



COPPE/UFRJ

ANÁLISE DE OSSO SUÍNO IRRADIADO UTILIZANDO ESPALHAMENTO
COERENTE DE RAIOS X E RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Fausto Amaro da Silva Araujo

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Nuclear

Orientadores: Delson Braz

Edgar Francisco Oliveira de Jesus.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2009

ANÁLISE DE OSSO SUÍNO IRRADIADO UTILIZANDO ESPALHAMENTO
COERENTE DE RAIOS X E RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Fausto Amaro da Silva Araujo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA NUCLEAR.

Aprovada por:

Prof. Delson Braz, D.Sc.

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc

Prof. Regina Cely Rodrigues Barroso, D.S.c

Dr. Marcus Alexandre Vallim de Alencar, D.S.c

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2009

Araujo, Fausto Amaro da Silva

Análise de osso suíno irradiado utilizando espalhamento coerente de raios X e Ressonância Paramagnética Eletrônica / Fausto Amaro da Silva Araujo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XI, 62 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Delson Braz

Edgar Francisco de Jesus

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 58-62.

1. RPE. 2. Espalhamento coerente de raios X. 3. Osso suíno. I. Braz, Delson *et al*/ II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

**Aos meus pais, Angelino e Joana D'arc,
e minha irmã Viviane.**

AGRADECIMENTOS

Ao Pai Celestial, que escrevendo certo em linhas tortas, me conduziu a chegar onde estou agora.

A minha família, por todo apoio não apenas durante meu curso de mestrado, mas em toda minha vida.

A minha namorada Geisiane, pelo apoio, compreensão e paciência ao me ouvir falando sobre absorção de microondas por espécies paramagnéticas, mesmo sem ter a mínima idéia do que seja isso.

Aos meus orientadores, Delson Braz e Edgar Francisco, pelo apoio e incentivo.

Aos colegas do LIN, especialmente o Edson e o Leonardo, que sem sua ajuda e troca de experiências, minha jornada teria sido muito mais difícil e confusa.

Aos colegas da turma de Física Nuclear Aplicada do ano de 2007, a turma mais unida que tive a honra de pertencer.

Às meninas da turma de Dosimetria Básica de 2008, que elaboraram o “milagroso funil”, que melhorou muito a qualidade de minhas medidas.

Aos funcionários do LIN e do PEN, que sempre estiveram dispostos a ajudar em tudo o que precisei.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DE OSSO SUÍNO IRRADIADO UTILIZANDO ESPALHAMENTO COERENTE DE RAIOS X E RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Fausto Amaro da Silva Araujo

Fevereiro/2009

Orientadores: Delson Braz

Edgar Francisco Oliveira de Jesus.

Programa: Engenharia Nuclear

Ossos suínos são frequentemente utilizados como modelo biológico em vários estudos a respeito de ossos humanos. Sendo assim, neste trabalho, amostras de ossos suínos foram irradiados com doses de 50 a 500 Gy. As amostras foram inicialmente analisadas utilizando-se a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Depois, amostras irradiadas com as mesmas doses foram analisadas através da técnica de Difração de Raios X. Todas as medições foram realizadas utilizando-se os equipamentos disponíveis no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN/COPPE–UFRJ). A dose absorvida pelas amostras foi determinada por RPE, porém, as medidas só foram compatíveis com os valores esperados para doses acima de 200 Gy. Através do teste de t-Student, verificou-se que existem diferenças significativas entre os perfis de difração das amostras controle e das amostras irradiadas. Os resultados desse trabalho mostraram que o processo de irradiação, com as doses utilizadas, provoca alterações em nível molecular nos ossos, e que com o sistema dosimétrico utilizado só é apropriado para doses relativamente elevadas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SWINE BONE ANALYSIS USING X-RAY COHERENT SCATTERING AND
ELECTRONIC PARAMAGNETIC RESONANCE

Fausto Amaro da Silva Araujo

February/2009

Advisors: Delson Braz
Edgar Francisco Oliveira de Jesus.

Department: Nuclear Engineering

Swine bones are frequently used as a biological model in many studies about human bones. So that, in this work, some swine bone samples were irradiated with doses between 50 and 500 Gy. The samples were initially analyzed using the Electron Paramagnetic Resonance (RPE) technique. After that, some samples irradiated with the same doses were analyzed using the X-ray Diffraction (XRD) technique. All the measurements were done using the materials available in the Nuclear Instrumentation Laboratory (LIN – COPPE – UFRJ). The absorbed doses were determined using RPE, but the measurements were compatible with the waited values just for the doses above 200 Gy. Through the t-Student test, we checked there are significant changes between the diffraction profiles of the control samples and the irradiated samples. The results of this work show the irradiation process, with the used doses, causes changes in molecular level in bones. It was possible to conclude that the dosimeter system used is appropriate just for relatively high doses.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – OSSO SUÍNO COMO MODELO BIOLÓGICO.....	1
1.2 – DOSIMETRIA RPE.....	1
1.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	4
1.4 – OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	4
CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 – O TECIDO ÓSSEO.....	5
2.1.1 – AS CÉLULAS ÓSSEAS.....	6
2.1.2 – CLASSIFICAÇÃO DO TECIDO ÓSSEO.....	6
2.2 – RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	8
2.2.1 – PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA MATÉRIA.....	8
2.2.2 – A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	9
2.2.3 – O ESPECTRO RPE.....	11
2.2.4 – ANÁLISE DE TECIDOS CALCIFICADOS UTILIZANDO RPE.....	12
2.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	14
2.3.1 – FENÔMENOS DE ESPALHAMENTO.....	16
2.3.1.1 – ESPALHAMENTO THOMSOM.....	17
2.3.1.2 – ESPALHAMENTO RAYLEIGH.....	17
2.4 – NOÇÕES DE ANÁLISE DE DADOS.....	18
2.4.1 – AJUSTE DE FUNÇÕES.....	18
2.4.2 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA.....	20
2.4.2.1 – MEDIDAS DE TENDÊNCIA CENTRAL.....	21
2.4.2.2 – MEDIDAS DE DISPERÇÃO.....	22
2.4.2.3 – TESTES DE HIPÓTESES.....	23
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
3.2 – IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	26
3.3 – ANÁLISE POR RPE.....	27
3.3.1 – A INSTRUMENTAÇÃO.....	27
3.3.2 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS.....	28
3.3.3 – DOSIMETRIA DAS AMOSTRAS.....	30

3.4 – ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	30
3.4.1 – A INSTRUMENTAÇÃO.....	30
3.4.2 – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO.....	32
CAPÍTULO IV – RESULTADOS.....	35
4.1 – ANÁLISE POR RPE.....	35
4.1.1 – OTIMIZAÇÃO DOS PARAMETROS DE OPERAÇÃO.....	35
4.1.2 – DOSIMETRIA DAS AMOSTRAS.....	35
4.2 – ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	35
4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS DE DIFRAÇÃO.....	41
4.2.2 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO.....	42
4.2.3 – TESTES DE HIPÓTESES.....	48
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	55
5.1 – RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	55
5.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	56
5.3 – TRABALHOS FUTUROS.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. II -1 – Alguns dos elementos ósseos.....	7
Fig. II – 2 – O spin dos elétrons inicialmente aleatórios (a) se orientam na direção de um campo magnético externo (b).....	9
Fig. II – 3 – Absorção de energia eletromagnética por átomos livres.....	10
Fig. II – 4 – Espectro de absorção de potência, onde Br é o campo de ressonância	12
Fig. II -5 – Derivada primeira do espectro de absorção	12
Fig. II – 6 – O método da dose aditiva para reconstrução da dose de uma amostra	13
Fig. II – 7 – Perfil de difração do NaCl.....	14
Fig. II – 8 – Espalhamento de raios x.....	15
Fig. III – 1 – Amostras de ossos suínos.....	25
Fig. III – 2 – Osso suíno pulverizado.....	26
Fig. III – 3 – Irradiador Gammacel 220 Excel.....	27
Fig. III – 4 – Espectrômetro RPE Bruker EMS 104.....	28
Fig. III – 5 – Amostra no simulador de cavidade.....	29
Fig. III – 6 – Difratorômetro Shimadzu XRD 6000.....	31
Fig. III – 7 – Perfil de uma amostra de osso não-irradiada.....	33
Fig. IV – 1 – Potência x dupla integração.....	35
Fig. IV – 2 – Modulação x largura da linha.....	36
Fig. IV – 3 – Sinal RPE de uma amostra não irradiada.....	37
Fig. IV – 4 – Sinal ERP de uma amostra irradiada com 100 Gy.....	37
Fig. IV – 5 – Sinal ERP de uma amostra irradiada com 300 Gy.....	38
Fig. IV – 6 – Sinal ERP de uma amostra irradiada com 500 Gy.....	38
Fig. IV – 7 – Dosimetria pelo método das doses aditivas de uma amostra irradiada com 300 Gy.....	39
Fig. IV – 8 – Compatibilidade dos valores de dose medidos em relação aos valores irradiados.....	40

Fig. IV – 9 – Perfil de difração de uma amostra de osso suíno.....41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III - 1: Parâmetros de operação do difratômetro de raios x.....	32
Tabela IV - 1: Caracterização do perfil de difração de 0 Gy (n=22).....	42
Tabela IV - 2: Caracterização do perfil de difração de 50 Gy (n=16).....	43
Tabela IV - 3: Caracterização do perfil de difração de 100 Gy (n=16).....	44
Tabela IV - 4: Caracterização do perfil de difração de 200 Gy (n=16).....	45
Tabela IV - 5: Caracterização do perfil de difração de 300 Gy (n=16).....	46
Tabela IV - 6: Caracterização do perfil de difração de 400 Gy (n=16).....	47
Tabela IV - 7: Caracterização do perfil de difração de 500 Gy (n=16).....	48
Tabela IV - 8: Teste t-Student para amostras de 50 Gy.....	49
Tabela IV - 9: Teste t-Student para amostras de 100 Gy.....	50
Tabela IV - 10: Teste t-Student para amostras de 200 Gy.....	51
Tabela IV - 11: Teste t-Student para amostras de 300 Gy.....	52
Tabela IV - 12: Teste t-Student para amostras de 400 Gy.....	53
Tabela IV - 13: Teste t-Student para amostras de 500 Gy.....	54

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 – Suínos como modelo biológico

Ossos suínos vêm sendo utilizados, na pesquisa experimental, para aumentar o conhecimento sobre ossos humanos, sugerindo que a densidade e metabolismo ósseo é semelhante em ambas as espécies (Trento, 2006).

Suínos têm sido utilizados em estudos sobre implantes dentários. (Wierzchos et AL, 2008) utilizaram suínos para avaliar a biocompatibilidade de implantes dentários de titânio através das técnicas de Microscopia Eletrônica por Escaneamento (SEM) e Imageamento por Elétrons Retroespalhados (BSE), de forma que foi possível avaliar o contato entre a superfície do implante e a superfície óssea que o rodeia. (Meyer et al 2004), também utilizaram implantes de titânio em ossos suínos, e verificaram através das técnicas SEM, Microscopia por Transmissão de Elétrons (TEM) e também através de estudos histológicos que os implantes foram bem incorporados ao tecido ósseo.

(Sachs et al, 2008) sumarizaram vários dos avanços recentes dos xenotransplantes entre suínos e primatas, analisando os resultados alcançados em vários órgãos, inclusive ossos.

1.2 – Dosimetria RPE

Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma técnica de espectrometria baseada na absorção de energia eletromagnética por elétrons desemparelhados na presença de um forte campo magnético. Esta técnica possui a vantagem de que, ao

interagir com a hidroxiapatita (porção mineral de ossos e dentes), a radiação ionizante produz radicais livres estáveis, cuja concentração possui dependência linear com a dose absorvida (Schauer et al, 1996). Sendo assim, é possível construir uma curva de calibração concentração x dose que permite a determinação da dose aplicada em mostras irradiadas com doses desconhecidas (Desrosiers & Schaer, 2001).

A dosimetria RPE tem sido utilizada na medição da dose absorvida por ossos e dentes em caso de acidentes. Schauer et al utilizou dosimetria RPE para determinar a dose absorvida pelos dedos de um operário exposto a um feixe de um acelerador industrial (Schauer et al, 1996). Trompier et al mediram a dose absorvida por pacientes expostos acidentalmente a uma alta dose de radiação em radioterapia (Trompier et al, 2007).

A técnica de dosimetria RPE também pode ser utilizada em dosimetria médica. (Schauer, Akinori, Romanyukha, 2007) utilizaram alanina como dosímetro em radioterapia. (Ciesielski et al 2007) utilizaram a técnica de dosimetria RPE para medir a dose absorvida por dentes de pacientes submetidos à radioterapia.

Além disso, a espectrometria RPE é amplamente utilizada na detecção e dosimetria de alimentos irradiados. O padrão europeu de detecção de alimentos irradiados utiliza RPE nos ossos para dosimetria de galinha, peixe e pernas de rã irradiados, RPE na celulose no controle de morangos e páprica e no açúcar cristalino no controle de mamão, manga, figos secos e passas irradiados. (Almeida, 2006).

1.3 – Difração de raios X

Difração de raios X é uma técnica de medida baseada no espalhamento coerente de raios x. Ela possui a vantagem de fornecer informações sobre a estrutura

molecular, e às vezes até atômica, da amostra analisada (Goñi & Alonso, 2000). Através de um detector convenientemente posicionado, é possível construir-se um gráfico conhecido como perfil de difração ou difratograma, que constitui a “assinatura” do material analisado (Amorim, 2007).

