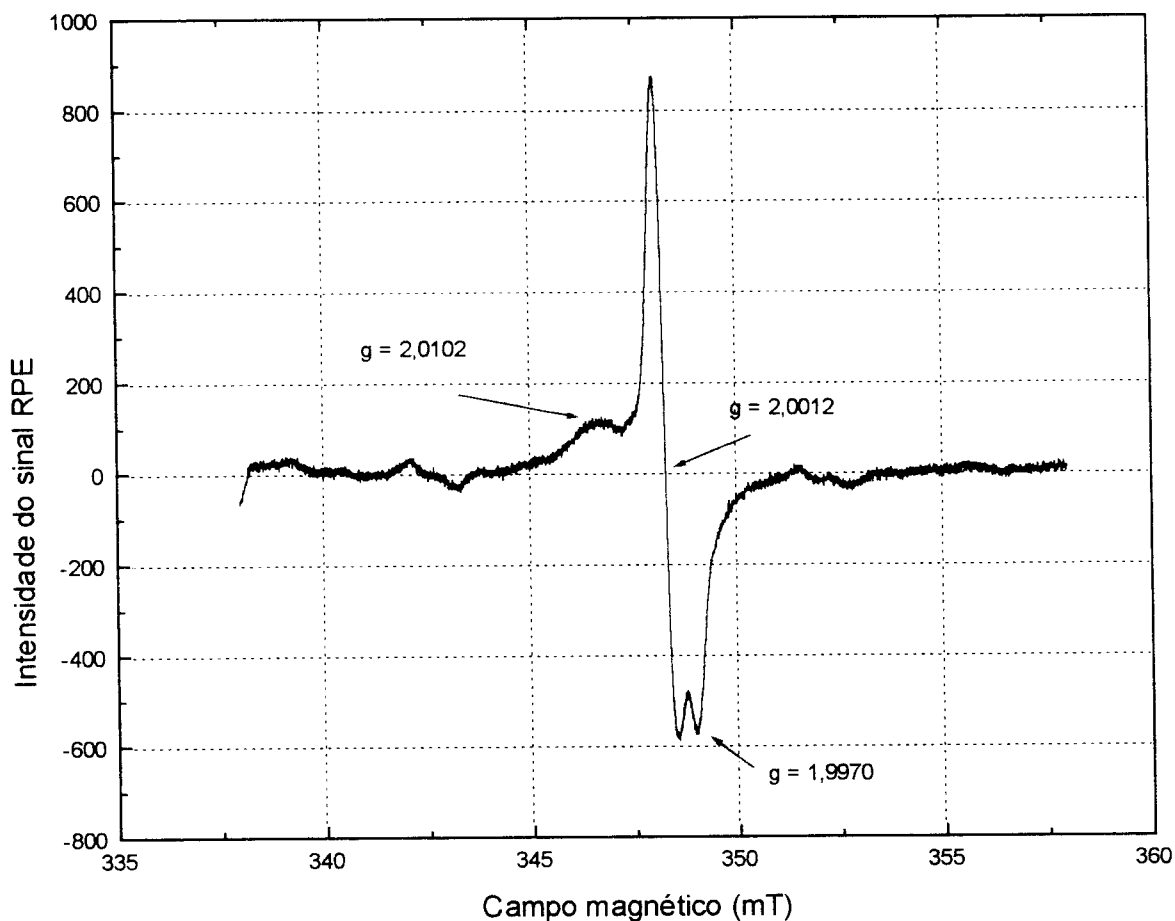
As amostras de  $\text{CaCO}_3$  não irradiadas também apresentam um sinal, o qual provavelmente é causado por efeitos mecânicos e deve ser subtraído do sinal de amostras irradiadas. Esse resultado é apresentado na *Figura 6.3.1*. É possível observar uma linha alargada de 20 mT em  $g=2,0045$ . Uma observação mais detalhada permite dizer que tem-se um triplete centrado em 2,0045.



**Figura 6.3.1:** Espectro R.P.E. de amostras de  $\text{CaCO}_3$  não irradiadas, lidas à temperatura ambiente (Grãos: 80-200  $\mu\text{m}$ ).

### 6.3.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE AMOSTRAS DE $\text{CaCO}_3$ IRRADIADAS E LIDAS À TEMPERATURA AMBIENTE

O espectro para o  $\text{CaCO}_3$  irradiado com radiação gama do Co-60 sem calcinar é mostrado na *Figura 6.3.2*.

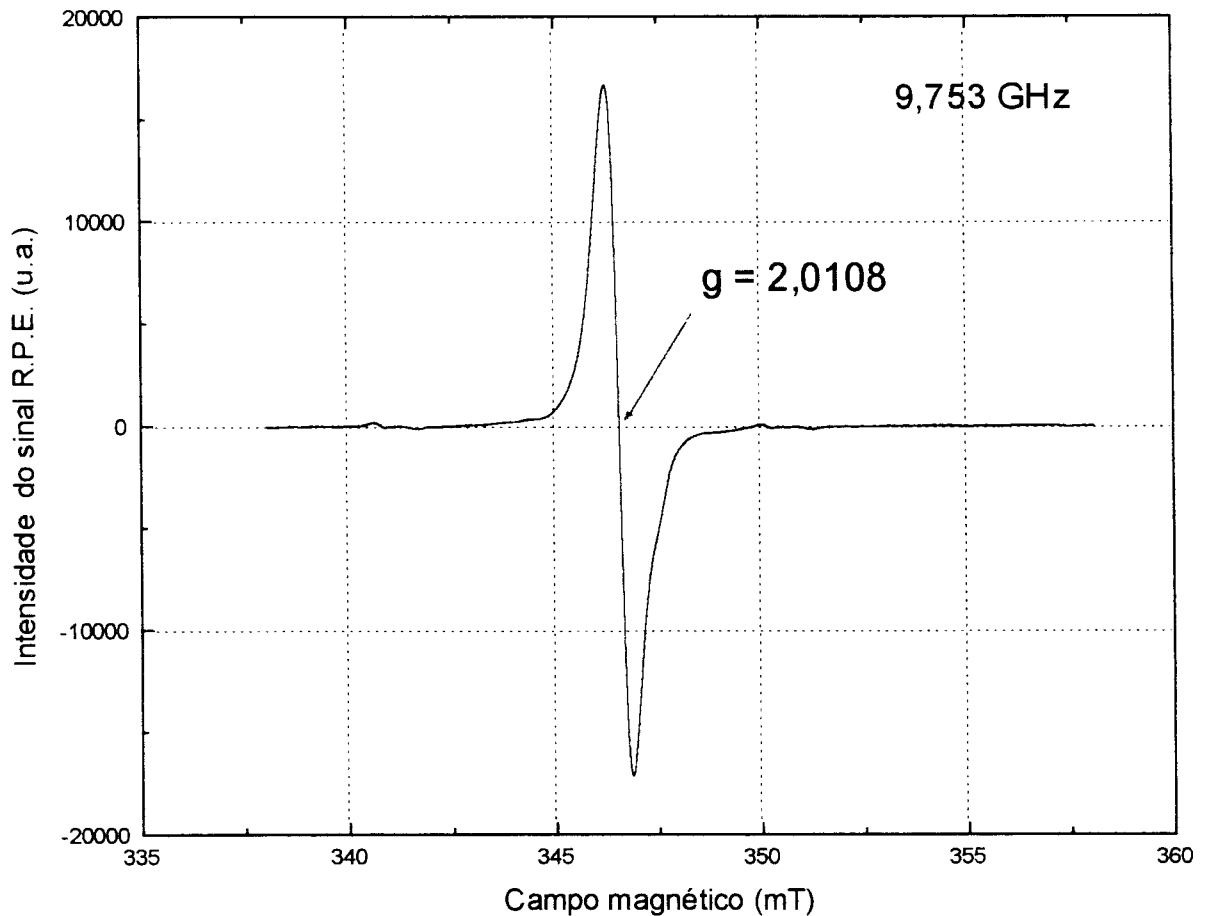


**Figura 6.3.2:** Espectro R.P.E. de amostras de  $\text{CaCO}_3$  irradiadas com radiação gama do Co-60 e lidas à temperatura ambiente (grãos: 80-200  $\mu\text{m}$ , dose: 50 Gy).

A dose absorvida pode ser avaliada usando a componente do sinal  $g_{\perp} = 2,0012$ . Este sinal assim como no caso dos dentes pode ser atribuído à espécie  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ .

Esse sinal é termicamente estável a 300 K , não sendo observado nenhum decaimento dentro de um ano, sendo que a 423 K a meia vida é de 12 horas.

Porém, o aquecimento das amostras não irradiadas a 673 K por uma hora, seguido de uma irradiação, elimina parte do sinal bem como diminui a sensibilidade da amostra . Esse resultado é apresentado na *Figura 6.3.3* para amostras calcinadas durante 1h a 673 K e irradiadas com uma dose de 100 Gy. Os espectros para as outras doses, 10, 20, 30 e 40 Gy, apresentaram valores muito próximos a este, sugerindo uma redução significativa da sensibilidade.



**Figura 6.3.3:** Espectro R.P.E. de amostras de  $\text{CaCO}_3$  calcinadas a 673 K durante 1 hora e irradiadas com uma dose de 100 Gy (lidas à temperatura ambiente - grãos: 80-200  $\mu\text{m}$ ).

### 6.3.3 DECAIMENTO DO SINAL R.P.E. DE AMOSTRAS DE $\text{CaCO}_3$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO

As amostras de  $\text{CaCO}_3$  apresentaram um decaimento de 5% na amplitude do sinal R.P.E. após um período de 100 dias após a irradiação (Figura 6.3.4). Apesar do decaimento do sinal R.P.E. ser um pouco maior que o apresentado para os dentes e ossos, ela mostrou ser uma boa amostra dosimétrica para situações de emergência.

