

Universidade Estadual Paulista
“Julio de Mesquita Filho”



Faculdade de Ciências e Tecnologia

Campus de Presidente Prudente

Departamento de Física, Química e Biologia

LUIZ AUGUSTO STUANI PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS UTILIZADOS COMO
DETECTORES DE PARTÍCULAS NUCLEARES: PADC (CR-39) E
DIALLYL PHTHALATE (DAP)**

Presidente Prudente

2011



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

LUIZ AUGUSTO STUANI PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS UTILIZADOS COMO
DETECTORES DE PARTÍCULAS NUCLEARES: PADC (CR-39) E
DIALLYL PHTHALATE (DAP)**

Monografia apresentada ao curso de
Licenciatura em Física da Faculdade de
Ciências e Tecnologia da Universidade
Estadual Paulista como requisito parcial a
obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Tello Sáenz

Presidente Prudente

2011

LUIZ AUGUSTO STUANI PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS UTILIZADOS COMO
DETECTORES DE PARTÍCULAS NUCLEARES: PADC (CR-39) E
DIALLYL PHTHALATE (DAP)**

MONOGRAFIA REFERENTE À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE LICENCIADO EM
FÍSICA

Prof. Dr. Carlos Alberto Tello Sáenz

Prof. Livre Docente Dr. Carlos José Leopoldo Constantino

Prof. Livre Docente Dr. Neri Alves

Presidente Prudente, Dezembro de 2011

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me capacitado mentalmente, fisicamente e principalmente espiritualmente para ter triunfado esplendidamente bem ao longo destes quatro anos de graduação. A qual me proporcionou um grande amadurecimento em meu modo de pensar e agir, através dos conhecimentos adquiridos ao longo das aulas abordadas, dos grupos de estudos e através das amizades conquistadas com professores e alunos.

Aos meus pais e irmã, Luiz Antonio, Maria Regina e Fernanda, pelo amor, carinho e palavras de sabedoria, sempre me apoiando e tornando possíveis muitas etapas importantes da minha vida.

Ao meu orientador, Carlos Alberto Tello, por ter acreditado em meu potencial e confiado em mim à realização deste trabalho, me acompanhado ao longo desse, me ajudando e aguçando o gosto pela pesquisa em física experimental.

Aos meus amigos de pesquisa Airton, Wagner, Rosana, Cleber e Márcio e ao professor Casé que muito enriqueceram meus conhecimentos e me ajudaram significativamente nesse trabalho com idéias, discussões críticas e opiniões. Agradeço também aos professores Casé e Aldo e seus respectivos grupos de pesquisa pelo uso do equipamento de espectroscopia Raman e FT-IR e a contribuição para aquisição das medidas espectroscópicas, plotagem e suas respectivas interpretações.

Aos professores Ana Maria, Angel e Moacir por sempre me apoiarem e ajudarem com conselhos sábios em tudo que precisei ao longo da graduação.

E claro que jamais poderia esquecer dos meus maravilhosos amigos, companheiros irmãos nesta difícil caminhada rumo a vitória, Mariana, Eveanna, Elvis e Renata. Muito obrigado por tudo, pelos momentos felizes, tristes, de desesperos. Mas, tudo isto valeu a pena. Quem disse que o caminho seria fácil? Vencemos mais uma batalha. Agora só basta esperar a hora de subirmos ao pódio e pegarmos o nosso troféu.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

“Tudo posso naquele que me fortalece (Filipenses 4:13).”

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
I INTRODUÇÃO	01
II OBJETIVOS.....	02
III FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	03
3.1 – Interação de íons com a matéria	03
3.2 – Polímeros.....	04
3.2.1 – PADC (CR-39)	04
3.2.2 – Diallyl Phthalate (DAP)	05
3.3 – Técnicas Analíticas	05
3.3.1 – Microscopia Óptica	05
3.3.2 – Ataque Químico	07
3.3.3 – Espectroscopia Raman	09
3.3.4 – Espectroscopia de FT-IR	10
IV METODOLOGIA.....	13
4.1 – Irradiação.....	13
4.1.1 – CR-39	13
4.1.2 – DAP	13
4.2 – Ataque Químico	14
4.3 – Análise dos traços no microscópio óptico	15
4.3.1 – IMAGE PRO PLUS 4.1	16
4.4 – Espectroscopia Raman e FT-IR.....	17
V RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
5.1 – Microscopia Óptica	18
5.1.1 – Curva de ataque químico para a densidade de traços	18
5.1.2 - Medidas do diâmetro dos traços de partículas alfa no CR-39.....	20
5.1.3 - Curva de ataque químico para o diâmetro dos traços	22
5.1.4 – Microfotografia dos detectores DAP.....	24
5.2 – Análise em CR-39	25
5.2.1 – Análise espectroscópica Raman	25
5.2.2 – Análise espectroscópica FT-IR	39

5.3 – Análise em DAP.....	43
5.3.1 – Análise espectroscópica Raman	43
5.3.2 – Análise espectroscópica FT-IR	53
VI CONCLUSÃO.....	56
REFERÊNCIAS	59

RESUMO

Os polímeros *PADC* (CR-39) e *Diallyl Phthalate* (DAP), comumente utilizados como detectores de traços nucleares no estado sólido (*Solid State Nuclear Track Detector*, SSNTD), foram caracterizados via microscopia óptica e espectroscopia Raman e FT-IR em três processos: *i*) sem irradiação; *ii*) em função da fluência de radiação com partículas alfa, para o detector CR-39, e irradiação por fissão nuclear induzida, para o detector DAP, e *iii*) em função do tempo de ataque químico para cada detector. Os detectores CR-39 foram expostos à irradiação com uma fonte de ^{226}Ra , atingindo fluências da ordem de 10^{13} alfas/cm². Por outro lado, os do tipo DAP foram expostos a átomos fissionados por indução de nêutrons térmicos, com fluência da ordem de 10^{14} nêutrons/cm². Para a revelação dos traços utilizou-se um ataque químico padrão para cada um dos detectores. Sendo para o PADC, 6,25 N de NaOH a 70°C durante 400 minutos, e para o DAP, 15% de KOH, 20% de água e 65% de etanol a 60°C durante intervalos de tempo de 2 a 30 minutos. Através de ataques químicos gradativos, ou seja, diminuindo-se o tempo de ataque químico sequencialmente, o objetivo é estudar a estrutura do traço latente (*nano-traço*) sem que grandes alterações físico-químicas tenham ocorrido no detector. Para isto, os detectores foram analisados através de microscopia óptica e espectroscopias Raman e FT-IR. Enquanto a microscopia óptica fornece informações sobre alterações morfológicas, as técnicas espectroscópicas fornecem informações físico-químicas da estrutura molecular no detector. Estas informações são importantes, pois a bibliografia mostra que as ionizações e excitações ocorridas na estrutura atômica do material devido à irradiação acarretam em quebras de ligações químicas de carbono e hidrogênio e carbono e oxigênio, diminuindo a concentração de compostos orgânicos na estrutura inicial do polímero, conduzindo a uma reorganização da mesma, como pode ser observado neste trabalho.

Palavras-chaves: espectroscopia Raman e FT-IR, microscopia óptica, detectores CR-39 e DAP, irradiação e ataque químico.

ABSTRACT

The polymers *PADC* (CR-39) and *DiallylPhthalate* (DAP), commonly used as solid state nuclear track detectors (SSNTD), were characterized via optical microscopy and Raman and FT-IR spectroscopies in three process: *i*) without irradiation; *ii*) as a function of the fluency of alpha-particle radiation, to the CR-39 detector, and irradiation by induced nuclear fission, to the PAD detector and *iii*) as a function of the chemical etching time for each of the detectors. The CR-39 detectors were exposed to irradiation with a ^{226}Ra source. On the other hand, the DAP detectors were exposed to fissionable atoms by induction of thermal neutrons. To reveal the tracks it was used a standard chemical etching for each of the detectors. As for PADC, the chemical etching is 6.25 N NaOH at 70°C for 400 minutes, and for DAP, 15% KOH, 20% water and 65% ethanol at 60°C with a time range from 20 to 30 minutes. Through gradual chemical etching, i.e., decreasing the chemical etching time sequentially, the aim is to study the structure of the latent track (nano-track) without major physical and chemical changes have occurred in the detector. For this purpose, the detectors were analyzed by optical microscopy and Raman and FT-IR spectroscopy. While optical microscopy provides information about morphological changes, the spectroscopic techniques provide information about physical and chemical molecular structure of the detector. This information is important because the literature shows that the ionization and excitation occurred in the atomic structure of the material due to irradiation break the polymeric chemical bonds, decreasing the concentration of organic compounds in the initial structure of the polymer, leading to a reorganization of the same, as showed in this work.

Keywords: Raman and FT-IR spectroscopy, optical microscopy, CR-39 and DAP detectors, irradiation and chemical etching.

I INTRODUÇÃO

A detecção de traços nucleares através de detectores nucleares (NTD) iniciou-se em 1958, quando traços nucleares foram encontrados em um sólido cristalino de fluoreto de lítio, após ter sido justaposto a uma folha de urânio e submetido a uma irradiação com nêutrons térmicos (Young, 1958). No entanto, para que esses traços fossem observados através de microscopia óptica, o cristal teve que passar por um tratamento químico conveniente (Fleischer et al., 1975; Waheed et al., 2009).

A detecção de traços nucleares em detectores de estado sólido é considerada uma das mais vastas técnicas utilizadas entre os variados métodos conhecidos para a detecção de radiação nuclear (Saad et al., 2001). Esta metodologia de análise é fortemente popularizada, em virtude de abranger uma técnica com eficácia de custo e capacidade de armazenamento permanente dos “registros” ocasionados pela radiação nuclear.

A partir de 1965, ano em que se introduziram os materiais plásticos como detectores nucleares, SSNTD (Durrani et al., 1987) uma grande quantidade destes, por exemplo, polivinils, celulosas, policarbonatos, etc., têm sido estudados de maneira extensiva para aplicações como detectores de traços nucleares. Além disto, materiais tais como, policarbonatos e carbonatos dialil diglicol (Collver et al., 1965) substituíram muitos materiais plásticos, principalmente devido a suas excelentes propriedades ópticas e por possuírem elevada sensibilidade a inúmeras partículas carregadas.

A detecção de traços de partículas nucleares nos sensores é normalmente associada com a geocronologia por traços de fissão e à monitoração de radônio e filhos em ambientes de convívio humano. Porém, para sermos mais exatos, convém mencionar que os trabalhos relacionados com a detecção de traços de partículas nucleares em sensores compreendem: *i)* princípios fundamentais (por exemplo, física e química de traços nucleares e desenvolvimento de sensores de traços); *ii)* instrumentos e métodos nucleares (por exemplo, equipamentos para a detecção de íons, nêutrons, prótons, raios cósmicos, radônio e filhos, radiografia e Método dos Traços de Fissão); *iii)* ciências exatas e da terra (por exemplo, física de altas energias, física nuclear, geotermocronologia, radioquímica e geoquímica); *iv)* ciências biomédicas (por exemplo, proteção radiológica, ciências ambientais e terapia de câncer) e *v)* ciências tecnológicas (por exemplo, ciências dos materiais, nano-tecnologia e tecnologia nuclear).

Além do mais, para se obter uma informação fundamental sobre a estrutura química do traço latente nestes detectores, muitos estudos ópticos têm sido realizados. Nestes estudos, detectores do tipo CR-39 foram irradiados com íons de chumbo e raios gama e analisados

através de técnicas espectroscópicas FT-IR e UV-visível (Cartwright et al., 1978; El-Shahawy et al., 1992; Chong et al., 1997; Oda et al., 1997; Yoshida et al., 1997; Tawara, 1998; Yamauchi et al., 1999). Há também estudos similares relacionados ao controle do índice de refração em CR-39 utilizado como material de guia óptico de instrumentos utilizados para medir e estudar ondas eletromagnéticas (Yamauchi et al., 2000; Darraud et al., 1994).

Este trabalho objetiva caracterizar: *i)* o detector CR-39 em função da intensidade de irradiação com partículas alfa provindas de uma fonte (filme fino) de ^{226}Ra e *ii)* o detector DAP exposto a átomos fissionados por indução de nêutrons térmicos. Em ambos os casos a caracterização destes materiais foi realizada, antes e depois do processo de ataque químico em diferentes tempos, através das técnicas espectroscópicas Raman e FT-IR. As espectroscopias Raman e FT-IR foram realizadas em três etapas diferentes: *i)* antes da irradiação *ii)* depois da irradiação e sem ataque químico e *iii)* depois do ataque químico. Desta forma foi feita a análise do desarranjo ocasionado na estrutura molecular do detector, verificando quais ligações químicas foram afetadas devido à passagem da radiação, bem como o surgimento de outras novas.

Há na literatura trabalhos que caracterizam polímeros via diferentes técnicas espectroscópicas, como o de Yamauchi et al., 2001. Entretanto, o trabalho de Yamauchi caracteriza o detector CR-39 apenas em função da intensidade de irradiação. Neste trabalho, além de variar a intensidade da irradiação variou-se também o tempo de ataque químico. Por outro lado, não foi possível encontrar nenhum artigo que trata sobre a caracterização via ambas as técnicas espectroscópicas para o detector DAP.

II OBJETIVOS

São objetivos deste trabalho:

- ❖ Irradiação dos detectores CR-39 com partículas alfas e DAP com fragmentos de fissão;
- ❖ Análises espectroscópicas Raman e FT-IR em três processos: *i)* sem irradiação; *ii)* em função da fluência de radiação com partículas alfa, para o detector CR-39, e irradiação por fissão nuclear induzida, para o detector DAP, e *iii)* em função do tempo de ataque químico para cada detector;
- ❖ Análise de microscopia óptica dos respectivos detectores CR-39 e DAP atacadas quimicamente em diferentes tempos;

- ❖ Obter informações físico-químicas sobre a estrutura molecular do traço nuclear nos respectivos detectores através das técnicas espectroscópicas.

III FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 – Interação de íons com a matéria

As modificações físicas e químicas induzidas nos polímeros por meio do bombardeamento de íons são desencadeadas devido à deposição de energia pelo íon incidente. Estas partículas diferentemente dos fótons e nêutrons possuem carga elétrica, assim, estão sujeitas ao campo de forças eletromagnéticas, interagindo com os núcleos e elétrons dos átomos que constituem as moléculas que compõem a matéria do detector. Os processos de relaxação e difusão complexos conduzem a formação do traço latente. Em suma, estes processos estão diretamente relacionados ao poder de freamento do alvo em oposição ao íon incidente, na qual podemos ressaltar dois fatores importantes:

a) O efeito do poder de freamento eletrônico designado por, $(dE/dx)_{\text{eletrônico}}$, ou perda de energia correspondente a colisão inelástica, ou seja, a interação entre os íons incidentes e os elétrons orbitais dos átomos do alvo. Neste processo os íons incidentes transferem aos elétrons do alvo, no momento da colisão, parte de suas energias. Em cada colisão, podem ocorrer dois distintos fenômenos físico-químicos, ionização e excitação. O primeiro destes corresponde à remoção de um ou mais elétrons da camada de valência. O outro se refere à transferência de energia para um elétron, excitando-o, e assim levando-o a um nível superior de energia. Todavia é importante alegar que neste processo não há deflexão da trajetória do íon incidente.

b) O efeito do poder de freamento nuclear, expresso por $(dE/dx)_{\text{nuclear}}$, está associado a interação colombiana entre os núcleos do alvo e as partículas incidentes, assim tem-se colisões elásticas entre os íons e núcleos do alvo (Puglisi et al., 2000). Neste processo diferentemente do anterior, o íon incidente, devido a colisões de altas energias, sofrem alteração, desvio em sua trajetória. Além do mais, é importante ressaltar que o desvio sofrido pelo íon depende unicamente de três fatores, as energias das partículas envolvidas no processo de interação, o parâmetro de impacto, e as massas das respectivas partículas. Em suma, quanto maior a energia da partícula incidente maior é o desarranjo ocasionado na estrutura molecular do material. Este dano provocado na estrutura química do material devido

à interação da partícula é uma região, danificada, de baixa densidade, ou seja, a trajetória percorrida pelo íon denominada de traço latente.

3.2 - Polímeros

3.2.1 – PADC (CR-39)

O PADC (Carbonato Polialil Diglicol) comercialmente conhecido como CR-39 (Columbia Resin 39) foi desenvolvido e produzido inicialmente para aplicação como material para lentes e ainda hoje é utilizado extensivamente para este fim. Devido à sua boa uniformidade, alta sensibilidade e ótimas qualidades ópticas, o CR-39 se tornou o sensor de traços de partículas alfa mais utilizado. Trata-se de um plástico opticamente transparente, preparado a partir da polimerização do monômero líquido conhecido como dialil carbonato de dietileno glicol ($C_{12}H_{18}O_7$), resultando na formação de uma rede tridimensional de cadeias de polialil ligadas a carbonato de dietileno glicol. Essas cadeias são os elementos básicos do polímero, determinam a estrutura do plástico e seu comportamento frente ao ataque químico. O ataque quebra as ligações do carbonato e libera cadeias na forma de polialil álcool que se dissolve e se difunde para os traços atacados (Stejny, 1987).

Quimicamente o PADC, com composição estimada de 48,6% de H, 32,4% de C e 18,9% de O, apresenta-se como uma macromolécula insolúvel e resistente a recombinações mesmo a altas temperaturas caracterizando-se como um polímero *thermoset*. Essa propriedade evita o *annealing* (encurtamento do traço latente por efeitos detempo/temperatura). O PADC é sensível às partículas alfa com energias da ordem de KeV até dezenas de MeV (Abu-Jarad et al., 1981).

O ataque químico padrão do PADC é 6,25 N de NaOH a 70 °C durante 400 minutos (De Paulo, 1991). O PADC possui a seguinte fórmula estrutural (FIG. 01): (Yamauchi, 2003)

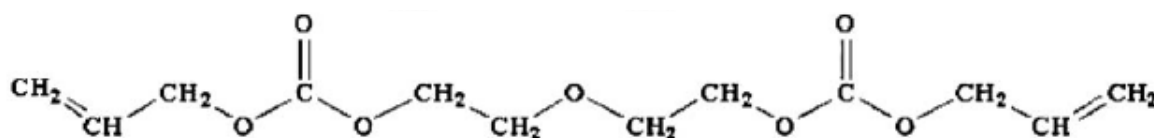


Figura 01 - Fórmula estrutural do PADC (CR-39)

3.2.2 – Diallyl Phthalate (DAP)

Este material polimérico abrange características favoráveis como detector de traços de fissão nuclear. Sua eficiência de detecção é de aproximadamente 100% para incidências perpendiculares ou com qualquer ângulo. Todavia, este sensor é insensível às partículas alfa e nêutrons rápidos. Além do mais, estas características são adequadas para detectarem fragmentos de fissão selecionados, os quais algumas vezes coexistem com nêutrons rápidos e partículas alfa (Tsuruta, 1999, apud Tsuruta et al., 2005).

Para efetuar o ataque químico padrão deste polímero utiliza-se uma solução aquosa que consiste em 15% de KOH (hidróxido de potássio), 20% de água e 65% de etanol a 60°C durante um intervalo de tempo de 2 a 30 minutos (Tsuruta et al., 2005).

A fórmula química estrutural do Diallyl Phthalate (Kodaira et al., 2008) é apresentada a seguir (FIG.02).

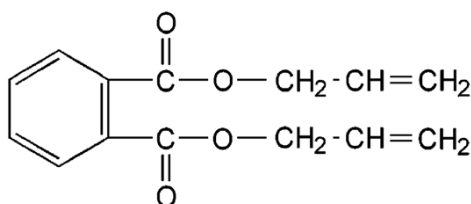


Figura 02 – Fórmula estrutural do DiallylPhthalate (DAP)

Este detector, diferentemente dos outros, será caracterizado via traços de fissão nuclear, pelo fato de ser insensível a detecção de partículas alfa (Tsuruta, 2001).

3.3 – Técnicas analíticas

3.3.1 – Microscopia Óptica

A microscopia é uma técnica analítica utilizada para a visualização de objetos com dimensões inferiores à possível visualização a olho nu. Dentre as distintas formas de microscopia existentes, destaca-se a microscopia óptica, cuja análise baseia-se na passagem da luz visível transmitida ou refletida através / ou de uma amostra por meio de uma, ou múltiplas lentes, possibilitando a visualização da amostra em escalas micrométricas (Abramowitz et al., 2007). Assim, o observador consegue obter informações intrínsecas e minuciosas acerca do objeto em estudo.

O microscópio óptico possui uma estrutura composta por uma parte mecânica e outra óptica. A primeira destas está relacionada à sustentação da parte óptica, possibilitando a movimentação e disposição da amostra em análise (Delgado, 2007).

A parte mecânica do microscópio é constituída por uma base, placa de apoio ao microscópio que lhe garante estabilidade ao ser assentado pela mesa e uma coluna, haste vertical fixada à base responsável pela sustentação dos outros componentes microscópicos. Para a disposição da amostra, utiliza-se a platina, que possui em seu centro uma abertura, destinada a propagação dos raios de luz.

Além do mais, há o revolver, suporte de objetivas, utilizado para facilitar a substituição de uma objetiva por outra, colocando-as por rotação em posição de observação. O tubo ou canhão é o suporte cilíndrico da ocular. Para que haja o movimento da amostra sobre a platina, há os parafusos macrométricos e micrométricos que são responsáveis pelos deslocamentos de grande amplitude, rápidos ou lentos.

A parte óptica é composta por um sistema de ampliação que consiste em um sistema óptico composto por dois sistemas de lentes, a objetiva e a ocular. A objetiva, situada no revolver, representa uma associação de lentes posicionadas na extremidade mais próxima do objeto, ampliando sua imagem. A ocular é um conjunto de lentes posicionado na extremidade do tubo. Esta associação é responsável por ampliar a imagem provinda da objetiva, de modo a torná-la visível.

Para a formação da imagem há um sistema de iluminação composto por um espelho duplo ou fonte de luz, na qual a luz proveniente da fonte luminosa é refletida pelo espelho para a platina; o diafragma regula a quantidade de luz que atingirá o campo microscópico e o condensador, que consiste em um sistema composto por duas lentes que distribui regularmente a luz refletida pelo espelho no campo de visão do microscópio.

Na FIG. 03 (Rodrigues, 2011) é possível observar os componentes constituintes e responsáveis pelo funcionamento do microscópio óptico.

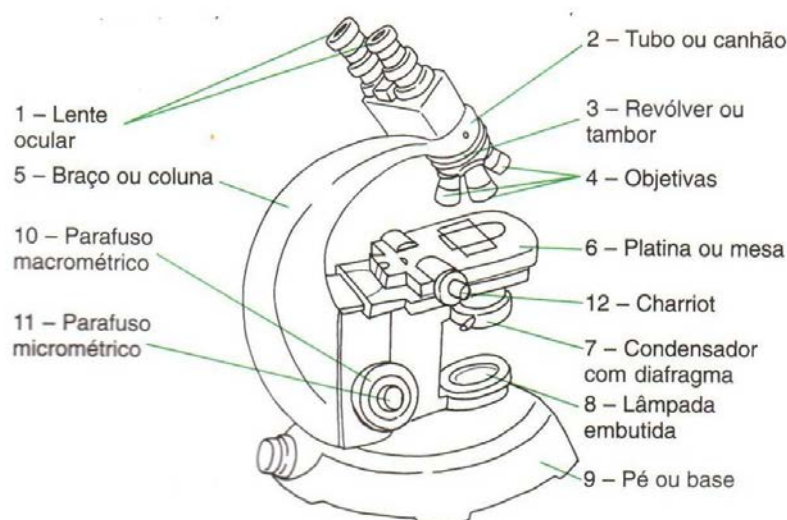


Figura 03 – Microscópio óptico e seus componentes

3.3.2 – Ataque Químico

Uma partícula carregada (fragmentos de fissão, partículas alfa, prótons, etc) quando incide sobre um sensor de traços nucleares provoca um desarranjo na sua estrutura molecular e/ou cristalina gerando uma região de baixa densidade, o traço latente. O tamanho deste traço varia de acordo com a massa, carga e energia da partícula incidente. O traço latente nos detectores possui um diâmetro da ordem de poucos nanômetros (Yamauchi et al., 2003) e, após um ataque químico conveniente, sua dimensão passa a ser da ordem de microns tornando-se observável ao microscópio óptico. O ataque químico corrói também a superfície do detector (FIG. 04), porém na região do traço, onde ocorreu o desarranjo na estrutura do material do sensor, há uma menor resistência ao ataque químico do que no “corpo” do detector.