A técnica de difração de raios X vem sendo utilizada na caracterização de diversos materiais, tendo, desse modo, várias aplicações práticas. Podemos citar Oliveira, (2008) e Amorim, (2007), que utilizaram espalhamento coerente de raios X no estudo do inchamento de argilomineirais. Essa técnica pode ser utilizada também no controle de alimentos irradiados (Almeida, 2006).

Na área médica, podemos citar (Castro, 2006), que utilizou a técnica de tomografia por difração de raios x no estudo de tecidos biológicos, no caso mama, útero e rim, de forma que foi possível verificar diferenças estruturais entre os tecidos saudáveis e patológicos. Filgueiras, (2006) utilizou difração de raios x para caracterizar o tecido sanguíneo, e Pinto, (2008) verificou a diferença entre perfis de difração entre amostras de sangue não irradiadas e irradiadas.

Existem vários estudos envolvendo difração de raios X em ossos, com objetivos distintos. Barroso relacionou a área sob picos de difração e a densidade mineral em ossos (Barroso et al, 2007).

Michel et al utilizou difração de raios x para investigar o efeito do aquecimento em ossos de cervo (Michel et al, 1998).

Almer e Stocku utilizaram a técnica de difração de raios x para estudar tensões em ossos caninos (Almer & Stock, 2005).

Rokita quantificou o grau de alinhamento (orientação) dos minerais em ossos trabeculares através da área sob picos de difração (Rokita et al, 2005).

1.4 – Objetivos e organização do trabalho

Este trabalho tem como objetivos a dosimetria e avaliação dos efeitos moleculares pelo processo de irradiação em ossos. Ossos humanos são expostos à radiação em várias ocasiões, seja em casos de radioterapia ou radiodiagnóstico (Schauer, Akinori, Romanyukha, 2007), exposições acidentais (Schauer et al, 1996) ou quando em bancos de ossos, onde ossos são conservados através de irradiação (Azar 2009).

Foram utilizados ossos suínos como modelo para estudar os efeitos em ossos humanos, já que ossos suínos são baratos e de fácil obtenção.

A técnica de RPE foi utilizada com o objetivo de verificar sua viabilidade, na medição da dose absorvida por ossos, no caso de exposições crônicas localizadas.

A técnica de difração de raios X foi utilizada, primeiramente, na caracterização do osso suíno não irradiado. Em seguida, foram caracterizados ossos irradiados com doses distintas, a fim de verificar se ocorreram modificações em seus perfis. Alterações nos perfis de difração das amostras irradiadas significam a existência de alterações em suas estruturas moleculares.

No capítulo II deste texto, são discutidas as bases teóricas deste trabalho, que é a morfologia e fisiologia dos ossos humanos e de mamíferos em geral e as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica e Difração de Raios-X. No capítulo III, são explicados detalhadamente os materiais utilizados e técnicas empregadas neste trabalho, com detalhes sobre a obtenção e preparação das amostras, características dos equipamentos utilizados e as técnicas de medição. No capítulo IV, são apresentados os resultados experimentais e no último capítulo, os resultados são discutidos, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são explicadas as bases teóricas desse trabalho. Começamos com uma explanação básica sobre o tecido ósseo. Em seguida, são explicados a Ressonância Paramagnética Eletrônica e a Difração de Raios-X, que são as técnicas de espectrometria utilizadas neste trabalho. Finalizando, há uma discussão sobre os métodos de análise de dados utilizados.

2.1 – O Tecido ósseo

O tecido ósseo é um tecido conjuntivo bem rígido, encontrado no esqueleto dos vertebrados, onde ele é o tecido mais abundante (Nogueira, 2008). Suas funções são dar suporte ao corpo e permitir a locomoção do indivíduo. O osso é composto por uma parte mineral, constituído basicamente por hidroxiapatita, cuja fórmula química é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, além de uma porção orgânica. (Hiller e Wess, 2006).

A principal proteína que compõe o tecido ósseo é o colágeno tipo I, composta por três cadeias polipeptídicas helicoidais, enroladas juntas em uma estrutura helicoidal tripla, onde as hélices são arranjadas em fibrilas. Há ainda outras proteínas, como a osteocina. Existem ainda porções minerais dentro e ao redor das fibrilas. Essa porção mineral é a responsável pela rigidez do tecido ósseo (Hiller e Wess, 2006).

2.1.1 – As células ósseas

As principais células encontradas no tecido ósseo são os osteoblastos, osteoclastos e osteócitos (Nogueira, 2008).

Os osteoblastos são as células responsáveis pela formação do osso. Elas fixam a matriz de colágeno, na qual o mineral é posteriormente depositado, e estas provavelmente têm algum papel na sua mineralização.

Os osteoclastos são as células destruidoras do osso. São células grandes e multinucleadas, derivadas de células precursoras presentes no sangue. Destroços das estruturas ósseas são colocadas em pequenas vesículas que passam através do corpo da célula e são depois despejadas. Após terminarem seu trabalho, os osteoclastos desaparecem e presumidamente morrem.

Os osteócitos são as células do corpo ósseo, que derivam dos osteoblastos. Elas estão aprisionadas no osso compacto e se conectam às células vizinhas através de pequenos canais com 0,2 a 0,3 μm de diâmetro. (Currey, 2002).

2.1.2 – Classificação do tecido ósseo

Existem várias maneiras de se classificar o tecido ósseo. Uma das formas de se fazer essa classificação é de acordo com a sua forma. Os ossos podem ser longos, curtos, chatos, irregulares e sesamóides.

Os ossos longos são estruturas tubulares, como os úmeros nos braços e as falanges nos dedos. Os ossos curtos são cúbicos e são encontrados apenas no tornozelo e no punho. Os ossos chatos possuem a função de proteger certos órgãos, como por exemplo, os ossos do crânio que protegem o cérebro. Os ossos irregulares, tais como os ossos da face, possuem diferentes formas. Os ossos semamóides se desenvolvem em certos tendões, com o intuito de protegê-los. (Moore e Agur, 2007).

Outra forma de se classificar o tecido ósseo é como tecido cortical ou compacto e tecido trabecular ou esponjoso. Ambos possuem o mesmo tipo de células e substâncias intercelulares, mudando entre si apenas a disposição de seus elementos e a quantidade de espaços medulares. (Nogueira,2008)

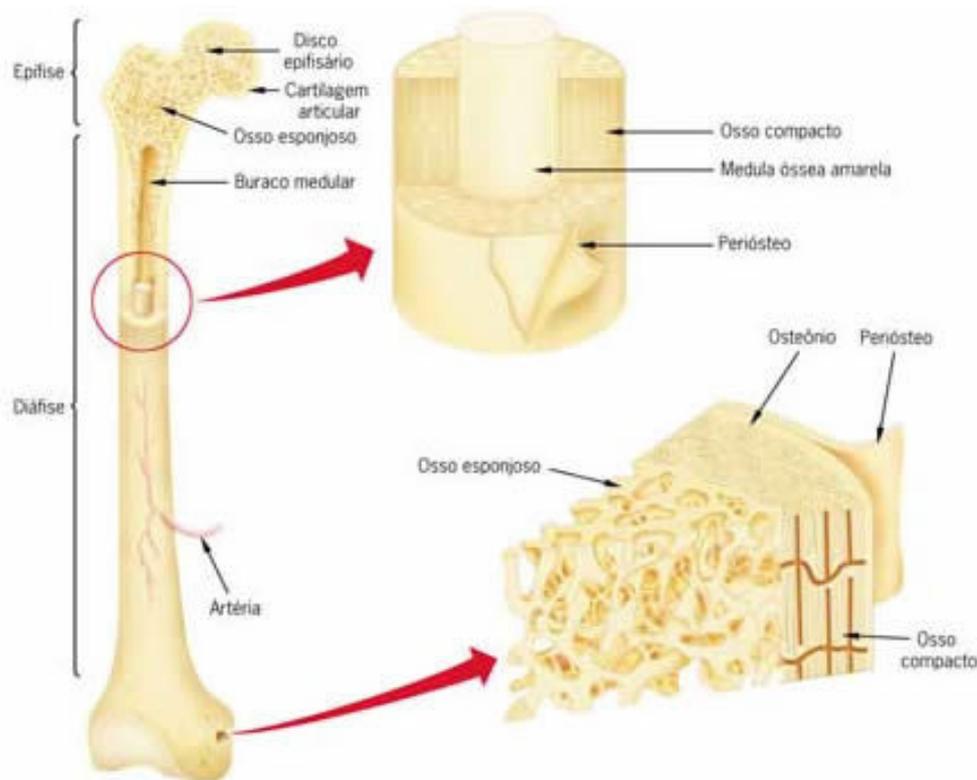


Fig. II-1: Alguns dos elementos ósseos

No tecido ósseo trabecular, as lamínulas de tecido ósseo são irregulares em forma e tamanho, e se arranjam de forma a deixar entre si espaços ou lacunas que se comunicam umas com as outras, chamadas trabéculas. (Nogueira,2008). Essas trabéculas possuem aproximadamente 0,1mm de diâmetro e 1 mm de extensão. Na maioria dos casos, o osso trabecular é revestido por osso cortical (Currey, 2002).

No tecido ósseo compacto, as lamínulas de tecido ósseo são fortemente unidas umas as outras, sem que haja espaços entre elas. Por esta razão, este tecido é mais rígido e denso. Apresenta ainda um conjunto de canais que são percorridos por nervos

e vasos sanguíneos: canais de Wolkmann e canais de Havers. Por ser uma região irrigada e enervada, os ossos têm sensibilidade, alto metabolismo e capacidade de regeneração. (Nogueira 2008)

2.2 – Ressonância Paramagnética Eletrônica

2.2.1 – Propriedades magnéticas da matéria

A imantação **M** de um material é definida como o momento magnético por unidade de volume. A susceptibilidade magnética por unidade de volume é definida pela equação

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B}$$

Onde μ_0 é a permissividade magnética do vácuo, M a imantação e B é a intensidade do campo magnético macroscópico.

A susceptibilidade magnética determina o comportamento magnético de um material. Materiais que possuem susceptibilidade magnética negativa são chamados de *diamagnéticos*. Já aqueles que possuem susceptibilidade magnética positiva são chamados *paramagnéticos*. Discutiremos abaixo alguns casos em que ocorre o paramagnetismo (Kittel et al, 1995):

- Átomos, moléculas e defeitos em redes que possuem número ímpar de elétrons, de modo que, neste caso, o número de spin total não pode ser nulo, onde temos, por exemplo, átomos livres de sódio e radicais orgânicos livres;
- Átomos livres e íons que contenham uma camada eletrônica interna incompleta;
- Íons que tenham a mesma estrutura eletrônica dos elementos de transição, terras raras e actínídeos, como, por exemplo, os íons Mn^{2+} e U^{4+} ;

- Uns poucos elementos que possuem número par de elétrons, tais como o oxigênio molecular;
- Metais.

2.2.2 – A ressonância paramagnética eletrônica

A espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), também conhecida como Ressonância de Spin Eletrônico (ESR), fundamenta-se no fenômeno de absorção de microondas por íons ou moléculas paramagnéticas na presença de um campo magnético estático (Santos, 2006). Quando elétrons desemparelhados são submetidos a um campo magnético estático, as direções do spin desses elétrons, que são inicialmente aleatórias, se orientam de forma a terem o sentido igual ou contrário ao campo magnético. Essas duas situações são energeticamente distintas e conhecidas como “spin up” e “spin down”. (figura II-2). (Ikeya, 1993).

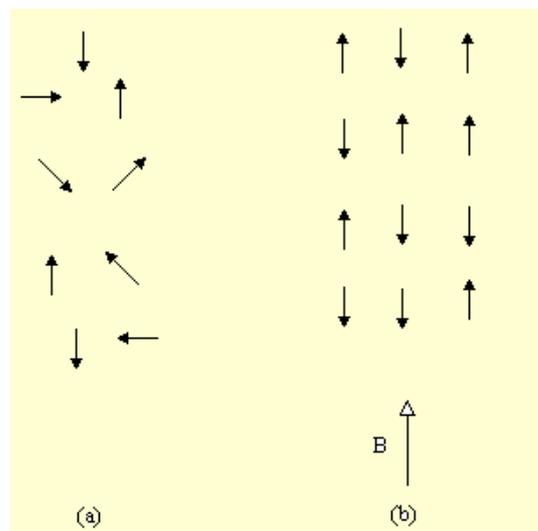


Fig II-2: O spin dos elétrons inicialmente aleatórios (a) se orientam na direção de um campo magnético externo (b).

Elétrons livres possuem um momento angular intrínseco, o momento angular de spin. Resulta daí a existência de um momento de dipolo magnético μ_s , dado por:

$$\mu_s = -g_e \mu_b S$$

Onde $g_e = 2,002319$ é uma constante, o fator de Landé para o elétron livre, μ_b é o magnéton de Bohr, e S é o operador de spin, que para o elétron livre tem apenas um autovalor, $\frac{1}{2}$, e sua componente na direção z dois autoestados degenerados, denotados por $[+1/2]$ e $[-1/2]$, com autovalores $m_s = \pm 1/2$, respectivamente.

Quando submetido a um campo magnético estático, o dipolo magnético alinha-se em sua direção e ocorre uma quebra da degenerescência dos autoestados de spin, conhecida como Efeito Zeeman.