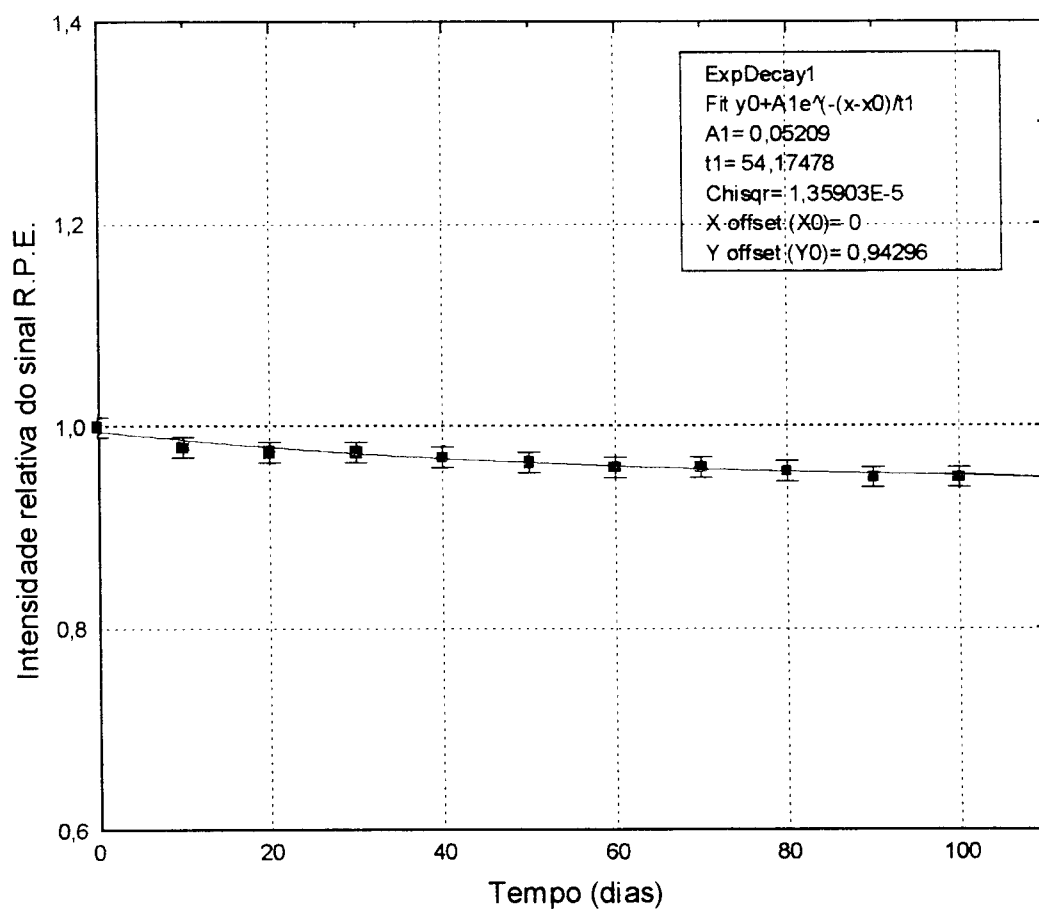
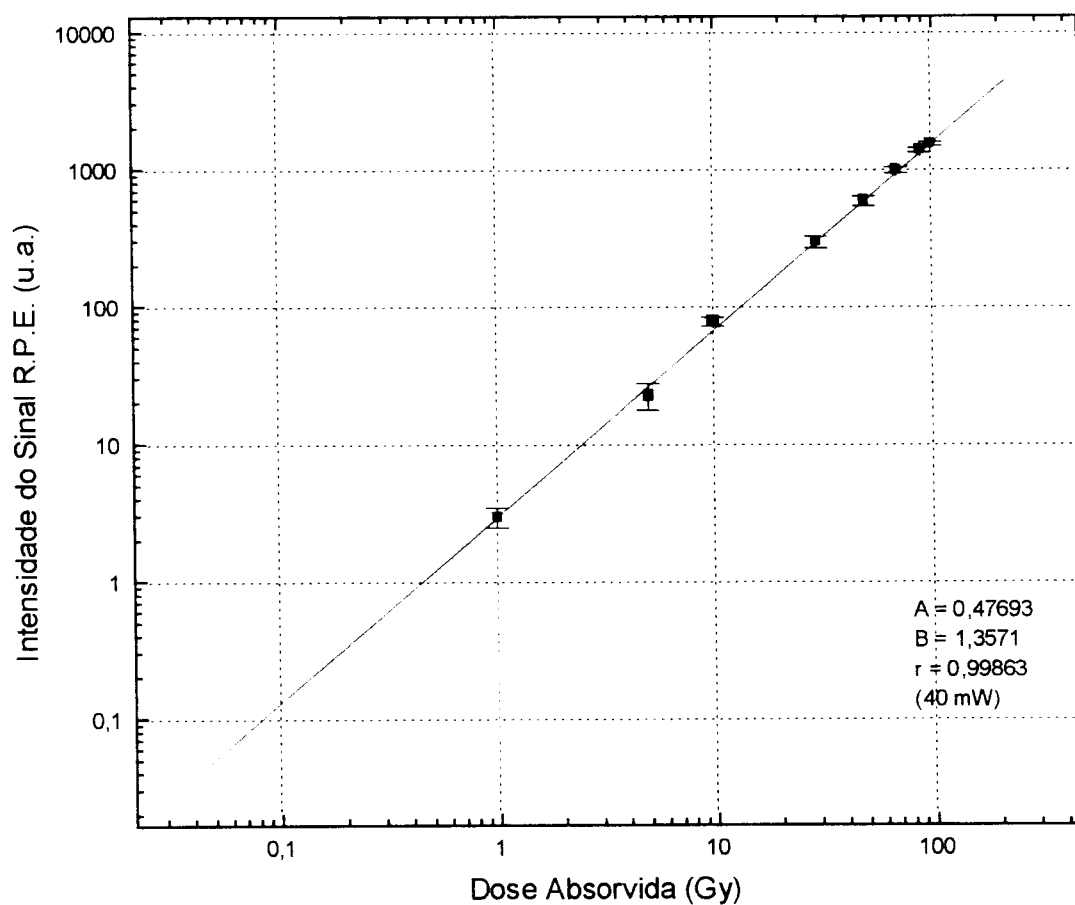


Figura 6.3.4: Decaimento do sinal R.P.E. de amostras de  $\text{CaCO}_3$  irradiadas com radiação gama do Co-60 (Dose: 50 Gy - grãos: 80-200  $\mu\text{m}$ ).

### 6.3.4 CURVA DE DOSE RESPOSTA DE AMOSTRAS DE $\text{CaCO}_3$

Com o controle de todos os parâmetros envolvidos de irradiação e de leitura foi possível obter a curva de dose resposta para amostras de  $\text{CaCO}_3$  irradiadas com radiação gama do Co-60. Todos os pontos foram obtidos a uma potência de microondas de 40 mW, pois não foi possível obter uma resposta satisfatória em potências de microondas mais baixas.

Esses resultados são apresentados na *Figura 6.3.4*, e como se pode observar, essa curva apresenta um bom intervalo de linearidade (1-100 Gy).

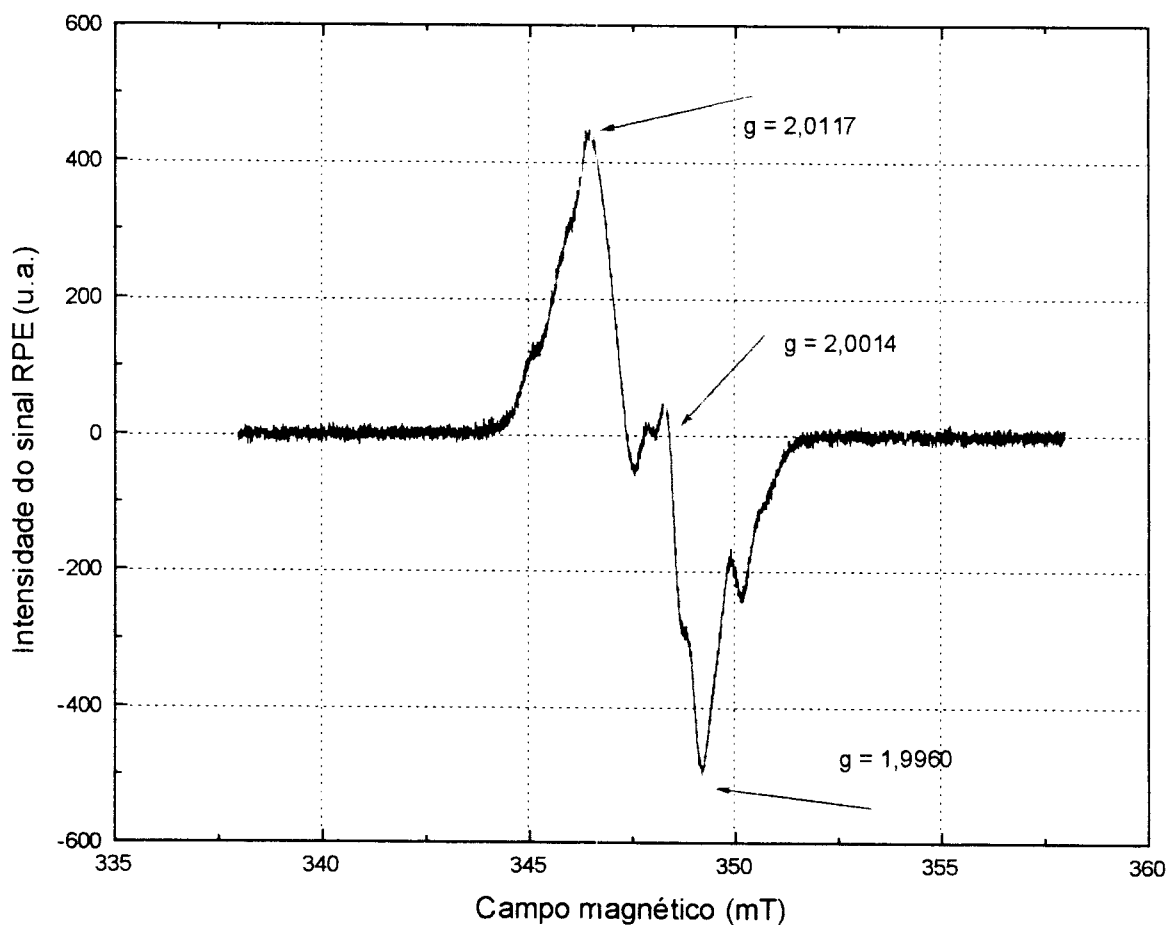


**Figura 6.3.4:** Curva de dose-resposta para amostras de  $\text{CaCO}_3$  irradiado com radiação gama do Co-60 (grão: 80-200 $\mu\text{m}$ ).

## 6.4 AÇÚCARES

### 6.4.1 ANÁLISE DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO AMOSTRAS DE SACAROSE IRRADIADAS E LIDAS À TEMPERATURA AMBIENTE

A Figura 6.4.1 mostra o espectro R.P.E. para amostras de sacarose irradiadas com radiação gama do Co-60. O sinal apresenta-se alargado, o qual pode ser utilizado para dosimetria em situações de acidente.



**Figura 6.4.1:** Espectro R.P.E. característico de amostras de sacarose irradiadas e lidas à temperatura ambiente com dose 50 Gy.

Esse sinal é mal resolvido e complexo e derivado de mais de um radical. Talvez seja devido à interação com muitos prótons, representando assim a soma de todos os sinais individuais de centro C<sup>[37]</sup>.

O espectro possui uma largura aproximada de 6,5 mT e está centrado em  $g = 2,005$ . Os valores máximos e mínimo do espectro são separados por 2,7 mT.

Quando registrado com amplitudes de modulação maiores que 1 mT o espectro aproxima-se de um duplete, contudo, linhas mal resolvidas ainda são evidentes.

Há registros na literatura (*Tabela 6.4.1*) que apontam este sinal como um singlete, porém é importante salientar que nesses casos os autores trabalharam com amplitudes de modulações mais baixas.

**Tabela 6.4.1:** Registro atribuído às características do sinal R.P.E. da sacarose<sup>[37,111,115,158]</sup>

Nº de linhas	Amplitude de modulação (mT)	Dose-resposta	Dose mínima detectável (Gy)	Sinal nativo (BG)	Referência
Multiplete	1.0	Linear	3.0	Muito fraco	Nakajima (1989)
Singlete	1.0	Linear	0.5	Sim	Nakajima et al. (1990)
Duplete	1.6	Linear	2.0	Sim	Nakajima (1994)
Singlete	0.4	Sigmoidal***	20.0	Muito fraco	Trivedi et ali (1993)
Duplete	2	Linear	1.0	Sim	Esse trabalho

\*\*\* Sigmoidal abaixo de 1Gy.

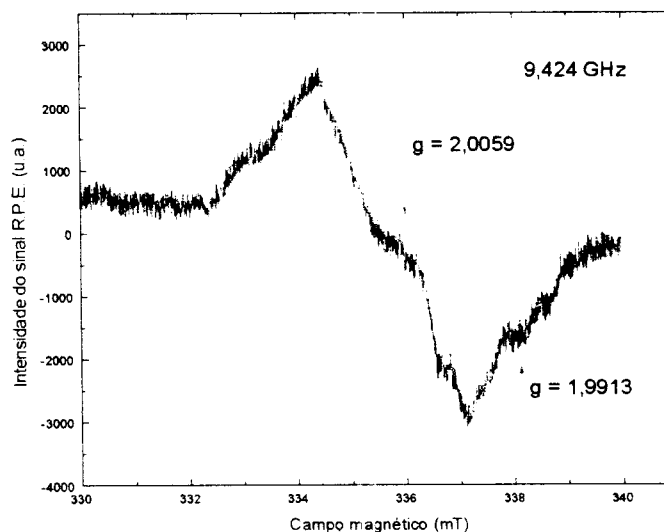
Quando o açúcar é adotado como um material dosimétrico de emergência para o público em geral, as propriedades do açúcar produzido e purificado em

diferentes regiões devem ser estudadas a fim de se observar a possibilidade de que impurezas misturadas ao açúcar no processo de fabricação causem sinais espúrios e dificultem a análise da dose.