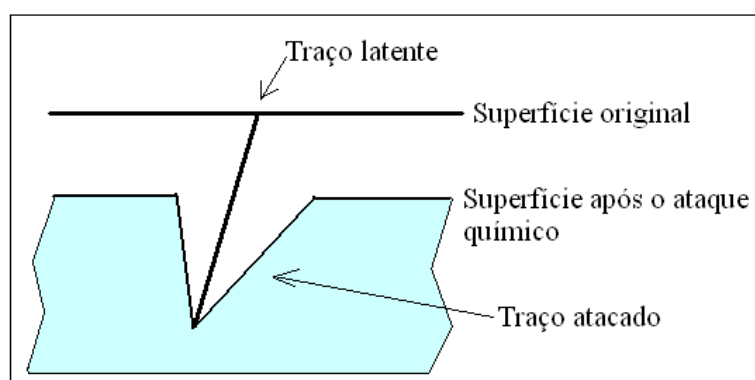


Figura 04 -Ataque químico dos traços latentes

O processo de abertura dos traços nos materiais poliméricos é análogo à propagação da onda. De acordo com o princípio de Huygen, cada ponto na frente de onda é a fonte de uma nova onda esférica. No desenvolvimento do traço, um hemisfério de raio $h = V_b t$ (onde, t representa o tempo de ataque químico e V_b , a velocidade de corrosão no corpo do detector) é formado em volta de cada superfície do detector, exceto na direção do caminho percorrido pela partícula onde a corrosão atua com taxa V_t (velocidade de corrosão ao longo do traço) (Nikezic et al., 2004).

O processo de desenvolvimento do traço é governado pela razão $V = \frac{V_b}{V_t}$ e a revelação do traço somente ocorre se $V < 1$, caso contrário a revelação não é possível. Além do mais, é importante salientar que, V_b atua uniformemente em todas as direções e toda a superfície do plástico, acarretando na diminuição da espessura do detector. Por outro lado, V_t atua apenas na região danificada pela partícula. Assim, o traço é formado quando $V_t > V_b$, para o caso em que a partícula incide em direção normal a superfície do detector. Para incidências oblíquas, o ângulo de incidência deve ser respectivamente maior que o ângulo crítico de detecção $\alpha_{crit} = \arcsin \left(\frac{V_b}{V_t} \right)$, para que ocorra a formação dos traços (Knoll, 1989).

Na FIG. 05 (Knoll, 1989) pode ser observado a geometria do desenvolvimento do traço, o ângulo de incidência é normal a superfície do detector e V_t é constante.

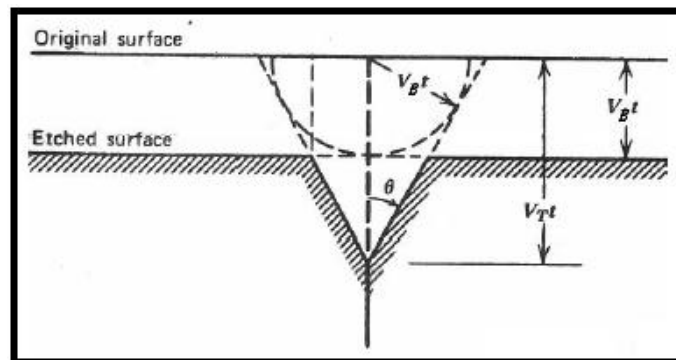


Figura 05 – Formação do traço latente

Todavia, é importante salientar que um traço analisado de perfil tem a forma de um cone. Porém, como sua observação é obtida na superfície, sua aparência assemelha-se a uma elipse, círculo ou até mesmo aparências mais alongadas, devido à excentricidade que depende do ângulo de incidência da partícula. Ou seja, quanto mais excêntrico for o formato de um traço menos esférico ele será.

3.3.3 – Espectroscopia Raman

Em 1928, o físico indiano Chandrashekhara Venkata Raman descobriu o fenômeno de espalhamento inelástico da luz, conhecido como o efeito Raman. Isto explica a alteração do comprimento de onda de uma pequena fração de radiação espalhada por moléculas, com frequências diferentes do feixe incidente (Raman et al., 1928).

A espectroscopia Raman utiliza luz espalhada para obter informações sobre vibrações moleculares que podem fornecer informações a respeito da estrutura, simetria, ambiente eletrônico e ligação das moléculas, permitindo-se assim analisar os compostos qualitativa e quantitativamente (Willard et al.).

Os princípios básicos para o funcionamento desta técnica espectroscópica baseiam-se na interação da radiação provinda de uma fonte de luz monocromática com uma molécula que resulta em dois tipos de espalhamento da luz, elástico e inelástico. O primeiro está relacionado a não alteração da frequência do fóton incidente sobre a molécula ao ser espalhado. Assim, a energia e o comprimento de onda do fóton incidente e espalhado permanecem constantes. Por outro lado, quando os fótons são espalhados com uma frequência superior ou inferior da incidente, o espalhamento é dito inelástico. Este efeito decorrente é denominado de efeito Raman. Neste fenômeno o fóton incidente pode ganhar ou perder certa quantidade de energia. Assim, três tipos de fenômeno podem ocorrer (Bugay et al., 2008) (FIG. 06 – Das et al. 2011).

Quando o fóton interage com a molécula e esta volta ao mesmo nível inicial de energia, o fóton é espalhado com a mesma frequência incidente, logo, $E=E_0$. Portanto, este processo é conhecido como espalhamento Rayleigh. Por outro lado, quando a molécula encontra-se em seu estado fundamental e sofre colisão com um fóton de energia E_0 , passa para um estado intermediário, não necessariamente um estado estacionário, e decai para um vibracionalmente excitado de energia E_v . Assim, o fóton espalhado terá uma energia menor do que a incidente, descrita por $E_0 - E_v$, e denomina-se espalhamento Raman Stokes. Quando um fóton interage com uma molécula em um estado excitado, e após a interação esta decai para o estado fundamental, a diferença de energia é cedida ao fóton, sendo espalhado com energia $E_0 + E_v$. Este processo é conhecido como espalhamento Raman anti-Stokes.

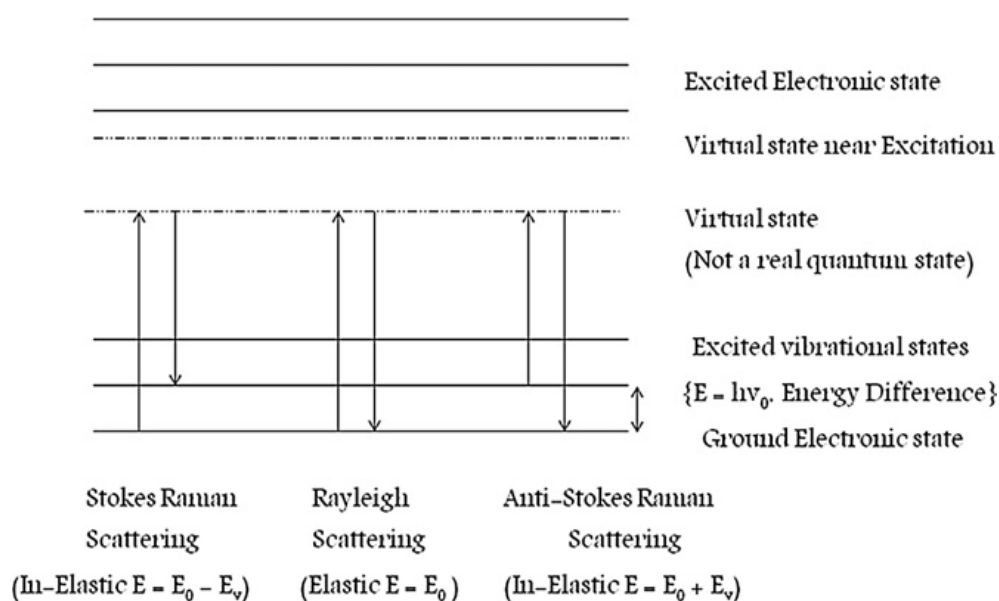


Figura 06 – Mecanismo de espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman são realizadas utilizando-se o equipamento Raman da marca Renishaw, modelo in-Via. Este sistema possui um detector CCD, microscópio Leica com objetivas de 5x, 20x e 50x, lasers em 785, 633 e 514,5 nm, base motorizada para suporte de amostra a qual permite o translado da amostra nas direções X, Y e Z com passo de 0,1 μm (acessório fundamental na aquisição de imagens Raman), acessório para coleta de espectros a diferentes temperaturas (N_2 líquido até 400°C) e polarizadores para a luz incidente e espalhada. O microscópio óptico com aumento nominal de até 10x50 permite escolher a área a ser analisada e possibilita focar o laser em áreas de $1 \mu\text{m}^2$. O DFQB/FCT, UNESP - Presidente Prudente, possui este equipamento e está sob a responsabilidade do Prof. Dr. Livre Docente Carlos José Leopoldo Constantino que o adquiriu com apoio da FAPESP (Processo N° 01/10520-4).

3.3.4 – Espectroscopia de FT-IR

Os compostos químicos de uma forma geral absorvem radiação nas regiões do ultravioleta, do visível e também na região do infravermelho do espectro eletromagnético. A radiação infravermelha relaciona-se com a vibração de moléculas em um composto. Estas vibrações têm amplitudes e frequências diferentes e ocorrem em torno das ligações atômicas. A espectroscopia de infravermelho é uma técnica bastante comum utilizada para compostos orgânicos e inorgânicos (Sherman Hsu).

O principal objetivo da espectroscopia de infravermelho é a obtenção de informações sobre a estrutura molecular e ligações químicas da amostra, ou seja, a determinação de seus grupos químicos funcionais. Além do mais, é importante salientar que diferentes grupos funcionais absorvem frequências características da radiação infravermelha. As análises de IR podem ser aplicadas a materiais sólidos, líquidos e gasosos.

Durante a análise IR, um ponto na amostra é submetido a um feixe modulado de radiação IR. As informações sobre a absorção da radiação infravermelha podem ser visualizadas através de um espectro com o *eixo x* correspondente ao comprimento de onda ou número de onda e o *eixo y*, a intensidade de absorção ou porcentagem de transmitância (Sherman Hsu).

Todos os átomos presentes nas moléculas, a temperaturas acima do zero absoluto, estão em constante vibração com respeito um ao outro. Quando a frequência de uma vibração específica é igual à frequência de uma radiação infravermelha direcionada a molécula, esta é absorvida. As vibrações que produzem uma alteração de rede no momento de dipolo podem resultar em uma atividade infravermelha e aqueles que dão mudança de polarizabilidade podem dar aumento à atividade Raman. Naturalmente, algumas vibrações podem ser ativas na espectroscopia Raman e IR (Sherman Hsu).

A maioria das formas de vibrações moleculares são estiramento e flexão. Os vários tipos de vibrações podem ser observados na FIG. 07 (Delgado, 2007). A radiação infravermelha é absorvida e a energia associada é convertida nestes modos de movimentos. Entretanto, a absorção envolve níveis de energia quantizados e discretos. Todavia, o movimento vibracional individual é normalmente acompanhado por outros movimentos rotacionais. Assim, estas combinações acarretam nas bandas de absorção na região infravermelha média.

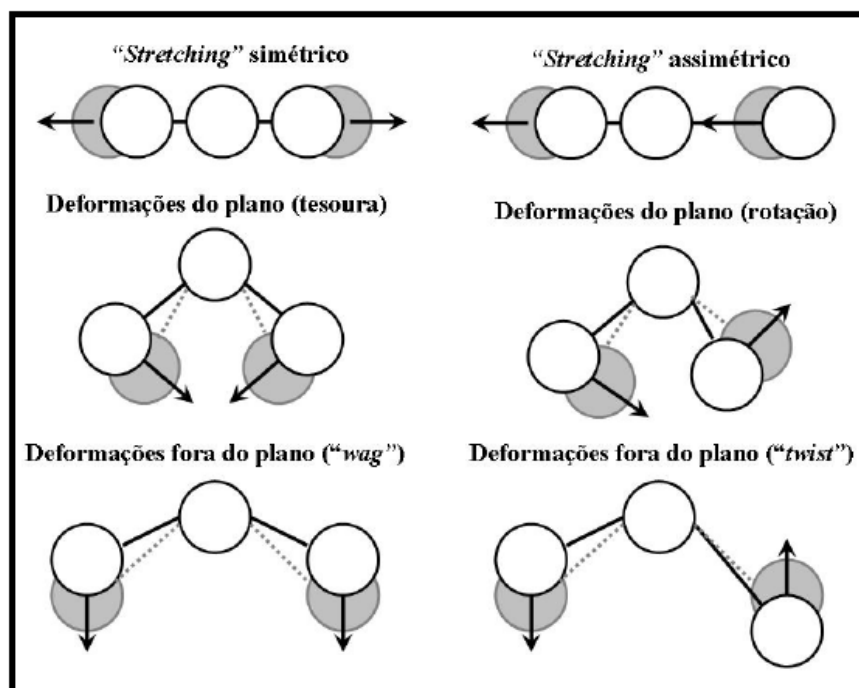


Figura 07 –Modos vibracionais moleculares

Espectrômetros de transformada de Fourier¹ tem recentemente substituído instrumentos dispersivos para a maioria das aplicações devido as suas velocidades e sensibilidades superiores. Assim, tem sido amplamente utilizado em muitas áreas consideradas impossíveis ou quase impossíveis de serem analisadas por instrumentos dispersivos. Ao invés de observar cada frequência de componente sequencialmente, como em um espectrômetro infravermelho dispersivo, todas as frequências são analisadas simultaneamente através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Sherman Hsu).

O DFQB/FCT, UNESP, Presidente Prudente, possui um equipamento de FT-IR marca Bruker de responsabilidade do Prof. Dr. Aldo E. Job.

Assim, comparando o espectro infravermelho de um detector irradiado com o espectro de um detector não irradiado é possível concluir que tipo de ligações químicas foram afetadas durante a irradiação (ver por exemplo, Singh et al., 2007; Li et al. 2007; Surinder e Prasher, 2006; Yamauchi, et al., 2005; Barillon e Yamauchi, 2003).

¹A transformada de Fourier é uma transformada integral que caracteriza a soma de uma série de formas de onda senoidais com diferentes amplitudes, fases e frequências. Foi descoberta por Jean-Baptiste J. Fourier no século XVII. Além do mais, é a aplicação de que qualquer sinal complexo pode ser decomposto em sinais senoidais com fases e amplitudes determinadas (Delgado, 2007). O sinal complexo a ser decomposto, no caso das análises de FT-IR, é o espectro de absorção IR.

As técnicas espectroscópicas Raman e FT-IR precisam de mínima ou nenhuma preparação da amostra. Além do mais, oferecem análises quantitativas sem ocasionar o consumo ou destruição da amostra.

IV METODOLOGIA

4.1 – Irradiação

4.1.1 – CR-39

As irradiações nos detectores CR-39 foram realizadas utilizando-se uma fonte de ^{226}Ra , que possui atividade nominal de 1mCi, equivalente a $3,7 \times 10^7$ Bq, com tempos de exposição de 6, 12, 24, 120 e 240 horas, atingindo fluências da ordem de 10^{13} alfas/cm². Os tempos utilizados foram suficientes para gerar uma superposição de traços em uma área de aproximadamente 1 cm² no CR-39. A fonte de ^{226}Ra utilizada para esta irradiação está localizada no Departamento de Raios Cósmicos e Cronologia, DRCC, Grupo de Cronologia da UNICAMP, coordenado pelo Prof. Dr. Julio Cesar Hadler Neto.

Além dessas irradiações realizadas para análises espectroscópicas, efetuou-se uma nova irradiação de modo a realizar um estudo experimental da cinética de ataque químico para este detector. Portanto, como neste caso não há necessidade de se utilizar uma fonte com alta atividade radioativa, utilizou-se um preparado de ^{226}Ra , utilizado para fins didáticos, fabricado pela Ley-Bold Didactic, com uma atividade nominal de $3,3 \times 10^3$ Bq. Esta fonte radioativa está localizada no laboratório didático de estrutura da matéria do DFQB da FCT/UNESP, sob a supervisão do Prof. Dr. Angel Fidel Vilches Peña.

4.1.2 – DAP

Em relação ao detector DAP, como este é insensível à detecção de partículas alfa (Tsuruta, 2001), este foi irradiado com fragmentos de fissão. Para isto, este detector foi acoplado a uma montagem de grãos de zircão fixados sobre teflon® PFA (por meio de uma chapa térmica), funcionando como emissor de fragmentos de fissão após a exposição à irradiação no reator nuclear do Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear, IPEN/CNEN. A montagem experimental dos grãos de zircão acoplados ao teflon e depois de justaposto ao detector DAP pode ser visualizada na FIG. 08. No caso do zircão a fluência nominal utilizada é de 5×10^{14} nêutrons/cm².

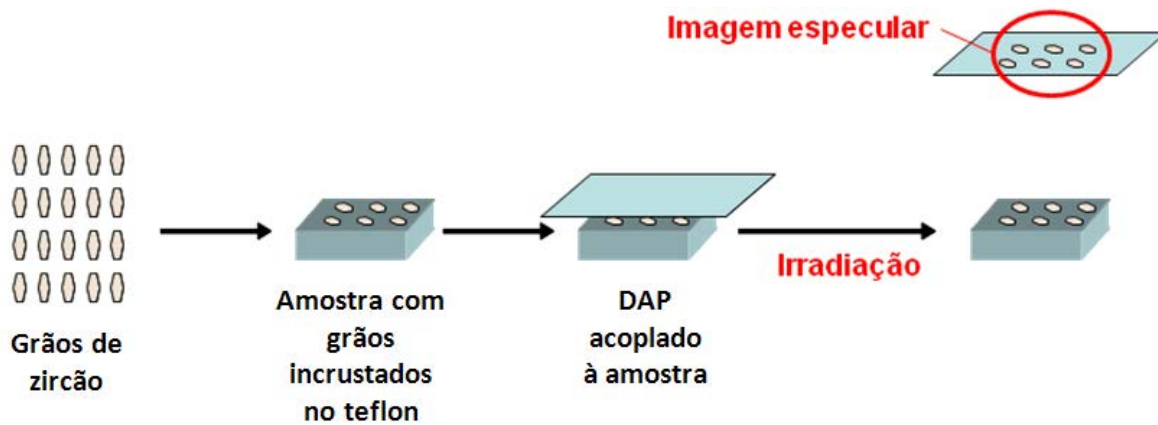


Figura 08 – Montagem para a irradiação das amostras

4.2 – Ataque Químico

O processo de ataque químico foi realizado após ter-se efetuado as análises espectroscópicas dos respectivos detectores, CR-39 e DAP, após a irradiação com partículas alfas (no caso do CR-39) e átomos fissionados por indução de nêutrons térmicos (no caso do DAP).

A revelação dos traços nucleares formados nos detectores poliméricos foi realizada utilizando-se um banho ultratermostato criostato da série 521 (Nova Ética). Este é um equipamento de alta tecnologia que proporciona o controle de temperatura interior do banho, com controlador micro-processado de boa precisão e grande estabilidade ao longo do tempo, podendo ser utilizada continuamente, sem a preocupação com falhas nos instrumentos de controle. Este equipamento caracteriza-se pela grande rentabilidade e qualidade.

O banho ultratermostato (FIG. 09 – Multitec website) possui um painel de controle composto por um controlador de temperatura e duas chaves: Liga/Desliga, que ligará o aquecimento e ligará a bomba de circulação de água.



Figura 09 – Banho ultratermostato

Para o detector CR-39, o ataque químico foi efetuado utilizando-se uma solução alcalina de NaOH, de concentração 6,25 N à temperatura de 70°C (De Paulo, 1991) com intervalos de tempo entre 25 e 400 minutos. Por outro lado, para o detector DAP, utilizou-se uma solução aquosa que consiste em 15% de KOH, 20% de água e 65% de etanol a 60°C (Tsuruta et al. 2005) durante um intervalo de tempo de 5 a 30 minutos. Todavia, é importante salientar que optou-se pela revelação em diferentes tempos, de modo a analisar a cinética do ataque químico, observando o desarranjo estrutural ocasionado pelo ataque químico no corpo do detector e na região danificada pela radiação.

4.3 – Análise dos traços no microscópio óptico

A análise dos traços formados nos detectores poliméricos (após um tratamento químico adequado) ao microscópio óptico é feita de forma semi-automática, utilizando-se um sistema de microscopia óptica composto por um microscópio no qual é acoplado uma câmera e um computador onde os traços podem ser observados e analisados. As imagens são editadas e analisadas com o programa Image Pro Plus 4.1. Na FIG. 10 observa-se uma esquematização do processo de captura das imagens dos traços.

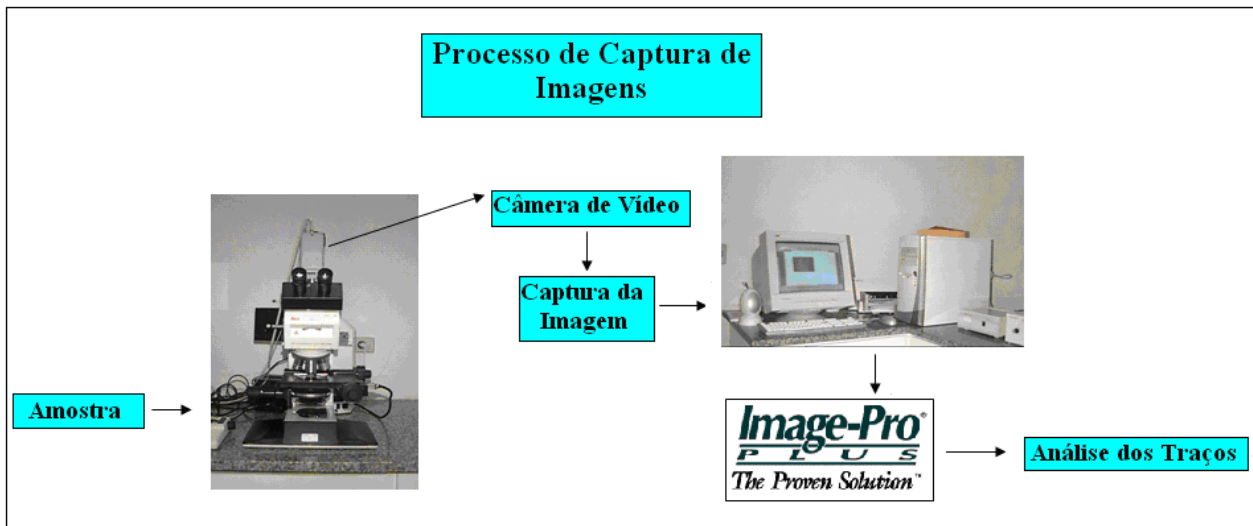


Figura 10 – Esquema do processo de captura e análise das imagens

O Grupo de pesquisa **DETRANES**, liderado pela Prof^a. Dra. Ana Maria Osório Araya, do DFQB/FCT, UNESP- Presidente Prudente, onde é realizado este projeto, adquiriu este equipamento com apoio da FAPESP (Processo N^o 98/13689-5) e a Profa. Dra. Ana Maria Osório apóia a realização deste projeto.

4.3.1 – IMAGE PRO PLUS 4.1

O Image Pro Plus é um software para aquisição e análise de imagens. Com este programa é possível obter microfotografias dos detectores CR-39 (FIG.11-a), analisar e medir os traços através de seu perfil topográfico (FIG. 11-b) e fazer uma imagem tridimensional para visualização do traço por inteiro (FIG. 11-c).

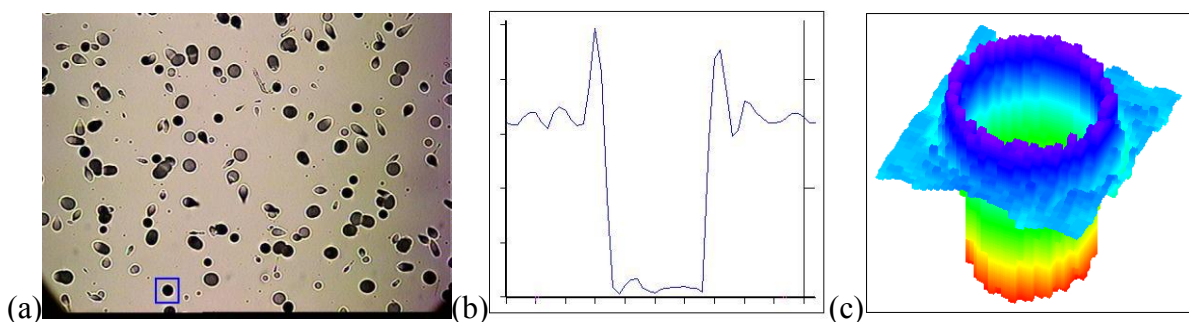


Tabela 11 (a) – Imagem topográfica dos traços selecionados no quadro da FIG. 25 (1ª coluna); **(b)** - imagem do perfil topográfico destes traços (2ª coluna); **(c)** -Imagem em 3D destes (3ª coluna)

O programa pode ser calibrado através da medida de uma régua padrão, graduada em centésimos de milímetro. Depois de feita esta calibração é possível analisar e medir o diâmetro dos traços através da imagem de seu perfil topográfico, ou através de medidas semi-automáticas (FIG. 12). Para realizar a medida semi-automática, uma determinada área é selecionada, e o software conta e mede todos os objetos escuros dentro desta área.