Convencionando a direção z paralela ao campo magnético B_0 , as energias possíveis do elétron sob a ação do campo serão:

$$E = \frac{\pm g_e \mu_b B_0}{2}$$

A figura II-3 mostra a separação dos níveis de energia entre os estados up e down:

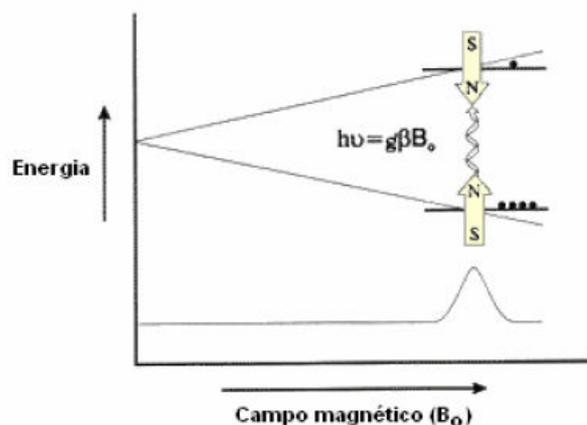


Figura II-3 : Absorção de energia eletromagnética por elétrons livres (Santos, 2006)

A diferença entre estes níveis de energia é dada por

$$\mu_s = -g_e \mu_b B_0$$

Na situação em que uma onda eletromagnética cujo quanta de energia $E = h\nu$, sendo h a constante de Planck e ν a frequência da onda eletromagnética coincide com o valor de ΔE , ou seja,

$$g_e \mu_b B_0 = h\nu$$

ocorre a ressonância paramagnética eletrônica (Ikeya, 1993). Nessa condição, o spin de alguns elétrons muda de orientação. Um dos estados de spin, up ou down, passa a ser mais favorecido que o outro (Mamani, 2007). O valor de g para elétrons livres é 2,0, porém, devido a correções relativísticas (Santos, 2006) e a interação spin órbita (Ikeya, 1993), há um desvio desse valor.

2.2.3 – O espectro RPE

A condição de ressonância RPE pode ser obtida variando-se o campo magnético e mantendo-se a frequência das microondas constante (Ikeya, 1993), possibilitando, assim, a obtenção do espectro para a amostra analisada.

A figura II-4 mostra um espectro de absorção RPE. Na prática, o espectro é registrado na forma da derivada primeira dP/dB , onde P é a potência de microondas absorvida pela amostra e B é o campo magnético (Mamani, 2007).

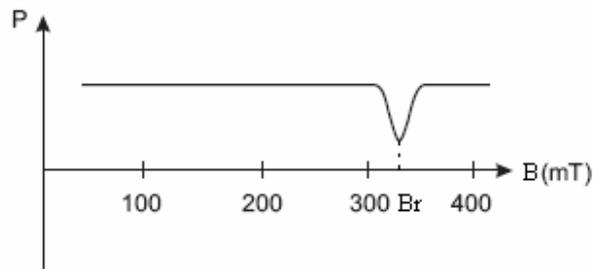


Figura II-4: Espectro de absorção de potência, onde Br é o campo de ressonância
 ((Mamani,2007 – adaptado)

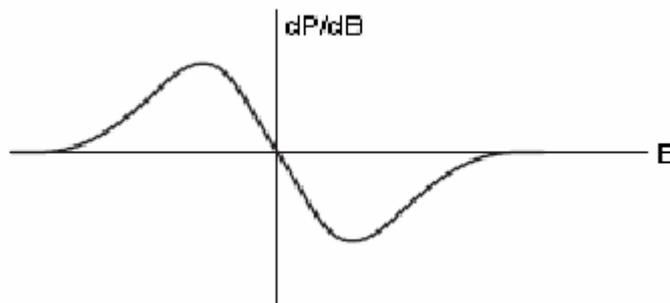


Figura II-5: Derivada primeira do espectro de absorção (Mamani,2007 – adaptado)

O fator g , já citado anteriormente, é um parâmetro de grande importância na análise de um espectro RPE. Elétrons desemparelhados, em diferentes ambientes, têm valores de g ligeiramente diferentes, e essa pequena diferença pode servir para identificar diferentes centros magnéticos (Mamani,2007).

2.2.4 – Análise de tecidos calcificados utilizando RPE

A espectrometria RPE é amplamente utilizada na dosimetria de tecidos calcificados, tais como esmalte dentário, dentina e ossos. O método de dosimetria retrospectiva usando esses tecidos é baseado na medida de radicais livres induzidos por radiações ionizantes na hidroxiapatita. Durante o processo de mineralização da hidroxiapatita, íons de carbonato são incorporados à rede cristalina. Sob a absorção de radiação ionizante, os íons de carbonato capturam elétrons livres da matriz cristalina e

formam radicais livres, nesse caso, o radical CO_2^- , que possui o fator g de aproximadamente 2,002. A quantidade de radicais formados depende da dose absorvida, e esta pode ser quantificada utilizando RPE. (Desrosiers & Schauer, 2001).

A intensidade do sinal de um RPE não indica diretamente a dose absorvida por uma determinada amostra, porém pode ser feita uma calibração intensidade x dose. O método mais utilizado na estimativa da dose absorvida por tecidos calcificados é o chamado Método das Doses Aditivas. Este método consiste em re-irradiar a amostra para construir a curva de calibração específica para aquela amostra. (fig.II-5). Esse método tipicamente requer de 4 a 5 incrementos de dose. A intensidade do sinal do RPE pode ser definida como a amplitude de pico a pico do sinal obtido para aquela amostra (Desrosiers e Schauer, 2001).

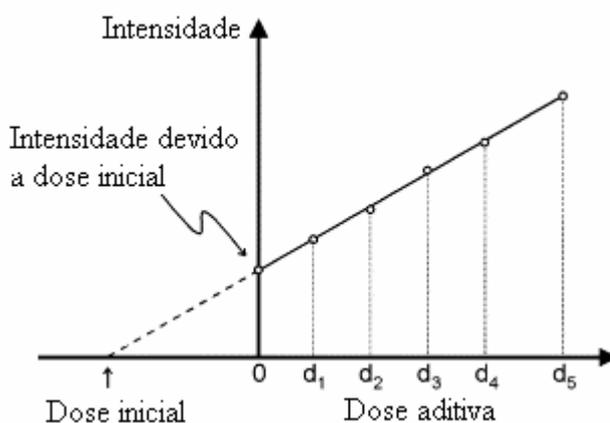


Figura II-6: O método da dose aditiva para reconstrução da dose de uma amostra.

(Desrosiers e Schauer, 2001 - adaptado)

Pela figura II-5, nota-se que a intensidade do sinal do RPE cresce linearmente com a dose. A dose absorvida inicial da amostra é obtida através de uma extrapolação inversa (Desrosiers e Schauer, 2001).

2.3 – Difração de raios X

Quando um feixe de raios X monocromático incide em um cristal sob diferentes ângulos, provocando espalhamento, o feixe difratado pode ser medido por um detector de raios X, posicionado adequadamente, produzindo um gráfico chamado perfil de difração ou difratograma. Este gráfico relaciona a intensidade da radiação medida pelo detector com o ângulo de espalhamento 2θ , que é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. O difratograma é único para cada tipo de cristal e é muitas vezes denominado como a assinatura do material e o perfil de difração de uma mistura é a soma dos perfis de difração de seus constituintes. A figura II-7 mostra um difratograma.(Amorim, 2007).

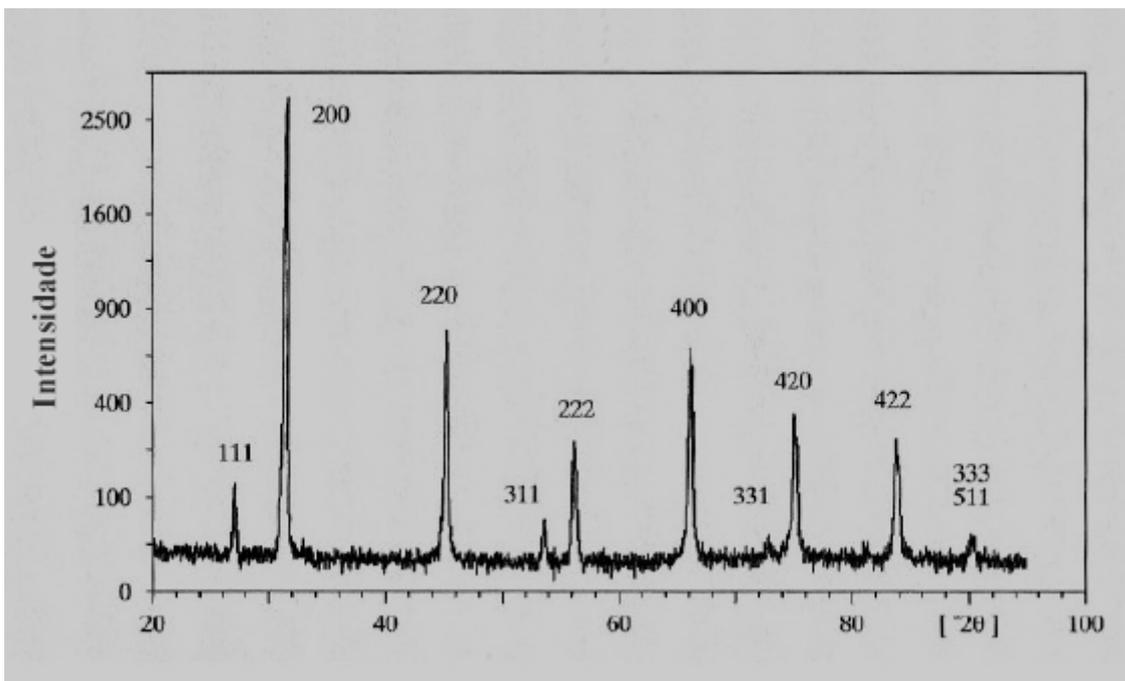


Figura II-7: Perfil de difração do NaCl

Na condição de espalhamento, os raios X quando interagem com o meio, têm seu comprimento de onda incidente associado às dimensões do centro espalhador ou da abertura de uma fenda por onde ele terá que passar (fig. II-8).

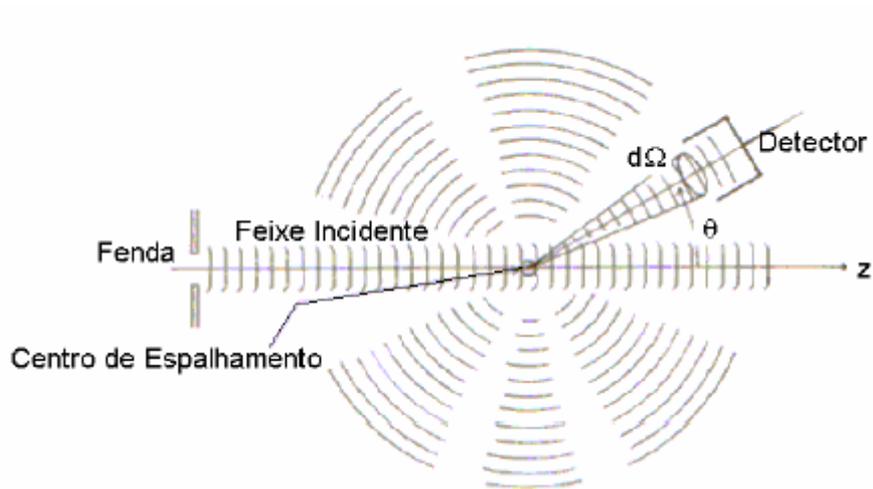


Fig.II-8: Espalhamento de raios x, (Castro, 2006)

Considerando d como a dimensão do centro espalhador ou as dimensões de uma rede cristalina e λ o comprimento de onda da radiação incidente, podemos observar três condições de espalhamento na figura II-6:

Para $d \ll \lambda$, o espalhamento é isotrópico.

Para $d \gg \lambda$, o espalhamento é governado pelas leis da óptica geométrica.

Para $d \approx \lambda$, o fenômeno de difração ocorre, gerando uma dependência angular na radiação espalhada.

O motivo de se usar ondas eletromagnéticas na região dos raios X em cristalografia é devido ao espaçamento entre as camadas de átomos em um cristal possuir a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dessa radiação, onde o fenômeno da difração pode ser observado.

Para obtermos padrões de difração acentuados em cristais, as ondas espalhadas devem interagir construtivamente entre si. Esse fenômeno é conhecido como interferência construtiva e ocorre quando as ondas espalhadas estão em fase, ou seja, a diferença de caminho entre os planos do cristal deve ser a um múltiplo inteiro do

comprimento de onda. Essa condição é atendida quando um conjunto de planos desse cristal satisfaz a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen } \theta$$

onde n é um número inteiro positivo, λ o comprimento de onda da radiação difratada e θ o ângulo de espalhamento (Castro, 2006).

2.3.1- Fenômenos de espalhamento

A radiação espalhada torna-se interessante para o nosso estudo, na medida em que os fótons espalhados carregam informações sobre a estrutura e o tipo do tecido, informação essa que não é considerada na radiologia e/ou tomografia tradicional (Castro, 2006).

O fenômeno de espalhamento é a consequência da interação dos fótons de raios X com os elétrons da rede cristalina do material. O espectro da radiação espalhada é composto por uma componente da mesma energia da radiação incidente e outra com energia menor, sendo que a diferença de energia depende do ângulo de espalhamento (Amorim, 2007).