A sensibilidade relativa do sacarídeo em sua forma amorfa foi aproximadamente a mesma para todos os casos, mas, no caso da forma granulada, a sensibilidade foi aproximadamente metade da obtida para amostras amorfas.

Observou-se que uma certa quantidade de radicais livres são formados no açúcar não irradiado durante os vários estágios de refinamento. A soma de todos esses radicais constitui um sinal nativo inerente à cada amostra (*background-BG*). A intensidade desse sinal varia de acordo com a taxa de dose local e o tempo de armazenamento. As amostras utilizadas nesse trabalho exibiram níveis de BG muito baixos, porém, foi possível observar uma linha R.P.E. alargada de 7 mT em  $g = 2,0059$ . Esses resultados são apresentados na *Figura 6.4.2*.

A origem do sinal é suposta como sendo resultado do mesmo radical produzido pela irradiação, mas, devido à baixa intensidade, a estrutura complexa não é resolvida. Desse modo, supõe-se que a formação do radical no açúcar não irradiado seja resultado do atrito durante a produção.



**Figura 6.4.2:** Espectro R.P.E. característico de amostras de sacarose não irradiadas.

O fenômeno R.P.E. está relacionado com a densidade dos radicais livres e a pureza da amostra, portanto, era de se esperar que a sensibilidade do açúcar fosse afetada pelo açúcar utilizado, porém, os resultados apresentados (*Tabela 6.4.2*) mostraram que a sensibilidade do açúcar cristal e do refinado em várias regiões não apresentam diferenças significativas. A amostra A foi usada como referência .

Em vista desses dados , o açúcar produzido em cada região pode ser usado como um material padrão para a calibração, medida e intercomparação da dose.

**Tabela 6.4.2:** Sensibilidade relativa do açúcar produzido por diferentes fabricantes

<b><i>Amostra</i></b>	<b><i>Sensibilidade relativa</i></b>
A*	1,000 ± 0,05
B*	1,008 ± 0,03
C*	1,005 ± 0,04
D*	1,002 ± 0,05
E*	0,995 ± 0,05
F**	1,003 ± 0,04

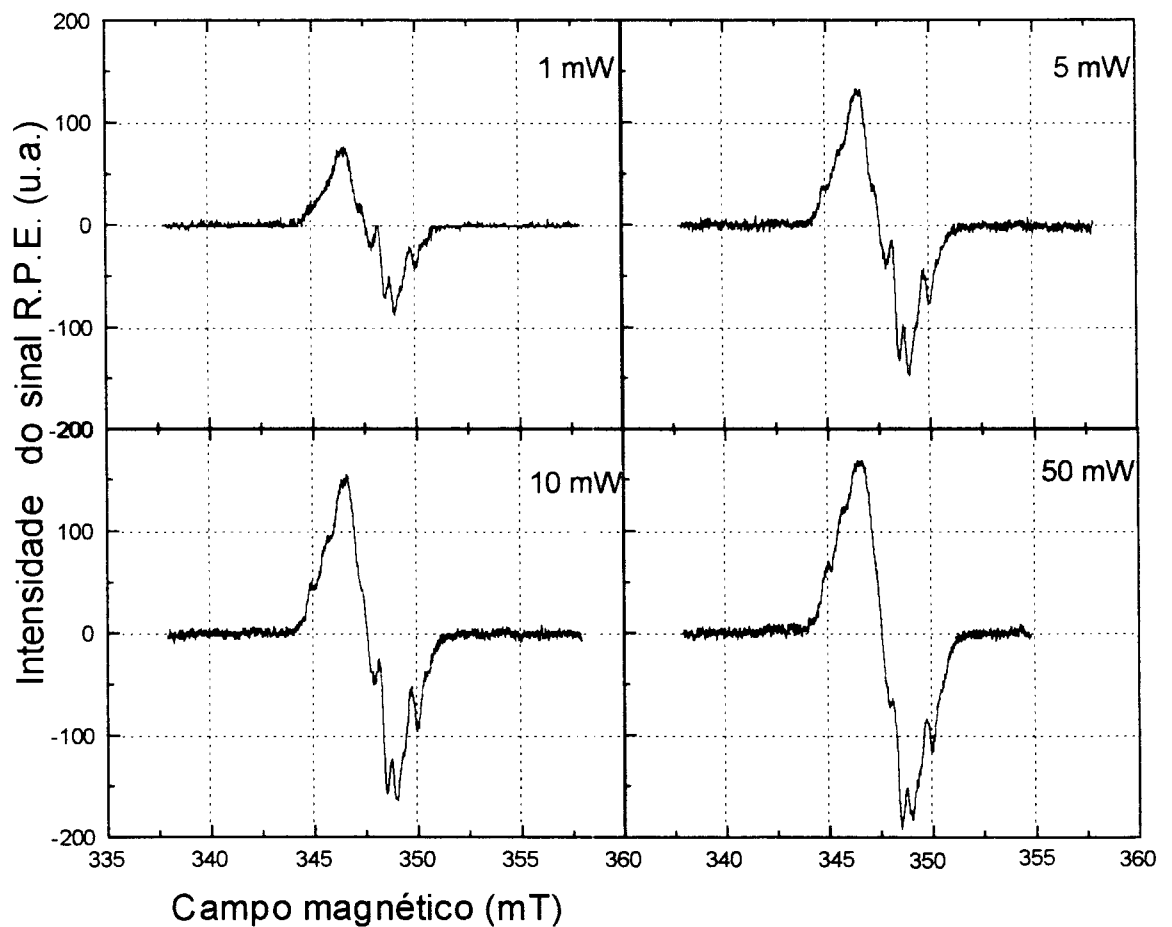
\* amostra amorfa (açúcar refinado); \*\* açúcar cristal.

Devido à presença do açúcar, outros materiais como tabletes, chicletes e remédios também poderão ser utilizados em situações de emergência oferecendo uma aplicação potencial.

## 6.4.2 DEPENDÊNCIA DO SINAL R.P.E. PARA AMOSTRAS DE SACAROSE COM A POTÊNCIA DE MICROONDAS

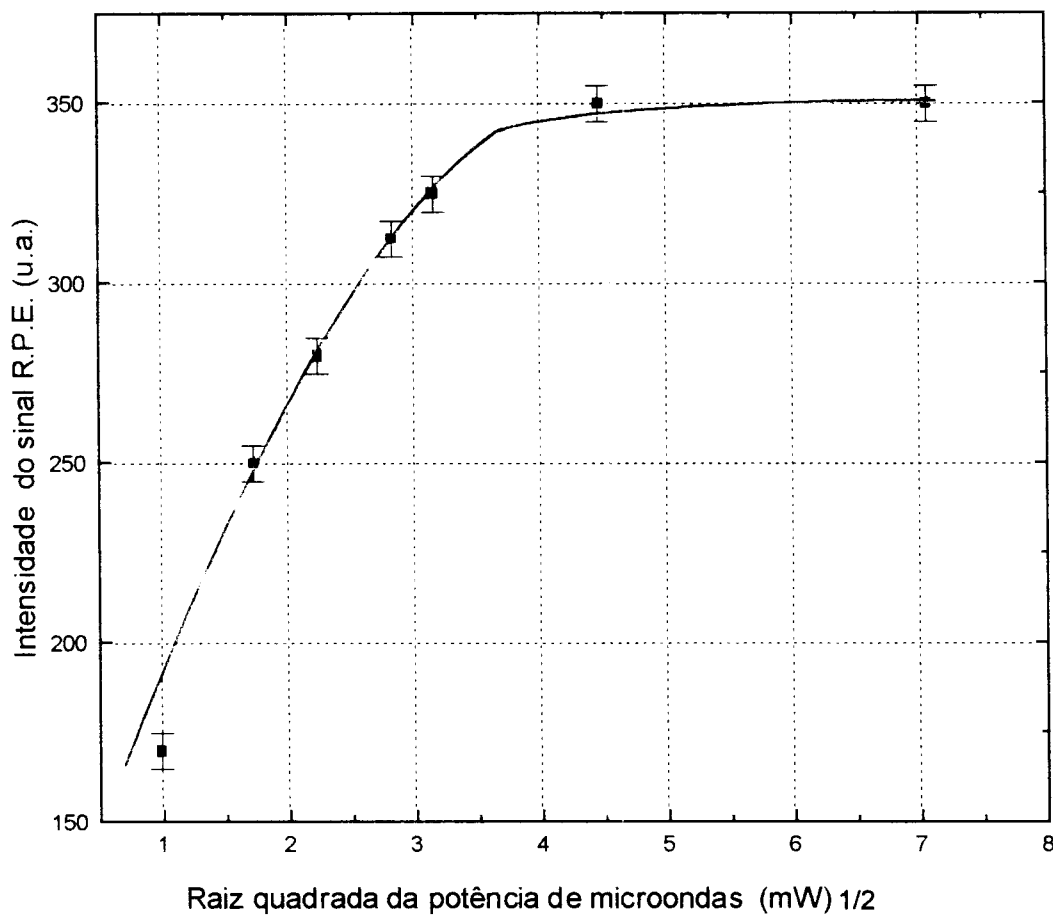
Com o objetivo de se verificar a dependência da amplitude do sinal R.P.E. com a potência de microondas estudou-se a resposta, a diferentes potências de microondas, do sinal das amostras de sacarose.

Uma observação mais detalhada mostra que o sinal apresenta algumas alterações quanto ao formato (*Figura 6.4.3*).



**Figura 6.4.3:** Evolução espectral do sinal R.P.E. com a potência de microondas para amostras de sacarose irradiadas e lidas à temperatura ambiente (Dose: 50 Gy).

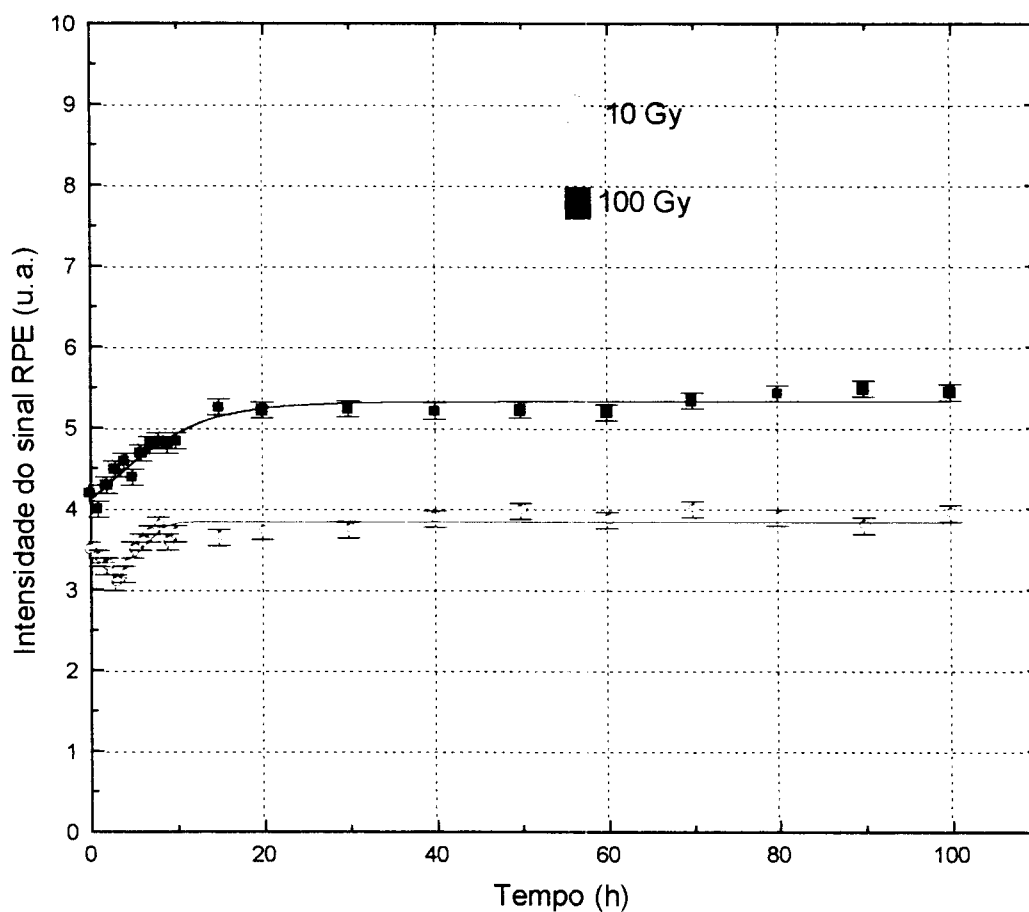
Os resultados obtidos dessas medidas foram utilizados na construção da *Figura 6.4.4* que mostra a dependência da amplitude do sinal R.P.E. de amostras de açúcar com a potência de microondas. A saturação começa a a partir de 20 mW.