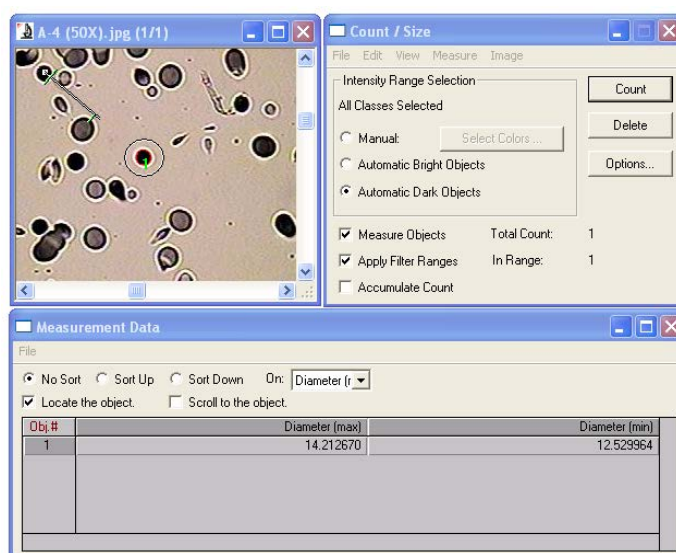


Figura 12 -Medida semi-automática dos diâmetros maior e menor do traço selecionado

Como o software trabalha com intensidade luminosa, opacidade, a medida de profundidade dos traços é sempre dada em nível de luminosidade. Portanto uma alteração mínima no contraste da imagem ou no foco do microscópio alteraria enormemente uma calibração feita para esta medida tornando-se muito difícil medir a profundidade dos traços de partículas alfa em CR-39 com este software.

4.4 – Espectroscopia Raman e FT-IR

Além das informações abordadas sobre estas duas técnicas analíticas, é importante salientar que ambas as espectroscopias são complementares devido à diferença na natureza da seleção de regras, que estão relacionadas a informações sobre os campos vibracionais da molécula do composto orgânico que não podem ser obtidos via FT-IR (Koenig, 1999).

Podem-se classificar as bandas dos espectros obtidos para ambos os detectores através de espectros Raman e FT-IR (técnicas espectroscópicas que se complementam) encontrados na bibliografia referentes não somente ao detector CR-39, mas também ao Makrofol e LR-115 (detectores de traços nucleares). Pelo fato de que como estes detectores são policarbonatos, ou

seja, pertencem a classe dos poliésteres, possuindo em sua composição química os elementos H, C e O, a análise das bandas dos espectros correspondentes a estes materiais poliméricos torna-se compatível. Além do mais, é importante alegar que não foi possível encontrar na literatura espectros Raman e FT-IR do detector DAP.

Assim, as bandas espectrais dos detectores obtidas através de espectroscopia Raman e FT-IR podem ser nomeadas a partir dos espectros característicos via técnica FT-IR dos detectores CR-39, Policarbonato Makrofol KG e LR-115 obtidos na literatura: Zhu et al., 2002; Bellamy, 1975; Socrates, 1980; Phukan et al., 2003; Singh et al., 2007; Tse, 2007; Mitchell, 2007 e Yamauchi et al., 2001.

As análises da caracterização dos diferentes detectores de partículas nucleares utilizando-se as duas técnicas espectroscópicas serão realizadas da seguinte maneira: *i)* análise do PADC (CR-39) e *ii)* análise do Diallyl Phthalate (DAP).

Entretanto, é importante ressaltar que as análises espectroscópicas Raman em detectores CR-39 e DAP foram realizadas utilizando-se o laser de comprimento de onda 633 nm.

V RESULTADOS

5.1 – Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi utilizada para determinar a densidade média e o diâmetro dos traços. Porém, esta análise microscópica foi apenas possível para o detector do tipo CR-39. Isto se deve ao fato de este ter sofrido uma irradiação uniforme em toda região do detector, diferentemente do ocorrido com o detector DAP. Por esta razão somente serão mostrados os resultados obtidos microscopicamente para o detector CR-39.

5.1.1 – Curva de ataque químico para a densidade de traços

A densidade média de traços para o detector CR-39 em função do tempo de ataque químico foi obtida utilizando-se como fonte radioativa uma rocha coletada em um sítio arqueológico na região de Presidente Prudente-SP, a qual possui uma grande atividade radioativa em uma parte branca (fóssil) de sua superfície. Esta rocha foi utilizada como fonte natural de partículas alfa. Dois detectores foram expostos em duas áreas diferentes desta rocha, sendo um na área nº 1(sem fóssil) e outro na área nº 3 (com fóssil), conforme pode ser

visualizado na FIG. 13. Estes detectores foram fixados à rocha com o auxílio de uma fita adesiva e após foram colocados dentro de um saco plástico.



Figura 13 -Rocha utilizada como fonte natural de partículas alfa, os números indicam áreas com características diferentes

O detector colado na região com o fóssil ficou exposto por 30 dias, o detector colocado na área sem o fóssil ficou exposto por 43 dias. Os detectores foram atacados quimicamente (6,25 N de NaOH a 70 °C durante 400 minutos) e então analisados ao microscópio óptico.

O cálculo da densidade média foi feito segundo a equação 01 (Fleischer et al., 1975):

$$\rho = \frac{N_T}{N_C \cdot A_C}$$

Equação 01 -Densidade média de traços

onde, ρ é a densidade média dos traços, N_T é o número total de traços contados, N_C é o número total de campos analisados e A_C é a área de cada campo.

O erro obtido pela equação 02 foi calculado considerando uma distribuição de Poisson.

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{N_T}} \cdot 100 \%$$

Equação 02 -Erro considerando uma distribuição de Poisson

onde, σ é o erro de Poisson.

A densidade média de traços obtida nos detectores em função do tempo de ataque químico pode ser visualizada na TAB. 01 e na FIG. 14 pode-se observar a curva de ataque

químico para o CR-39. É importante ressaltar que tanto as medidas de densidade, bem como as relacionadas ao diâmetro foram realizadas pelo aluno Felipe Novaes durante sua iniciação científica em nosso grupo de pesquisa DETRANES.

Tabela 01 -Densidade média de traços em função do tempo de ataque químico

Tempo de Ataque Químico (minutos)	Densidade Média de Traços ($\times 10^5$) (cm^{-2})
400	$2,06 \pm 0,052$
250	$1,88 \pm 0,056$
100	$1,60 \pm 0,08$
33	$1,10 \pm 0,09$

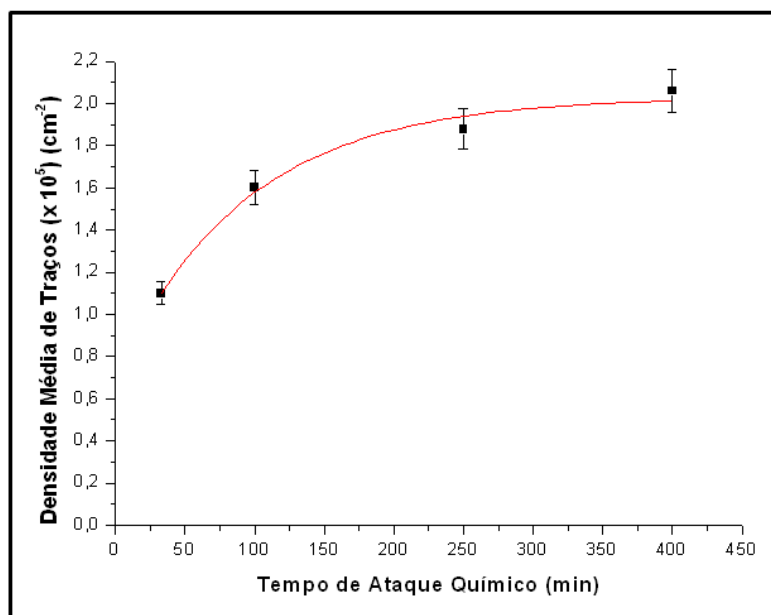


Figura 14 – Curva de ataque químico para o detector CR-39

Os dados ilustrados na FIG. 13 mostram uma curva típica de ataque químico, e está de acordo com a literatura (De Paulo, 1991).

5.1.2 – Medidas do diâmetro dos traços de partículas alfa no CR-39

Foram obtidas microfotografias dos detectores CR-39 com tempos de ataque químico decrescente desde 400 até 33 minutos. Nas FIG. 15 a 18 podem ser visualizados os perfis

topográficos dos traços selecionados e suas respectivas imagens tridimensionais mostrando os traços por inteiro. Estas imagens foram obtidas e editadas com o software Image Pro Plus 4.1.

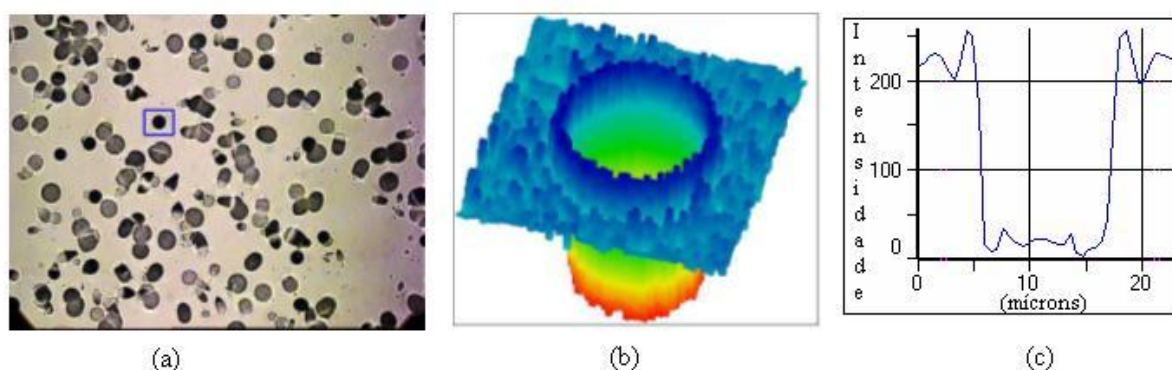


Figura 15(a) - Microfotografia de um detector com 400 minutos de ataque químico. Aumento nominal 10x50.
(b) - imagem do traço selecionado e **(c)** - perfil topográfico deste traço

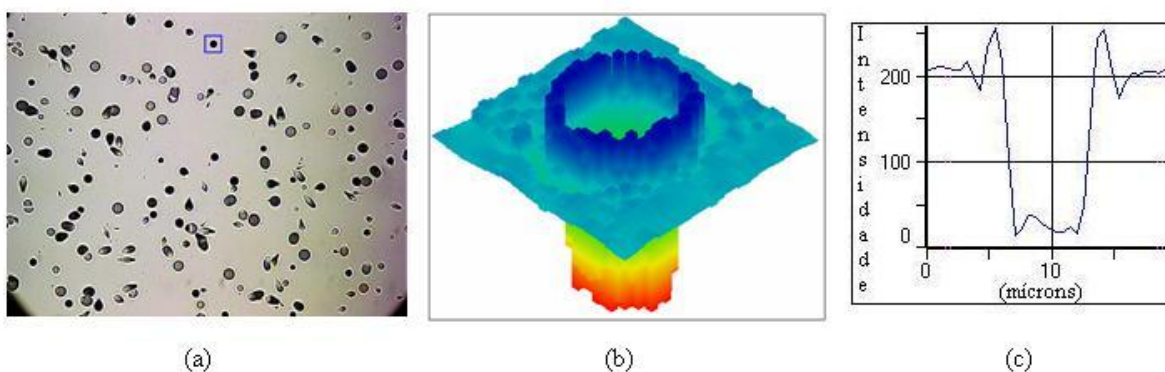


Figura 16(a) - Microfotografia de um detector com 250 minutos de ataque químico. Aumento nominal 10x50.
(b) - imagem do traço selecionado e **(c)** - perfil topográfico deste traço

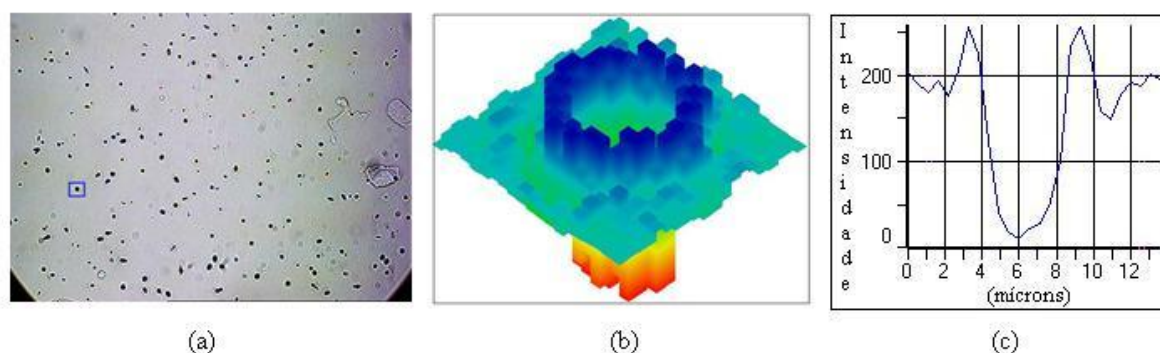


Figura 17 (a) - Microfotografia de um detector com 100 minutos de ataque químico. Aumento nominal 10x50.
(b) - imagem do traço selecionado e **(c)** - perfil topográfico deste traço

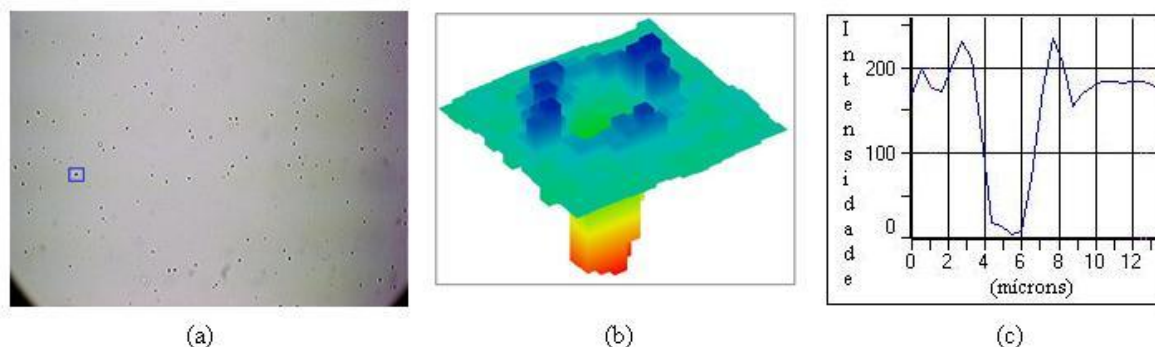


Figura 18 (a) - Microfotografia de um detector com 33 minutos de ataque químico. Aumento nominal 10x50. **(b)** - imagem do traço selecionado e **(c)** - perfil topográfico deste traço

As medidas do diâmetro dos traços de partículas alfa no CR-39 obtidas com o auxílio do programa Image Pro Plus 4.1 de forma semi-automática, em função do tempo de ataque químico, são mostradas na TAB. 02. Foram realizadas medidas do valor médio do diâmetro de pelo menos 10 traços, os erros mostrados na tabela foram obtidos de acordo com a distribuição gaussiana. Estas medidas foram feitas analisando os traços mais escuros e redondos (excentricidade menor que 1,15).

Tabela 02 - Diâmetro dos traços de partículas alfa no CR-39 em função do tempo de ataque químico, medidos no microscópio óptico

Tempo de Ataque Químico (minutos)	Diâmetro dos Traços (μm)
400	$12,46 \pm 1,91$
250	$7,78 \pm 0,30$
100	$2,90 \pm 0,14$
33	$1,31 \pm 0,19$

5.1.3 – Curva de ataque químico para o diâmetro dos traços

As medidas de diâmetros médios de traços de partículas alfa, provenientes de uma fonte de ^{226}Ra , em detectores CR-39 atacados quimicamente durante intervalos de tempo variando de 25 a 600 minutos estão relacionados na TAB. 03.

Tabela 03 - Diâmetro dos traços de partículas alfa com 4,8 MeV no CR-39 em função do tempo de ataque químico

Tempo de Ataque Químico (minutos)	Diâmetro dos Traços (μm)
25	$0,966 \pm 0,211$
50	$1,618 \pm 0,235$
75	$1,640 \pm 0,318$
100	$1,950 \pm 0,311$
150	$3,291 \pm 0,303$
200	$4,595 \pm 0,463$
300	$7,201 \pm 0,632$
400	$9,710 \pm 0,898$
500	$12,135 \pm 1,213$
600	$9,83 \pm 1,053$

A curva de ataque químico para o diâmetro dos traços na FIG. 18 mostra a evolução do diâmetro dos traços de partículas alfa com 5,0 MeV em função do tempo de ataque químico. Como pode ser observado da FIG. 19 o diâmetro médio dos traços estabiliza no tempo de 400 minutos. Assim o tempo de ataque químico padrão é de 400 minutos, resultado coerente com os obtidos por De Paulo, 1991.

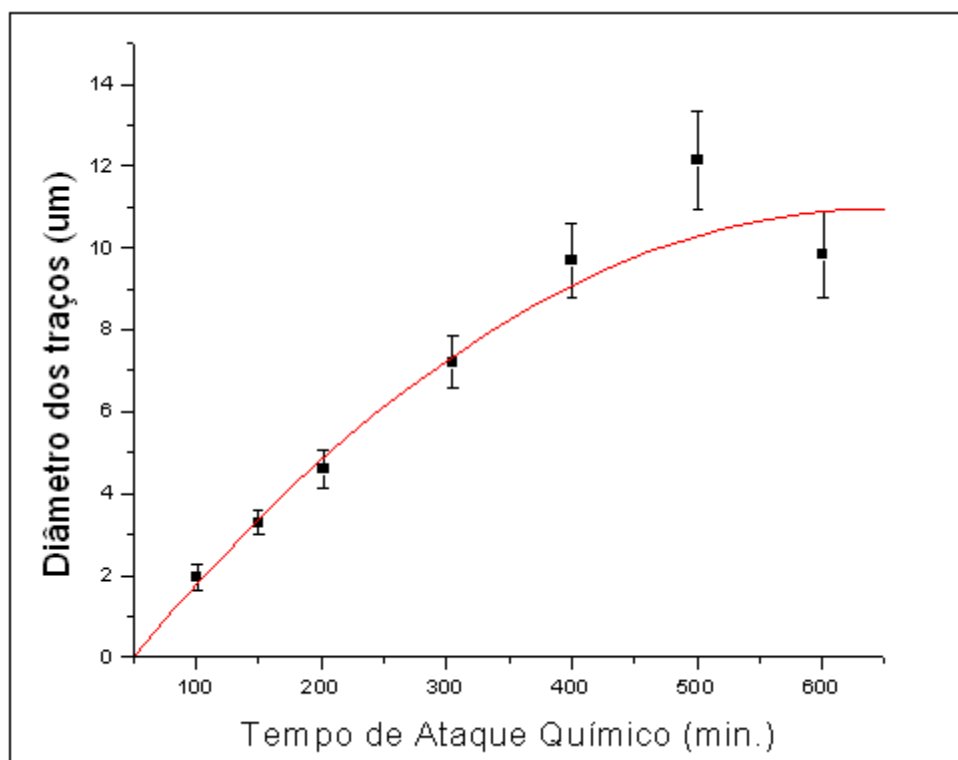


Figura 19 - Diâmetro dos traços de partículas alfa com 5,0 MeV em função do tempo de ataque químico

5.1.4 – Microfotografias dos detectores DAP

Foram obtidas microfotografias dos detectores DAP com tempos de ataque químico de 10, 15 e 20 minutos (15% de KOH, 20% de água e 65% de etanol a 60°C). Todavia, é importante ressaltar que o detector DAP foi inicialmente atacado por um tempo de 5 minutos, porém não foi possível a observação dos traços microscopicamente. Nas FIG. 20 até 22 podem ser visualizados os perfis topográficos dos traços selecionados e suas respectivas imagens tridimensionais mostrando os traços por inteiro. Estas imagens foram obtidas e editadas com o software Image Pro Plus 4.1.

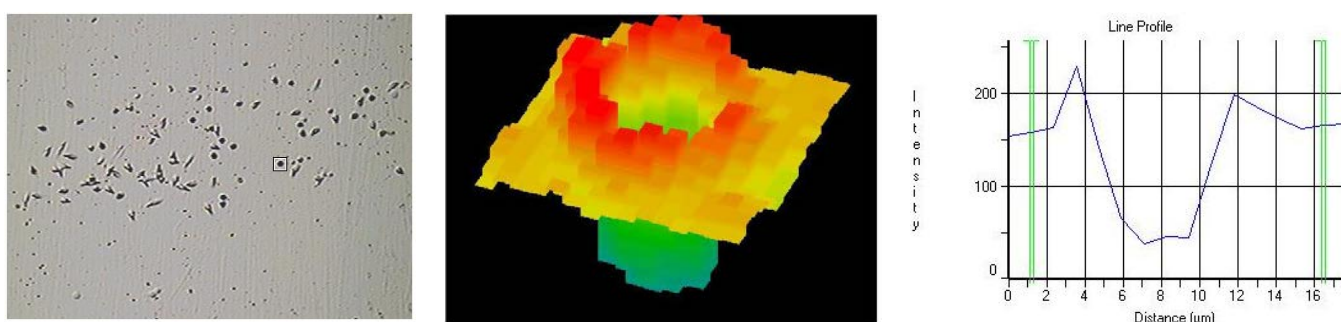


Figura 20 (a) - Microfotografia de um detector com 10 minutos de ataque químico. Aumento nominal 10x50. **(b)** - imagem do traço selecionado e **(c)** - perfil topográfico deste traço

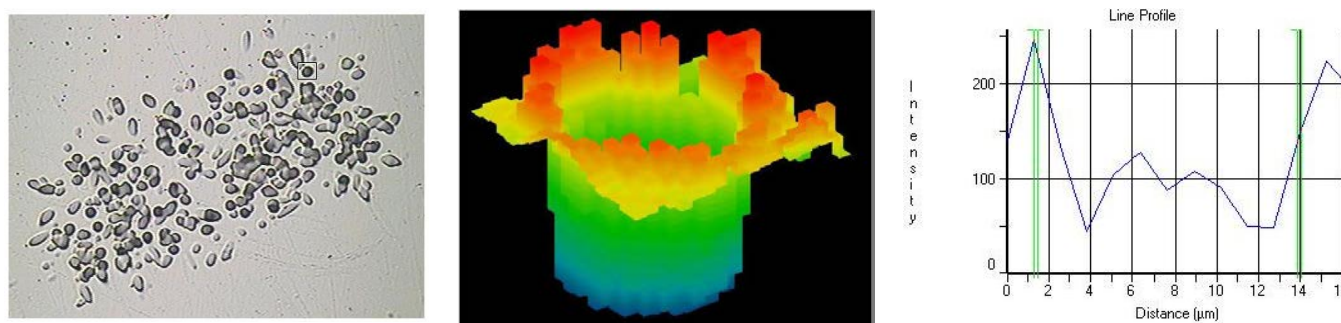


Figura 21 (a) - Microfotografia de um detector com 15 minutos de ataque químico. Aumento nominal 10x50. **(b)** - imagem do traço selecionado e **(c)** - perfil topográfico deste traço

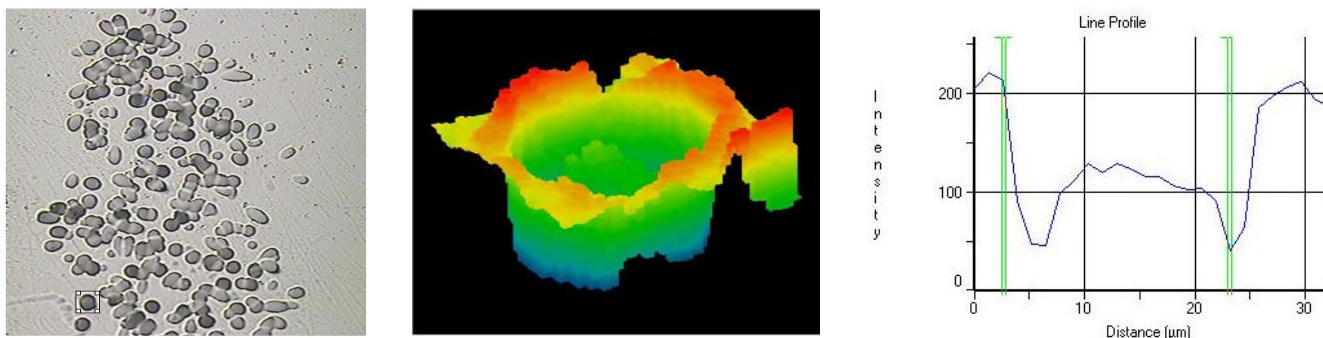


Figura 22 (a) - Microfotografia de um detector com 20 minutos de ataque químico. Aumento nominal 10x50. **(b)** - imagem do traço selecionado e **(c)** -perfil topográfico deste traço

5.2 – Análise em CR-39

5.2.1 – Espectroscopia Raman

Yamauchi et al. (2001) mostraram que a banda de maior intensidade no espectro Raman está diretamente relacionada à densidade do grupo funcional $-\text{CH}_2-$. Portanto, se a intensidade da banda diminui, está ocorrendo perda das ligações químicas do grupo funcional $-\text{CH}_2-$. Do ponto de vista superficial e estrutural pode-se dizer também que a diminuição da intensidade da banda principal indica que está havendo uma perda de polimerização, ou seja, um aumento do grau de amorfização da estrutura molecular do polímero (detector).

Os detectores foram analisados via espectroscopia Raman em três etapas diferentes: *i)* antes da irradiação *ii)* depois da irradiação sem ataque químico e *iii)* depois do ataque químico.

A FIG. 23 mostra o espectro Raman característico (padrão) do detector CR-39 sem irradiação e na TAB. 04 é apresentada a indexação das bandas via espectroscopia Raman observadas para o CR-39.