O espalhamento denominado incoerente, ou inelástico, ocorre quando a radiação incide sobre o meio, interagindo com ele, mudando seu momento linear e energia. Devido à transferência de energia e momento cedida pelo fóton ao meio espalhador, há o surgimento de um novo fóton, com energia e momento menores. Nesse espalhamento, a radiação espalhada não tem direção definida. O espalhamento coerente não possibilita a ocorrência de interferência entre as ondas espalhadas

O espalhamento coerente, ou elástico, ocorre quando a radiação espalhada pelo material apresenta a mesma energia da radiação incidente, ou com variação muito pequena em relação a ela, porém com troca no momento linear. O espalhamento

elástico de fótons por elétrons livres é denominado espalhamento Thomson e o espalhamento elástico de fótons por elétrons atômicos é denominado espalhamento de Rayleigh (Amorim, 2007).

2.3.1.1- Espalhamento Thomson

O espalhamento Thomson é uma aproximação do espalhamento Rayleigh, no qual o fóton de raios X é espalhado por um elétron livre em repouso, fora da influência de qualquer campo externo, e, durante o espalhamento, sujeito apenas ao campo da radiação (Amorim, 2007).

Obter, experimentalmente, elétrons livres é muito difícil, senão impossível, entretanto, pode-se utilizar elementos leves nos quais a fraca energia de ligação dos orbitais mais externos é uma ótima aproximação (Castro, 2006).

O espalhamento elástico é dado, quantitativamente, em função da amplitude de espalhamento A e de uma secção de choque elástico diferencial ($d\sigma/d\Omega$).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |A|^2$$

2.3.1.2 – Espalhamento Rayleigh

Quando o elétron está ligado ao núcleo, o conceito de localização do elétron deve ser substituído por uma densidade de probabilidade de se encontrar o elétron em uma dada posição. A radiação interagindo com essa nuvem é absorvida e depois emitida com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente (Castro, 2006). Isso quer dizer que não há transferência de energia para o átomo (Pinto, 2008).

Considerando que cada parte da nuvem eletrônica interage com o fóton como se fosse um elétron livre, a seção de choque Rayleigh será a seção de choque Thomson multiplicada pelo termo de interferência:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Rayleigh}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Th}} \left[\int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d^3r \right]^2$$

O fator entre colchetes é chamado de Fator de Forma do átomo. As amplitudes do espalhamento elástico de fótons por elétrons ligados também podem ser obtidas multiplicando-se as amplitudes de Thomson pelo fator de Forma (Castro, 2006).

2.4 – Noções de análise de dados

Em qualquer experimento científico, o tratamento dos dados adquiridos é de vital importância para a confirmação ou refutação de uma hipótese. Nesta seção, serão discutidos alguns métodos utilizados nesse tratamento.

2.4.1 – Ajuste de funções

Em determinadas situações, argumentos experimentais e teóricos levam à hipótese de que exista uma relação de causa e efeito entre elas, descrita por uma relação funcional $y=f(x)$. A determinação dessa relação é chamada ajuste de função. O caso mais simples e imediato é aquele em que o coeficiente de correlação linear (r) entre as medidas duas grandezas é bem próximo a unidade (Oguri et al, 2005), ou seja, as grandezas podem ser relacionadas por uma função linear.

Seja um conjunto de N pares de medidas (x_i, y_i) das grandezas x e y , onde as incertezas associadas as medidas de x são bem menores que as associadas a y , e

para as quais se deseja ajustar a reta $y(x) = ax + b$, ou seja, determinar os parâmetros a e b .

Supondo que os erros de cada medida de y (y_i) sejam idênticos, o método dos mínimos quadrados consiste na minimização da soma dos quadrados dos resíduos, $y_i - y(x_i)$, ou seja, da função $S(a,b)$, expressa por:

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i)]^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b)^2$$

Impondo-se as condições de minimização, temos que:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^N x_i (y_i - ax_i - b) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b) = 0$$

Podemos reescrever o sistema de equações como:

$$\left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right) a + \left(\sum_{i=1}^N x_i \right) b = \sum_{i=1}^N x_i y_i$$

$$\left(\sum_{i=1}^N x_i \right) a + Nb = \left(\sum_{i=1}^N y_i \right)$$

Assim, temos a solução dos parâmetros como:

$$a = \frac{\begin{pmatrix} \overline{xy} & \overline{x} \\ \overline{y} & 1 \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} \overline{x^2} & \overline{x} \\ \overline{x} & 1 \end{pmatrix}} = \frac{\overline{xy} - \overline{x}\overline{y}}{\overline{x^2} - \overline{x}^2}$$

e

$$b = \overline{y} - a\overline{x}$$

O erro dos parâmetros a e b são dados por:

$$\sigma_a = \frac{1}{\sigma_x} \frac{\varepsilon_y}{N}$$

e

$$\sigma_b = \sigma_a \sqrt{x^2}$$

Onde ε_y é o erro de y , dado pela seguinte equação:

$$\varepsilon_y = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - ax_i - b)^2}{N - 2}$$

Onde o termo $(y_i - ax_i - b)$ da equação acima é conhecido como **resíduo** das medidas de y em relação aos valores previstos pela reta de ajuste.

E, no caso de uma interpolação inversa, ou seja, no caso de queremos calcular valores de x a partir das medidas de y , o erro é calculado pela seguinte equação:

$$\varepsilon_x = \frac{\varepsilon_y}{a}$$

Que é a estimativa do erro de uma medida de x .

2.4.2 – Estatística descritiva

A estatística descritiva é o ramo da estatística que aplica várias técnicas que permitem sumarizar um conjunto de dados (Pinto, 2008), onde é possível descrever sua tendência central (valor esperado) e sua dispersão.

2.4.2.1 – Medidas de tendência central

Matematicamente, existem várias maneiras de se estimar a tendência central de um conjunto de dados. Vamos discutir aqui três deles: **mediana, moda e média** (Sternstein, 1994).

Mediana: Considere um conjunto de valores, arranjados em ordem crescente ou decrescente. A mediana é definida como o valor central desse conjunto. No caso de termos dois valores centrais, a mediana é calculada somando-se esses valores e dividindo o resultado por dois.

A mediana não é afetada pela amplitude (diferença entre o maior e o menor valor de um conjunto de dados), de forma que a mediana é indicada como medida de tendência central quando os valores extremos são de alguma forma “suspeitos”, ou quando se deseja diminuir a influência deles.

Moda: É o valor mais freqüente de um conjunto de dados. Se um valor precisa ser escolhido como base para certas decisões, frequentemente se usa a moda.

Quando dois números em um conjunto são igualmente freqüentes, e esta freqüência é mais alta do que a dos outros, essa distribuição é chamada de *bimodal*. Quando uma freqüência é mais alta que a outra, mas ainda assim ambas são consideradamente maiores do que as outras, também se usa o termo bimodal.

Média : Enquanto que a mediana e moda são mais utilizadas em estatística descritiva, a média, ou mais especificamente a média aritmética, é frequentemente utilizada em inferência estatística. A média é definida matematicamente como:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Onde $\sum x$ é a soma de todos os elementos do conjunto e n é o número de elementos. Ao contrário da mediana e da moda, a média é afetada pelos valores extremos.

2.4.2.2 – Medidas de dispersão

Em estatística descritiva, além das medidas de tendência central, é importante conhecer o quão dispersas os elementos de um conjunto de dados estão. Serão discutidos abaixo duas dessas medidas: a variância e o desvio padrão.

Variância: Essa medida indica a dispersão em torno da média. A variância, denotada por σ^2 , é a média dos quadrados das discrepâncias de cada medida em relação à média:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}$$

Desvio padrão: O desvio padrão, denotado por σ , é um parâmetro de dispersão amplamente utilizado. Ele é definido como a raiz quadrada da variância. (Sternstein,1994).

2.4.2.3 - Testes de hipóteses

O teste de uma hipótese estatística é talvez a mais importante área da teoria de decisão. Em todos problemas, duas hipóteses complementares são consideradas: A hipótese nula, representada por H_0 , que representa que não houve mudança. A outra hipótese, que será aceita caso H_0 seja rejeitada, é denominada hipótese alternativa e é denotada por H_1 . Essas hipóteses são mutuamente excludentes, ou seja, aceitar H_0 significa rejeitar H_1 e vice versa (Pinto, 2008).

Um procedimento de tomada de decisão pode acarretar em dois tipos de decisão incorreta. Pode-se rejeitar a hipótese nula quando ela é verdadeira (erro tipo I) ou pode-se falhar em rejeitar H_0 quando de fato ela é falsa (erro tipo II).

Esses dois tipos de erro estão relacionados de forma que, ao reduzir a probabilidade de ocorrência de um deles, aumenta-se automaticamente a probabilidade da ocorrência do outro. De modo geral, controla-se apenas o erro tipo I através do nível de significância (α) que consiste na probabilidade máxima da ocorrência do erro tipo I.

Dentro do teste de hipóteses, é importante o conhecimento do *p-valor*, que é a probabilidade de se observar resultados tão extremos quanto os obtidos se a hipótese nula for verdadeira. As seguintes interpretações de p-valores podem ser úteis:

- $p \geq 0,1 \Rightarrow$ Não existe evidência contra H_0
- $p < 0,1 \Rightarrow$ Fraca evidência contra H_0
- $p < 0,05 \Rightarrow$ Evidência significativa contra H_0
- $p < 0,01 \Rightarrow$ Evidência altamente significativa contra H_0
- $p < 0,001 \Rightarrow$ Evidência extremamente significativa contra H_0

Normalmente, usa-se o p-valor de 0,05 como patamar para avaliar a hipótese nula. Se um p-valor for inferior a 0,05, podemos rejeitar a hipótese nula. Caso contrário, não temos evidência que nos permita rejeitar a hipótese nula (Pinto, 2008).

Teste de t-Student e Anova.

O teste de t-Student é utilizado para verificar se as médias de duas populações são significativamente diferentes. Já o teste de análise de variância (ANOVA) é uma extensão do teste de t-Student, onde é possível comparar as médias de duas ou mais populações.

O teste ANOVA é realizado através das variâncias entre as populações e as variâncias internas de cada população. Matematicamente, podemos descrever essa relação através do *F-valor*, definido como:

$$F = \text{diferença entre as populações} / \text{diferença dentro das populações}$$

Quanto maior for o F valor, maior a evidência de que as médias das populações são diferentes.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

A confiabilidade dos resultados em qualquer trabalho experimental depende intimamente dos materiais e dos procedimentos adotados na execução deste. Neste capítulo, são descritos detalhadamente as características dos equipamentos utilizados bem como a metodologia utilizada durante toda a execução do trabalho.

3.1 – Preparação das amostras

As amostras de ossos suínos foram obtidas em mercados e açougues. Foram utilizados somente ossos corticais provenientes de pernis suínos.

Primeiramente, os ossos foram limpos utilizando-se um bisturi, de forma que toda a carne e gordura foram retiradas dos ossos. Em seguida, os ossos, já limpos, foram deixados secando sob temperatura ambiente por quarenta e oito horas.

Após o processo de secagem, os ossos foram pulverizados e então peneirados, utilizando sempre a mesma peneira. A figura III-1 mostra o osso inteiro e a figura III-2 mostra o osso já pulverizado.



Figura III-1: Amostras de ossos suínos



Figura III-2 : osso suíno pulverizado

Após pulverizadas, as amostras foram colocadas em ependorfs, para serem então irradiadas. As amostras destinadas à análise por RPE possuíam massa igual a 100mg, e as amostras destinadas à análise por difração de raios X possuíam massa igual a 150mg. No total, foram feitas 118 amostras para difração de raios X e 120 amostras para análise por RPE.

3.2 – Irradiação das amostras

Para irradiar as amostras, foi utilizado um irradiador Gammacel 220 Excel, presente no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN-COPPE-UFRJ). Este irradiador trabalha com uma fonte de ^{60}Co .



Figura III-3: irradiador Gammacel 220 Excel

As amostras foram irradiadas com doses de 50, 100, 200, 300, 400, 500 Gy.

3.3 – Análise por RPE

3.3.1 – A instrumentação

O espectrômetro RPE utilizado nesse trabalho foi o EMS 104, fabricado pela Bruker. Esse espectrômetro opera na banda X (9,5 GHz), e o mesmo se encontra no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN-COPPE-UFRJ).



Figura III-4: Espectrômetro RPE Bruker EMS 104

As amostras, previamente irradiadas, foram colocadas em tubos quartzo e então analisadas.

3.3.2 – Otimização dos parâmetros

O analisador RPE utilizado possui vários parâmetros que podem ser ajustados, porém, nesse trabalho, foram ajustados quatro deles: número de varreduras, comprimento da amostra, potência das microondas e modulação do sinal. Os demais parâmetros foram mantidos com seus valores de fábrica.

Número de varreduras: Esse parâmetro indica o número de vezes que o analisador RPE varre todo o espectro. É importante que sejam feitas várias varreduras, a fim de melhorar a relação sinal/ruído. Foram feitas 40 varreduras para cada amostra. Com esse número de varreduras e os outros parâmetros ajustados de fábrica, o tempo de aquisição foi de aproximadamente oito minutos.

Comprimento da amostra: Este parâmetro deve ser ajustado toda vez que uma amostra for ser analisada. Para fazer esse ajuste, deve-se utilizar um simulador de cavidade. Coloca-se o tubo de quartzo contendo a amostra e então inseri-la no simulador, que possui um mecanismo que permite ajustar a posição vertical do tubo. Deve-se ajustar a posição do tubo de forma que a marca central do simulador (figura III-V) fique no centro da amostra. O valor do comprimento da amostra é o valor medido no fundo da amostra.



Figura III-V: Amostra no simulador de cavidade

Potência das microondas: Um parâmetro essencial é a potência das microondas, que deve ser otimizado para o experimento a ser feito. Para tal, foi utilizada uma amostra irradiada com 500 Gy. Foi feita a análise fixando-se os outros parâmetros e variando a potência. Verificou-se que a amplitude do sinal RPE cresce com a potência, e através de um gráfico potência x amplitude, foi possível determinar a melhor potência para este trabalho.