**Figura 6.4.4:** Dependência da amplitude do sinal R.P.E. com a potência de microondas para amostras irradiadas com radiação gama do Co-60.

### 6.4.3 DECAIMENTO DO SINAL R.P.E DA SACAROSE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO

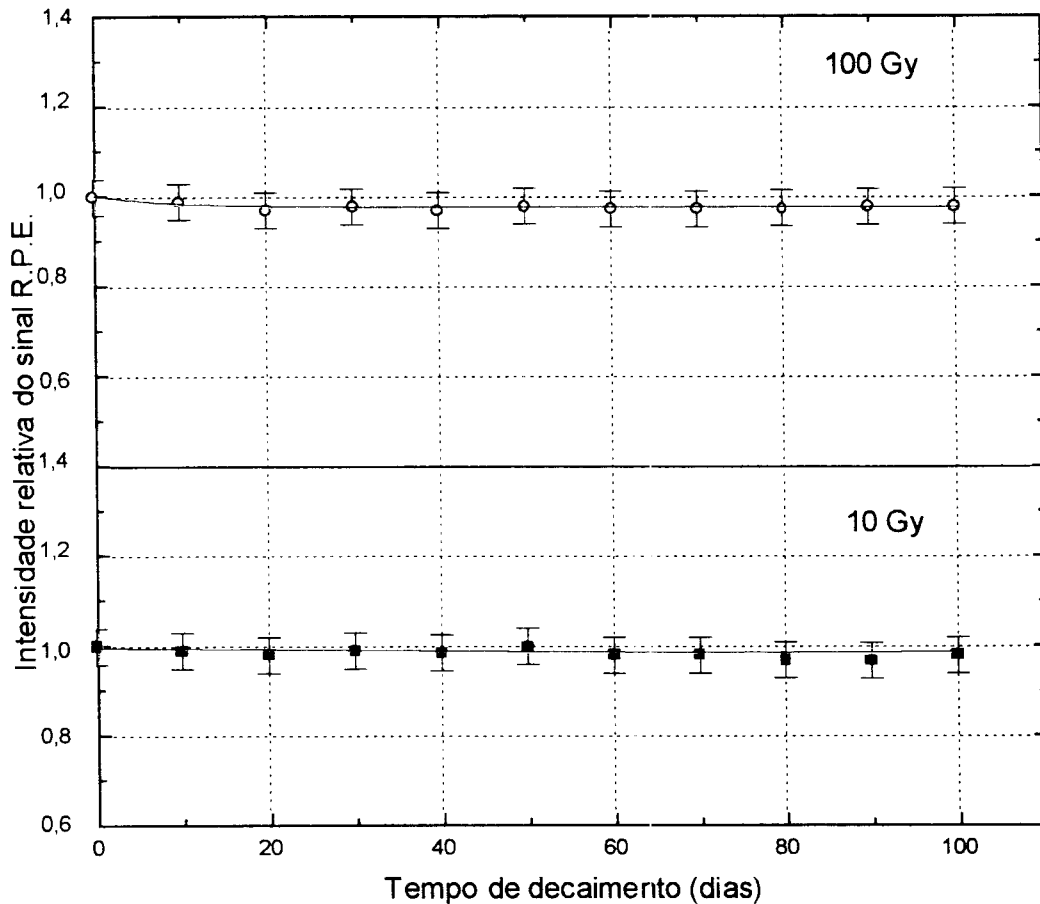
A Figura 6.4.5 mostra a intensidade R.P.E. em função do tempo decorrido após a irradiação para duas doses diferentes (10 e 100 Gy). A intensidade R.P.E. do açúcar irradiado com 10 Gy primeiramente decresce e então aumenta aproximadamente 10 % até atingir um nível relativamente estável. Em 100 Gy o decréscimo inicial na intensidade é mal resolvido, mas, com o passar do tempo, esse sinal se recupera e atinge um nível comparável a seu valor inicial. Esse comportamento sugere que o mecanismo de formação desses radicais seja mais complexo do que se imagina e que as mudanças espectrais causadas sejam controladas pela concentração de múltiplos radicais.



**Figura 6.4.5:** Intensidade do sinal R.P.E. para a sacarose em função do tempo decorrido (horas) imediatamente após a irradiação, em condições ambiente.

A Figura 6.4.6 mostra o decaimento da amplitude do sinal para amostras de açúcar (sacarose) irradiadas com radiação gama do Co-60 (dose: 10 e 100 Gy) e armazenadas à temperatura ambiente e protegidas de qualquer tipo de luz.

Essas leituras foram realizadas após a estabilização do sinal, ou seja depois de aproximadamente 150 horas após a irradiação.



**Figura 6.4.6:** Decaimento da amplitude do sinal de amostras de açúcar irradiadas do Co-60 (10 e 100 Gy) e mantidas à temperatura ambiente.

O decaimento da resposta R.P.E. do açúcar irradiado é suficientemente pequeno à temperatura ambiente, porém, a sensibilidade é afetada pelo processo de trituração.

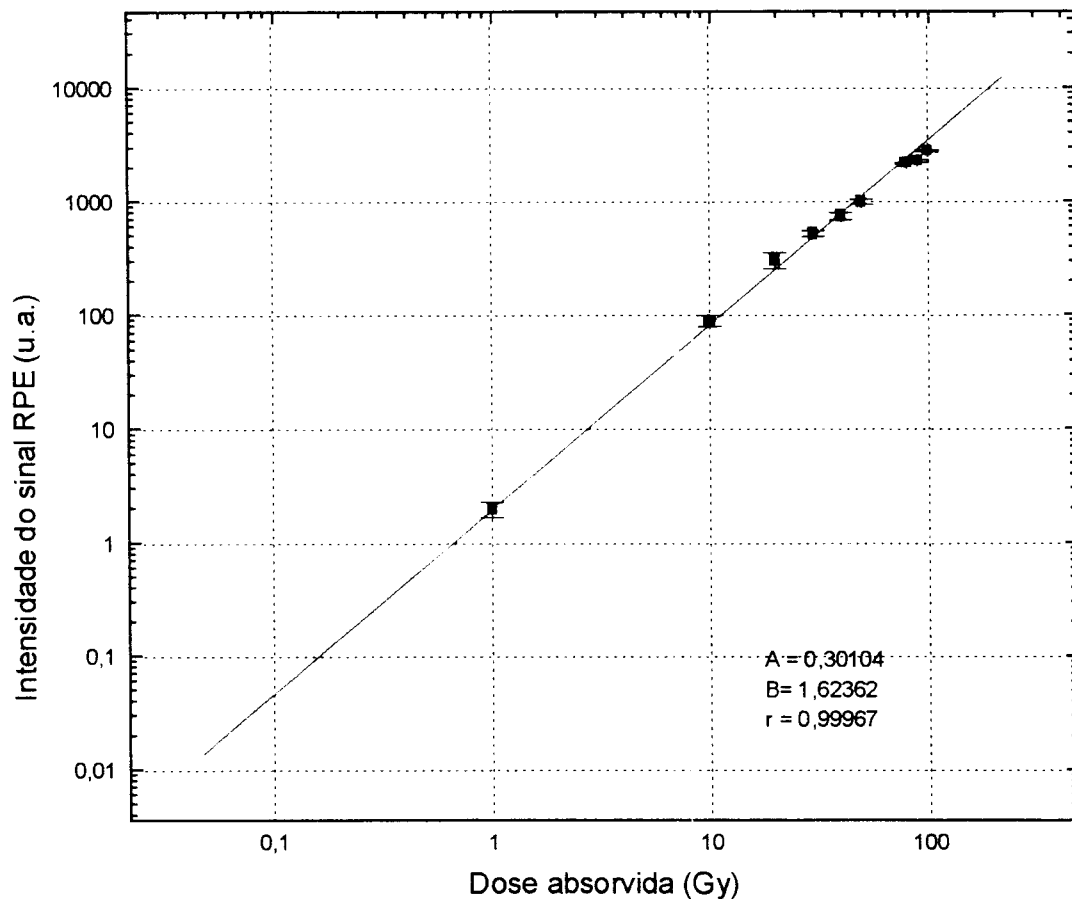
O açúcar produzido por diferentes fabricantes apresentou as mesmas características de estabilidade.

Um cuidado deve ser tomado com a umidade, para evitar decaimento, pois essas amostras são altamente solúveis em água.

#### 6.4.4 CURVA DE DOSE RESPOSTA DA SACAROSE

As incertezas estimadas nas interpretações da dose são influenciadas pela magnitude da dose absorvida e a estabilidade do espectrômetro R.P.E.

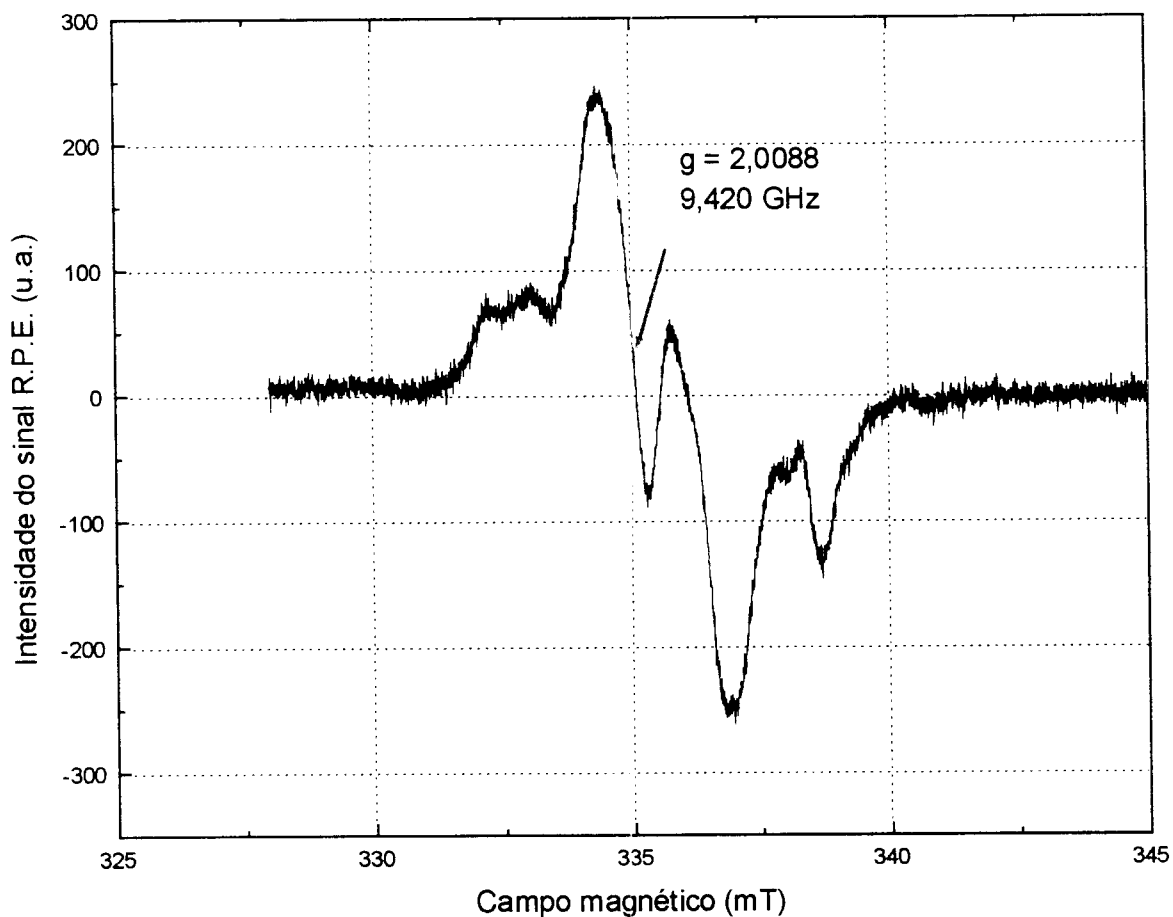
A resposta R.P.E. em termos da máxima amplitude pico a pico da primeira derivada do sinal é uma função da dose absorvida e foi utilizada no intervalo de 10 a 100 Gy. Essa proporcionalidade é útil para dosimetria em física médica, medicina, química, biologia e medidas de doses altas (*Figura 6.4.7*).