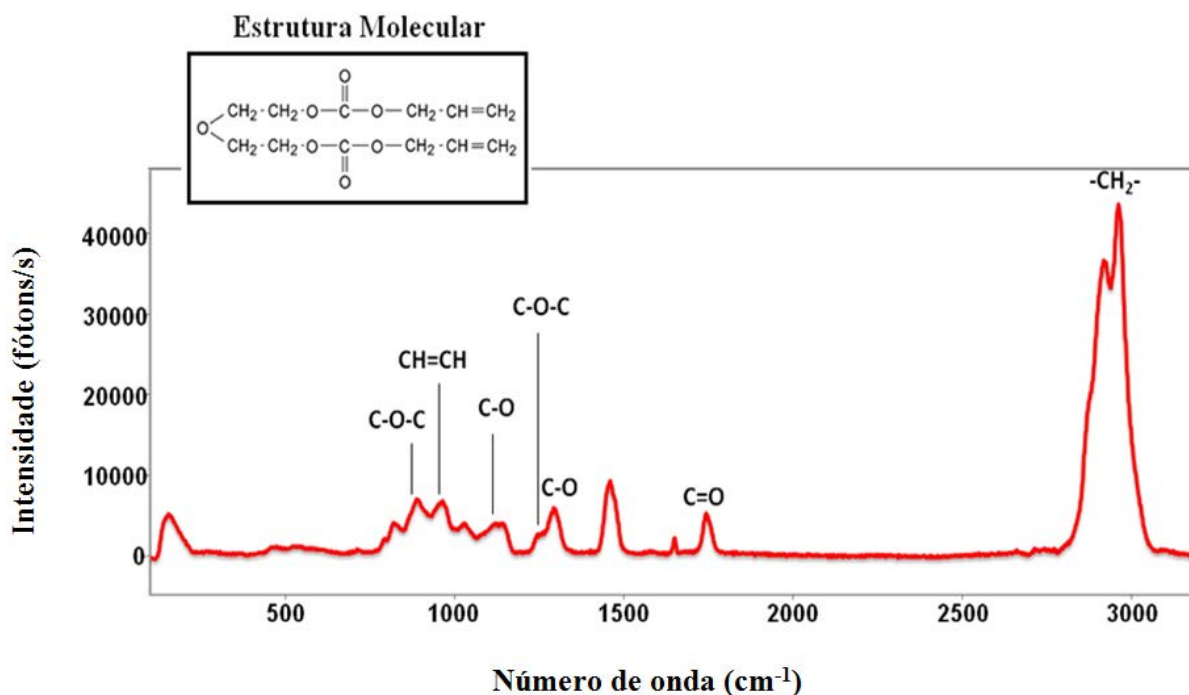


Figura 23 – Espectro Raman característico do CR-39, sem irradiação e sem ataque químico

Tabela 04 – Bandas via espectroscopia Raman observadas para o detector CR-39

Banda (cm^{-1})	Estrutura (modo de vibração) AA = anel aromático
890,57	C-O-C (“ <i>stretching</i> ” simétrico)
960,95	CH=CH (AA – deformação no plano)
1110	C-O (“ <i>stretching</i> ”)
1240	C-O-C (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
1292,2	C-O (“ <i>stretching</i> ”)
1741,6	C=O (“ <i>stretching</i> ”)
2950	-CH ₂ - (“ <i>stretching</i> ”)

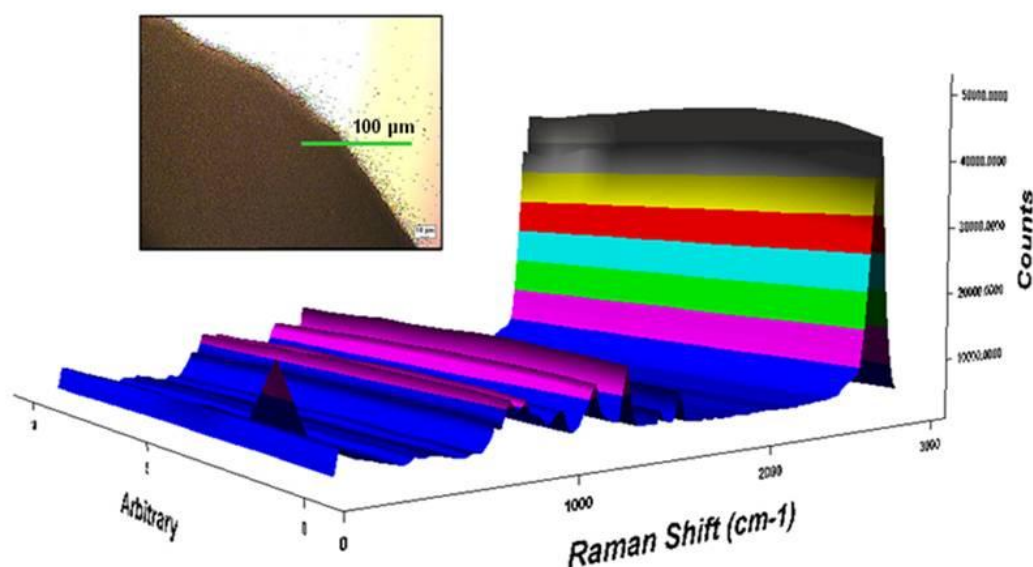
Os espectros foram obtidos no modo pontual (nas etapas sem irradiação e após o ataque químico) e no modo *mapline* (após as irradiações). O uso do modo pontual justifica-se pelo fato de que antes da irradiação (ou seja, espectro obtido no detector sem qualquer tipo de exposição de partículas nucleares) o espectro é igual em qualquer região do detector. Para corroborar isto foram tomados vários espectros em diferentes pontos do detector e os resultados foram similares. No caso em que os detectores foram atacados quimicamente o modo pontual se justifica devido a que é possível, via microscopia óptica, direcionar o laser do espectrômetro diretamente nas áreas com traços revelados.

Nos espectros obtidos após a irradiação (sem o ataque químico) o uso do *mapline* justifica-se pelo fato de que não é possível identificar exatamente (via microscopia óptica) a área com os traços (embora se tivesse uma convicção desta localização). Através do *mapline*

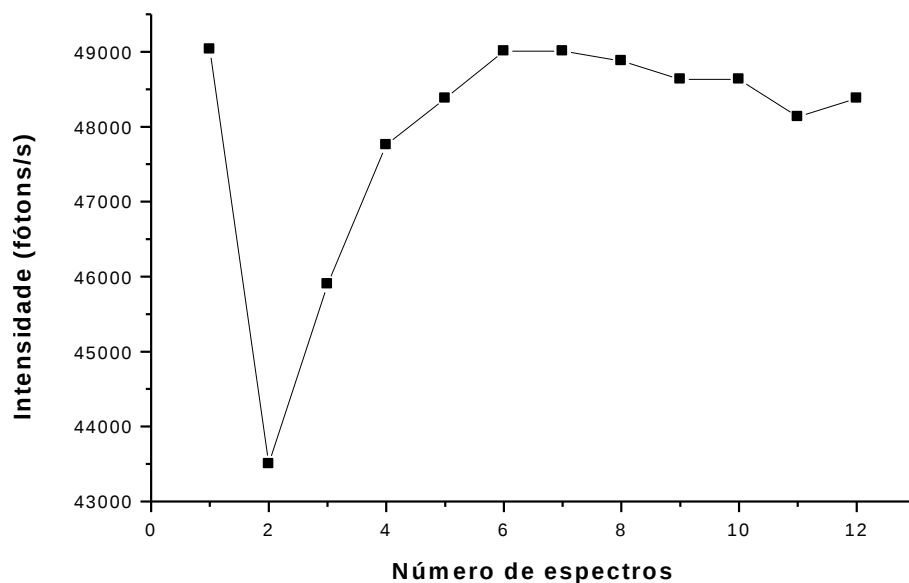
pode-se traçar uma linha imaginária de até 100 μm sobre a superfície do material e determinar sobre esta os intervalos (*step*) nos quais serão obtidos os espectros. A geração de vários espectros permite plotar os resultados em três dimensões. Dispondo deste ferramental foi feita uma varredura na superfície do detector, sendo que, com esta varredura a região com traços foi certamente atingida. A revelação dos traços via ataque químico realizada posteriormente confirmou que a região escolhida para a varredura estava correta. Para a obtenção dos espectros através do *mapline*, neste caso, foi utilizado um passo (*step*) de 10 μm , totalizando 11 espectros para cada análise.

Nas FIG. 24, 25 e 26 observam-se imagens em três dimensões dos espectros obtidos, nos detectores CR-39 irradiados em diferentes tempos: 6, 12 e 24 horas (fluências da ordem de 10^{12} alfas/ cm^2), através da ferramenta *mapline*. No eixo indicado como *counts* temos a intensidade da banda dada por número de *fótons/s*, no eixo indicado como *Raman shift* temos o número de onda e o eixo *arbitrary* indica o número de espectros. As saliências assimétricas (marcados com um círculo) existentes nos espectros são irregularidades causadas pela intervenção de alguma radiação eletromagnética externa durante o processo de análise espectral as quais devem ser desconsideradas.

CR-39 Irradiado com partículas alfa durante 6 horas



(a)



(b)

Figura 24(a) – Mapline do CR-39 irradiado por 6 horas. **(b)** – Intensidade do máximo principal dos espectros Raman -CH₂-

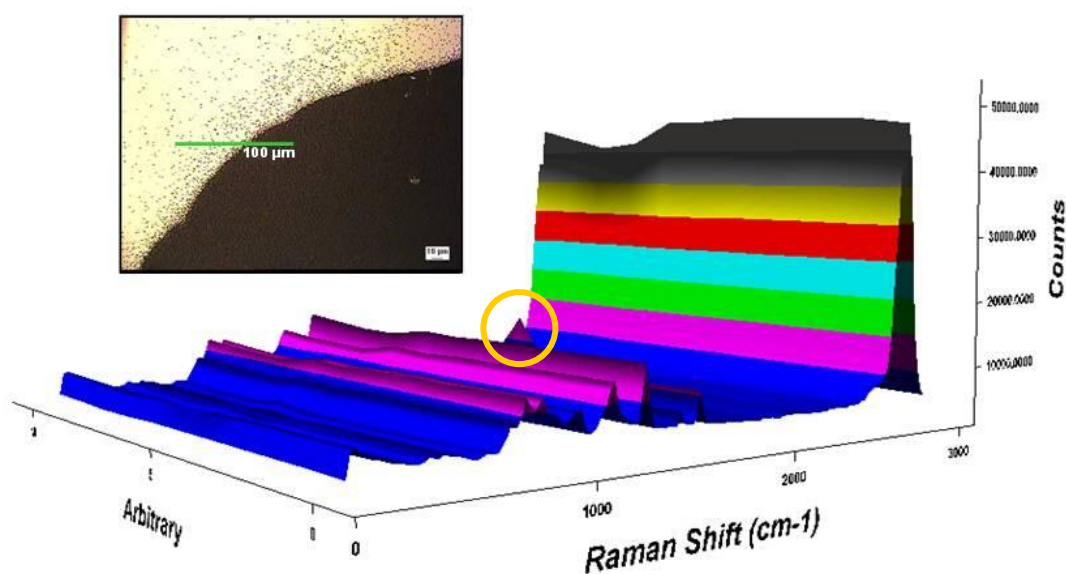
Na FIG. 24 (a) observa-se que no início da varredura a intensidade dos máximos principais dos 4 primeiros espectros são menores que a intensidade dos máximos dos sete seguintes (espectros 5 à 11). Isto indica que quando foram tomados os quatro primeiros espectros estávamos sobre uma área com traços, enquanto que nas demais áreas atingidas pelo laser não havia presença de traços. A variação (para baixo) na intensidade da banda principal por consequência da presença de traços é esperada (Dias et al., 2008).

É importante ressaltar que estes espectros foram tomados no CR-39 depois da irradiação, porém, não foram atacados quimicamente. Experimentalmente, mapeou-se a área do detector irradiada em relação a não irradiada, assim previamente ao ataque químico sabia-se, a grosso modo, em que áreas teríamos traços. Na FIG. 24 (a), do lado esquerdo em destaque, se mostra uma micro-fotografia tomada no microscópio óptico (com a linha traçada para a varredura) obtida após o ataque químico que comprova a interpretação feita. Esta imagem foi obtida após um ataque químico de 400 minutos.

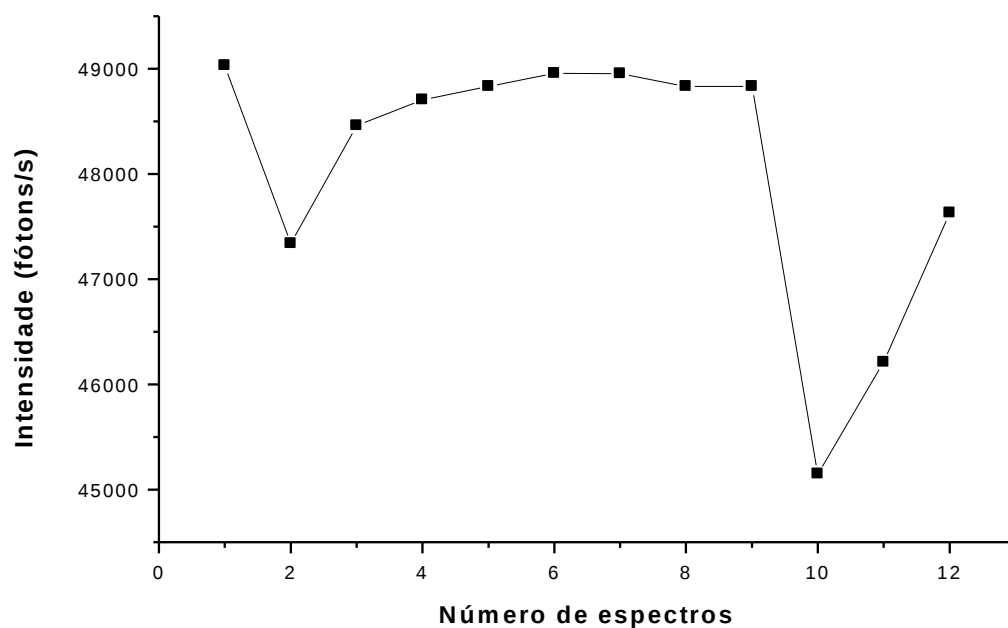
Na FIG. 24 (b) são mostradas as intensidades dos máximos principais dos 12 espectros da análise espectroscópica Raman, sendo que o primeiro ponto no gráfico representa o máximo principal do espectro tomado no CR-39 sem irradiação. Nesta figura, pode-se observar claramente que os máximos de 2 a 5 são menores que o primeiro (1 - obtido no CR-

39 sem irradiação) e, também, que os máximos de 6 a 11. Nestes últimos espectros há uma pequena flutuação na intensidade, em relação ao espectro 1, que pode ser interpretado como efeitos de borda já que estamos na fronteira da área que foi irradiada com partículas alfa em relação a área que foi blindada. Um resultado interessante deste processo experimental é que se observa um aumento gradual na intensidade do máximo principal quando estamos saindo da área com traços no sentido da área sem traços. Este efeito indica que no início da varredura estamos em áreas onde a quantidade de traços superpostos é maior que no final dela.

CR-39 Irradiado com partículas alfa durante 12 horas



(a)

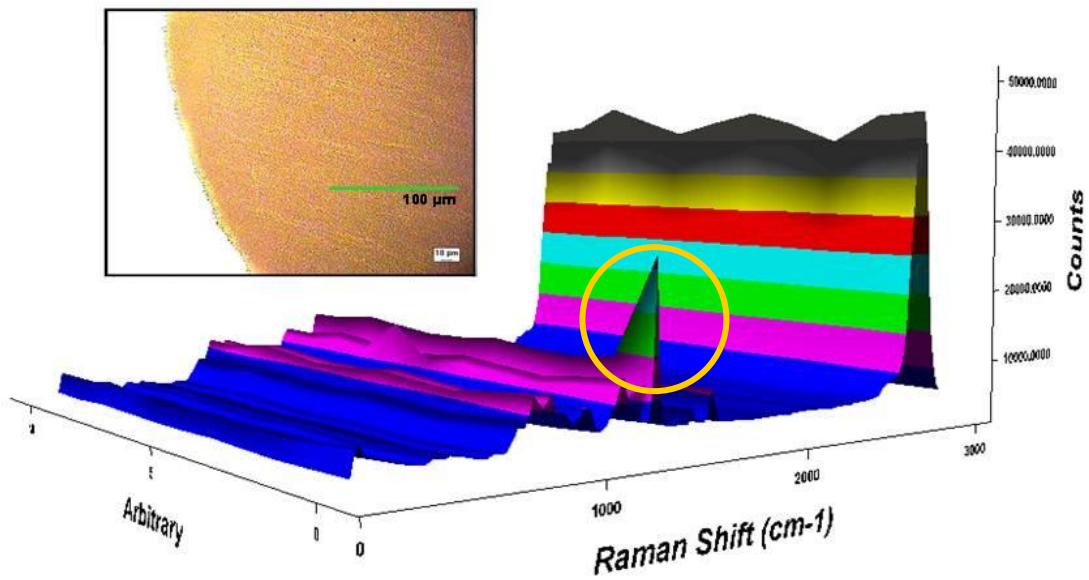


(b)

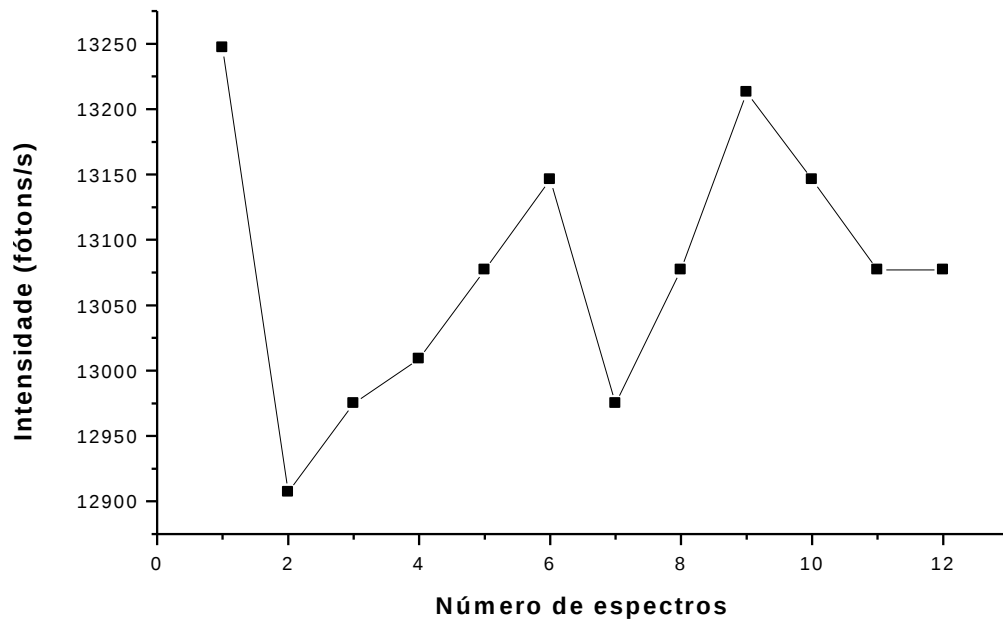
Figura25 (a) – Mapline do CR-39 irradiado por 12 horas. **(b)** –Intensidade do máximo principal dos espectros Raman -CH₂-

Na FIG. 25 (a) mostramos o experimento no sentido inverso do que o mostrado na FIG. 24. Neste caso estamos saindo da área não irradiada em sentido da área irradiada. Pode-se observar que as áreas atingidas pelo laser na parte inicial até a central da varredura (espectros 1 a 8) mostram uma intensidade maior do que os espectros 9 a 11. Isto indica que no início da varredura estamos em uma área sem traços enquanto que no final dela estamos em áreas com traços. Da mesma forma esta figura comprova a interpretação feita anteriormente e as pequenas variações no final do espectro podem ser explicadas pelo fato de que os passos da varredura no interior da região irradiada podem, por vezes, atingir uma área com maior ou menor quantidade de traços superpostos. Na FIG. 25 (b) são mostrados os 12 espectros da análise espectroscópica, sendo que o primeiro ponto no gráfico é o máximo principal de intensidade no CR-39 sem irradiação.

CR-39 Irradiado com partículas alfa durante 24 horas



(a)



(b)

Figura 26 (a) – Mapline do CR-39 irradiado por 24 horas. **(b)** – Intensidade do máximo principal dos espectros Raman -CH₂-

Neste caso estamos analisando tanto o início como o final da varredura dentro de uma área irradiada com partículas alfa. Na FIG. 26 (a), se observa uma variação simétrica na intensidade dos máximos principais mostrando (como nos casos anteriores), que onde os máximos são maiores é porque nessas áreas a superposição de traços deixados pelas partículas alfa é menor do que em áreas onde os máximos são menores, devido a maior superposição de traços.

Na FIG. 27 são mostrados os espectros Raman do CR-39 sem irradiação (em vermelho) junto com os espectros obtidos depois de 6, 12 e 24 horas de irradiação. As irradiações permitiram atingir fluências da ordem de até 10^{13} alfas/cm². As interpretações dos espectros Raman foram restringidas à região da banda principal $-\text{CH}_2-$. A região limitada entre 960 e 1742 cm⁻¹ (grupo C-O-C, CH=CH, C-O, C-O-C, C-O e C=O) será detalhada nas análises espectroscópicas via FT-IR.

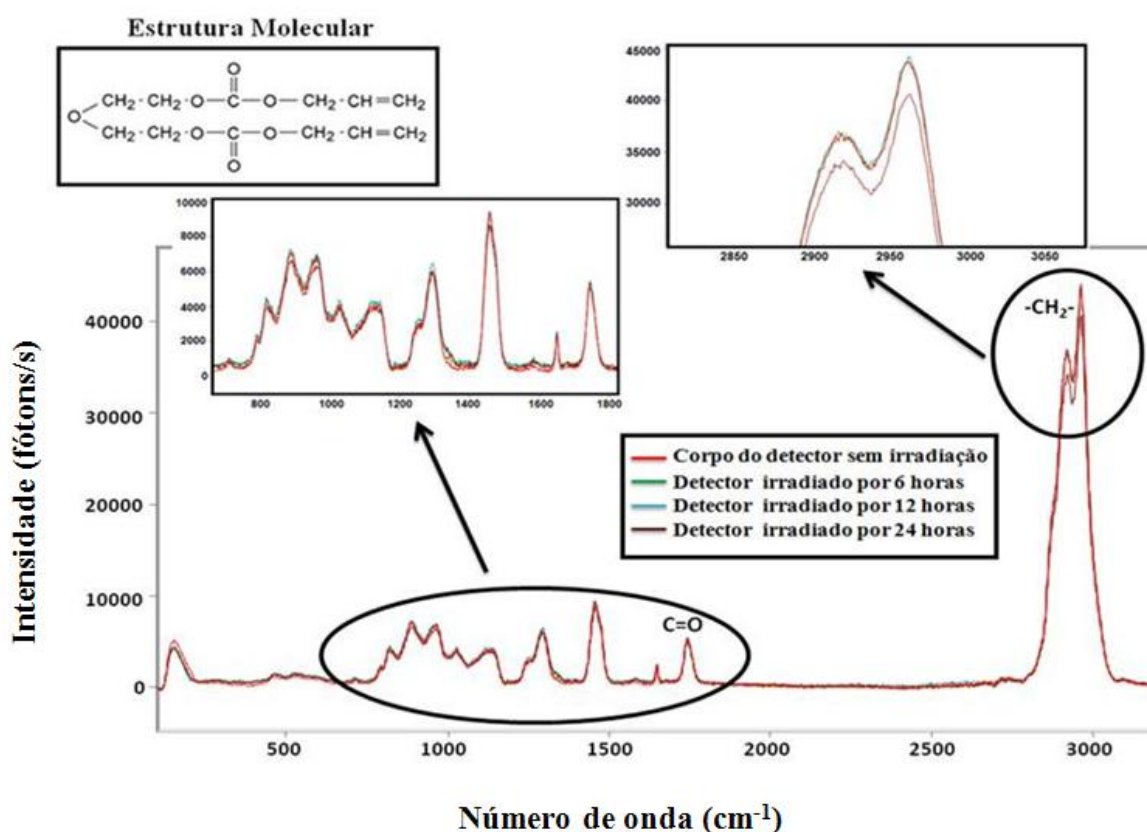


Figura 27 - Espectros do CR-39 em função do tempo de irradiação com partículas alfa

Nesta figura pode-se observar uma variação significativa da intensidade da banda principal no espectro com 24 horas de irradiação (fluência de $\sim 10^{13}$ alfas/cm²) em relação ao espectro tomado no CR-39 sem irradiação. Segundo Yamauchi et al. (2001) a diminuição da intensidade da banda principal (2950 cm⁻¹) está diretamente relacionada à degradação da densidade do grupo funcional –CH₂–. Tal diminuição pode ser observada com maior clareza em um gráfico do máximo da intensidade da banda principal (fótons/s) vs fluência de irradiação (alfas/cm²) (FIG. 28).