Modulação do sinal: O último dos parâmetros ajustados foi a modulação do sinal que, assim como a potência, deve ser ajustada para o experimento em questão. Foi utilizada a mesma amostra da otimização da potência, porém, neste caso, variou-se a modulação, mantendo-se os outros parâmetros fixos. Verificou-se que a largura do pico do sinal variava com a modulação e, através de um gráfico modulação x largura do sinal, foi possível determinar a melhor modulação para este trabalho.

3.3.3 – Dosimetria das amostras

Para determinar a dose absorvida pelas amostras, foi utilizado o método das doses aditivas (seção 2.2.4). Primeiramente, foram analisadas amostras não irradiadas, cujo sinal foi utilizado para determinar o background.

Em seguida, foram analisadas as amostras irradiadas. As amostras previamente irradiadas foram analisadas no espectrômetro RPE. Em seguida, elas foram novamente irradiadas com dose de 100 Gy e analisadas no espectrômetro RPE outra vez. Após essa segunda análise, as amostras foram mais uma vez irradiadas com dose de 100 Gy. Esse procedimento foi repetido cinco para cada amostra.

3.4 – Análise por difração de raios-X

3.4.1 – A instrumentação

Para realizar as medições com difração de raios X, foi utilizado o difratômetro Shimadzu XRD 6000, conforme mostrado na figura II-6.



Figura III-VI: Difratorômetro Shimadzu XRD 6000. Em (a), temos o tubo de raios x, (b) o porta amostra, (c) o detector, (d) o braço 2θ e (e) o braço θ .

Este difratômetro possui um tubo de raios X com energia de 8 keV, um anodo de cobre, um detector cintilador e um sistema de fendas utilizado para colimar o feixe de raios X.

Foi utilizada a geometria $\theta - 2\theta$ para a realização das medidas. Os valores utilizados estão listados na tabela III-1.

Tabela III-1: Parâmetros de operação do difratômetro de raios X

Parâmetro	Valor
Tensão	40 kV
Corrente	30 mA
Ângulo inicial	20°
Ângulo final	45°
Passo angular	0,05°
Taxa angular	2°/min

As amostras a serem analisadas foram colocadas no porta amostra, onde os perfis de difração das amostras foram levantados em triplicata, assumindo como valor final a média dos três perfis. Os dados foram coletados através de um computador dedicado, utilizando o software XRD 6000.

3.4.2 – Parâmetros de caracterização

As amostras analisadas por difração de raios X possuem picos bastante característicos, que são as suas “assinaturas”. Em todas as amostras, observou-se a presença de quatro picos de difração. A figura III-7 mostra o perfil de difração de uma amostra não irradiada, já descontada a radiação de background.

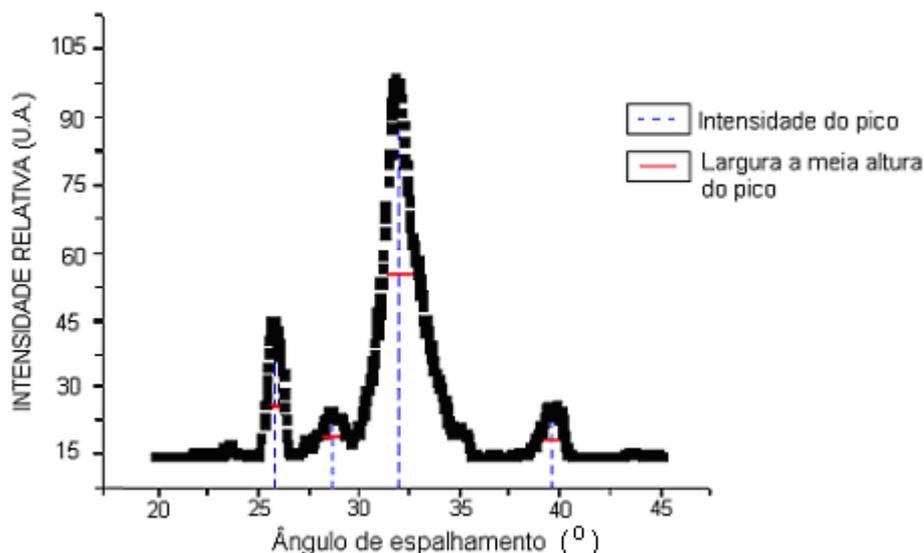


Figura III-7 : Perfil de difração uma amostra de osso não irradiada

A caracterização dos perfis foi feita a partir dos seguintes parâmetros:

- 1 – Posição angular dos picos**
- 2 – Largura a meia altura (FWHM)**
- 3 – Intensidade dos picos**
- 4 – Área dos picos**

A intensidade e a largura a meia altura dos picos estão indicadas na figura III-7. A área dos picos é a área do gráfico abaixo de cada pico e a posição angular é o valor do ângulo no qual a radiação espalhada é máxima. Esses parâmetros foram obtidos utilizando-se o software *Origin PRO 7.5*, com auxílio da ferramenta *Peak Analysis*.

Conhecendo-se os valores de cada parâmetro para todas as amostras analisadas, foi realizada a estatística descritiva para cada valor de dose, a fim de caracterizar as amostras. Foi calculada a média, desvio padrão, variância, mediana e moda para cada parâmetro dos perfis. Em seguida, foi realizado o teste t de Student para duas amostras independentes, para verificar se existem diferenças significativas

dos valores destes parâmetros entre as amostras não irradiadas e as amostras irradiadas com diversos valores de dose.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais das medidas de difração de raios x e de ressonância paramagnética eletrônica.

4.1 – Análise por RPE

4.1.1 – Otimização dos parâmetros de operação

Os parâmetros de operação de um analisador RPE, especialmente a potência das microondas e a modulação do sinal, devem ser otimizados para o experimento a ser realizado (3.3.2). A figura IV-1 mostra o gráfico potência x área sob o sinal RPE:

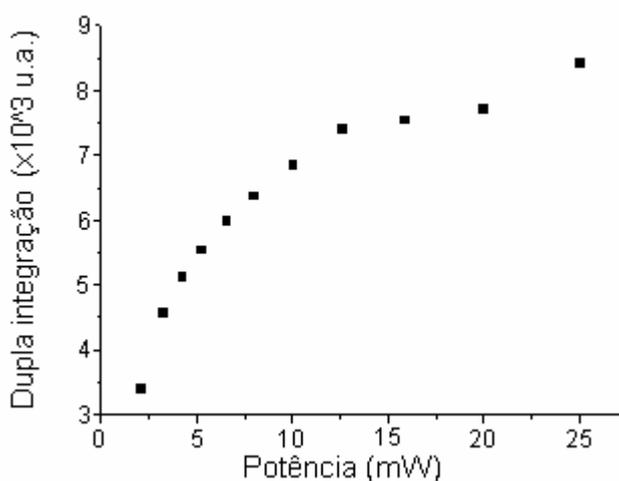


Figura IV-1: Potência x dupla integração

Neste caso, foi utilizada área sob o sinal de RPE após a dupla integração do sinal observado, conforme recomendado por (Jiang, sem ano de publicação). Como foi dito na seção (2.2.3), o espectro observado em um espectrômetro RPE corresponde à

derivada do espectro de absorção. Ao realizarmos a dupla integração, estamos trabalhando com a área sob o espectro de absorção. Utilizamos como potência de operação 12,5 mW, que, como podemos ver na figura IV-1, corresponde à potência mais alta antes da saturação do sinal.

A figura IV-2 mostra o gráfico Modulação x largura da linha, onde a largura da linha é a amplitude horizontal do sinal observado:

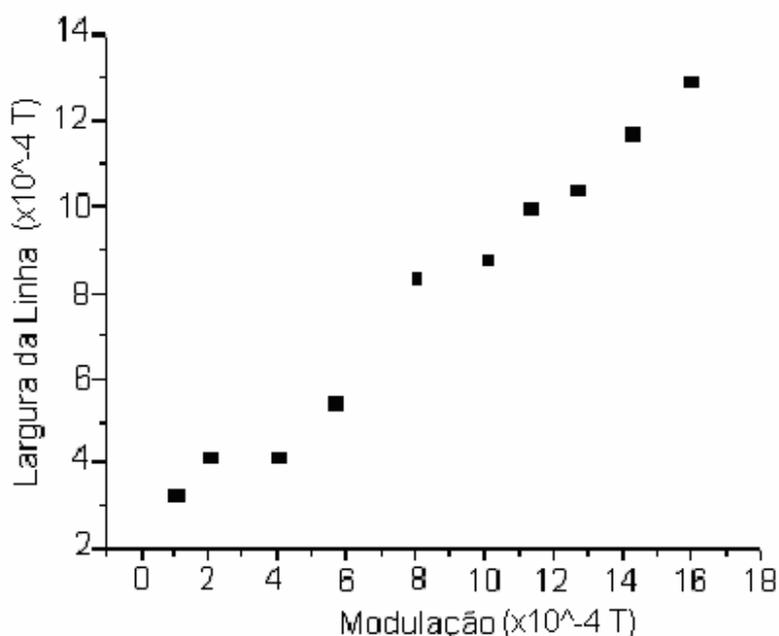


Figura IV-2 : Modulação x Largura da linha

O valor da modulação utilizado foi o de 4.02×10^{-4} T, pois é valor mais alto de modulação antes de um abrupto crescimento do sinal.

4.1.2 – Dosimetria das amostras

Agora, mostraremos como foi estimada a dose absorvida pelas amostras irradiadas.

O primeiro passo foi analisar uma amostra não irradiada, a fim de verificar o sinal de background. A figura IV-3 mostra o espectro RPE de uma amostra não irradiada:

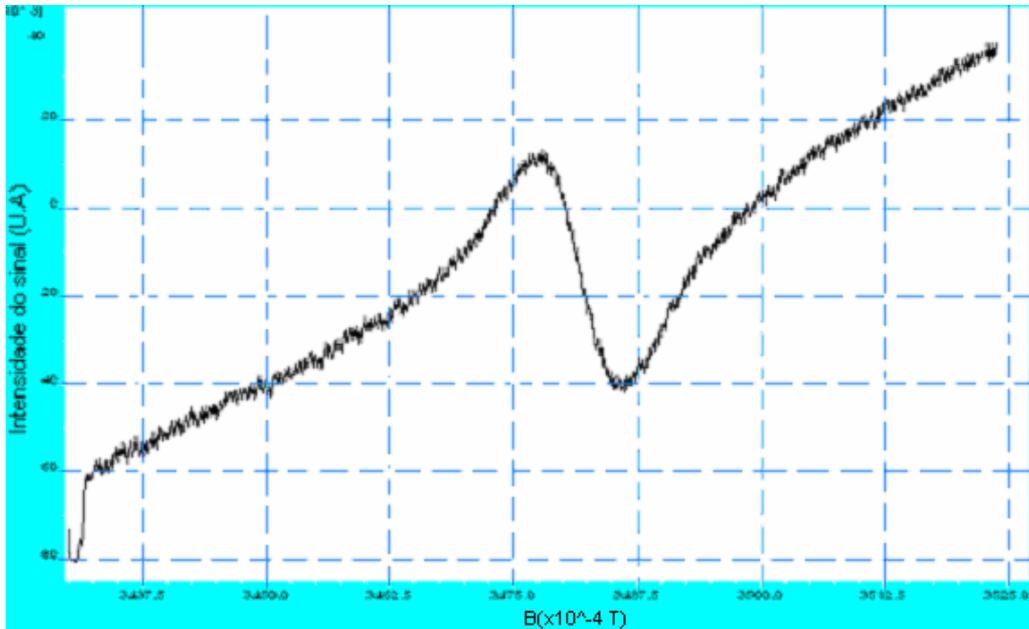


Figura IV-3: Sinal RPE de uma amostra não irradiada

Em seguida, foi levantado o espectro de uma amostra irradiada, conforme mostrado nas figura IV-4 a IV-6:

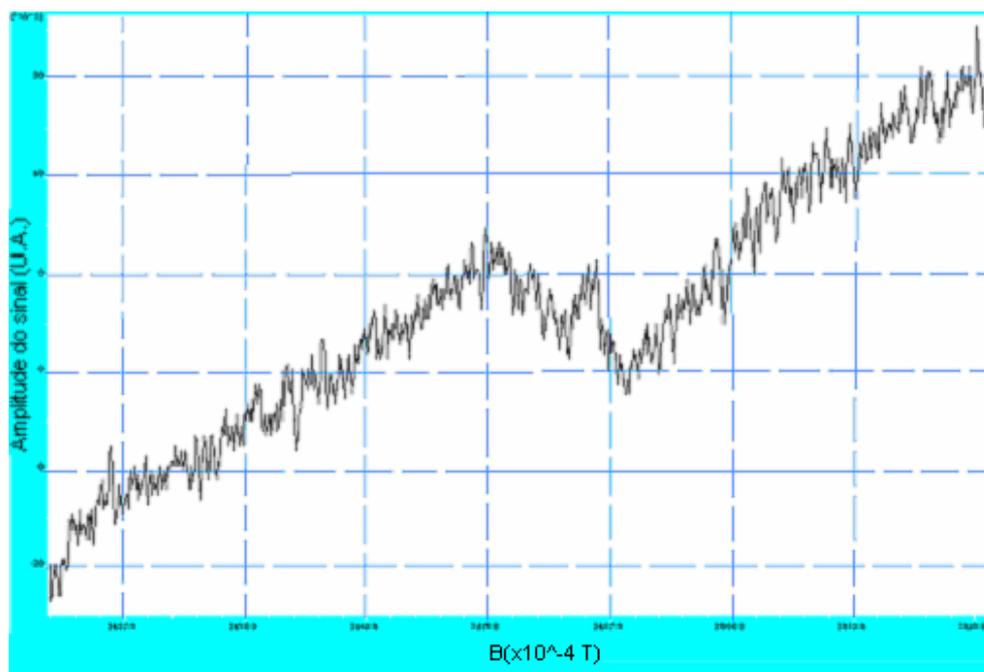


Figura IV-4: Sinal RPE de uma amostra irradiada com 100 Gy

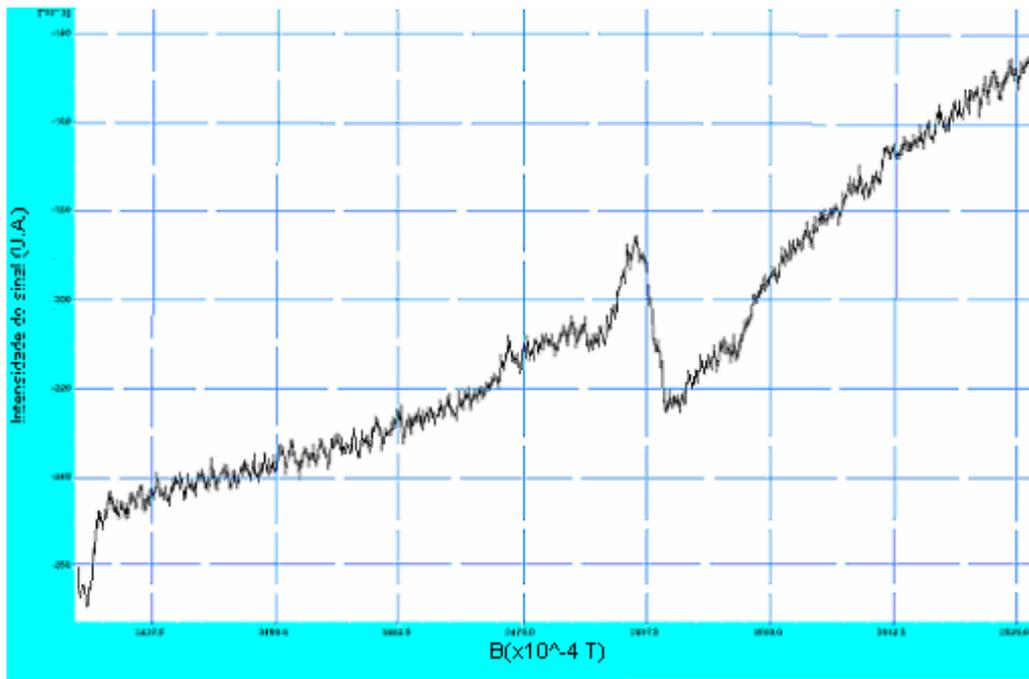


Figura IV-5: Sinal RPE de uma amostra irradiada com 300 Gy

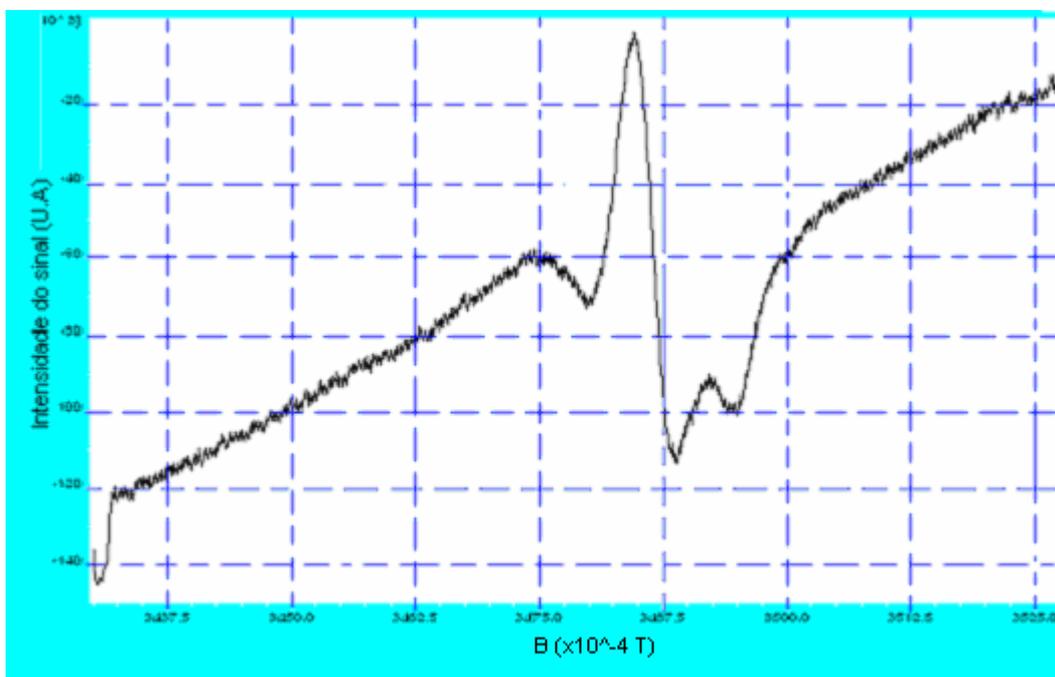


Figura IV-6 Espectro RPE de uma amostra irradiada com 500Gy

Nota-se que, no caso de uma amostra não irradiada, há apenas um sinal, enquanto que nas amostras irradiadas, há um sinal mais externo, que corresponde ao

sinal de background, e um sinal interno, que é o sinal dosimétrico, devido aos radicais de CO^2 criados pelo processo de irradiação. É a amplitude de pico a pico deste sinal que será levada em conta na determinação da dose absorvida pelas amostras. Podemos notar também que, no caso das amostras de 100 Gy, o sinal de background é maior do que o sinal dosimétrico, o que não impede a media de dose. Conforme a dose vai aumentando, maior é o sinal dosimétrico em relação ao sinal de background, de forma que fica mais fácil diferenciá-los. Além disso, a relação sinal/ruído diminui com o aumento da dose.

Através de uma regressão linear, foram determinadas as doses absorvidas pelas amostras. A figura IV-7 mostra o gráfico dose aditiva x amplitude para uma amostra irradiadas com 300 Gy. As outras amostras, exceto aquelas irradiadas com 50 e 100 Gy, tiveram resposta semelhante.

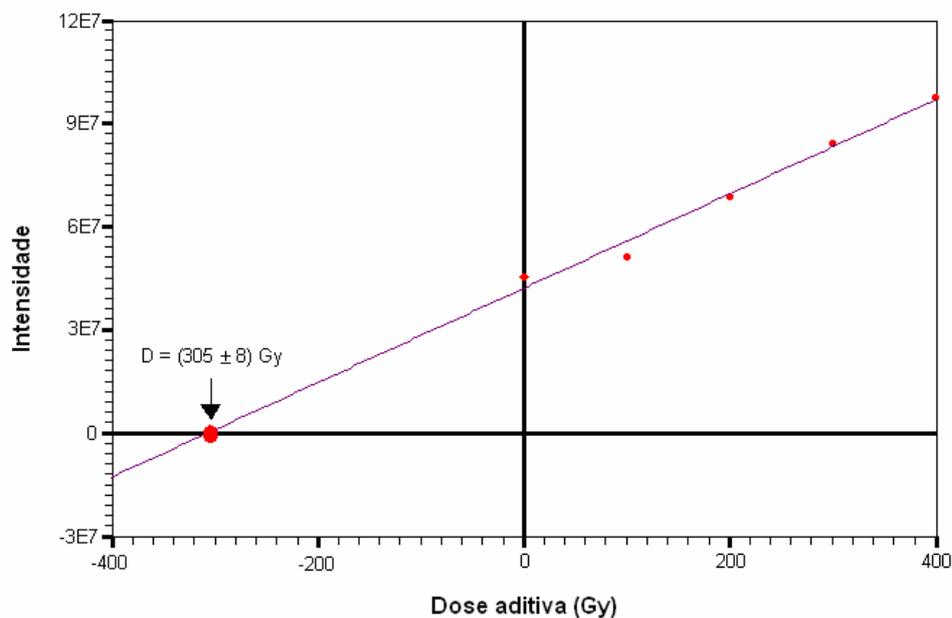


Figura IV-7: Dosimetria pelo método das doses aditivas de uma amostra irradiada com 300 Gy

A figura IV-8 mostra um gráfico indicando as porcentagens das amostras que foram compatíveis com os valores esperados com precisão de 1σ e 2σ . As que tinham

uma discrepância em relação ao valor de referência maior do que 2σ foram consideradas como não compatíveis com os valores irradiados. Não foi possível determinar a dose para as amostras de 50Gy, pois os sinais destas eram pequenos demais, de forma que não foi possível diferenciar o sinal dosimétrico do sinal de background.

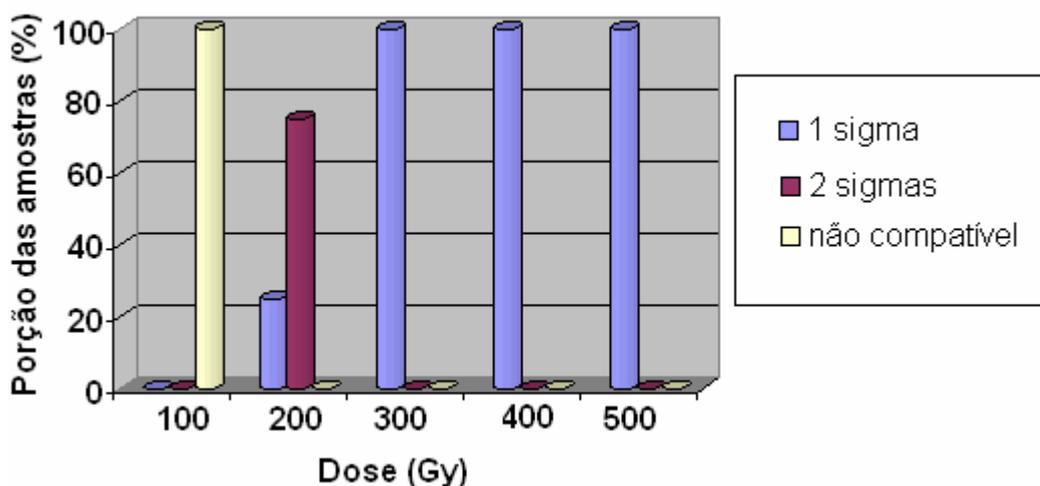


Figura IV-8 : compatibilidade dos valores de dose medidos em relação aos valores irradiados

Pela figura acima, podemos notar que a partir de 300Gy, todas as doses estimadas pelo método proposto foram compatíveis com os valores irradiados com precisão de 1σ . Para as amostras de 200Gy, 25% das amostras foram compatíveis em 1σ e 75% foram compatíveis em 2σ . Nenhuma das amostras de 100Gy foi compatível com os valores de irradiação, e não foi possível realizar a dosimetria das amostras de 50Gy, pois o sinal ERP era muito baixo, de forma que não foi possível diferenciar o sinal de background do sinal dosimétrico.

4.2 – Análise por difração de raios X

4.2.1 – Caracterização dos perfis de difração

A figura IV-9 mostra o perfil de difração típico para uma amostra de osso suíno:

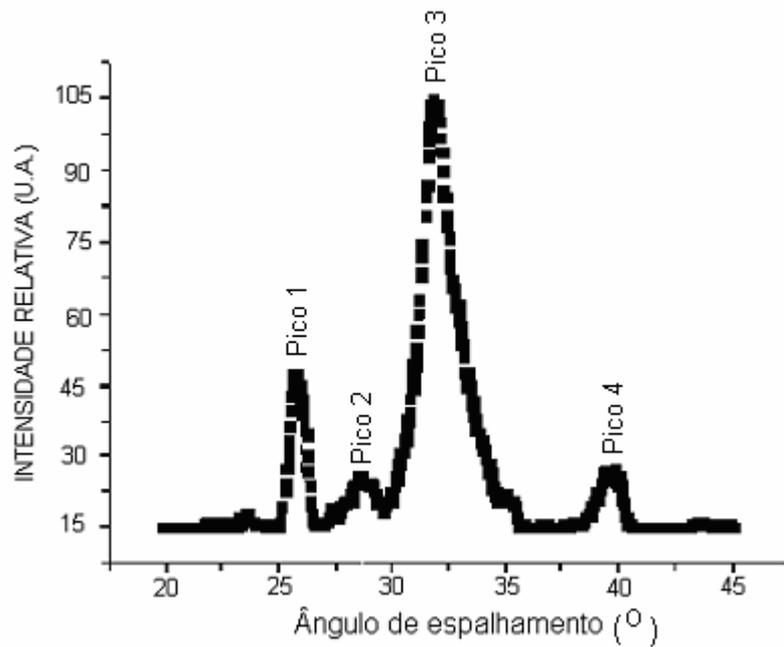


Figura IV-9: perfil de difração de amostra de osso suíno

Não existem diferenças visíveis nas formas dos perfis não irradiados e irradiados. Porém, a partir das medidas quantitativas de seus parâmetros, é possível determinar se existem diferenças significativas entre eles, para cada valor de dose.