**Figura 6.4.7:** Curva de dose resposta das amostras de açúcar irradiadas com radiação gama do C0-60.

#### 6.4.5 ANÁLISE DO ESPECTRO R.P.E. DE ABSORÇÃO DE AMOSTRAS DE DESTROSOL IRRADIADAS E LIDAS À TEMPERATURA AMBIENTE

A Figura 6.4.9 mostra o espectro R.P.E. para amostras de destrosol irradiadas com radiação gama do Co-60 e lidas à temperatura ambiente. O sinal também apresenta-se alargado como no caso da sacarose, porém, centrado em  $g = 2,0088$ . Este sinal possui características de decaimento muito semelhantes à da sacarose.



**Figura 6.4.9:** Espectro de absorção de amostras de destrosol irradiadas e lidas à temperatura ambiente (Dose: 50 Gy).

#### 6.4.6 DEPENDÊNCIA DA AMPLITUDE DO SINAL R.P.E. PARA AMOSTRAS DE DESTROSOL

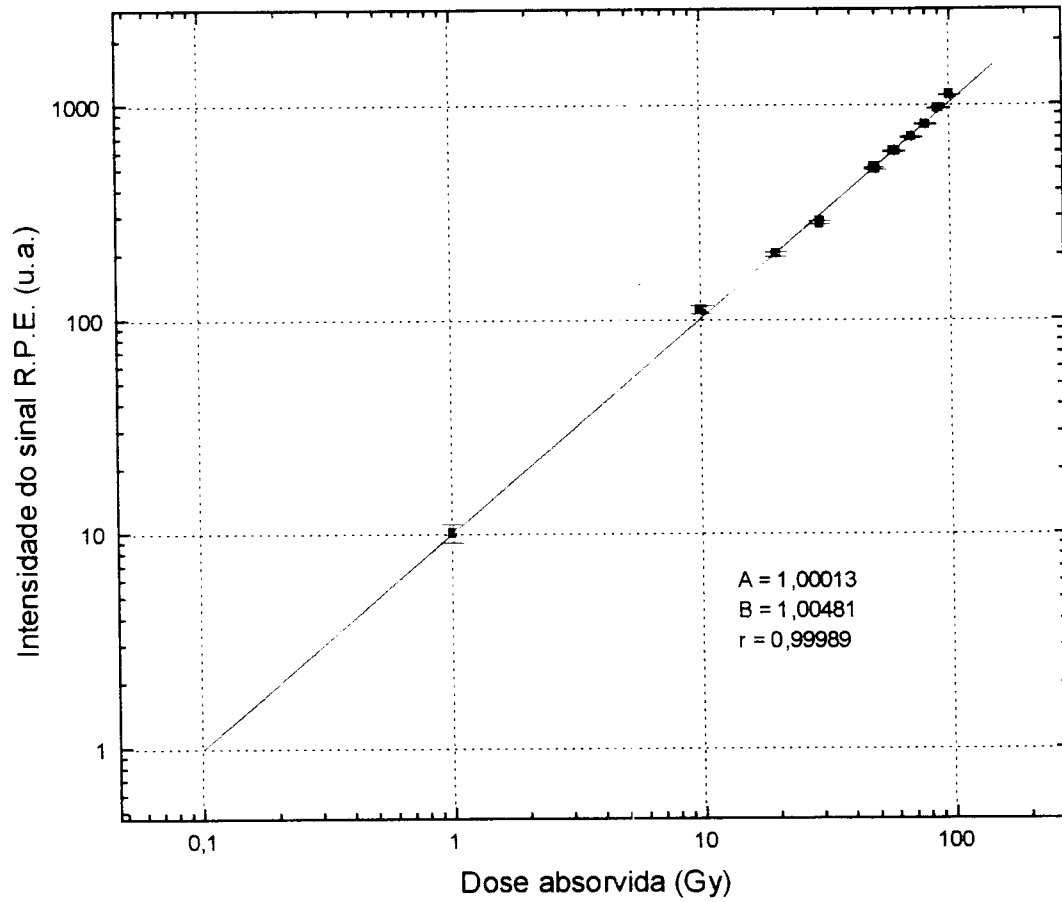
A dependência da amplitude do sinal R.P.E. com a potência de microondas para amostras de destrosol foi estudada com o objetivo de se verificar onde ocorre a saturação e as mudanças causadas ao espectro. Esse resultado é apresentado na *Figura 6. 4.9*, onde é possível observar a saturação a partir de 10 mW, seguido de um decréscimo. O sinal não apresentou grandes diferenças quanto à forma, somente quanto à amplitude .



**Figura 6.4.9:** Dependência da amplitude do sinal R.P.E. com a potência de microondas para amostras de destrosol irradiadas com radiação gama do Co-60 à temperatura ambiente.

#### 6.4.7. CURVA DE DOSE RESPOSTA DO DESTROSOL

Apesar da sensibilidade ser diferente da observada para a sacarose, este sinal também pode ser utilizado para dosimetria em situações de acidente, pois como pode-se ver na *Figura 6.4.10* apresenta um bom intervalo de linearidade.



**Figura 6.4.10:** Curva de dose resposta para amostras de destrosol .

## 6.5 METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DA DOSE ABSORVIDA

É possível estabelecer uma metodologia para a avaliação da dose baseada em dois métodos diferentes. Para o primeiro método a concentração de *spins* induzida pela radiação no material detector é medida para diferentes doses. Através de um gráfico dessa concentração de *spins* em função da dose, pode-se obter uma curva de resposta à dose<sup>[9]</sup>.

O segundo método pode ser obtido através de uma calibração individual, onde o espectro R.P.E. é tomado para diferentes doses adicionais dadas a uma mesma amostra. Então, essas concentrações são colocadas em um gráfico em função das doses adicionais. Nesse caso, a intersecção do eixo x com a curva de dose resposta extrapolada mostra a dose que o esmalte teria recebido antes da irradiação adicional<sup>[9]</sup>.

Para determinar a precisão dessa metodologia, uma amostra foi medida 10 vezes sob as mesmas condições com a mesma potência de microondas obtendo-se um desvio padrão de 5 % para o primeiro método. No caso da reconstrução da dose obteve-se um desvio padrão de 10 %.

Essa metodologia pode ser aplicada para qualquer tipo de amostra, visto que os resultados obtidos foram satisfatórios. Com esse trabalho pretendeu-se caracterizar bem cada amostra desde a preparação da amostra até a leitura e armazenamento.

Alguns simulações foram realizadas a fim de comprovar os resultados obtidos nas respectivas curvas de calibrações onde foi possível comprovar a eficácia da metodologia.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos levam às seguintes conclusões :

- A alanina foi utilizada somente para possibilitar uma comparação dos resultados, mas é importante salientar que o espectro da alanina parece ser composto. Isto tem importantes implicações também para dosimetria em radioterapia. Esse espectro composto pode ser devido a radicais secundários na alanina, contribuições de espécies paramagnéticas que não foram induzidas pela radiação.
- Quanto à resposta da amostra a nêutrons e a elétrons, só foi possível o estudo com a alanina, mesmo assim o sinal é o mesmo, não havendo nenhuma diferença. No caso de nêutrons a resposta obtida foi muito baixa e para os elétrons ocorreram variações significativas pois as taxas de doses são elevadas.
- Para dosimetria em situações de emergência, o uso do nitrogênio líquido torna pouco prática as leituras devido a uma redução do valor Q da cavidade.
- Em uma situação de emergência é possível estimar a dose fornecendo uma série de doses conhecidas à amostra e fazendo-se uma extrapolação na curva de dose resposta.
- A avaliação da dose por meio de uma curva de dose resposta é um método melhor que o da curva individual.

- A intensidade do sinal  $\text{CO}_2^-$  no esmalte dentário é suficientemente estável e proporcional à dose, permitindo que ambas as doses, aditiva e devido a um acidente, sejam determinadas usando o esmalte.
- Um esmalte saudável é preferível porque sinais espúrios podem aparecer devido a detritos orgânicos ou obturações metálicas (dano causado à superfície em contato com o metal).
- Há uma dependência da intensidade do sinal R.P.E. com o tamanho do grão. Além disso, há limites sobre a quantidade mínima de amostra necessária para que um dado tamanho de grão produza um espectro tipo pó verdadeiro. Uma distribuição tipo pó pode ser alcançada usando grãos com tamanho entre 80 e 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro e usando um goniômetro e as técnicas de subtração.
- Uma melhora na precisão é obtida no caso dos ossos e dentes fazendo-se a subtração do sinal nativo.
- Em 77 K, no caso dos ossos,  $I_m$  (intensidade devido ao componente mineral) é menor que  $I_o$  (intensidade devido ao componente orgânico) e no caso dos dentes ocorre o inverso. Isto comprova o fato de que os dentes possuem cerca de 5 % de impurezas orgânicas e os 95 % restantes são devidos ao constituinte mineral. Esses resultados variam significativamente de uma amostra para outra no caso dos dentes.
- O uso do carbonato de cálcio em dosimetria de acidentes parece ser bastante promissor, pois o mesmo, além de ser estável e com grande intervalo de linearidade, apresenta características muito semelhantes às do esmalte.
- Para todas as amostras, sejam elas de tecidos calcificados ou de carbonato de cálcio, deve-se tomar um cuidado especial quanto às modificações metamórficas ocasionadas durante processos de aquecimento, os quais podem ocasionar uma mudança na matriz do cristal.

- O açúcar pode ser considerado um bom material dosimétrico em situações de emergência pois, além de ser um material encontrado na maioria dos lares, apresenta um sinal R.P.E. estável e um intervalo de linearidade grande.
- Em linhas gerais, pode-se, resumir as principais propriedades dosimétricas dos principais candidatos à dosimetria em situações de emergência na *Tabela 7.1*:

**Tabela 7.1:** Principais propriedades dosimétricas dos materiais candidatos a dosímetros para situações de emergência:

<i>Material</i>	<i>Dose-resposta</i>	<i>Sinal (R.P.E.)</i>	<i>Limite inferior (Gy)</i>	<i>Sinal de BG</i>	<i>Intervalo de linearidade (Gy)</i>
Esmalte	Linear	Estável	< 0,5	Fraco	0,5 –100
Osso	Linear	Estável	< 2	Fraco	2-100
Carbonato	Linear	Estável	1	Médio	1-100
Sacarose	Linear	Estável	1	Fraco	1-100

Entre os materiais estudados nesse trabalho é interessante apontar aqueles que apresentaram as melhores condições para dosimetria em situações de emergência: os tecidos calcificados e os açúcares.