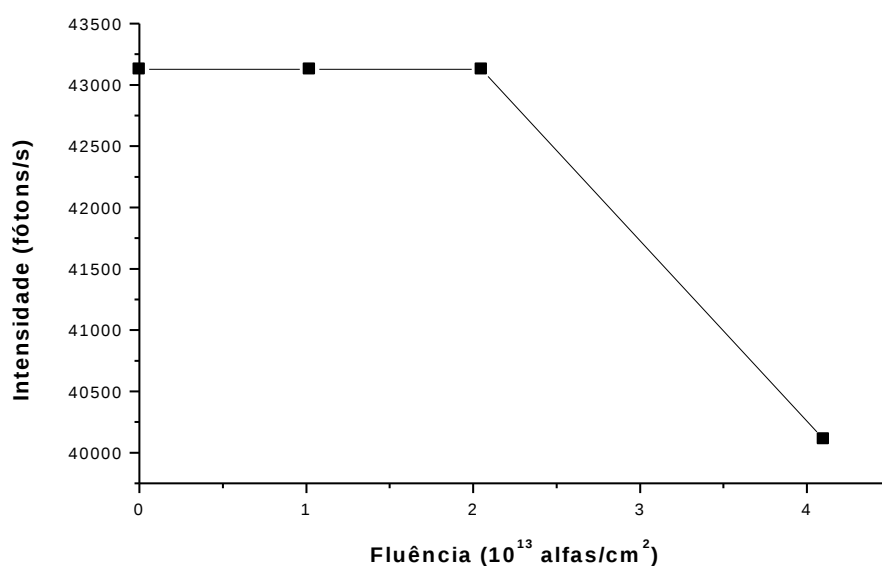


Figura 28 – Variação do máximo da intensidade (densidade de –CH₂–) em função da fluência de irradiação

Análise dos espectros micro-Raman obtidos na superfície e no fundo do traço

Feitas as análises dos detectores sem e com irradiação, o próximo passo foi avaliar o comportamento dos detectores após a realização dos ataques químicos (6,25 N de NaOH a 70°C) em tempos de 40 e 400 minutos. Ainda no que diz respeito à avaliação do comportamento da estrutura do detector frente ao ataque químico, foram obtidos espectros no corpo do detector (em áreas sem traços), na superfície e no fundo do traço. Estas análises espectroscópicas realizadas em diferentes pontos do detector podem ser melhores compreendidas conforme a FIG. 29.

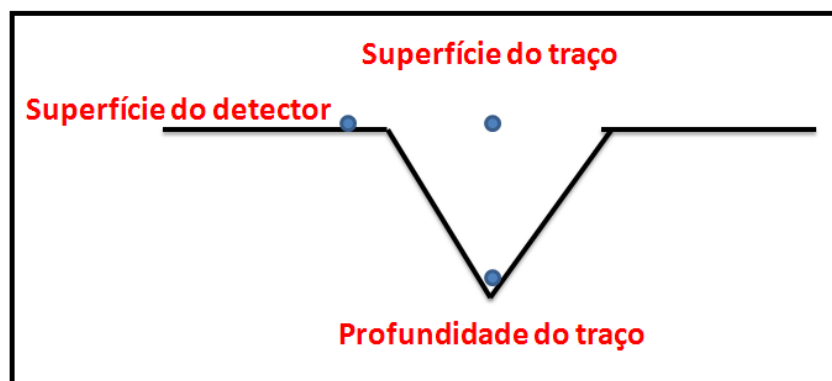


Figura 29 – Análise espectroscópica Raman no detector CR-39 após o ataque químico. Espectros obtidos na superfície do detector simplesmente atacada, na superfície e profundidade do traço

Esta dupla avaliação na superfície e no fundo do traço torna-se importante, pois um espectro obtido na superfície do traço fará com que haja uma dispersão do feixe do laser em toda a área do traço. No espectro tomado no fundo do traço, haverá uma dispersão menor do feixe do laser. Vale ressaltar que a diminuição na intensidade das bandas não está relacionada exclusivamente à destruição da estrutura molecular do detector, mas também devido à dispersão do feixe do laser. No entanto, deve-se ressaltar que quando o detector é atacado por 400 minutos a danificação da estrutura molecular torna-se um fator primário na diminuição das intensidades das bandas.

A escolha do tempo de 40 minutos (além do padrão de 400 minutos) para o ataque químico deve-se ao fato de que este é o tempo mínimo para que os traços possam ser observados no microscópio óptico.

Nas FIG. 30 a 32 são mostrados os espectros dos detectores: sem irradiação, irradiados com 6, 12 e 24 horas sendo que todos eles foram atacados quimicamente durante 40 minutos. No caso dos detectores irradiados e atacados quimicamente os espectros foram tomados na superfície e no fundo do traço.

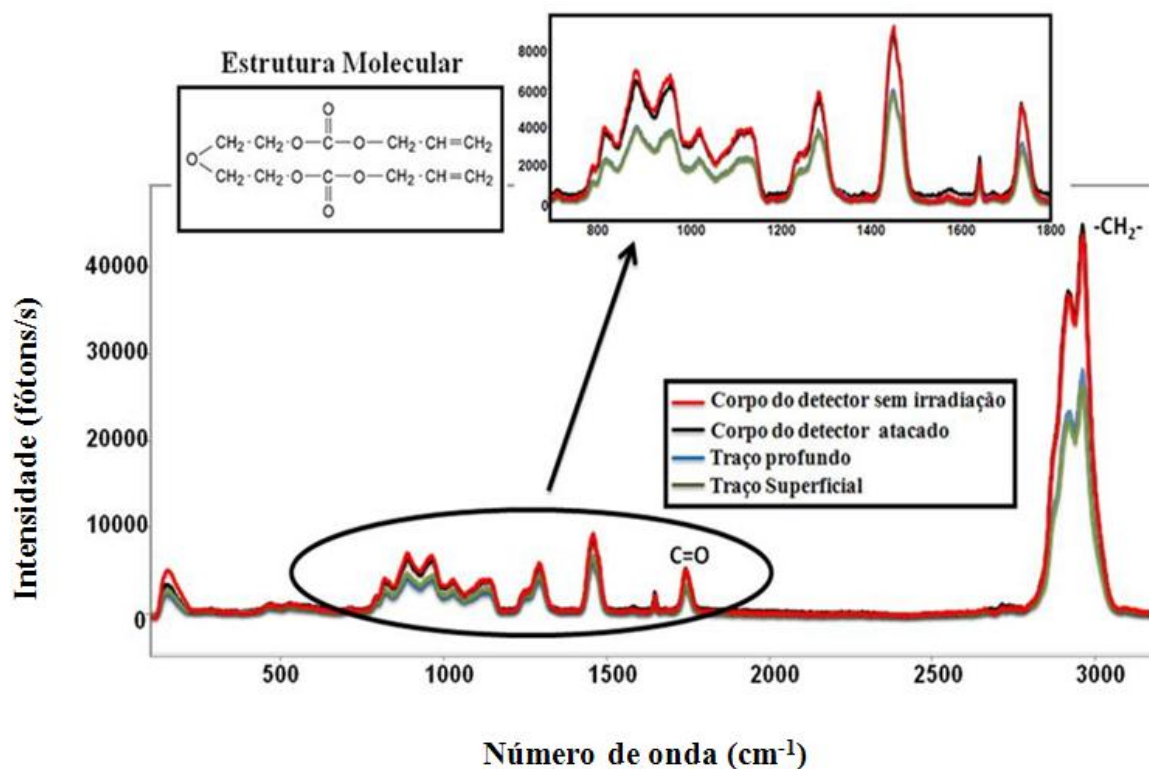


Figura 30 – Espectroscopia Raman do CR-39 irradiado por 6 horas e atacado por 40 minutos

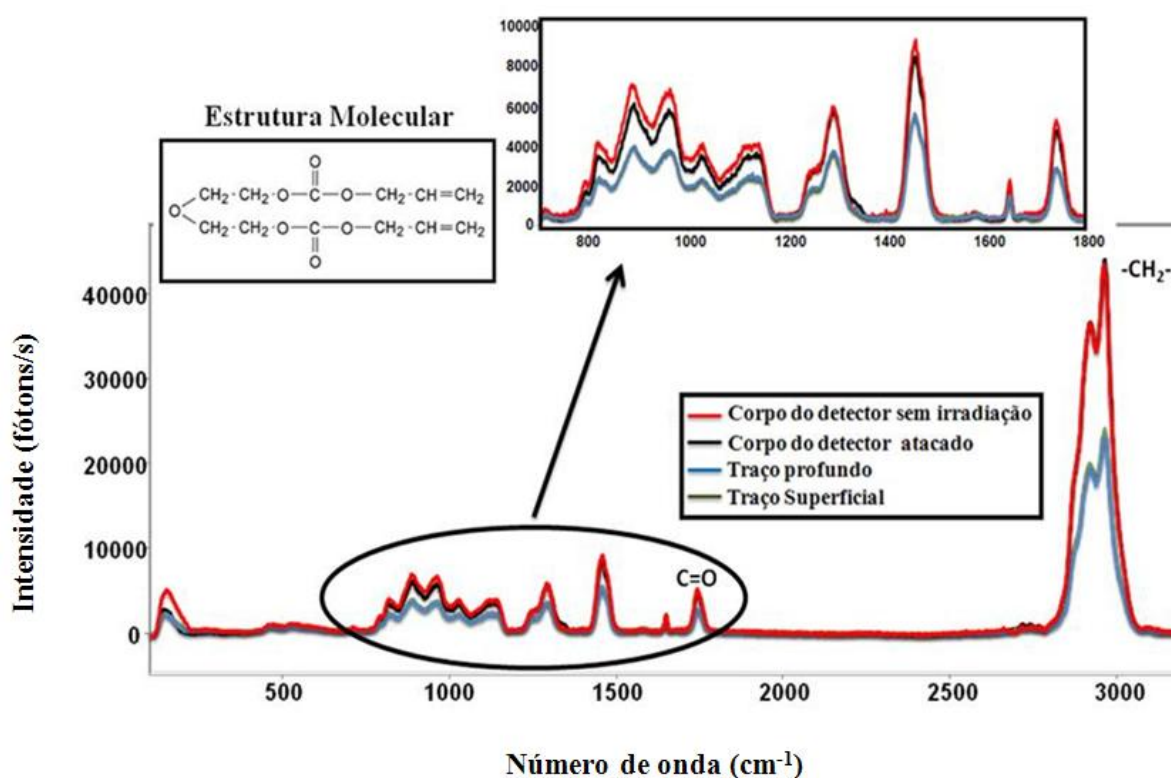


Figura 31 – Espectroscopia Raman do CR-39 irradiado por 12 horas e atacado por 40 minutos

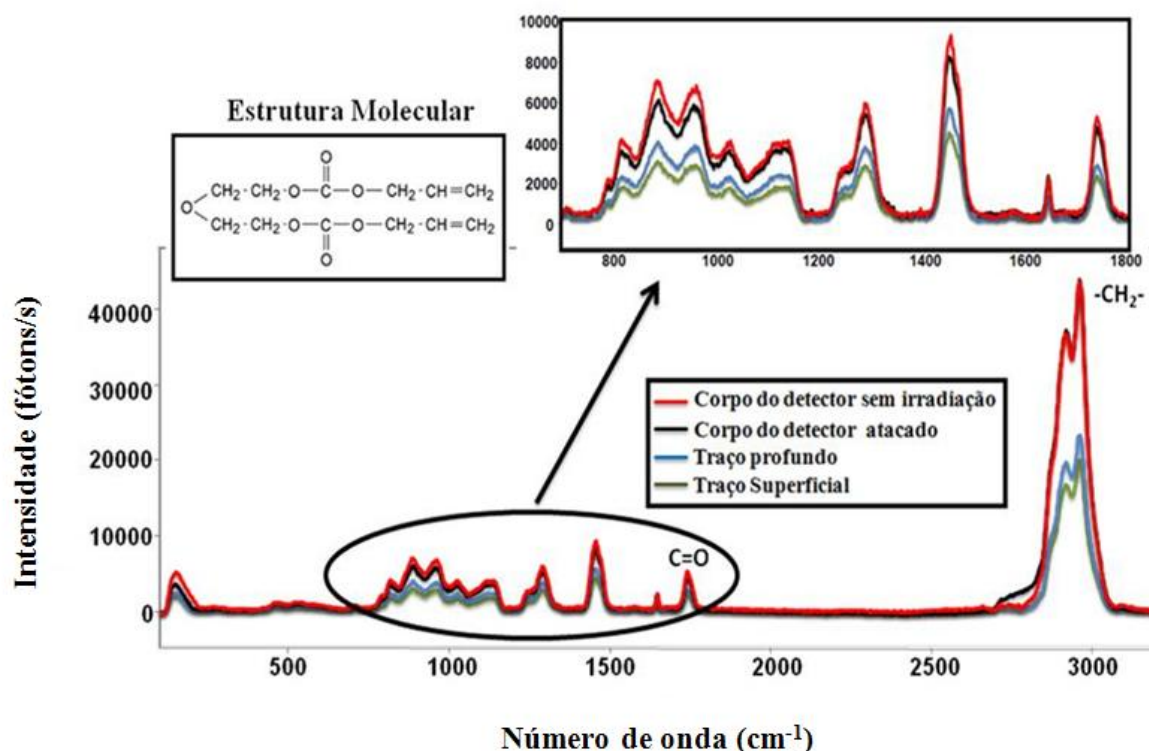


Figura 32 – Espectroscopia Raman do CR-39 irradiado por 24 horas e atacado por 40 minutos

A partir dos espectros acima se pode avaliar o comportamento do corpo do detector (fora da região onde estão localizados os traços) frente ao ataque químico: *i*) não houve alteração significativa do espectro em qualquer um dos períodos de irradiação. Assim, tem-se que se a estrutura do detector não é danificada pela irradiação, o ataque químico, por si só, no período de 40 minutos de ataque químico, não causa dano ou alteração significativa no corpo do detector. As mínimas alterações espectrais que ocorrem no intervalo de 960 a 1742 cm⁻¹ serão avaliadas com mais detalhes posteriormente, no entanto, do ponto de vista estrutural a afirmação anterior se mantém.

Quando se avalia o comportamento da estrutura do detector na região onde estão localizados os traços frente ao ataque químico fica evidente uma substancial diminuição na intensidade das bandas, principalmente na banda principal em ~ 2950 cm⁻¹ (-CH₂-, “stretching”). A danificação da estrutura (notado na diminuição da intensidade das bandas) torna-se mais rápida e natural, pois a presença dos traços na superfície torna esta região do detector mais frágil à ação do ataque químico (Nikezic et al., 2004). Este comportamento é observado tanto nos espectros obtidos na superfície do traço quanto no fundo do traço.

Por outro lado quando estes espectros na superfície e no fundo do traço são avaliados separadamente, existe uma diferença entre eles. Esta diferença é decorrente da dispersão do feixe do laser no traço. Como já citado anteriormente, quando o espectro é obtido na

superfície do traço ocorre uma maior dispersão do feixe do laser em toda a área do traço. Por outro lado, no espectro obtido no fundo do traço haverá uma dispersão muito menor do feixe do laser. Estas diferenças na dispersão do feixe do laser geram bandas menos intensas (para espectros obtidos na superfície do traço) e bandas mais intensas (para espectros obtidos no fundo do traço). Uma avaliação complementar a estes resultados será mostrada a seguir a partir de espectros obtidos com 400 minutos de ataque químico.

Nas FIG. 33 a 35 são mostrados os espectros dos detectores sem irradiação, com 6, 12 e 24 horas depois do ataque químico de 400 minutos. Este é o tempo do ataque químico padrão para revelar os traços de partículas alfa no CR-39.

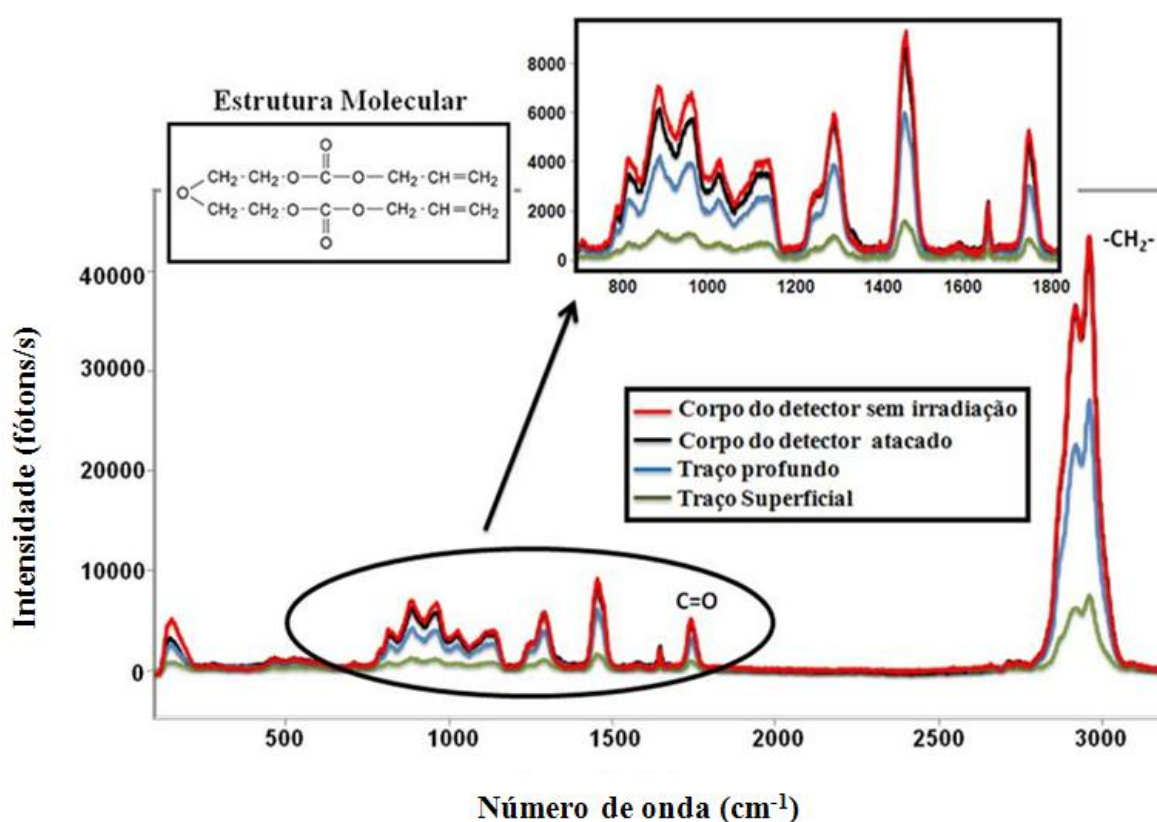


Figura 33 - Espectroscopia Raman do CR-39 irradiado por 6 horas e atacado por 400 minutos

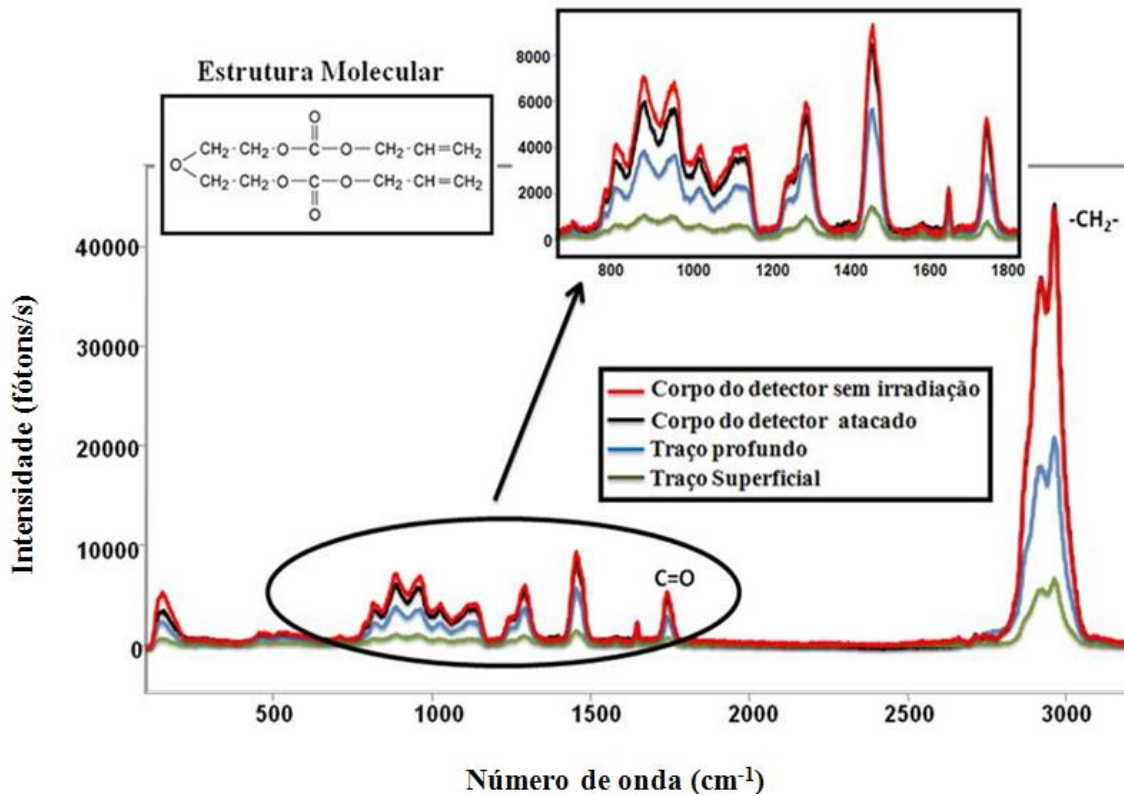


Figura 34 –Espectroscopia Raman do CR-39 irradiado por 12 horas e atacado por 400 minutos

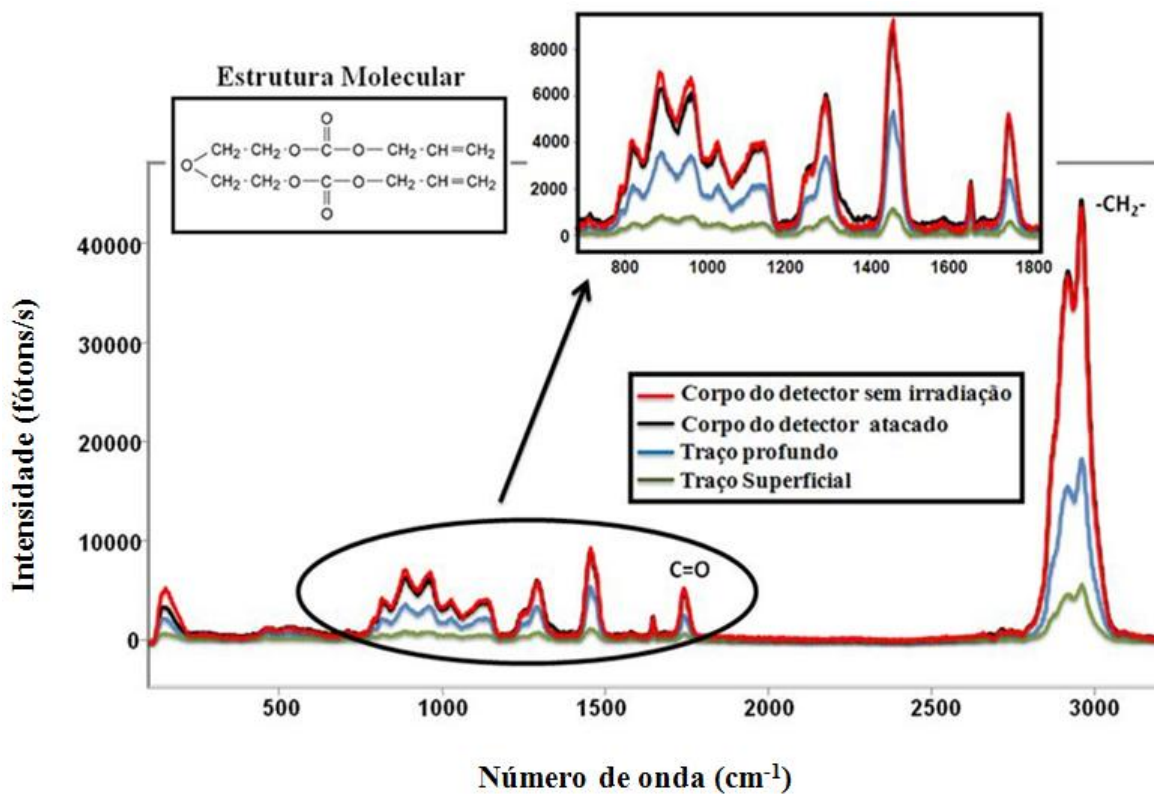


Figura 35 - Espectroscopia Raman do CR-39 irradiado por 24 horas e atacado por 400 minutos

As FIG. 33 a 35 complementam os resultados obtidos nos detectores atacados por 40 minutos. Ou seja, no corpo do detector (fora da região onde estão localizados os traços) os espectros não apresentam alteração significativa.