4.2.2 – Estatística descritiva dos parâmetros de caracterização

Foi realizada a estatística descritiva dos parâmetros de caracterização dos perfis de difração para cada dose. A intensidade e área dos picos foram normalizadas da seguinte forma: A intensidade e a área mais alta de todos os picos foi considerada como 100 unidades arbitrárias, e os valores para as demais doses foram normalizados a partir destes. As tabelas IV-1 a IV-7 mostram os resultados obtidos:

Tabela IV-1: Caracterização do perfil de difração de 0 Gy (n=22)

parâmetro	Media	mediana	moda	variância	desvio padrão
θ_1	25,84	25,85	25,90	0,005	0,69
FHWM1	0,77	0,78	0,62	0,009533	0,10
Intensidade 1	18,91	19,34	13,52	9,41	3,07
Área 1	17,86	18,26	12,77	8,4	2,90
θ_2	28,64	28,52	28,45	0,16	0,40
FHWM2	1,19	1,17	-	0,22	0,46
Intensidade 2	4,48	4,50	-	1,95	1,40
Área 2	4,36	4,26	-	4,37	2,09
θ_3	31,98	31,97	31,95	0,003	0,06
FHWM3	1,55	1,56	1,54	0,005	0,07
Intensidade 3	56,05	54,56	-	41,34	6,43
Área 3	100	96,08	-	1,76	13,28
θ_4	39,66	39,7	39,7	0,06	0,25
FHWM4	1,37	1,31	1,28	0,07	0,26
Intensidade 4	7,47	7,71	7,92	2,1	1,45
Área 4	8,85	8,53	9,62	4,15	2,04

Tabela IV-2: Caracterização do perfil de difração – 50Gy (n=16)

parâmetro	média	mediana	moda	variância	desvio padrão
θ_1	25,75	25,75	25,75	0,003	0,05
FHWM1	0,75	0,75	0,87	0,02	0,14
Intensidade 1	16,32	1,66	17,71	2,58	1,61
Área 1	11,94	11,87	-	1,52	1,23
θ_2	28,47	28,47	28,35	0,08	0,23
FHWM2	0,99	1,02	-	0,10	0,32
Intensidade 2	3,27	3,11	3,26	0,96	9,82
Área 2	2,83	2,60	-	1,74	1,32
θ_3	31,91	31,90	31,90	0,005	0,07
FHWM3	1,56	1,56	-	0,01	0,11
Intensidade 3	48,07	49,15	-	14,01	3,74
Área 3	84,13	87,37	-	75,46	8,69
θ_4	39,51	39,51	39,65	0,02	0,16
FHWM4	1,33	1,33	-	0,07	0,27
Intensidade 4	5,10	5,12	-	0,08	0,09
Área 4	6,35	6,34	-	3,78	1,94

Tabela IV-3 : Caracterização do perfil de difração – 100Gy (n=16)

parâmetro	média	mediana	moda	variância	desvio padrão
θ_1	25,79	25,80	25,75	0,003	0,06
FHWM1	0,85	0,84	0,84	0,01	0,08
Intensidade 1	17,05	16,78	14,92	3,07	1,75
Área 1	13,59	13,10	-	1,53	1,23
θ_2	28,52	28,50	28,20	0,11	0,33
FHWM2	1,23	1,06	-	0,14	0,38
Intensidade 2	3,48	3,47	3,49	0,97	0,98
Área 2	3,39	3,50	-	1,54	1,24
θ_3	31,95	31,95	31,90	0,005	0,07
FHWM3	1,57	1,57	1,54	0,01	0,09
Intensidade 3	52,71	51,64	-	16,51	4,06
Área 3	94,30	94,31	-	87,99	9,38
θ_4	39,57	39,55	39,50	0,036	0,19
FHWM4	1,36	1,35	1,10	0,05	0,23
Intensidade 4	5,72	5,59	5,59	0,47	0,68
Área 4	7,50	7,47	-	1,93	1,39

Tabela IV-4 : Caracterização do perfil de difração – 200Gy (n=16)

parâmetro	média	mediana	moda	variância	desvio padrão
θ_1	25,81	25,80	25,75	0,004	0,06
FHWM1	0,81	0,81	0,76	0,004	0,06
Intensidade 1	17,98	18,18	19,11	2,23	1,49
Área 1	13,88	14,03	11,91	1,41	1,19
θ_2	28,50	28,55	28,55	0,06	0,24
FHWM2	0,86	0,87	0,87	0,11	0,33
Intensidade 2	3,40	3,45	-	0,99	1,00
Área 2	2,66	3,07	-	1,30	1,14
θ_3	31,92	31,95	31,95	0,01	0,09
FHWM3	1,54	1,53	1,52	0,004	0,07
Intensidade 3	52,13	51,87	44,52	13,14	3,62
Área 3	91,34	90,21	84,64	33,21	5,76
θ_4	39,57	39,50	39,45	0,03	0,16
FHWM4	1,38	1,36	-	0,07	0,27
Intensidade 4	5,98	5,86	-	0,49	0,70
Área 4	8,04	7,89	10,50	3,26	1,80

Tabela IV-5 : Caracterização do perfil de difração – 300Gy (n=16)

parâmetro	média	mediana	moda	variância	desvio padrão
θ_1	25,80	25,80	25,85	0,003	0,05
FHWM1	0,76	0,76	-	0,006	0,08
Intensidade 1	16,96	17,10	17,25	1,75	1,32
Área 1	12,58	12,89	12,90	1,19	1,09
θ_2	28,52	28,52	28,05	0,09	0,31
FHWM2	1,18	1,24	-	0,17	0,41
Intensidade 2	3,64	3,85	-	0,69	0,83
Área 2	4,03	3,75	-	1,98	1,41
θ_3	31,94	31,95	31,95	0,003	0,06
FHWM3	1,55	1,54	-	0,01	0,10
Intensidade 3	50,54	50,50	-	9,78	3,13
Área 3	88,33	89,28	-	59,4	7,71
θ_4	39,46	39,40	39,40	0,04	0,21
FHWM4	1,40	1,39	-	0,03	0,17
Intensidade 4	6,06	6,09	6,06	0,47	0,69
Área 4	8,19	8,19	-	2,62	1,62

Tabela IV-6 : Caracterização do perfil de difração – 400Gy (n=16)

parâmetro	média	mediana	moda	variância	desvio padrão
θ_1	25,79	25,80	25,80	0,003	0,06
FHWM1	0,80	0,82	0,77 44	0,01	0,09
Intensidade 1	16,01	16,32	15,85	5,17	2,27
Área 1	12,30	12,07	11,89	0,97	0,99
θ_2	28,56	28,55	28,75	0,06	0,25
FHWM2	1,16	1,01	-	0,14	0,37
Intensidade 2	3,60	3,67	4,88	1,14	1,07
Área 2	3,38	3,68	-	1,39	1,18
θ_3	31,93	31,95	32,00	0,003	0,06
FHWM3	1,56	1,55	1,55	0,003	0,05
Intensidade 3	48,07	49,18	-	17,75	4,21
Área 3	82,85	83,23	89,02	45,94	6,78
θ_4	39,51	39,55	39,35	0,02	0,16
FHWM4	1,31	1,38	1,40	0,07	0,26
Intensidade 4	5,57	5,40	5,13	0,63	0,79
Área 4	6,69	6,96	7,95	1,97	1,40

Tabela IV-7 : Caracterização do perfil de difração – 500Gy (n=16)

parâmetro	média	mediana	moda	variância	desvio padrão
θ_1	25,78	25,75	25,85	0,004	0,07
FHWM1	0,76	0,81	0,63	0,01	0,11
Intensidade 1	17,65	17,25	16,78	5,45	2,33
Área 1	13,33	13,45	10,68	4,77	2,18
θ_2	28,44	28,40	28,40	0,03	0,17
FHWM2	1,05	0,99	0,78	0,19	0,43
θ_3	31,93	31,95	32,00	0,01	0,10
FHWM 3	1,53	1,53	1,51	0,01	0,08
Intensidade 3	51,22	50,83	41,23	41,75	6,46
Área 3	89,84	93,29	75,08	136,54	11,68
θ_4	39,57	39,60	39,65	0,01	0,11
FHWM4	1,24	1,37	0,93	0,05	0,22
Intensidade 4	6,37	6,24	5,38	1,38	1,17
Área 4	7,83	7,88	10,66	4,76	2,18

4.2.3 – Teste de hipóteses

Agora, serão mostrados os resultados dos testes de hipóteses realizados, com o intuito de verificar se existem diferenças significativas entre as médias das amostras irradiadas e não irradiadas. O teste estatístico utilizado foi o teste t de Student, onde as médias de cada parâmetro de caracterização para cada dose foram comparadas com os parâmetros das amostras não irradiadas.

O critério utilizado para avaliar se as diferenças entre as médias das amostras são significativas foi o *p-valor*. Como o teste foi realizado com o nível de confiança de 95%, foi considerado que as amostras são significativamente diferentes se o p-valor for menor do que 0,05. No caso de um p-valor maior do que este, foi considerado que as médias das populações são iguais, sendo as eventuais diferenças devidas às flutuações estatísticas. As tabelas IV-8 a IV-13 mostram os resultados dos testes realizados, onde são comparadas as médias dos parâmetros das amostras não irradiadas e das amostras irradiadas com distintos valores de dose.

Tabela IV-8: Teste t Student para amostras de 50 Gy

Parâmetro	0 Gy	50 Gy	p-valor
θ_1	25,84 \pm 0,69	25,75 \pm 0,05	0,0003
FHWM1	0,77 \pm 0,10	0,75 \pm 0,14	0,6074
Intensidade 1	18,91 \pm 3,07	16,32 \pm 1,61	0,0064
Área 1	17,86 \pm 2,90	11,94 \pm 1,23	0
θ_2	28,64 \pm 0,40	28,47 \pm 0,28	0,1699
FHWM2	1,19 \pm 0,46	0,99 \pm 0,32	0,1644
Intensidade 2	4,48 \pm 1,40	3,27 \pm 0,98	0,0081
Área 2	4,36 \pm 2,09	2,83 \pm 1,32	0,0194
θ_3	31,98 \pm 0,06	31,91 \pm 0,07	0,0047
FHWM3	1,55 \pm 0,07	1,56 \pm 0,11	0,6489
Intensidade 3	56,05 \pm 6,43	48,07 \pm 3,74	0,0002
Área 3	100,00 \pm 13,28	84,13 \pm 8,69	0,0004
θ_4	39,66 \pm 0,25	39,51 \pm 0,16	0,0537
FHWM4	1,37 \pm 0,26	1,33 \pm 0,27	0,6001
Intensidade 4	7,47 \pm 1,45	5,10 \pm 0,09	0,0000
Área 4	8,85 \pm 2,04	6,35 \pm 1,94	0,0009

Tabela IV-9: Teste t Student para amostras de 100 Gy

parâmetro	0 Gy	100 Gy	p-valor
$\theta 1$	25,84 \pm 0,69	25,79 \pm 0,06	0,0200
FHWM1	0,77 \pm 0,10	0,85 \pm 0,08	0,0109
Intensidade 1	18,91 \pm 3,07	17,05 \pm 1,75	0,0359
Área 1	17,86 \pm 2,90	13,59 \pm 1,23	0
$\theta 2$	28,64 \pm 0,40	28,52 \pm 0,33	0,3281
FHWM2	1,19 \pm 0,46	1,23 \pm 0,38	0,7833
Intensidade 2	4,48 \pm 1,40	3,48 \pm 0,98	0,0189
Área 2	4,36 \pm 2,09	3,39 \pm 1,24	0,1073
$\theta 3$	31,98 \pm 0,06	31,95 \pm 0,07	0,1767
FHWM3	1,55 \pm 0,07	1,57 \pm 0,09	0,3438
Intensidade 3	56,05 \pm 6,43	52,71 \pm 4,06	0,0759
Área 3	100 ,00 \pm 13,28	94,30 \pm 9,38	0,1509
$\theta 4$	39,66 \pm 0,25	39,57 \pm 0,19	0,2064
FHWM4	1,37 \pm 0,26	1,36 \pm 0,23	0,9183
Intensidade 4	7,47 \pm 1,45	5,72 \pm 0,68	0,0001
Área 4	8,85 \pm 2,04	7,50 \pm 1,39	0,0278

Tabela IV-10: Teste t Student para amostras de 200 Gy

parâmetro	0 Gy	200 Gy	p-valor
θ_1	25,84 \pm 0,69	25,81 \pm 0,06	0,2593
FHWM1	0,77 \pm 0,10	0,81 \pm 0,06	0,2203
Intensidade 1	18,91 \pm 3,07	17,98 \pm 1,49	0,2859
Área 1	17,86 \pm 2,90	13,88 \pm 1,19	0,5093
θ_2	28,64 \pm 0,40	28,50 \pm 0,24	0,2236
FHWM2	1,19 \pm 0,46	0,86 \pm 0,33	0,0245
Intensidade 2	4,48 \pm 1,40	3,40 \pm 1,00	0,0022
Área 2	4,36 \pm 2,09	2,66 \pm 1,14	0,0070
θ_3	31,98 \pm 0,06	31,92 \pm 0,09	0,0261
FHWM3	1,55 \pm 0,07	1,54 \pm 0,07	0,7215
Intensidade 3	56,05 \pm 6,43	52,13 \pm 3,62	0,0396
Área 3	100,00 \pm 13,28	91,34 \pm 5,76	0,0235
θ_4	39,66 \pm 0,25	39,57 \pm 0,16	0,2056
FHWM4	1,37 \pm 0,26	1,38 \pm 0,27	0,0008
Intensidade 4	7,47 \pm 1,45	5,98 \pm 0,70	0,2221
Área 4	8,85 \pm 2,04	8,04 \pm 1,80	0,9771