O carbonato de cálcio aparece como um material promissor tendo sido dada a ele uma atenção especial devido às suas características. Esse material era estudado anteriormente apenas em datações, e nesse trabalho ele foi analisado como um material que pode ser utilizado em dosimetria em situações de emergência.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALDRICH , J. E.; PASS, B. Dental enamel as an in vitro radiation dosimeter: separation of the diagnostic x ray dose from the dose due to natural sources. ***Radiat. Protec. Dosim.*** ,v.17, p. 175-179, 1986.
- [2] ALDRICH , J. E.; PASS, B. Determining radiation exposure from nuclear accidents and atomic tests using dental enamel. ***Health Phys.***,v. 54, p.469- 471, 1988.
- [3] ALDRICH, J. E., PASS, B. AND MAILER, C. Changes in the paramagnetic centers in irradiated and heated enamel studied using electron paramagnetic resonance. ***Int. J. Radiat. Biol.***, v. 61, p. 433-437, 1992.
- [4] ALGER, R. S. ***Electron paramagnetique resonance: tecniques and aplications***. London: Interscience, 1964.
- [5] AOBA, T., DOI,Y., YAGI, T. OKAZAKI, M., TAKAHASHI, J. AND MORIWAKI, Y. Electron spin resonance study of sound and carious enamel. ***Calcif. Tiss. Int.***, 34: S88-S92, 1992.
- [6] ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Grandezas e unidades de reações nucleares e radiações ionizantes**. Abril,1992 (NBR12539).
- [7] ATTIX, F. H. ***Introduction to radiological physics and radiation dosimetry***. London: Willey, 1986.
- [8] BACQUET, G. TRUONG, V. Q., VIGNOLES, M., TROMBE, J. C. AND BONEL, G. ESR of CO<sub>2</sub><sup>-</sup> in x-irradiated tooth enamel and A-type carbonated apatite. ***Calcif. Tiss. Int.***, v. 33,p. 105-108, 1981.

- [9] BAILIF, I. K. The pre-dose technique. *Radiat. Meas.*, v. **23**, n. 2/3, p. 471-479, 1994.
- [10] BAN, S.; MARUNO, S. Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid. *Biomater.*, v. **19**, p. 1245-1253, 1998.
- [11] BARTHE, J.; JACCONI, P.; LAPPNAZ, D.; PELE, M.; PORTAL, G.; KELER, P. Electron emission from cotton fibres. *Radiat. Protec. Dosim.*, v. **4**, p. 151-153, 1983.
- [12] BARTHE, J.; KAMENOPOULOU, V.; CATTOIRE, B.; PORTAL, G. Dose evaluation from textile fibers: a post-determination of initial ESR Signal. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **40**, n.10/12, p. 1029-1033, 1989.
- [13] BARTOLOTTA, A.; INDOVINA, P. L.; ONORI, S.; ROSATI, A. Dosimetry for cobalt-60 gamma rays with alanine. *Radiat. Protec. Dosim.*, v. **9**, n.4, p. 277-281, 1984.
- [14] BIESLKI, B. H. J & GEBICK, J. M. *Atlas of electron spin resonance spectra*. London: Academic, 1967.
- [15] BLACKWELL, B.A.; SCHWARCZ, H.P. ESR isochron dating for teeth: A brief demonstration in solving the external dose calculation on problem. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **44**, n.1/2, p.243-252, 1993
- [16] BLUMENTHAL, N.C.; POSNER, A. S. Hydroxyapatite: mechanism of formation and properties. *Calc. Tiss. Res.*, v. **13**, p. 235-243, 1973.
- [17] BLUMENTHAL, N. C; BETTS, F.; POSNER, A. S. Effect of carbonate and biological macromolecules on formation and properties of hydroxyapatite. *Calcif. Tiss. Res.*, v. **18**, p.81-90, 1975.

- [18] BRIK, A.; RADCHUK, V.; SHERBINA, O.; MATYASH, M.; GAVER, O.  
Metamorphic modifications and EPR dosimetry in tooth enamel. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n. 11/12, p.1317-1319, 1996.
- [19] BRUMBY, S.; YOSHIDA, H. The annealing kinetics of ESR signals due to paramagnetic centres in mollusc shell. *Radiat. Meas.*, **24**, v.3, p.255-263, 1995.
- [20] CALLENS, F. J., VERBEECK, R. M. H., MATHYS, P. F. A., MARTENS, L. C. AND BOESMAN, E. R. The contribution of  $\text{CO}_3^{3-}$  and  $\text{CO}^{2-}$  to the ESR spectrum near  $g = 2$  of powdered human tooth enamel. *Calcif. Tiss. Int.*, v. **41**, p.124-129, 1987.
- [21] CALLENS, F. J.; VERBEECK, R.M. H.; NAESSENS, D.E.; MATTHYS, P. F. A.; BOEMAN, E.R. Effect of carbonate content on the ESR spectrum near  $g = 2$  carbonated calciaapatites synthesized from aqueous media. *Calcif. Tiss. Int.*, v. **44**, p.114-124, 1989.
- [22] CALLENS, F.; MOENS, P.; VERBEECK, R. An EPR study of intact and powdered human tooth enamel dried at  $400^\circ\text{C}$ . *Calcif. Tissue Int.*, v. **56**, p. 543-548, 1995.
- [23] CAMERON, J. R.;SUNTHARALINGAM, N.;KENNEY, N.  
*Thermoluminescent dosimetry*. London: University of Wisconsin, London, 1968.
- [24] CARACELLI, I., TERRILE, M. C. ; MASCARENHAS, S. Electron spin resonance dosimetric properties of bone. *Health Phys.*, v. **50**, n. 2, p.259-263, 1986.
- [25] CEVC, G.; CEVC, P.; SCHARA, M.; SKALERIC, U. The caries resistance of human teeth determined by spatial arrangement of hydroxiapatite microcrystals in the enamel. *Nature*, v. **286**, p. 425-426, 1980

- [26] CEVEC, P. ; SCHARA, M. ; RAVINICK, C. : Electron paramagnetic resonance study of irradiated tooth enamel. *Radiat. Res.*, v. **51**: p. 581-589, 1972.
- [27] CHANDRA, H. & SY MONS, M.C. R. Sulphur radicals formed by cutting  $\alpha$ -keratin. *Nature*, v. **328**, p. 833, 1987.
- [28] CHICKERUR, N.S.; TUNG, M.S.; BROWN, W.E. A mechanism for incorporation of carbonate into apatite. *Calcif. Tissue Int.*, v.**32**, p. 55-62, 1980.
- [29] CHUMAK, V; BAILIF, I.; BUGAI, A. ; DUBOVISKY, S FEDOSOV, V I. ; FININ, V.; HASKELL, E. HAYES, R. IVANNIKOV, A. ; KENNER, G.; KIRILLOV, V.; KHAMIDOVA, L.; KOLESNIK, S.; LIIDJA, G.; LIKHTARE, I.; LIPPMAA, E.; MAKSIMENK, V. MEIJER, A; MINENKO, V.; PASALSKAYA, L.; PAST, J.; PUSKA, JRADCHUCK V.; SOLOM, S,S.; SKVORTZOK, V.; STEPANENKO, V.; VAHER, U. WIESER, A. The first International Intercomparison EPR- dosimetry with Teeth: First Results. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n.11/12, p. 1281-1286, 1996
- [30] CHUMAK, V.; PAVLENKO, JU.; SHOLOM, S. An approach to assessment of overall uncertainty of determination of dose using and ESR technique. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n. 11/12, p. 1287-1291, 1996.
- [31] CHRISTODOULIDES, C & FREMLIN, J. H. Thermoluminescence of Biological Materials. *Nature*, v. **232**, 1971.
- [32] COLE, T. & SILVER, A. H. Production of hydrogen atoms in teeth by X-irradiation. *Nature*, **200**, 700-701, 1963.
- [33] COSTA, Z. M. *Desenvolvimento de sistemas de Dl-alanina para dosimetria da radiação gama e de elétrons*. São Paulo: 1994. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

- [34] DALGARNO, B. G. & MCCLYMONT, J. D. Evaluation of ESR as a radiation accident dosimetry technique. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **40**, n.10-12, p.1013-1020, 1989.
- [35] DALTRO, T. F. L. *Desenvolvimento de um sistema dosimétrico para monitoração individual em campo misto beta e gama*. São Paulo:1996. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [36] DANGUY, T. H.J.; VERY, J. M.; GEOFFROY, M.; BAUD, C.A. Paramagnetic and crystallographic effects of low temperature ashing on human bone and tooth enamel. *Calcif. Tiss. Res.*, v. **25**, p. 99-104, 1978.
- [37] D'ERRICO, F.; FATTIBENE, P.; ONORI, S.; PANTALONI, M. Criticality accident dosimetry with ESR Spectroscopy . *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47** n.11/12, p. 1335-1339, 1996.
- [38] DESROSIERS, M. F.; SIMIC, M. G.; EICHMILLER, F. C.; JOHNSTON, A. D.; BOWEN, R.L. Mechanically induced generation of radicals in tooth enamel. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Series A*, v. **40**, p.1195 –1197, 1989.
- [39] DESROSIERS, M. F. "EPR bone dosimetry; A new approach to spectral deconvolution problems. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **44**, n. 1/2, p. 81-83, 1993.
- [40] DOI, Y; AOBA, T; OKAZAKI, M. ; TAKAHASHI, J. ; MORIWAKI, Y. Analysis of paramagnetic centers in x-ray irradiated enamel, bone, and carbonete-containing hidroxyapatita by electron spin resonance spectroscopy. *Calcif. Tissue Int.*, v. **28**, p. 107-12, 1979.

- [41] EGERSDÖRFER, S.; WIESER, A.; MÜLLER, A. Tooth enamel as a detector material for retrospective EPR dosimetry. ***Appl. Radiat. Isot.***, v. **47**, n. 11/12, p. 1299-1303, 1996.
- [42] EHRLICH, M. A method for evaluating air kerma and directional dose equivalent for currently available multi-element dosimeters in radiation protection dosimetry. ***Radiat. Prot. Dosim.***, v. 28, n. 1/4, p. 89-98, 1989.
- [43] FATTIBENE, P.; DUCKWORTH, T. L.; DESROSIERS, N. F. Critical evaluation of the sugar- EPR dosimetry system. ***Appl. Radiat. Isot.***, v. **47**, n.11/12, p. 1375-1379, 1996.
- [44] INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ESR DOSIMETRY AND APPLICATIONS- ESR DOS'95, 4. May 15-19, 1995 Munich. *Final Programme and Book of abstracts* [s.l.:s.n.], 1995.
- [45] FURUSAWA, M. & IKEYA, M. Electron spin resonance imaging utilizing localized microwave magnetic field. ***Jpn. J. Appl. Phys.***, v. **29**, p. 270-276, 1990.
- [46] GALTSEV, V.E. Radiation induced paramagnetic centers in human tooth enamel as studied by ENDOR. ***Appl. Radiat. Isot.***, v. **47**, n.11/12, p.1365-1368, 1996.
- [47] GALTSEV, V. E.; GALTSEV, E. V.; LEBEDEV, YA. S. Optimal registration conditions for tooth EPR dosimetry at low accumulated dose. ***Appl. Radiat. Isot.***, v. **47**, n.11/12, p.1311-1315, 1996.
- [48] GLAS, J. E. : Studies on the ultrastructure of dental enamel II. The orientation of the crystallites as deduced from X-ray diffraction. ***Arch. Oral Biol.***, v. **7**, p. 91-104, 1962.