Quanto à alteração nas intensidades das bandas quando se observa os espectros na superfície e no fundo do traço nota-se uma acentuação do comportamento de dispersão. O resultado era esperado, pois se entende que com o tempo de ataque químico de 400 minutos o traço foi totalmente revelado, e, portanto, a área localizada no fundo do traço está totalmente consolidada. Isto possibilita uma reflexão mais direta do feixe do laser ao detector do espectrômetro. Esta reflexão direta de um espectro (no fundo do traço) em relação ao outro espectro (na superfície do traço) explica a grande diferença nas intensidades das bandas. A partir do trabalho de (Nikezic et al., 2004) pode-se comprovar com base na dinâmica de ataque químico descrita, que o resultado é significativo e a interpretação adequada. Do ponto de vista geral a queda significativa nas intensidades dos espectros também deve ser interpretada (para este tempo de ataque químico) como consequência da danificação da estrutura molecular do detector na área onde os traços estão concentrados. Como já dito anteriormente, somam-se dois fenômenos: danificação da estrutura molecular e dispersão do feixe do laser para explicar a diminuição das intensidades das bandas.

5.2.2 – Análise espectroscópica FT-IR

Os detectores CR-39 irradiados nos períodos de 5 e 10 dias (fluências da ordem de 10^{13} alfas/cm²) foram inicialmente caracterizados via espectroscopia FT-IR.

Esta técnica, diferentemente da Raman que são feitas de forma pontual o que possibilita a análise isolada dos traços nucleares, trata-se de uma espectroscopia de varredura. A área delimitada no espectrógrafo do FT-IR (~ 1 cm de diâmetro) corresponde a mesma área irradiada nos detectores CR-39.

A espectroscopia por FT-IR possibilitou um estudo complementar das bandas dos grupos funcionais C-O-C, C=O, -CH₂- e CH=CH. Por outro lado, contribuiu a análise das bandas de outros grupos funcionais, CH=CH₂ e C=CH, bem como a formação do composto CO₂ e do grupo OH, devido ao rompimento das cadeias poliméricas acarretando na recombinação de novas ligações químicas (Zhu et al., 2002; Bellamy, 1975; Socrates, 1980; Phukan et al., 2003; Singh et al., 2007; Tse, 2007; Mitchell, 2007 e Yamauchi et al., 2001). A FIG. 36 mostra o espectro FT-IR característico do detector CR-39 sem irradiação e na TAB. 05 é apresentada a indexação das bandas de absorção, observadas para o CR-39.

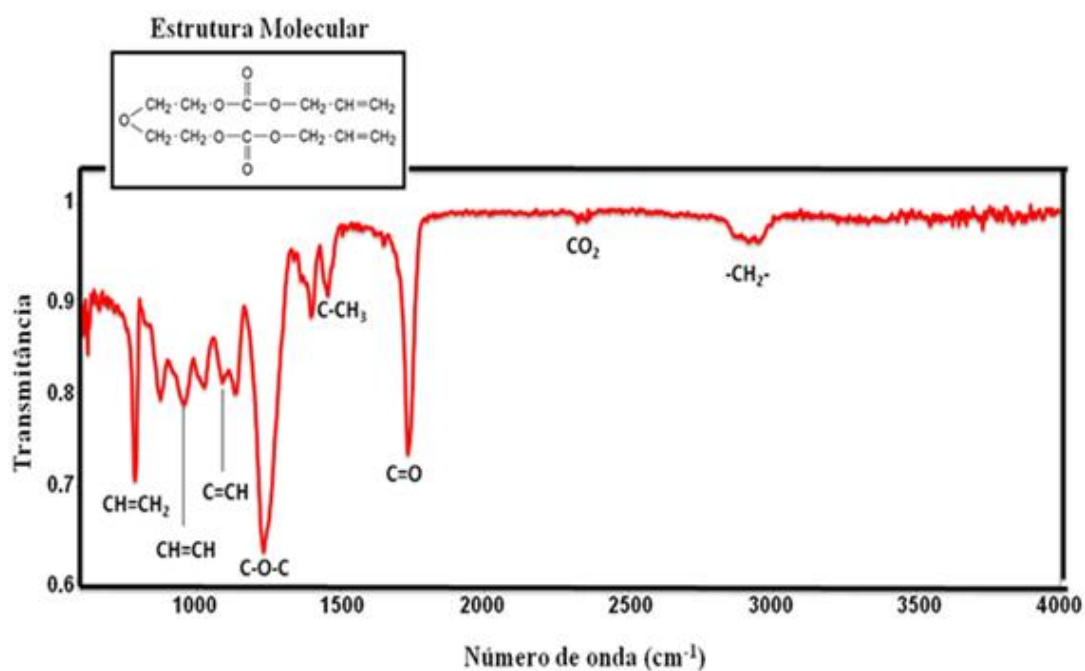


Figura 36 – FT-IR do CR-39 característico no modo de transmissão

Tabela 05 – Bandas via espectroscopia Raman observadas para o detector DAP

Banda (cm ⁻¹)	Estrutura (modo de vibração)
	AA = anel aromático
784	CH=CH ₂
960	CH=CH (AA – deformação no plano)
1082	C=CH (AA – deformação no plano)
1240	C-O-C (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
1741	C=O (“ <i>stretching</i> ”)
2340	CO ₂
2950	-CH ₂ - (“ <i>stretching</i> ”)
3726	OH

Na FIG. 37 são ilustrados os espectros de FT-IR sem irradiação (em vermelho) e irradiados durante 5 e 10 dias, respectivamente.

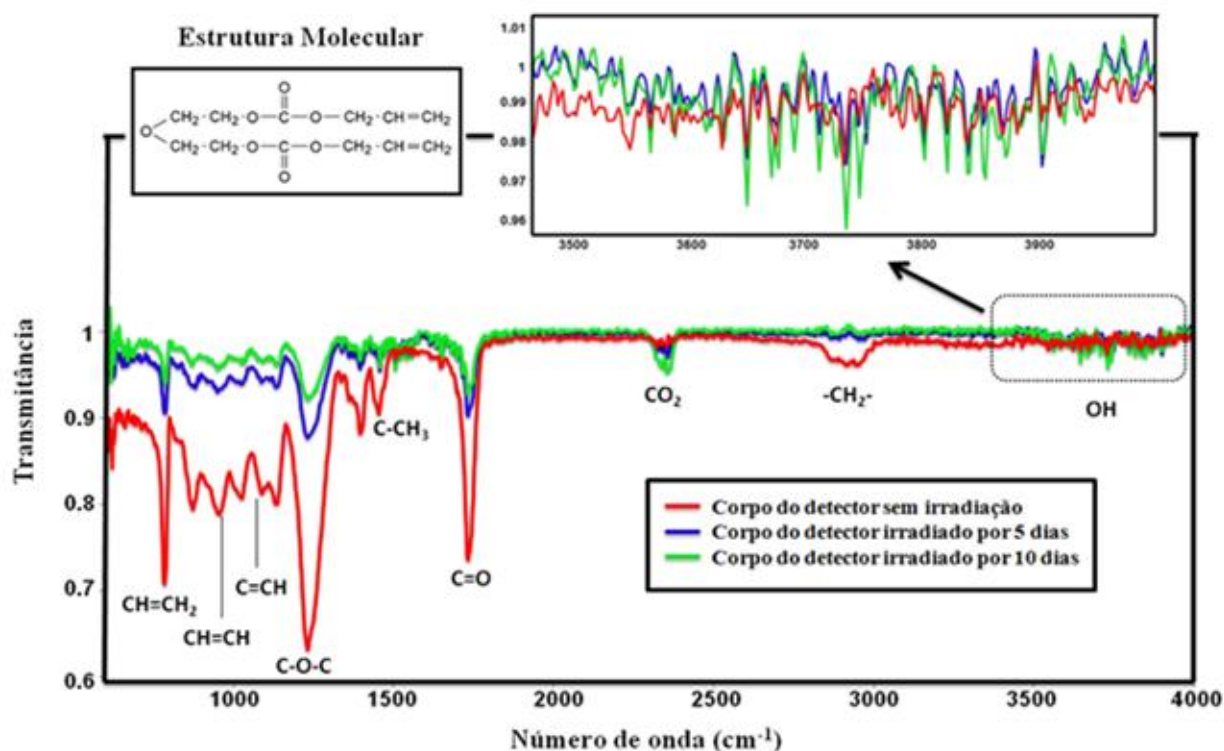


Figura 37 – FT-IR dos detectores CR-39 sem irradiação (em vermelho) com os irradiados em diferentes tempos (fluências)

A partir desta imagem pode ser observado que há uma variação relativa entre as intensidades das bandas o que sugere uma menor absorção da radiação infravermelha quando maior é a radiação, ou seja, quanto maior a perda de enlaces químicos devido à irradiação menor é a absorção.

Embora a imagem espectroscópica FT-IR das bandas referentes aos modos vibracionais das moléculas entre o intervalo 960 e 1742 cm⁻¹ e a banda em 2950 cm⁻¹ estejam iniciando-se desproporcionalmente, pode-se alegar que há uma menor absorção nessas regiões espectrais com o aumento da dose de radiação. Isto pode estar acontecendo devido ao aumento na intensidade das bandas na região de 2340 cm⁻¹ (que equivale à formação da molécula de gás CO₂ – Malek et al., 2001) e em 3726 cm⁻¹ (que implica na formação do grupo OH – Yamauchi et al., 2001). Assim, é coerente dizer que quanto maior a fluência de irradiação menor a intensidade correspondente a essas bandas. Ou seja, há uma menor absorção de radiação de essas ligações químicas.

A partícula alfa ao interagir com a matéria ocasiona um grande número de ionizações e excitações, que correspondem às quebras moleculares das cadeias poliméricas do material. Estas quebras poliméricas resultam em uma diminuição do número de compostos e de ligações químicas da estrutura original do material, diminuindo seu peso molecular. Chapiro,

1988 diz que a passagem do íon acarreta na liberação de gás H_2 . Esta ligação H-H proveniente da quebra da ligação do tipo CH, resultando em um C com uma ligação pendente e um H livre. Assim, esse H pode ser combinado com outro H livre e formar a molécula H_2 , ou pode se combinar com um O que esteja com alguma ligação pendente devido a uma quebra da ligação CO, formando-se assim o grupo hidroxila OH.

Segundo Socrates (1980) na região entre o intervalo de 3700 e 3800 cm^{-1} , na qual houve variação da intensidade, corresponde a ligação OH livre. Observa-se pelo espectro um aumento desse composto com a fluência de irradiação com partículas alfas, refletindo no aumento da absorção infravermelha. Esses compostos podem originar-se da quebra de ligações entre C e O, liberando O no meio e quebra das ligações de CH ou CH_2 , liberando H que se combina com o O livre. De acordo com as análises espectroscópicas Raman observou-se uma nítida diminuição da intensidade das ligações carbônicas, como C=O, C-O e C-O-C, o que contribui significativamente a formação dos compostos OH livres.

O aumento da intensidade de absorção infravermelha da banda na região de comprimento de onda 2340 cm^{-1} , correspondente a molécula de CO_2 , é devido ao aumento da fluência de prótons (Saad et al., 2001) que acarreta na desestruturação molecular do polímero. Em todas as análises realizadas via FT-IR é importante ressaltar, que o background de CO_2 atmosférico foi cuidadosamente subtraído do espectrômetro.

A produção do composto de CO_2 pode ser compreendida em virtude de quatro fatores intrínsecos (Saad et al., 2001): *i*) durante o processo de polimerização do material, uma certa quantidade de CO_2 é produzida; *ii*) O composto CO_2 pode escapar do material polimérico por difusão, se este for armazenado a temperatura ambiente; *iii*) uma quantidade adicional de CO_2 pode ser produzida no material por processos radioativos e *iv*) a formação do traço latente está diretamente relacionada a esta produção adicional de CO_2 , bem como a sensibilidade de detecção de traços.

Yamauchi diz que uma partícula altamente ionizante quebra as ligações poliméricas, deixando radicais livres que reagem com o oxigênio dissolvido para formar o traço latente permanente ou recombinar, falhando na formação do traço latente, dependendo da concentração de oxigênio existente nas proximidades do caminho percorrido pelo íon. Assim, sabendo-se que as ligações do tipo CH são facilmente quebradas durante o processo de irradiação, resultando em um C e um H com ligação pendente. Logo, há uma recombinação química entre C e O_2 , sendo possível a produção adicional de esse composto ser verificada no espectro infravermelho obtido.

5.3–Análise em DAP

5.3.1 – Análise espectroscópica Raman

Os detectores DAP foram analisados via espectroscopia Raman e FT-IR em três etapas diferentes: *i)* antes da irradiação *ii)* depois da irradiação e sem ataque químico e *iii)* depois do ataque químico.

A FIG. 38 mostra o espectro Raman característico (padrão) do detector DAP sem irradiação e na TAB. 06 é apresentada a indexação das bandas via espectroscopia Raman observadas para o DAP (Zhu et al., 2002; Bellamy, 1975; Socrates, 1980; Phukan et al., 2003; Singh et al., 2007; Tse, 2007; Mitchell, 2007 e Yamauchi et al., 2001).

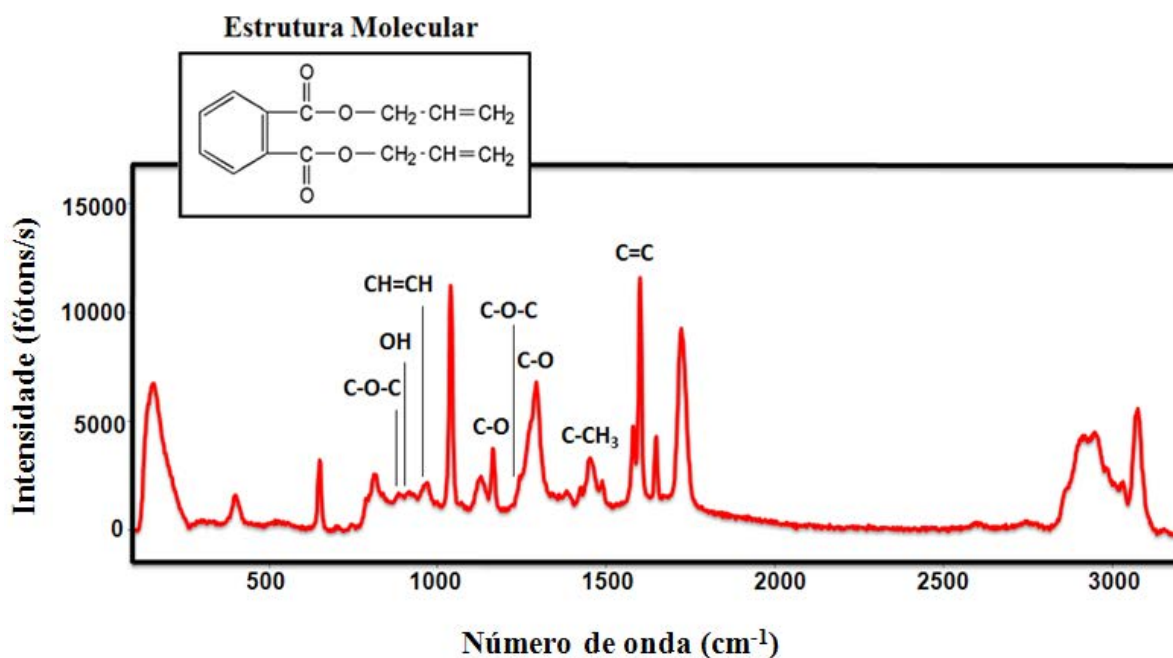


Figura 38 – Espectro Raman característico do DAP, sem irradiação e sem ataque químico

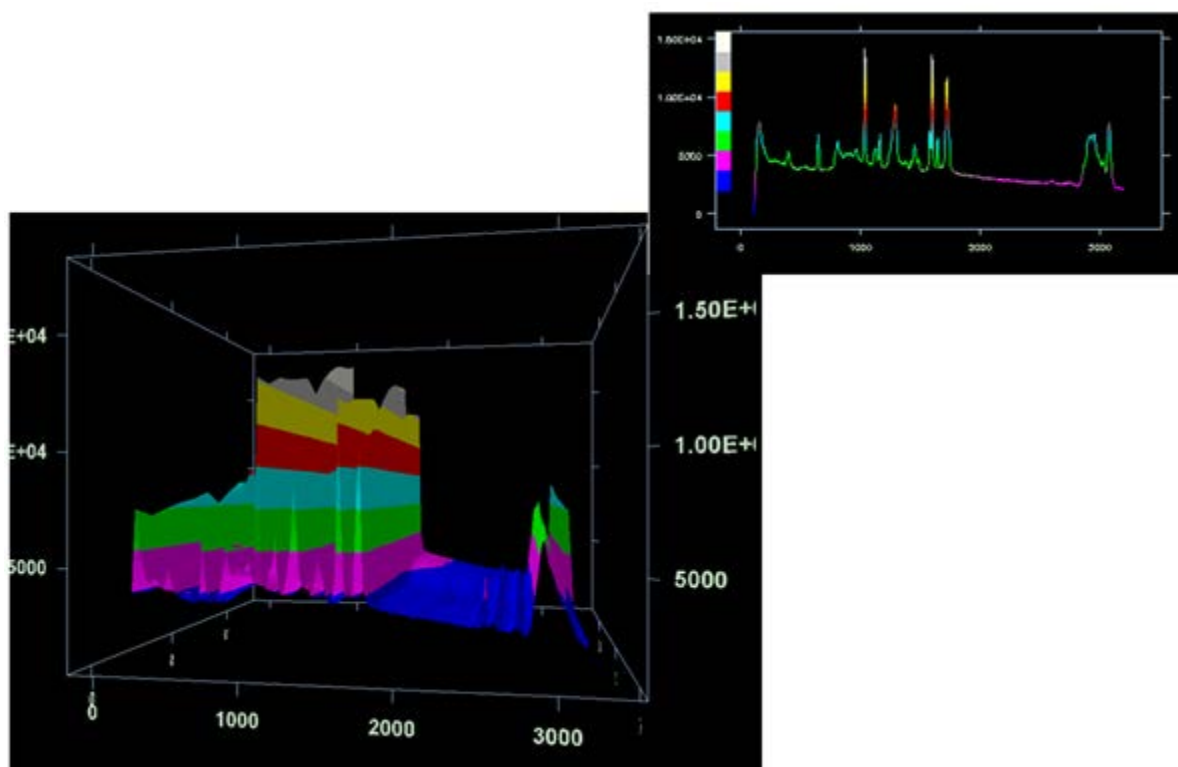
Tabela 06 – Bandas via espectroscopia Raman observadas para o detector DAP

Banda (cm ⁻¹)	Estrutura (modo de vibração) AA = anel aromático
888	C-O-C (“ <i>stretching</i> ” simétrico)
919	OH (deformação fora do plano)
960	CH=CH (AA – deformação fora do plano)
1164	C-O (“ <i>stretching</i> ”)
1240	C-O-C (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
1290	C-O (“ <i>stretching</i> ”)

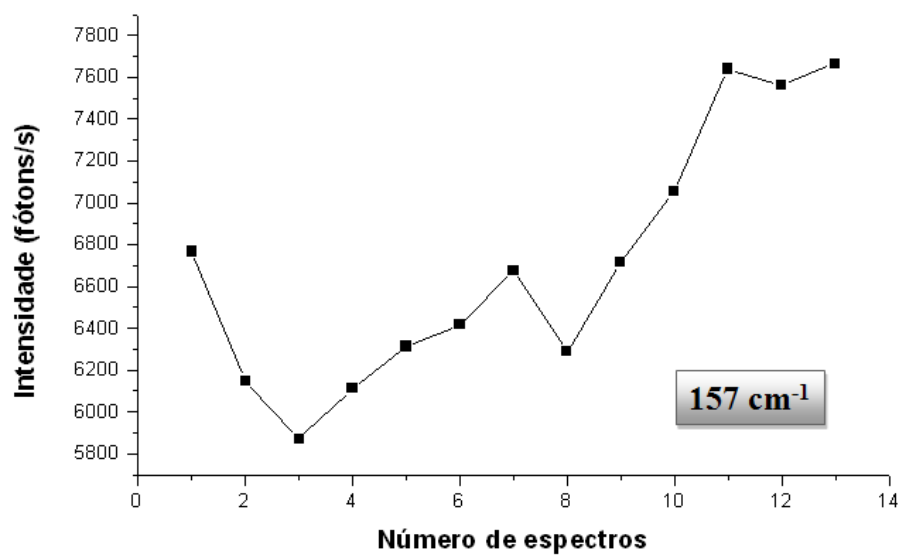
1450	C-CH ₃ (deformação assimétrica)
1602	C=C (AA – “ <i>stretching</i> ”)

Os espectros foram realizados no modo pontual (nas etapas sem irradiação e após o ataque químico) e no modo *mapline* (após as irradiações), de forma análoga ao detector CR-39.

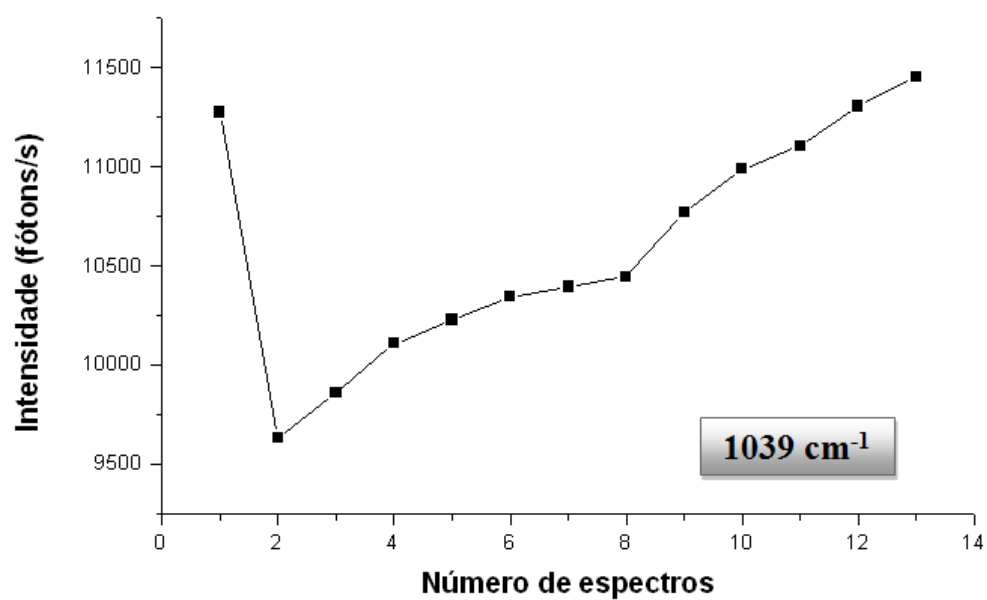
Na FIG. 39 (a) observa-se a imagem em três dimensões do espectro obtido, no detector DAP irradiado com fluência da ordem de 5×10^{14} nêutrons/cm², através da ferramenta *mapline*. O eixo *y* (*eixo counts*) indica a intensidade da banda dada por fótons/s, no eixo *x* (*eixo Raman shift*) temos o número de onda e o eixo *z* (*eixo arbitrary*) indica o número de espectros obtidos. Na FIG. 39 (b), (c), (d), (e) e (f) mostram-se os valores máximos da intensidade das bandas espectrais principais do detector DAP. Essas bandas correspondem aos comprimentos de onda 157 cm⁻¹, 1039 cm⁻¹, 1293 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ e 1723 cm⁻¹ juntos aos máximos da intensidade das bandas do detector sem irradiação.