Tabela IV-11: Teste t Student para amostras de 300 Gy

parâmetro	0 Gy	300 Gy	p-valor
θ_1	25,84 \pm 0,69	25,80 \pm 0,05	0,0868
FHWM1	0,77 \pm 0,10	0,76 \pm 0,08	0,8842
Intensidade 1	18,91 \pm 3,07	16,96 \pm 1,32	0,0274
Área 1	17,86 \pm 2,90	12,58 \pm 1,09	0,1475
θ_2	28,64 \pm 0,40	28,52 \pm 0,31	0,3658
FHWM2	1,19 \pm 0,46	1,18 \pm 0,41	0,9412
Intensidade 2	4,48 \pm 1,40	3,64 \pm 0,83	0,0493
Área 2	4,36 \pm 2,09	4,03 \pm 1,41	0,6063
θ_3	31,98 \pm 0,06	31,94 \pm 0,06	0,0453
FHWM3	1,55 \pm 0,07	1,55 \pm 0,10	0,8246
Intensidade 3	56,05 \pm 6,43	50,54 \pm 3,13	0,0053
Área 3	100,00 \pm 13,28	88,33 \pm 7,71	0,0054
θ_4	39,66 \pm 0,25	39,46 \pm 0,21	0,0170
FHWM4	1,37 \pm 0,26	1,40 \pm 0,17	0,7388
Intensidade 4	7,47 \pm 1,45	6,06 \pm 0,69	0,0018
Área 4	8,85 \pm 2,04	8,19 \pm 1,62	0,3137

Tabela IV-12: Teste t Student para amostras de 400 Gy

parâmetro	0 Gy	400 Gy	p-valor
θ_1	25,84 \pm 0,69	25,79 \pm 0,06	0,0455
FHWM1	0,77 \pm 0,10	0,80 \pm 0,09	0,4017
Intensidade 1	18,91 \pm 3,07	16,01 \pm 2,27	0,0037
Área 1	17,86 \pm 2,90	12,30 \pm 0,99	0,0500
θ_2	28,64 \pm 0,40	28,56 \pm 0,25	0,4780
FHWM2	1,19 \pm 0,46	1,16 \pm 0,37	0,8597
Intensidade 2	4,48 \pm 1,40	3,60 \pm 1,07	0,0472
Área 2	4,36 \pm 2,09	3,38 \pm 1,18	0,1076
θ_3	31,98 \pm 0,06	31,93 \pm 0,06	0,0223
FHWM3	1,55 \pm 0,07	1,56 \pm 0,05	0,5377
Intensidade 3	56,05 \pm 6,43	48,07 \pm 4,21	0,0002
Área 3	100,00 \pm 13,28	82,85 \pm 6,78	0,0001
θ_4	39,66 \pm 0,25	39,51 \pm 0,16	0,0493
FHWM4	1,37 \pm 0,26	1,31 \pm 0,26	0,4484
Intensidade 4	7,47 \pm 1,45	5,57 \pm 0,79	0,0001
Área 4	8,85 \pm 2,04	6,69 \pm 1,40	0,0011

Tabela IV-13: Teste t Student para amostras de 500 Gy

parâmetro	0 Gy	500 Gy	p-valor
θ_1	25,84 \pm 0,69	25,78 \pm 0,07	0,0145
FHWM1	0,77 \pm 0,10	0,76 \pm 0,11	0,8581
Intensidade 1	18,91 \pm 3,07	17,65 \pm 2,33	0,1973
Área 1	17,86 \pm 2,90	13,33 \pm 2,18	0,8393
θ_2	28,64 \pm 0,40	28,44 \pm 0,17	0,0925
FHWM2	1,19 \pm 0,46	1,05 \pm 0,43	0,3658
Intensidade 2	4,48 \pm 1,40	3,69 \pm 1,42	0,1095
Área 2	4,36 \pm 2,09	3,04 \pm 1,55	0,0500
θ_3	31,98 \pm 0,06	31,93 \pm 0,10	0,0100
FHWM3	1,55 \pm 0,07	1,53 \pm 0,08	0,4452
Intensidade 3	56,05 \pm 6,43	51,22 \pm 6,46	0,0353
Área 3	100,00 \pm 13,28	89,84 \pm 11,68	0,0253
θ_4	39,66 \pm 0,25	39,57 \pm 0,11	0,2008
FHWM4	1,37 \pm 0,26	1,24 \pm 0,22	0,1284
Intensidade 4	7,47 \pm 1,45	6,37 \pm 1,17	0,0226
Área 4	8,85 \pm 2,04	7,83 \pm 2,18	0,1653

Os valores em negrito correspondem aos p-valores menores do que 0,05, ou seja, os casos em que há diferença significativa entre as médias das populações analisadas. Os resultados dos testes realizados mostram que existem alterações em diversos parâmetros para todas as doses analisadas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 – Ressonância paramagnética eletrônica

As amostras irradiadas foram analisadas utilizando a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica, com a qual foi medida com sucesso a dose das amostras de 200 a 500 Gy.

Foi realizada a dosimetria, pelo método das doses aditivas, para as amostras de 100 Gy, porém, os resultados foram discrepantes com o valor esperado em mais de dois erros padrões, de forma que eles foram considerados incompatíveis com o valor esperado. Uma causa provável para isso é que o sinal dosimétrico para estas amostras possui amplitude menor do que o sinal de background (figura IV-4).

Já no caso das amostras de 50 Gy, não foi possível sequer tentar estimar a dose, já que não houve como identificar o sinal dosimétrico, de forma que não foi possível diferenciar o sinal das amostras irradiadas com este valor de dose e o sinal das amostras não irradiadas.

Estes resultados mostram que o sistema dosimétrico (osso suíno + analisador RPE) utilizado só é indicado para dosimetria de altas doses, como controle de alimentos irradiados, por exemplo. Para aplicações de baixas doses, como dosimetria médica ou até mesmo de acidentes envolvendo radiações ionizantes, o sistema dosimétrico utilizado neste trabalho não apresentará bons resultados.

5.2 – Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi empregada na caracterização de ossos suínos irradiados e não irradiados, através da posição, intensidade, área e largura a meia altura de quatro picos.

Utilizando o teste de t-Student para comparar as médias das populações das amostras de controle e irradiadas com cada valor de dose, foi possível verificar que houve alterações significativas em seus perfis de difração, ou seja, o processo de irradiação, para doses de 50 a 500Gy, provoca alterações na estrutura molecular do osso cortical.

5.3 – Trabalhos futuros

Para um trabalho futuro utilizando RPE, sugere-se que seja utilizado um sistema dosimétrico sensível a baixas doses, como em (Khan et al 2005), que utilizou um espectrômetro JEOL JES FA-100 para estimar doses de (0,44 + 0,02) até (4,42 + 0,22) Gy em dentes caninos.

Outro trabalho envolvendo RPE que poderia ser feito é verificar a viabilidade do uso de osso suíno como material dosimétrico. Para tal, deve-se utilizar tanto o osso suíno quanto um material dosimétrico padrão, como a hidroxiapatita pura, por exemplo, e comparar os resultados.

Para melhorar a caracterização dos perfis de difração de amostras de osso suíno, sugere-se, além do aumento do número de amostras analisadas, a mudança de alguns parâmetros de operação do difratômetro de raios x. O passo angular poderia ser mudado de 0,05° para 0,01°, a fim de melhorar a resolução das medidas. O tempo de aquisição também pode ser mudado de 2°/s para 1 ou 0,5°/s. Essa mudança aumentaria a taxa de contagem.

Um estudo que pode ser realizado é a análise do efeito da irradiação de baixas doses, que seria um trabalho semelhante a este, mas com importantes aplicações na área médica. Por outro lado, irradiação com doses altas, de 10 a 50 kGy, é utilizada como método de conservação em bancos de ossos (Azar, 2009), e poderia ser feito um estudo sobre os efeitos que a irradiação com estas doses.

Outro estudo que pode ser feito é a verificação dos efeitos da radiação em ossos humanos, e os perfis de difração desses podem ser comparados com os perfis dos ossos suínos, a fim de verificar se ossos suínos podem realmente ser utilizados como modelo para estudo de efeitos da radiação em ossos humanos.

Por último, poderia ser verificada a possibilidade de encontrar um fator de calibração entre o difratômetro de raios X e o espectrômetro RPE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida A.P.G., 2006, “Avaliação da influência do processo de irradiação em especiarias utilizando a técnica de difração de raios x”, M.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

Amorin C., 2007, “Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios x”, D.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

Almer J.D., Stock S.R., 2005, “Internal strain and stresses measured in cortical bone via high-energy X-ray diffraction”, *Journal of structural Biology*, v 152, pp 14-27, 2005.

Azar F.M., 2009, “Tissue processing: role of secondary sterilization techniques”, *Clinics in Sports Medicine*, v 28, pp 191-201, 2009.

Barroso R.C., Oliveira L.F., Castro C.R.F et al, 2007, “Qualitative evaluation of bone-mineral density loss using x-ray coherent scattering”, *Nuclear instruments and methods in Physics research A*, v579, pp 318-321, 2007.

Castro C.R., 2006, “Tomografia por difração de raios X em tecidos biológicos utilizando radiação síncroton”, D.Sc., COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

Ciesielski et al, 2007, “Reconstruction of doses absorbed by radiotherapy patients by means of EPR dosimetry in tooth enamel”, *Radiation Measurements*, v42, pp 1021-1024, 2007.

Currey J.D., 2002, "Bones, Structure and mechanics", ed. Princeton university press, 2002.

Desrosiers M.F. , Schauer D.A., 2001, "Electron Paramagnetic Resonance (EPR) biodosimetry, Nuclear Instruments and methods I Physics research B, v184, pp 219-228, 2001.

Filgueiras R.A., 2006, "Análise dos perfis de espalhamento coerente de raios X de amostras liofilizadas de sangue humano total e derivados", M.S.c, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

Hiller J.C., Wess T.J., 2006, "The use of small angle X-ray scattering to study archeological and experimentally altered bone", Journal of archeological science, v33, pp 560-572, 2006.

Ikeya M., 1993, "New applications of electron spin resonance: dating, dosimetry and microscopy", ed. World Scientific, 1993.

Jiang, "How to optimize RPE parameters for spin adducts", Bruker, publicação interna.

Khan et al, 2005, "Retrospective radiation dosimetry using electron paramagnetic resonance in canine dental enamel", Applied Radiation and Isotopes, v62, pp 173-179, 2005.

Kittel C., Aguiar J.A., Pacheco J., 1995, "Introducción a la física del estado sólido", ed Reverte, 1995.

Mamami N.F., 2007, "Propriedades de termoluminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor de diopsídio", D.Sc., Universidade de São Paulo, 2007.

Meyer U., Joos U., Mythili J. et al, 2004, "Ultrastructural characterization of the implant/bone interface of immediately loaded dental implants", *Biomaterials*, v25, pp 1959-1967, 2004.

Michel V., Flaguères C., Dolo J., 1998, "RPE signal behavior study at $g \sim 2.02$ of modern and fossil for heating palaeotemperature assesement", *Radiation measurements*, vol 29, n 1, pp 95-103, 1998.

Moore K.L., Lagur A.M.R., 2007, "Essential clinical anatomy", ed. Lippincot Williams & Wilkings, 2007.

Nogueira L.P., 2008, "Quantificação histomorfométrica óssea a partir de microtomografia 3D por contraste de fase e transmissão de raios x utilizando luz síncroton", M.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

Oguri V., Santoro A., Mahon J.R., 2005, "Estimativas e erros em experimentos de Física", editora da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2005.

Parlato A., Claderaro E., Bartollota A. et al, 2007, "Application of ESR spectroscopy to estimate the original dose in irradiated chicken bone", *Radiation Physics and Chemistry*, v76, pp 1466-1469, 2007.

Pinto N.G., 2008, “Estudo dos efeitos da irradiação em sangue total matriz celular e plasma usando espalhamento coerente de raios X e fluorescência de raios X por reflexão total”, D.Sc., COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

Rokita E., Chevallier P., Mutsaers P.H.A et al, 2005, “Studies of crystal orientation and calcium distribution in trabecular bone”, Nuclear instruments and methods in Physics research B, v 240, pp 69-74, 2005.

Santos L.H., 2006, “Estudo das emissões termoluminescentes de uma amostra de albita em correlação com seus espectros de RPE e de absorção óptica”, D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Schauer D.A., Akinori I., Romanyukha A. et al, 2007, “Electron paramagnetic resonance (RPE) in medical dosimetry”, Radiation measurements, v41, pp 117-123, 2007.

Schauer D.A., Desrosiers M.F., Kuppusami P. et al, 1996, “Radiation Dosimetry of an accidental overexposure using RPE spectrometry an imaging of human bone”, Applied Radiation Isotopes, v47, n11, pp 1345-1350, 1996.

Sternstein, 1994, “Statistics”, ed. Barron’s Educational Series, 1994.

Trento, Cleverson Luciano, 2006, “Densitometria óssea em mandíbula de suínos submetidos a enxerto autógeno, homogêneo e heterogêneo.”, D.Sc., Universidade Estadual Paulista, Araçatuba, 2006.

Trompier F., Sadlo J., Michalik J. et al, 2007, “RPE dosimetry for actual and suspect overexposure during radiotherapy treatments in Poland”, Radiation Measurements, v42, pp 1025-1028, 2007.

Wierzchos J., Falcioni T., Kiciak A. *et al*, 2008, "Advances in ultrastructural study of the implant-bone interface by backscattered electron imaging", *Micron*, v.39, pp 1363-1370, 2008.