- [49] GORDY, W & SHIELDS, H. Microwave spectroscopy of biological substances. Paramagnetic resonance of X-irradiated amino acids and proteins. *Nat. Acad. Sci. Wash*, v. **41**, p. 983-96, 1955.
- [50] GORDY, W & SHIELDS, H. Electron spin resonance investigations of proteins. *Mem. Acad. Roy. Med. Belg.*, v. **33**, p. 191-216, 1961.
- [51] GRIFFITH, R. V. Retrospective Dosimetry needs from na IAEA Perspective. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. **77**, n.1/2, p. 3-9, 1998.
- [52] GRÜN, R. ; KOHNO, H.; TANI, A. ; YAMANAKA , C.; IKEIA, M; HUANG, H. P. Pulsed ESR measurements on fossil teeth. *Rad. Meas.*, v. **27**, n. 2, p. 425-431, 1997.
- [53] HANSEN, J.W.; WALIGORSKI, M. P. R.; BYRSKI,E. Intercomparison of gamma ray, x ray, and fast neutron dosimetry using alanine detectors. *Rad. Prot. Dosim.*, v. **27**, n.2, p. 85-92, 1989.
- [54] HASHIZUME, T.; MARUYAMA, T.; SHIRAGI, E.; TANAKA, E.; IZAWA, M.; KAWAMURA, S.; NAGAOKA, S. Estimation of the air dose from the Atomic Bombs in Hiroshima and Nagasaki. *Health Phys.*, v. **13**, p. 149- 161, 1967.
- [55] HASKELL, E. H.; HAYES, R. B.; KENNER, G. H. Preparation – induced errors in EPR dosimetry of enamel: Pre - and post – crushing sensitivity. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n.11/12, p. 1305-1310, 1996.
- [56] HASKELL, E. H.; HAYES, R. B.; KENNER, G. H.; SHOLOM, S. V.; CHUMAK, V. I. Electron Paramagnetic Resonance Techniques and Space Biodosemetr. *Radiat. Res.*, v. **148**, p. S51-S59, 1997.
- [57] HASKELL, E. H.; HAYES, R. B.; KENNER, G. H.; SHOLOM, S. V.; CHUMAK, V. I. An EPR Intercomparison using teeth irradiated prior to

- crushing. *Radiat. Meas.*, v. **27**, p. 419-424, 1997
- [58] HASKELL, E. H.; HAYES, R. B.; KENNER, G. H. A high sensitivity EPR technique for alanine dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. **77**, n. 1/2, p. 43-49, 1998.
- [59] HAYES, R.B; KENNER, G. H.;HASKELL, E. H. ESR dosimetry of Pacific Walrus (*Odobenus Rosmarus Divergens*) teeth. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. **77**, n.1/2 , p. 55-63,1998.
- [60] HOSHI, A.; FURUSAWA, M.; IKEYA, M. Applications of microwave scanning ESR microscope: human tooth with metal. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **44**, p. 401-405,1993.
- [61] HOSHI, M.; SAWADA, S.; IKEYA, M.; MIKI, T. ESR dosimetry for A-bomb survivors. In: IONICS. *ESR dating and dosimetry*. Tokyo, 1985. p. 407-414, 1985.
- [62] HOUBEN, J. L. Free radicals produced by ionizing radiation in bone and its constituents. *Int. J. Radiat. Biol.*, v. **20**, p. 373-89, 1971.
- [63] HÜTT, G.; BRODSKI, L.; POLYAKOV, V. Gamma-ray dose assessment after the 1994 radiation accident in Kiisa (Estônia): Preliminary results. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n.11/12, p. 1329-1334, 1996.
- [64] IBERS, J.A & SWALEN, J.D. Paramagnetic Resonance Line Shapes and Magnetic Parameters of Polycrystalline substances. *Phys. Rev.*, v. **127** n.06, p. 1914- 1917, 1963.
- [65] IKEYA, M & MIKI, T. Electrons spin resonance dating of animal and human bones. *Sci.*, v. **207**, p. 977-979, 1980.
- [66] IKEYA, M.; MIYAJIMA, J; OKAJIMA, S. ESR Dosimetry for Atomic Bomb survivors using shell buttons and tooth enamel. *Jpn. J. Appl. Physic.*,

v. **23**, p. 679-710, 1984.

- [67] IKEYA, M.; MIKI, T.; KAI A.; HOSHI, H. ESR dosimetry of A-bomb radiation using tooth enamel and granite rocks. *Radiat. Protec. Dosim.*, v. **17**, p. 181-184, 1986.
- [68] IKEYA, M & ISHI, H. Atomic bomb and accident dosimetry with ESR; natural rocks and human tooth in vivo Spectrometer. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **40**, n.10/12, p. 1021-1027, 1989.
- [69] IKEYA, M & ISHI, H. A portable spectrometer for ESR microscopy, dosimetry and dating. *Appl. Radiat Isot.*, v. **40**, p. 845-850, 1989.
- [70] IKEYA, M. *New applications of Electron Spin Resonance. Dating, dosimetry and microscopy*. Singapore: World Scientific, 1993.
- [71] IKEYA, M.; SUMITOMO, H.; YAMANAKA, C.; LLOYD, D. C.; EDWARDS, A. A. EPR dosimetry of a deceased radiation worker. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n.11/12, p. 1341-1344, 1996.
- [72] IKEYA, M. Radiation effects in organics and inorganics for ESR dosimetry. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n.11/12, p. 1479-1481, 1996.
- [73] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION .  
*General principles of monitoring for radiation protection works*.  
1982 (ICRP-35).
- [74] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION.  
*Recommendations of the International Commission on Radiological Protection*. 1991 (ICRP-60).

- [75] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS. ***Determination of dose equivalent resulting from external radiation sources***. 1984 (ICRU-39).
- [76] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS. ***Tissue substitutes in radiation dosimetry and measurement***. 1976. (ICRU-44).
- [77] INTERNATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS. ***Protection against neutron radiation***, 1971. (NCRP- 38)
- [78] ISHI, H.; IKEYA, M. An electron spin resonance system for in-vivo human tooth dosimetry. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. **29**, n.5, p. 871-875, 1990.
- [79] ISHII, H.; IKEYA, M.; OKANO, S. ESR dosimetry of teeth of residents close to the Chernobyl reactor accident. *J. Nucl. Sc. Tec.*, v. **27**, p. 1153-1155, 1990.
- [80] ISHI, H.; IKEYA, M. Defects in synthesized apatite powder and sintered material. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **44**, n.1/2, p. 95-100, 1993.
- [81] IVANNIKOV, A. I.; SKVORTZOV, V. G.; TIKUNOV, D. D. Development of tooth enamel EPR – spectroscopy method for individual dosimetry arising of stable paramagnetic centers in enamel exposed to ultraviolet and solar light illumination. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n.12: 1996.
- [82] JOHNS, H. E. & CUNNINGHAM, J.R. *The physics and radiation dosimetry*. Illinois, Charles C. Thomas. Publishers, 1983.
- [83] JONAS, M. Concepts and methods of ESR dating. *Radiat. Meas.*, v. **27**, n.5/6, p. 943-973, 1997.

- [84] JONAS, M. & GRÜN, R. Q- band ESR studies of fossil tooth enamel implications for spectrum deconvolution and dating. *Radiat. Meas.*, v. **27**, n.1, p. 49-58, 1997.
- [85] KAI, A. ; MIKI, T.; IKEYA, M. ESR Dating of teeth, bones and eggs shells excavated at a palaeolithic site of Douara cave, Syria. *Quat. Sci. Rev.*, v. **7**, p. 503-507, 1988.
- [86] KAI, A. & MIKI, T. Electron spin resonance of organic radicals derived from amino acids in calcified fossils. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. **28**, p. 2277-2282, 1989.
- [87] KAI, A.; IKEYA; MIKI, T. ESR accident dosimetry using medicine tablettes coated with sugar. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. **34**, n.1/4, p. 307-310, 1990.
- [88] KAMENOPOULOU, V.; BARTHE, J., HICKMAN C.; PORTAL, G. Accidental gamma irradiation dosimetry using clothing. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. **17**, p. 185-188, 1986.
- [89] KLEVENHAGEN, S.C. Physics and dosimetry of therapy electron beams. Madison: *Med. Phys.*, 1993.
- [90] KNEÜBHL, F. K. Line shapes for electron paramagnetic resonance signals produced by powders, glasses, and viscous liquids. *J. Chem. Phys.*, v. **34**, n.4, p.1074-8, 1960.
- [91] KNOLL, G. F. Radiation detection and measurement. New York, N.Y. : Wiley, 1989.
- [92] KOBERLE, G. ; TERRILE, M. C.; PANEPUCCI, H.; MASCARENHAS, S. On paramagnetism of bone irradiated in vivo. *An. Acad. Bras. Cienc.*, v. **45**, p. 157-160, 1973.

- [93] KOJIMA, T.; HARUYAMA, Y.; TACHIBANA, H.; TANAKA, R.; OKAMOTO, J.; YAGUI, K.; TAMURA, N.; HARA, H.; KASHIWAZAKI, S. Alanine/ESR dosimetry system for routine use in radiation processing. *Radiat Phys. Chem.*, v. **42** n.4/5, p. 757-760, 1993.
- [94] KOJIMA, T.; MORISHITA, N.; ITOH, H.; BIRAMONTRI, S. Irradiation and ESR analysis temperature dependence of the gamma-ray response of alanine-polystyrene dosimeters. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, p.457-459, 1996.
- [95] KUDYSNKI, R.; KUDYNSKA, J.; BUCKMASTER, H. A. . The application of EPR dosimetry for radiotherapy and radiation protection. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **44**, n.6, p. 903-906, 1993.
- [96] LEE, H.-K.; RINK, W. J.; SCHWARCZ, P. Comparison of ESR signal dose-response in modern and fossil tooth enamels. *Radiat. Meas.*, v. **27**, n.2, p. 405-411, 1997.
- [97] LYONS, R.G. Back to basics: qualitative spectral analysis as an investigatory tool, using calcite as a case study. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n.11/12, p. 1385-1391, 1996.
- [98] MARINO, A. A.; BECKER, R. O. ; Mechanically induced free radicals in bone. *Nature*, v. **208**, p. 466-467, 1968.
- [99] MARSHALL, T. O. *Radiation quantities and units principles of radiation dosimetry*. Ispra: CEC, 1995.
- [100] MASCARENHAS, S.; HASEGAMA, A; TAKESHITA, K. EPR dosimetry of bones from the Hiroshima A-bomb site. *Bull. Am. Phys. Soc.*, v. **18**, p. 579. (1973)

- [101] MEGURO, K & IKEYA, M. Stabilization of radicals by doping from aqueous solutions into crystals of hydroxyapatite. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. **31**, p. 1353-1357, 1992.
- [102] MOREHOUSE, K. M. & DESROSIERS, M. F. Electron spin resonance investigations of gamma irradiated Shrimp shell. *Int. J. Appl. Radiat.*, p. 429-432, 1990.
- [103] NAKAJIMA, T.; FUJIMOTO, K.; HASHIZUME, T., New  $\gamma$  ray exposure sustained in radiation accidents-possibility of using organic substances as monitor. *J. Nucl. Sci. Technol.*, v. **10**, p. 202-206, 1973.
- [104] NAKAJIMA, E. & WATANABE S. New method for estimating  $\gamma$  ray exposure sustained in radiation accidents-possibility of using organic substances as monitor. *J. Nucl. Sci. Technol.*, v. **11**, n.12, p. 575-582, 1974.
- [105] NAKAJIMA, T. The use of organic substances emergency dosimeters. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v. **33**, p.1077-84, 1982.
- [106] NAKAJIMA, T. Effect of powderization of irradiated LIF crystal on thermoluminescence emission. *J. Appl. Phys.*, v. **56**, p.2908-2912, 1984.
- [107] NAKAJIMA, T. Feasibility of quartz wristwatch to emergency dosimeters for non occupational persons. *J. Jpn Health Phys. Soc.*, v. **20**, p. 393 - 398, 1985.
- [108] NAKAJIMA, T. External dose to a Japanese tourist from the Chernobyl reactor accident. *Health Phys.*, v. **53**, n. 4, p. 405-407, 1987.
- [110] NAKAJIMA, T. Sugar as an emergency populace dosimeter for radiation accidents. *Health Phys.*, v. **55**, p. 951-955, 1988.