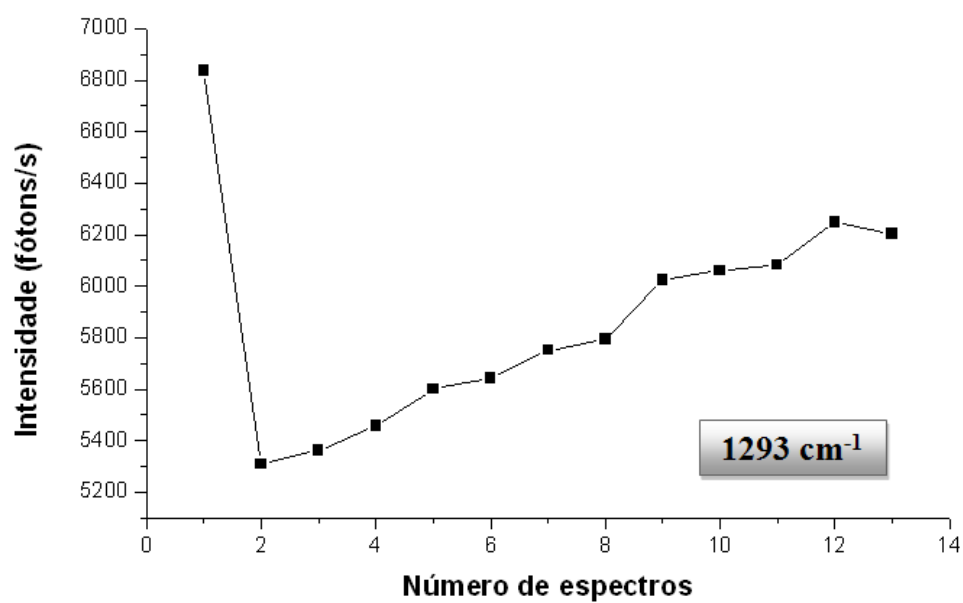
(a)



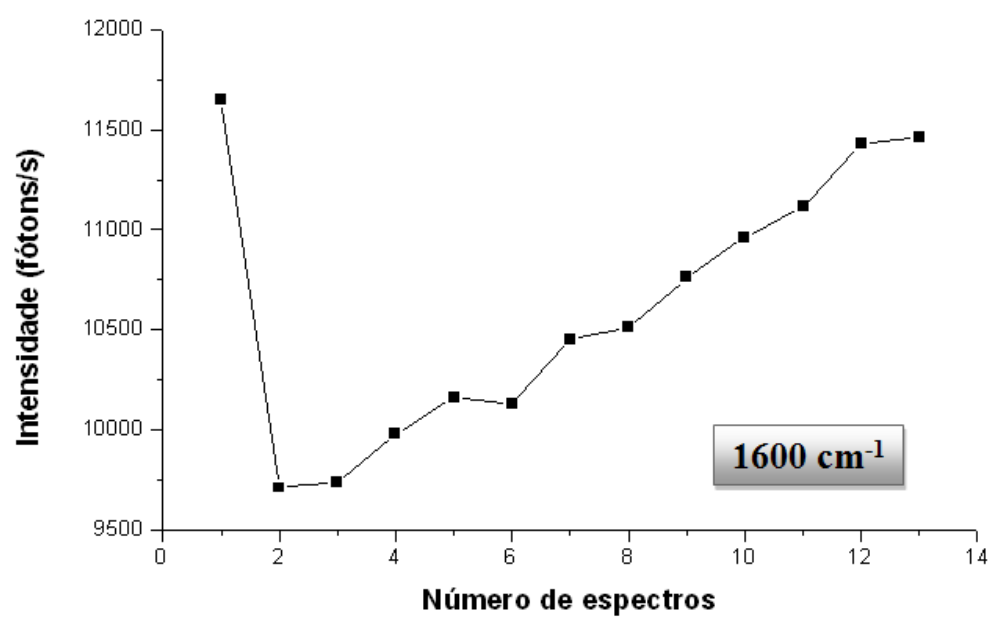
(b)



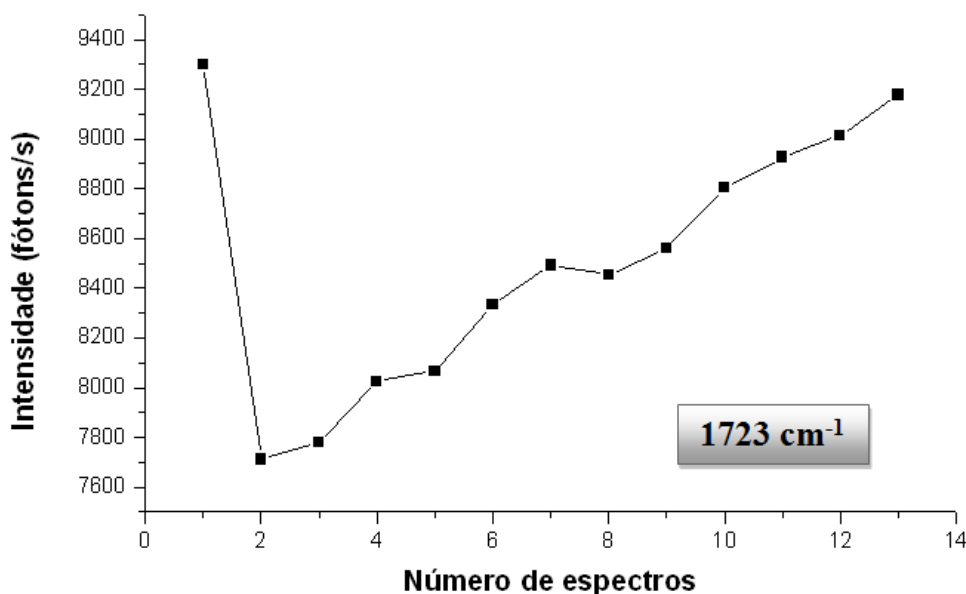
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 39 (a) – Mapline do CR-39 irradiado com uma fluência de 5×10^{14} nêutrons/cm². **(b)** – Máximos de intensidade da banda de comprimento de onda 157 cm⁻¹. **(c)** – Máximos de intensidade da banda de comprimento de onda 1039 cm⁻¹. **(d)** – Máximos de intensidade da banda de comprimento de onda 1293 cm⁻¹. **(e)** – Máximos de intensidade da banda de comprimento de onda 1600 cm⁻¹. **(f)** – Máximos de intensidade da banda de comprimento de onda 1723 cm⁻¹

Nestas imagens pode-se observar uma variação significativa entre o máximo da intensidade das bandas espectrais da amostra sem irradiação e o máximo dos primeiros espectros obtidos da amostra irradiada. Esta diminuição da intensidade está diretamente relacionada a uma região na qual há a presença de traços nucleares. Caso contrário, a intensidade das bandas espectrais deveria permanecer constante, já que os parâmetros adotados para a realização das análises, como foco e intensidade do feixe do laser e intensidade luminosa na imagem, foram constantes. Porém analisando o conjunto dos 12 espectros das diferentes bandas, pode ser observado um aumento gradativo entre eles. Este aumento quase linear deve-se ao fato de os espectros terem sido obtidos em regiões onde há uma baixa densidade de traços, ou regiões onde esta densidade é praticamente nula, ou seja, não há traços, a superfície do material polimérico permanece inalterada. Por outro lado, na banda de comprimento de onda 157 cm⁻¹, observa-se uma diminuição da intensidade no oitavo espectro, este sem dúvida foi obtido particularmente em cima de um traço.

Nas bandas de comprimentos de onda 157 e 1039 cm⁻¹, os dois conjuntos de espectros 10-13 e 12-13 apresentam intensidades espectrais maiores que o espectro sem irradiação. Isto se deve a uma leve variação focal do laser que implica na variação da intensidade das bandas.

Na FIG. 40 é mostrado o espectro Raman do DAP sem irradiação (em vermelho), com o irradiado em uma fluência de 5×10^{14} nêutrons/cm². As análises espectroscópicas se restringirão as seguintes bandas espectrais (TAB. 07).

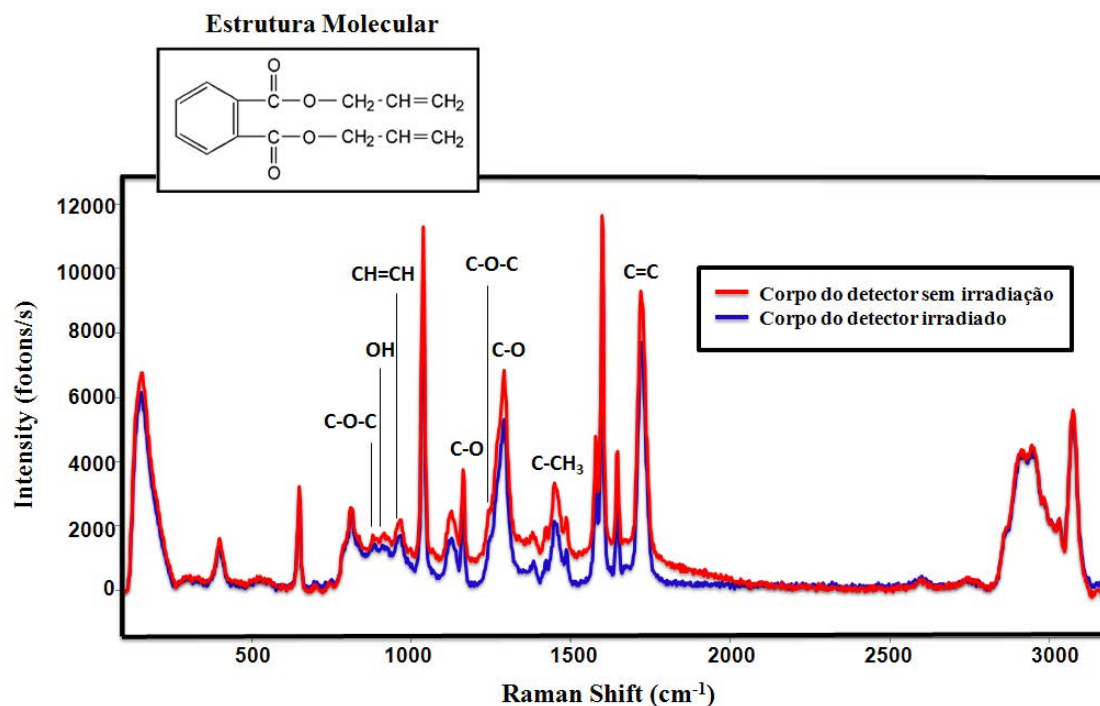


Figura 40 - Espectro Raman do DAP, sem irradiação (em vermelho) e irradiado com uma fluência de 5×10^{14} nêutrons/cm²

Tabela 07 – Bandas via espectroscopia Raman observadas para o detector DAP

Banda (cm ⁻¹)	Estrutura (modo de vibração) AA = anel aromático
888	C-O-C (“ <i>stretching</i> ” simétrico)
919	OH (deformação fora do plano)
960	CH=CH (AA – deformação fora do plano)
1164	C-O (“ <i>stretching</i> ”)
1240	C-O-C (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)
1290	C-O (“ <i>stretching</i> ”)
1450	C-CH ₃ (deformação assimétrica)
1602	C=C (AA – “ <i>stretching</i> ”)

Nesta figura pode-se observar que não houve uma variação tão significativa da intensidade (*fótons/s*) das bandas espectrais em sua totalidade. Por outro lado, pode-se dizer que devido ao material polimérico possuir uma estrutura molecular estável, ou seja, possuir uma homogeneidade dos compostos pertencentes a sua estrutura química, seria necessária

uma fluência radioativa mais elevada para que pudesse ser notada uma diferença substancial na intensidade das bandas espectrais via análise espectroscópica Raman. Além do mais, com uma fluência mais elevada implicaria em uma região de superposição de traços. Porém, como será observado posteriormente, as análises via FT-IR proporcionou uma variação significativa da absorção da radiação infravermelha entre os espectros sem irradiação e irradiado.

Feitas as análises dos detectores sem e com irradiação, o próximo passo foi avaliar o comportamento dos detectores após a realização do ataque químico (solução de 65% etanol, 20% água, e 15% KOH a 60°C durante 15 minutos (Tsuruta et al., 2005)) em tempos de 5, 10, 15 e 20 minutos. Ainda no que diz respeito à avaliação do comportamento da estrutura do detector frente ao ataque químico, foram obtidos espectros no corpo do detector (fora da região que possui traços), na superfície e no fundo do traço.

Esta dupla avaliação do traço torna-se importante, pois um espectro obtido na superfície do traço fará com que haja uma dispersão do feixe do laser em toda a área do traço. No espectro tomado no fundo do traço, há uma dispersão menor do feixe do laser. Vale ressaltar que esta diminuição na intensidade das bandas não está relacionada, exclusivamente, à destruição da estrutura molecular do detector, mas também devido à dispersão do feixe do laser.

Nas FIG. 41 a 44 são mostrados os espectros dos detectores: sem irradiação e irradiado e atacados quimicamente em tempos de 5, 10, 15 e 20 minutos.

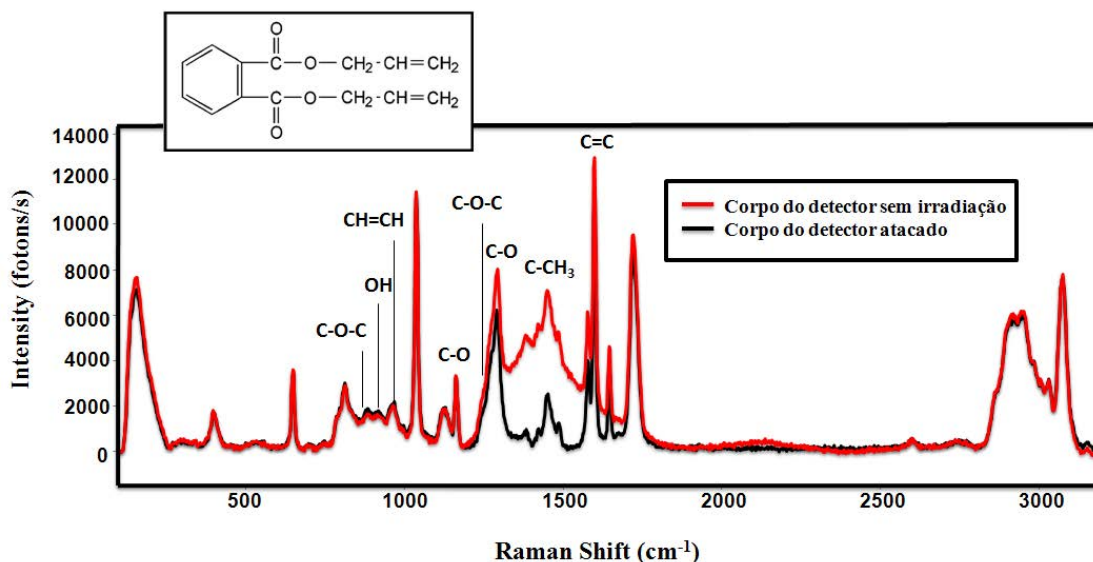


Figura 41 – Espectro Raman do DAP sem irradiação (em vermelho) e irradiado e atacado quimicamente durante 5 minutos

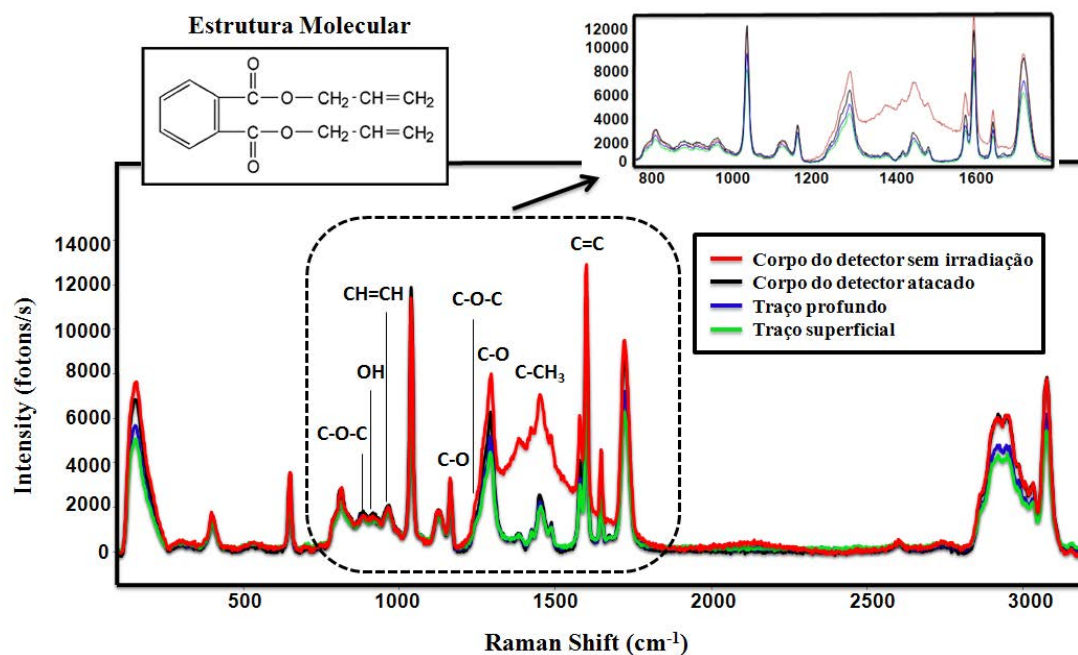


Figura 42 – Espectro Raman do DAP sem irradiação (em vermelho) e irradiado e atacado quimicamente durante 10 minutos

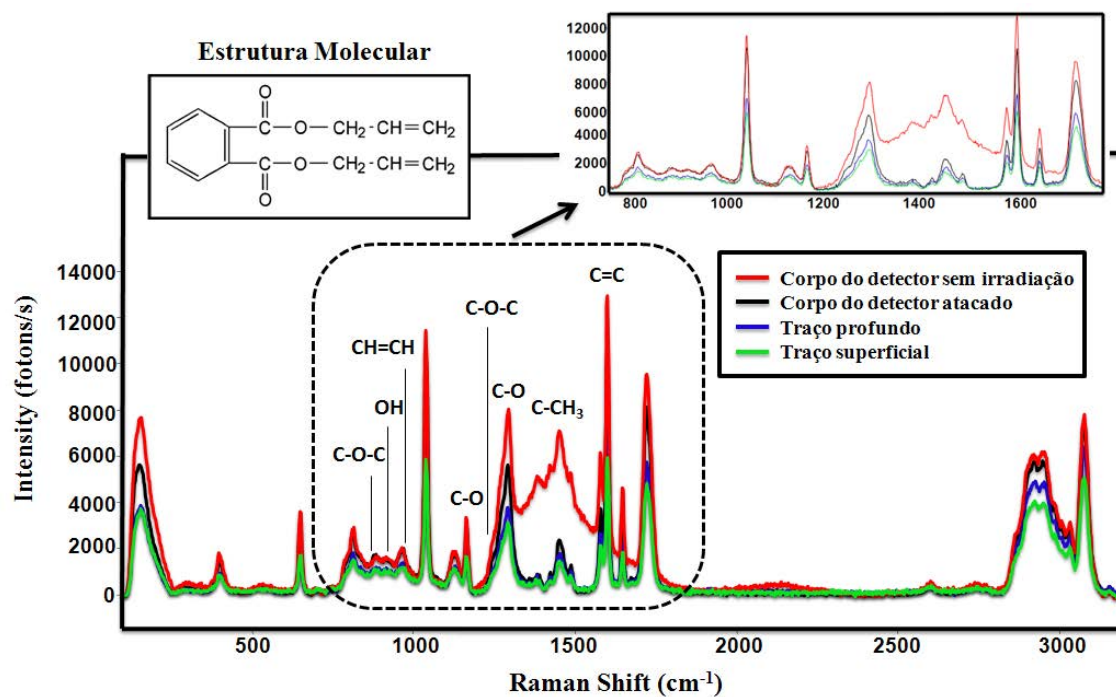


Figura 43 – Espectro Raman do DAP sem irradiação (em vermelho) e irradiado e atacado quimicamente durante 15 minutos

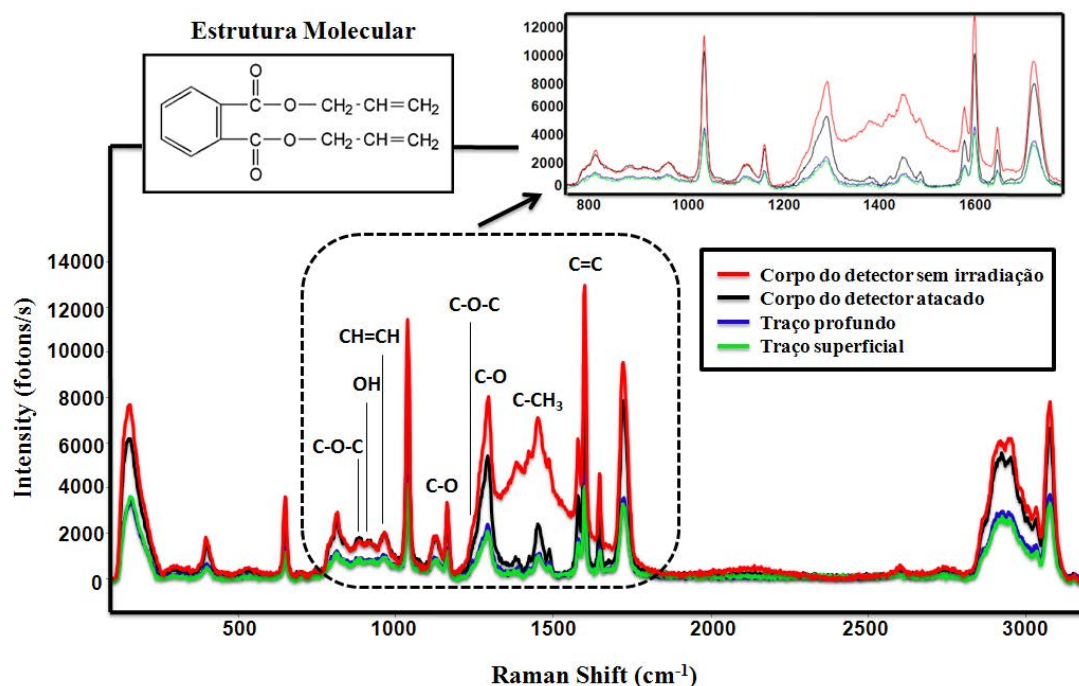


Figura 44 – Espectro Raman do DAP sem irradiação (em vermelho) e irradiado e atacado quimicamente durante 20 minutos

A FIG. 41, diferentemente das demais depois de efetuado o ataque químico, apresenta apenas os espectros do corpo do detector sem irradiação e do detector atacado quimicamente. Isto se deve a não visualização microscópica dos traços no detector atacado durante 5 min, o que implica na possibilidade de que com este tempo de ataque não é possível constar a presença de traços. Desta imagem, observa-se que não houve uma diferença substancial entre o corpo do detector sem irradiação e atacado quimicamente, ou seja, o ataque químico não foi suficiente para ocasionar um desarranjo significativo na estrutura molecular do detector.

Nas FIG. 42 a 44 notam-se que com o aumento do tempo de ataque químico, aumenta-se a variação da intensidade das bandas espectrais dos compostos químicos. Assim, pode-se observar o desarranjo ocorrido na estrutura molecular do detector através da interação não apenas iônica, mas também através da interação química entre o material polimérico e a solução alcalina de KOH. Pois, o ataque químico corrói a superfície do detector, causando uma diminuição da densidade dos compostos químicos existentes na estrutura molecular do material. Esta diminuição da densidade implica na quebra e recombinação de ligações químicas.

Além do mais, com o aumento do tempo de ataque químico pode-se observar que a região que contem traços possui uma estrutura menos uniforme, mais difusa que a própria estrutura do material atacada sem sofrer danos radioativos.

Os espectros obtidos para o detector DAP podem ser analisados com base nas explicações realizadas para os espectros obtidos no detector CR-39, pelo fato de ambos possuírem simetria e uniformidade dos compostos químicos que constituem suas respectivas estruturas moleculares. A danificação da estrutura (notado na diminuição da intensidade das bandas) torna-se mais rápida e natural, pois a presença dos traços na superfície torna esta região do detector mais frágil à ação do ataque químico (Nikezic et al., 2004). Este comportamento é observado tanto nos espectros obtidos na superfície do traço quanto no fundo do traço. Mas se estes (espectros na superfície e no fundo do traço) forem avaliados separadamente, existe uma diferença entre eles. Esta diferença é decorrente da dispersão do feixe do laser no traço. Como já mencionado, quando o espectro é obtido na superfície do traço ocorre uma maior dispersão do feixe do laser em toda a área do traço. Em contrapartida, no espectro obtido no fundo do traço haverá uma dispersão muito menor do feixe do laser. Estas diferenças na dispersão do feixe do laser geram bandas menos intensas (para espectros obtidos na superfície do traço) e bandas mais intensas (para espectros obtidos no fundo do traço).

Quanto à alteração nas intensidades das bandas quando se observa os espectros na superfície e no fundo do traço nota-se uma acentuação do comportamento de dispersão. Isto se deve ao fato de que com o tempo de ataque químico entre 15 e 20 minutos o traço foi totalmente revelado, e assim, a área localizada no fundo do traço é estável. Isto possibilita uma reflexão mais direta do feixe do laser ao detector do espectrômetro. Esta reflexão mais direta de um espectro (no fundo do traço) em relação ao outro espectro (na superfície do traço) explica a grande diferença nas intensidades das bandas. Assim, como explicado anteriormente, a queda significativa nas intensidades dos espectros também deve ser interpretada (para este tempo de ataque químico) como consequência da destruição da estrutura do detector na região onde os traços estão concentrados. E desta maneira somam-se dois fenômenos, a destruição da rede e dispersão do feixe do laser para explicar a diminuição das intensidades das bandas.

5.3.2 – Análise espectroscópica FT-IR

Os detectores DAP utilizados para a análise espectroscópica Raman foram também usufruídos para a análise via FT-IR antes da irradiação, após esta e posterior ao ataque químico. Ou seja, ambas as análises Raman e FT-IR foram realizadas paralelamente. A área a ser analisada no detector coincide com a área delimitada no espectrógrafo do FT-IR (~1 cm de diâmetro).

Na FIG. 45 é mostrado o espectro Raman do DAP sem irradiação e na TAB. 08 é apresentada a indexação das bandas de absorção, observadas para o DAP (Zhu et al., 2002; Bellamy, 1975; Socrates, 1980; Phukan et al., 2003; Singh et al., 2007; Tse, 2007; Mitchell, 2007 e Yamauchi et al., 2001)).