- [111] NAKAJIMA, T. Possibility of retrospective dosimetry for persons accidentally exposed to ionizing radiation using electron spin resonance of sugar and mother of pearl. *Br. J. Rad.*, v. **62**, p. 148-153, 1989.
- [112] NAKAJIMA, T. & OTSUKI, T. Dosimetry for radiation emergencies: radiation-induced free radicals in sugar of various countries and the effect of pulverizing on the ESR signal. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **41**, n. 4, p. 359- 365, 1990.
- [113] NAKAJIMA, T.; OTSUKI, T.; HARA, H.; NISHIWAKI, Y; MATSUOKA, M. ESR sensitivity comparison of sugar from various sources and cavity mode effect. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. **34**, n. 1/4, p. 303-306, 1990.
- [114] NAKAJIMA, T. Assesment and approach to the safety for the public in the emergency. In NATIONAL INSTITUTE OF RADIOLOGICAL SCIENCES , 21., Dec. 2-3, 1993, Chiba. *Proceedings...*
- [115] NAKAJIMA, T. Estimation of absorbed dose to evacuees at Pripyat-City using ESR measurements of sugar and exposure rate calculations. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **45**, n.1, p. 113-120, 1994.
- [116] NAKAJIMA, T. ESR of sugar as a personal monitor for radiation emergencies. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **46**, n.8, p. 819-825, 1995.
- [117] NISHIWAKI, Y.; NAKAJIMA, T. ;SHIMANO, T.; HARA, H. Radiation accident emergency dosimeters for the public. In: EMERGENCY CONGRESS ON DISASTERS EDUCATION. TRAINING AND PUBLIC INFORMATION, 1988, London. *Proceedings...*

- [118] NISHIWAKI, Y. & SHIMANO, T. Uncertainties in dose-estimation under emergency conditions and ESR dosimetry with human teeth. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. **34**, n.1/4, p. 295-297, 1990.
- [119] ODWOLE, A. D.; Sales, K.K.; DENNILSON, K. J. Some ESR observations on bone, tooth enamel and eggshell. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **44**, n. 1/2, p. 261- 266, 1993.
- [120] ODUWOLE, A. D. & SALES, K. D. Transient ESR signals induced by g-irradiation in tooth enamel na in bone. *Quat. Geochron.*, v. **13**: 647-650,1994.
- [121] OKA, T.; GRUN, R.; TANI, A. ; YAMANAKA, C.; IKEYA, M; HUANG, H. P. ESR microscopy of fossil teeth. *Radiat. Meas.*, v. **27**, n. 2, p. 331-337, 1987.
- [122] OKUNO, E.; CALDAS, I.L; CHOW, C. *Física para Ciências Biológicas e Biomédicas*. Harper e How .São Paulo, S.P., 1986.
- [123] OLIVEIRA, A. R.; VALVERDE, N.J.L.; BRANDÃO-MELLO, C.E.; ALMEIDA, C. E. V. Revisiting the Goiânia accident: medical and dosimetric experiences. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. **77**, n. 1/2, p. 107-111, 1998.
- [124] PAKE, G. E. *Paramagnetique resonance. An introductory monography*. New York, N.Y.: W. A. Benjamin, 1962.
- [125] PAKE, G.E. & ESTLE, T. *The physical principles of electron paramagnetique resonance*. 2. ed. London: W. A , Benjamin , 1973.

- [126] PANEPUCCI, H. & FARACH H., ESR spectra os quasirandomly oriented centers; aplications to radiation damage centers in bone. *Med. Phys.*, v. **4**, p. 46-48, 1977.
- [127] PASS, B. & ALDRICH, J. E. Dental enamel as an in vivo radiation dosimeter. *Med. Phys.*, v. **12**, p. 305-307, 1985.
- [128] PESKAUSKAS, R. A. ; PULLMAN, I.: Radiogenic free radicals as molecular probes in bone. *Calcif. Tissue Res.*, v. **25**, p. 37-43, 1978.
- [129] PILBROW, J. R. Subtleties in electron paramagnetic resonance spectroscopy – implications dor dating and dosimetry. *Radiat. Meas.*, v. **27**, n. 2, p. 413-417, 1997.
- [130] POLYAKOV, V.; HASKELL, E.; KENNER, G; HUETI, G; HAYES, R. Effect of mechanically induced background signal on EPR Dosimetry of tooth enamel. *Radiat. Meas.*, v. **24**, n.3, p. 249-254, 1995.
- [131] PRESS W.H., TEUKOLSKY S. A., VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P. *Numerical Recipes in C*. Cambridge: Cambridge University Press, p. 681-688, 1992.
- [132] RAKVIN, B. Improvement of sensitivity in the alanine/ESR dosimetry. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47**, n. 5/6, p. 525-528, 1996.
- [133] REGULLA, D. F. & DEFFNER, U. Dosimetry of ESR spectroscopy of alanine. *Int.J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**: 1101-1114, 1982.
- [134] REGULLA, D. F. & DEFFNER, U. Dose estimation by ESR spectroscopy at a fatal radiation accident. *Appl. Radiat. Isot.*, **40** (10-12): 1039-1043, 1989.

- [135] RINK, W.J.; SCHWARCZ, H. P. Dose Response of ESR signals in tooth enamel. *Radiat. Meas.*, v. **23**, n.2/3, p. 481-4. 1994.
- [136] ROMANYUKHA, A. A. ; REGULLA, D.; VASILENKO, E.; WIESER, A. South Ural nuclear workers; Comparison of individual doses from retrospective EPR dosimetry personal monitoring. *Appl Radiat. Isot.*, v. **45**, p. 1195-1199, 1994.
- [137] ROMANYUKHA, A. A. ; REGULLA, D. Aspects of retrospective ESR Dosimetry (Invited Paper). *Appl. Radiat. Isot.*, v.**47**, n. 11/12, p. 1293-1297, 1996.
- [138] SAGSTUEN, E.; THEISEN, H.; HENRIKSEN, T. Dosimetry by ESR Spectroscopy following a radiation accident. *Health Phys.*, v. **45**, n. 5, p. 961-968, 1983.
- [139] SATO, K. Study of an asymmetric ESR signal in X-irradiated Human tooth enamel. *Calcif. Tiss. Int.*, v. **29**, p. 95-99, 1979.
- [140] SCHAUER, D.A.; SELTZER, S.M.; LINKS, J. M. Exposure to absorbed dose conversion for human adult cortical bone. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **44**, n.3, p. 485-489, 1993.
- [141] SCHAUER, D. A.; DESROSIERS, M. F.; LE, F.G.; SELTZER, S.M.; LINKS, J. M. EPR dosimetry of cortical bone and tooth enamel irradiated with X and gamma rays: Study of energy dependence. *Radiat. Res.*, v. **138**, n. 1/8, 1994.
- [142] SCHAUER, D. A.; DESROSIERS, M. F.; KUPPUSAMY, P. K.; ZWEIER, J. L.; Radiation dosimetry of an accidental overexposure using EPR spectrometry and imaging of human bone. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **47** n. 11/12, p. 1345-1350, 1996.

- [143] SCHUMACHER, R. T. *Introduction to magnetic resonance*.  
New York: N.Y. W. A . Benjamin Inc., 1970.
- [144] SEREZHENKOV, V. A.; MOROZ, I. A.; KLEVEZAL, G. A.; VANIN, A. F.  
Estimation of accumulated dose of radiation by the method os ESR-  
spectrometry of dental enamel of mammals. *Appl. Radiat. Isot.*, v.47  
n.11/12, p. 1321-1328, 1996.
- [145] SHIMANO, T.; IWASAKI, M.; MIYAZAWA, C., MIKI, T., KAI, A .; IKEYA,  
M. Human tooth dosimetry for gamma rays and dental x-rays using  
RSR. *J. Appl. Radiat. Isot.*, v. 40, p. 1035-1038, 1989.
- [146] SILVEIRA, F. A. M.; BAFFA, O. Lyoluminescence and ESR  
Measurements on alanine and sucrose dosimeters. *Appl. Radiat. Isot.*,  
v. 46, n. 8, p. 827-830, 1995.
- [147] SLAGER, U. T. & ZUCKEIR, M. J. The ocurrence of electron spin  
resonance signals in bone grafts sterilized with high voltage electron  
beams. *Transplant. Bull.*, v. 50, p. 536 –537, 1962.
- [148] SLAGER, U. T.; ZUCKEIR, M. J.; REILLY, E. R. The persistence of  
electron spin resonance in bone grafts sterilized with high voltage  
electron beams. *Transplant. Bull.*, v. 30, p.1463-4, 1964.
- [149] SPIERS, E. W. Magnetic resonance in medicine and biology. *Healthy  
Phys.*, v. 49, p. 1327,1985.
- [150] STACHOWICZ, W.; OSTROWSK, K.; DZIEDZIC-GLOCLAWSKA, A .,  
KOMENDER, A. ESR study of bone tissue sterilized by gamma  
irradiation. *Nukleonica*, v. 15, p. 131-142,1970.

- [151] STACHOWICZ, W.; MICHALIK, J.; DZIEDZIC-GOCLAWSKA, A.; OSTROWSKI, K. Deproteinized bone powder as a dosimeter for radiosterilization of biostatic grafts. *Nukleonika*, v. **7**, p. 425-30, 1972.
- [152] TATSUMI, J. & OKAJIMA, S. ESR dosimetry of irradiated human teeth. *Med. Phys.*, v. **12**, p. 397-405, 1985.
- [153] TATSUMI, M. J.; OKAJIMA, S. ESR dosimetry for atomic bomb survivors and radiologic technologists. *Nucl. Instrum. Meth.*, v. **A257**, p. 417-422, 1985.
- [154] TAYLOR, B. N.; KUYATT, C. E. *Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results*. MD: Gaithersburg, 1297. National Institute of Standards and Technology, [s.d.]
- [155] TERMINE, J.D.; EANES, E. D.; GEENFIELD, D. J.; NYLEN, M. U. Hydrazine-deproteinated bone mineral. *Calcif. Tissue Int.*, v. **12**, p. 73-90, 1973.
- [156] TERMINE, J.D. & LUNDY, D.R. Hydroxide and carbonate in rat bone mineral and its synthetic analogues. *Calcif. Tissue Res.*, v. **13**, p. 73-82, 1973.
- [157] TERMINE, J. D. , PULMAN, I.; POSNER, A. S.: Electron spin resonance study of irradiated bone and its constituents. *Arch. Biochem. Biophys.*, v. **122**, p. 318-330, 1967.
- [158] TRIVEDI, A. & GREENSTOCK, C. L. Use of Sugars and hair for ESR emergency dosimetry. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **44**, n. 1/2, p. 83-90, 1993.
- [159] TSOUFANDS, N. Measurement and Detection of Radiation. New York, N.Y. Hemisphere, 1993.

- [160] VUGMAN, N.V.; ROSSI, A. M.; RIGBY, E.J. EPR dating CO<sub>2</sub><sup>-</sup> sites in tooth enamel apatites by ENDOR and triple resonance. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **46**, n. 5, p. 311-315, 1995.
- [161] WALIGÓRSKI, M. P. R.; DANIALY, G.; LOH, K. S.; KATZ, R. The response of the alanine detector after charged-particle and neutron irradiations. *App. Radiat. Isot.*, v. **40**, n. 10/12, p. 923-933, 1989.
- [162] WIESER, A.; GÖKSU, H.Y.; REGULLA, D. F.; VOGENAUR, A. Limits of retrospective accident dosimetry by EPR and TL with natural materials. *Radiat. Meas.*, v. **23**, n.2/3, p. 509-514. 1994.
- [163] WIESER, A.; HASKELL, E.; KENNER, G.; BRUENGER, F. EPR dosimetry of bone gains accuracy by isolation of calcified tissue. *Appl. Radiat. Isot.*, v. **45**, p. 525-526, 1994.
- [164] WYARD, S. J. Double integration of electron spin resonance spectra. *J. Sci. Instrum.*, v. **42**, p. 769-770, 1965.