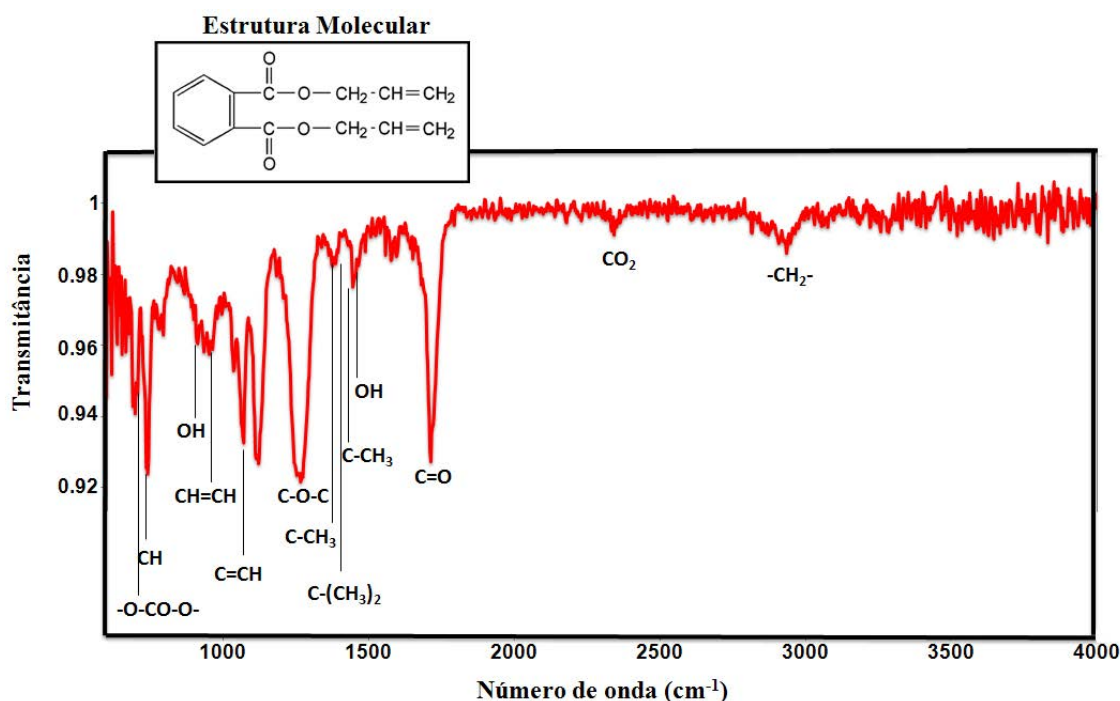


Figura 45 – Espectro FT-IR característico do DAP sem irradiação

Tabela 08 – Bandas via espectroscopia FT-IR observadas para o detector DAP

Banda (cm ⁻¹)	Estrutura (modo de vibração) AA = anel aromático
708	-O-CO-O- (“ <i>stretching</i> ”)
735	CH (AA – deformação fora do plano)
919	OH (deformação fora do plano)
960	CH=CH (AA – deformação no plano)
1082	C=CH (AA – deformação no plano)
1250	C-O-C (“ <i>stretching</i> ” assimétrico)

1370	C-CH ₃ (deformação simétrica)
1387	C-(CH ₃) ₂ (deformação simétrica)
1450	C-CH ₃ (deformação assimétrica)
1465	OH (deformação fora do plano)
1715	C=O (“ <i>stretching</i> ”)
2340	CO ₂
2940	-CH ₂ - (“ <i>stretching</i> ”)

Na FIG. 46 são ilustrados os espectros de FT-IR sem irradiação (em vermelho) e irradiado com fluência de 5×10^{14} nêutrons/cm².

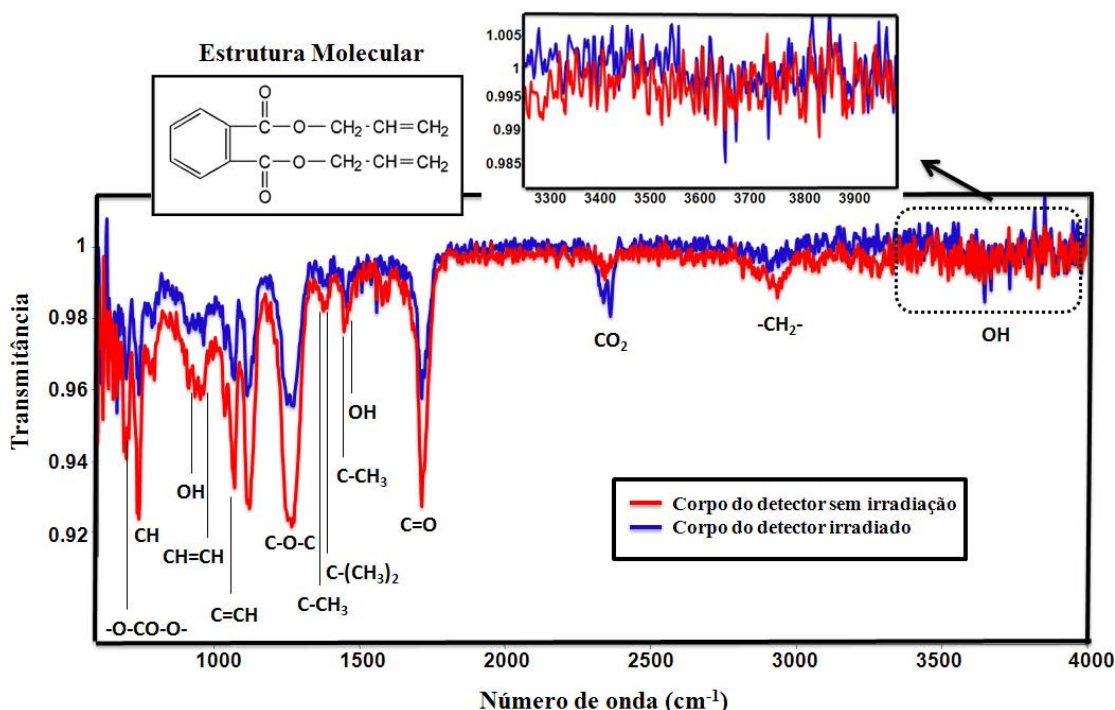


Figura 46 – Espectro FT-IR do DAP sem irradiação (em vermelho) e irradiado com fluência de 5×10^{14} nêutrons/cm²

A partir desta imagem pode-se observar uma significativa diminuição da radiação infravermelha absorvida pelos compostos químicos -O-CO-O-, CH, OH, CH=CH, C=CH, C-O-C, C-CH₃, C-(CH₃)₂, C-CH₃, OH, C=O e -CH₂-. Bem como, o aumento da intensidade das bandas espectrais referentes às ligações do dióxido de carbono CO₂ e OH, devido ao rompimento das cadeias poliméricas acarretando na recombinação de novas ligações químicas.

Como descrito nas análises realizadas com detectores CR-39, a interação da radiação com a matéria provoca ionizações e excitações dos átomos do meio material, ocasionando a quebra das ligações químicas do material polimérico. Ou seja, resulta em uma diminuição do

número de compostos e de ligações químicas da estrutura original do material, diminuindo seu peso molecular.

A formação do grupo funcional no comprimento de onda 3726 cm^{-1} corresponde a ligação OH livre. Como descrito nas análises realizadas com CR-39, esta formação deve-se a quebra da ligação do tipo CH, resultando em um C com uma ligação pendente e um H livre. Assim, esse H pode se combinar com um O que esteja com alguma ligação pendente devido a uma quebra da ligação CO, formando-se assim o grupo hidroxila OH. Como observado nas análises espectroscópicas Raman observou-se uma nítida diminuição da intensidade das ligações carbônicas, como C=O, C-O e C-O-C, o que contribui significativamente a formação dos compostos OH livres.

Por outro lado, o aumento da intensidade em 2340 cm^{-1} corresponde ao composto CO_2 pode originar-se da quebra de ligações entre C e O, liberando O no meio e quebra das ligações de CH ou CH_2 , liberando H que se combina com o O livre. É importante ressaltar que em todas as análises realizadas via FT-IR o background do CO_2 atmosférico foi cuidadosamente subtraído do espectrômetro.

Em seguida foram feitas as análises nos detectores com ataque químico de 5, 10 e 15 minutos, assim como foi realizado na espectroscopia Raman. Na FIG. 47 são mostrados os espectros dos detectores: sem irradiação, irradiado e atacados quimicamente em tempos de 5, 10 e 15 minutos.

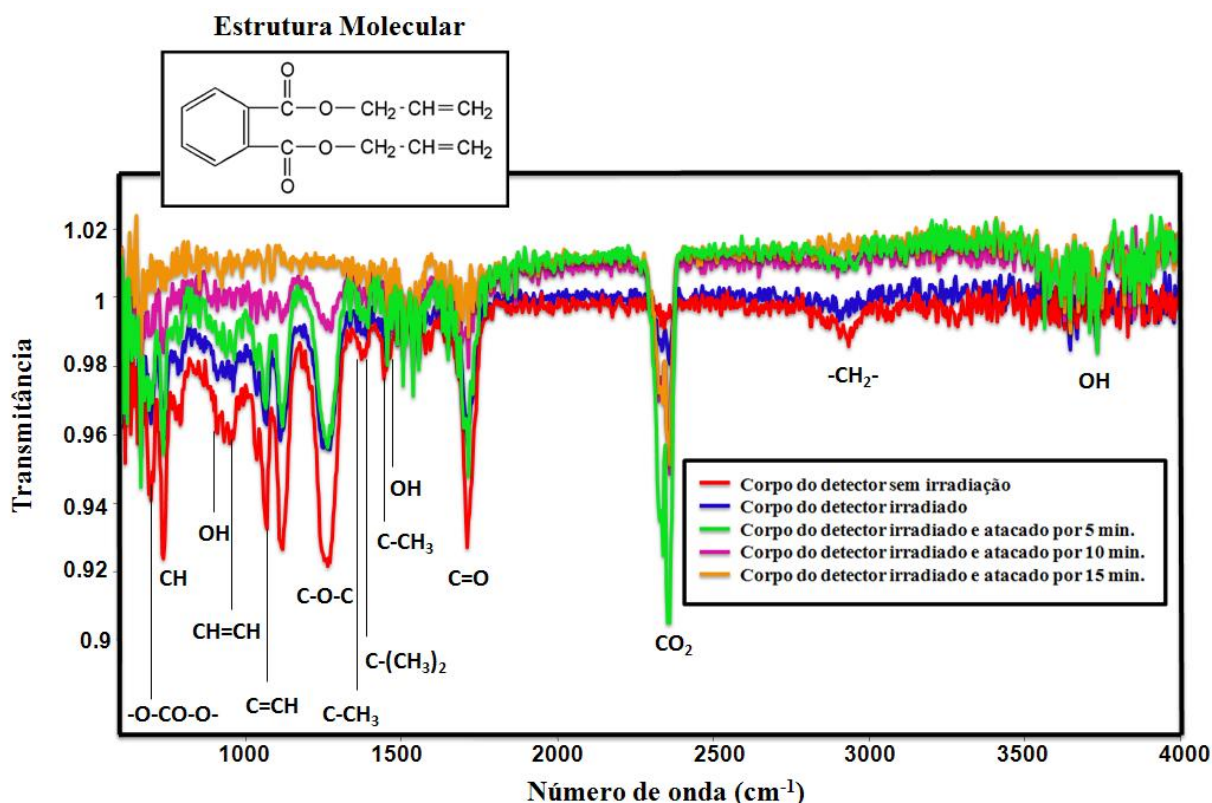


Figura 47 – Espectro FT-IR do DAP sem irradiação (em vermelho) junto aos irradiados e atacados em tempos de 5, 10 e 15 minutos

O que pode ser observado desta figura é que houve uma queda significativa na absorção da radiação infravermelha o que indica que o ataque químico quebra com maior intensidade as ligações dos diversos grupos funcionais descritos nos gráficos espectrais. Todavia, verifica-se uma substancial diminuição da banda espectral referente ao composto CO₂ devido a interação da solução alcalina de NaOH com a estrutura molecular do detector.

VI CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que as técnicas de análise espectroscópicas Raman e FT-IR mostraram-se de grande importância na caracterização dos detectores CR-39 e DAP. Os processos de caracterização para o detector CR-39 foi realizado: *i)* sem ataque químico e sem irradiação; *ii)* irradiado com partículas alfa com fluências da ordem de 10¹² alfas/cm² que é suficiente para preencher totalmente de traços latentes uma área de 1cm²; *iii)* atacado quimicamente durante 40 e 400 minutos sendo que 40 minutos é o tempo de ataque mínimo para observar os traços ao microscópio óptico e o tempo de 400 minutos corresponde ao tempo do ataque químico padrão.

Os espectros micro-Raman e FT-IR no CR-39 sem irradiação e sem ataque químico são característicos e similares aos encontrados na literatura. Estes espectros servem como controle da estrutura molecular do detector sem nenhum tipo de danificação.

Os detectores CR-39 foram adquiridos em formato retangular de 3,5 x 1,2 cm de lado e com espessuras de 1mm. Três destes detectores foram irradiados com partículas alfa em tempos de 6, 12 e 24 horas, o que fornece uma fluência de 1×10^{12} , 2×10^{12} e 4×10^{12} alfas/cm², respectivamente. A irradiação foi feita em uma circunferência de 1cm de diâmetro. Estes detectores foram analisados apenas pela técnica Raman.

Por outro lado, outros detectores CR-39 foram irradiados durante 120 e 240 horas (fluência de $1,6 \times 10^{13}$ e $3,2 \times 10^{13}$ alfas/cm²) e caracterizados: i) sem irradiação e sem ataque químico e ii) após a irradiação com partículas alfa com fluências da ordem de 10^{13} alfas/cm² e sem ataque químico via espectroscopia FT-IR. Os resultados obtidos com estas irradiações proporcionaram elementos para uma melhor compreensão sobre as análises realizadas com os detectores CR-39 irradiados em tempos de 6, 12 e 24 horas após a irradiação e o ataque químico nos tempos de 40 e 400 minutos.

Os detectores DAP, devido a sua insensibilidade a detecção de partículas alfas, foi enviado ao IPEN/CNEN para ser irradiado no reator nuclear com uma fluência da ordem de 10^{14} nêutrons/cm². Feita a irradiação, estes detectores foram caracterizados da seguinte maneira: i) sem ataque químico e sem irradiação; ii) irradiado; iii) atacado quimicamente durante 5, 10, 15 e 20 minutos, sendo que com o ataque de 5 minutos não foi possível a visualização de traços via microscopia óptica.

Os espectros Raman e FT-IR dos diferentes detectores sem irradiação e sem ataque químico puderam ser analisados através das análises espectrais FT-IR dos detectores CR-39, Policarbonato Makrofol e LR-115 encontradas na literatura. Pôde-se realizar tal comparação entre os espectros obtidos com a literatura, pelo fato de todos os detectores poliméricos pertencerem a classe dos poliésteres. Estes espectros servem como controle da estrutura molecular do detector sem nenhum tipo de danificação.

Essas análises espectroscópicas são fundamentais para compreender quais ligações químicas sofreram influência da irradiação com partículas alfas e nêutrons e do ataque químico. Essas ligações químicas se rompem, resultando em ligações pendentes que se rearranjam formando novos grupos funcionais. Como observado nas análises espectrais do CR-39, e DAP via técnica espectroscópica FT-IR, as ligações de carbono são significativamente quebradas. Esta diminuição de densidade dos compostos pode ser observada através da diminuição da intensidade de fótons/s e menor absorção de radiação

infravermelha. Esta quebra das ligações resulta na recombinação de novas ligações como os compostos OH e CO₂ após a interação com a radiação. Porém, nas análises realizadas com o detector DAP, depois de efetuado o ataque químico, observa-se uma diminuição do composto CO₂. Talvez, esta diminuição deva-se ao processo de difusão deste composto.

Os espectros Raman e FT-IR mostram como o CR-39 e o DAP perdem enlaces químicos em função da irradiação. Cabe ressaltar que a energia das partículas alfa é da ordem de MeV enquanto a energia entre os enlaces químicos é da ordem de eV, ou seja, uma partícula alfa danifica a estrutura molecular do detector criando o denominado traço latente. Assim os espectros obtidos fornecem dados muito importantes para entender a estrutura do traço latente ou nano-traço. Ainda pretende-se fazer algumas irradiações mais intensas e depois de uma análise global poderemos ter alguns parâmetros que nos permita entender melhor a estrutura do traço latente.

REFERÊNCIAS

- Abramowitz, M.; Davidson, M. W. (2007). Introduction to Microscopy.
- Abu-Jarad, F.; Wilson, C. K.; Fremlin, J. H. (1981). The registration of the alpha particles from polonium isotopes plated-out on the surface of the plastic detectors LR-115 and CR-39. *Nuclear Tracks*, vol. 5, 285-290.
- Barillon, R., Yamauchi, T. (2003). Chemical bond scission induced by ${}^1\text{H}^+$, ${}^{16}\text{O}^{8+}$, and γ -rays in a cellulose nitrate detector (O-082). *Nuclear Instruments and methods in Physics Research, Section B*, vol.208 336-339.
- Bellamy, L. J. (1975). The Infrared Spectra of Complex Molecules, Ed. Chapman and Hall.
- Bugay, D. E.; Martogolio Smith, P. A. (2008) in: S. Jickells, A. Negrusz (Eds.), *Clarke's Analytical Forensic Toxicology*, 3^a ed., Pharmaceutical Press, London, pp. 455–468 (Capítulo 17).
- Cartwright, B. G., Shirk, E. K., Price, P. B. (1978). A nuclear-track recording polymer of unique sensitivity and resolution. *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 153, 457–460.
- Chapiro, A. (1988). *Nuclear Instruments and Methods B*, vol. 32, 111-114.
- Chong, C. S., Ishak, I., Mahat, R. H., Amin, Y. M. (1997). UV-Vis and FTIR spectral studies of CR-39 plastics irradiated with X-rays. *Radiation Measurements*, vol. 28, 119–122.
- Collver, M. M., Benton, E. V., Henke, R. P. (1965). AEC accession No. 4251, USNRDL-TR-917.
- Darraud, C., Bennamane, B., Gangnadre, C., Decossas, J. L., Vareille, J. C. (1994). Optical modifications of polymers by ion beam irradiation. *Polymer* 35, vol. 11, 2447-2451.
- Das, R. S., Agrawal, Y. K. (2011). Raman Spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 57, 163-176.
- De Paulo, S. R. (1991). Dosimetria ambiental de Rn-222 e filhos: Medida da eficiência absoluta do CR-39 levando-se em conta os efeitos do plate-out e fatores ambientais, PhD. teses, UNICAMP, Campinas, S.P., BRASIL.
- Delgado, A. O. (2007). Estudo da formação de rastros nucleares em polímeros. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física, São Paulo, S. P., BRASIL.
- Dias, A. N. C., Tello, S. C. A., Constantino, C. J. L., Soares, C. J., Novaes, F. P., Araya, A. M. O. (2008). Micro-Raman spectroscopy and SEM/EDX applied to improve the zircon fission track method used for dating geological formations. *Journal of RAMAN SPECTROSCOPY*, vol. 40, 101-106.

Durrani, S. A., Bull, R. K. (1987). Solid State Nuclear Track Detection: Principles, Methods and Applications. Pergamon Press, Oxford.

El-Shahawy, M., Hussein, A., Tawansi, A. (1992). CR-39 as a gamma dosimeter: dielectric and infrared studies. *J. Mater. Sci.* vol. 27, 6605–6608.

Fleischer, R. L.; Price, P. B.; Walker, R. M. (1975). Nuclear tracks in solids: Principles and Applications. *University of Californi Press*, Berkeley.

Knoll, G. F., (1989). Radiation Detection and Measurement. Ed. John Wiley & Sohns, 2^a ed.

Kodaira, S., Aasaeda, M., Doke, T., Hareyama, M., Hasebe, N., Ogura, K., Yasuda, N., Tsuruta, T., Kori, Y., (2008). Track detector of CR-39-DAP-copolymer with variable threshold to detect trans-iron nuclei in galactic cosmic rays. *Radiation Measurements*, vol. 43, S52-S55.

Koenig, Jack L. (1999). Spectroscopy of Polymers (2^a ed.).

Li, R.; Li C.; He S.; Di, M.; Yang, D. (2007). Radiation effects of KeV protons on optical properties of aluminized Kapton film. *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, 1200-1204.

Malek, M. A., Chong, C. S. (2002). Generation of CO₂ in γ -ray-irradiated CR-39 plastic. *Radiation Measurements*, vol. 35, 109-112.

Mitchell, J. W.; Addagada, A. (2007). *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, 691-698.

Multitec (Equipamentos para laboratório). <http://www.multitecrs.com.br/index.php>, consultado em 05/10/2011.

Nikezic, D., Yu, K. N. (2004). Formation and growth in nuclear track materials. *Material Science and Engineering R*(46), 51-123.

Nova Ética (Manual do usuário – Banho Ultratermostato Criostato).

Oda, K., Yoshida, K., Yamauchi, T., Honda, Y., Ikeda, T., Tagawa, S. (1997). Effects of low-LET radiations on CR-39 track detector. *Radiation Measurements*, vol. 28, 85–88.

Puglisi, O.; Chipara, M.; Enge, W.; Compagnini, G. ; Reyes-Romero, J. ; Bacmeister, U. ; Chipara, M. D. (2000). Spectroscopic investigations on ion beam irradiated polycarbonate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 166 - 167, 944 - 948.

Raman, C. V.; Krishnan, R. S. *Nature* 121 (1928) 501.

Rodrigues, M. (2011). Material de Estudo 9 ano – Microscópio. <http://profmichellyrodrigues.blogspot.com/2011/04/partes-mecanicas-e-opticas-o.html>, consultado em 10/10/2011.

Saad, A. F., Atwa, S. T., Yasuda, N., Fujii, M., (2001). FT-IR spectroscopy of carbon dioxide in CR-39 and SR-90 track detectors irradiated with ions and gamma-rays at different energies and fluencies. *Radiation Measurement*, vol. 34, 51-54.

Sherman Hsu, C. P. Infrared Spectroscopy. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry (Capítulo 15).

Singh, N. L.; Anjum Quresh; Singh, F.; Avasthi, D. K. (2007). Modifications of polycarbonate induced by swift heavy ions. *Materials Science and Engineering A*, vol. 457, 195-198.

Socrates, G. (1980). Infrared Characteristic Group Frequencies, Ed, John Wiley & Sons.

Phukan, T.; Kanjilal, D.; Goswamia, T. D.; Dasa, H. L. (2003). *Radiation Measurements*, vol. 36, 611-614.

Stejny, J. (1987). The polymer physics of CR-39 – the state of understanding. *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 20, 31-36.

Surinder, S. and Prasher, S. (2006). A comparison of modification induced by Li^{3+} and O^{6+} ion beam to Mikrofol-KG and CR-39 polymeric track detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, vol. 244, 252-256.

Tawara, H. (1998). CR-39 plastic dosimeter for high gamma-dose measurements. Proceedings of the 12th Workshop on Radiation Detectors and their Uses. KEK - Proceedings. vol. 98-4, 264-270.

Tse, K. C. C.; Ng, F. M. F.; Nikezic, D.; Yu, K. N. (2007). *Nuclear Instruments and Methods B*, vol. 263, 294-299.

Tsuruta, T. (1999). Characteristics of diallyl phthalate resin as a fission track detector. *Radiation Measurements*, vol. 31, 99-102.

Tsuruta, T. (2001). Reduction in etching time for fission tracks in diallyl phthalate resin. *Radiation Measurements*, vol. 34, 167-170.

Tsuruta, T., Yoshioka, T., Koguchi, Y., Koori, Y., Honda, K. (2005). Detection of fission tracks on resin plates formed from three kinds of DAP monomers. *Radiation Measurements*, vol. 40, 396-400.

Zhu, Z.; Liu, C.; Liu, J.; Jin, Y. (2002). *Nuclear Instruments and Methods B*, vol. 193, 271-277.

Waheed, A., Forsyth, D., Watts, A., Saad, A.F., Mitchell, G.R., Farmer, M., Harris, P.J.F. (2009). The track nanotechnology. *Radiation Measurements*, vol. 44, 1109-1113.

Willard, H.H.; Merritt, L.L.; Dean, J. A.; Settle, F. A. Instrumental Methods of Analysis, 7^a ed., CBS Publishers, New Delhi.

Yamauchi, T., Tanniguchi, T., Oda, K. (1999). UV-Visible spectral study on the latent tracks of light ions in CR-39 plastics detector. In Proceedings of the 12th Workshop on Radiation Detectors and their Uses. KEK-Proceedings vol. 99-8, 45–55.

Yamauchi, T., Ichijo, H., Oda, K. (2000). Gamma-ray and ions irradiation effects on the optical property of CR-39 detector and their latent track size. Proceedings of the First international Symposium on Supercritical Water-cooled Reactors, Design and Technology. vol. 407, 274–287.

Yamauchi, T., Takada, S., Ichijo, H., Oda, K. (2001). Raman and near-IR study on proton irradiated CR-39 detector and the effect of air-leakage damage formation. *Radiation Measurements*, vol. 34, 69-73.

Yamauchi, T. (2003). Studies on the nuclear tracks in CR-39 plastics. *Radiation Measurements*, vol. 36, 73-81.

Yamauchi, T.; Barillon, R.; Balanzat, E.; Asuka, T.; Izumi, K.; Masutani, T.; Oda, K. (2005). Yields of CO₂ formation and scission at ether bonds along nuclear tracks in CR-39. *Radiation Measurements*, vol. 40, 224-228.

Yoshida, K., Yamauchi, T., Oda, K., Ikeda, T., Honda, Y., Tagawa, S. (1997). Changes in characteristics of CR-39 track detector by gamma and electron irradiation. *Ion. Radiation (Housyasen)*, vol. 23, 113–119 (em japonês).

Young, D.A. (1958). Etching of radiation damage in lithium fluoride. *Nature* 182, 375.