

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di laurea magistrale

Sviluppo di un materiale composito leggero per l'attenuazione delle radiazioni ionizzanti



Relatore

Prof.ssa Monica Ferraris

Tutor aziendale presso CoRe

Eugenio Fossat

Candidato

Pozzi Alessandro

Ottobre 2021

Indice

Indice delle figure.....	iii
Indice delle Tabelle	vi
1. Introduzione.....	1
1.1. Materiale radioattivo in Italia: trasporto e stoccaggio	2
1.2 Testing dei contenitori.....	5
2. Radioattività e radiazioni.....	8
2.1 Radioattività naturale.....	9
2.2 Particelle α	12
2.3 Particelle β	13
2.4 Neutroni	14
2.5 Radiazioni γ	16
2.6 Rischi per la salute.....	20
3. Schermatura delle radiazioni.....	23
3.1 Particelle α	25
3.2 Particelle β	25
3.3 Neutroni	27
3.4 Raggi γ	29
3.5 Dose e dosimetria.....	33
4. Scelta del materiale.....	38
4.1 Ossido di Bismuto.....	39
4.2 Gomma siliconica RTV2	42
4.3 Primo layer: Dyneema e Vitamina E	43
5. Produzione campioni.....	46
6. Test e risultati.....	53
6.1 Densitometria	53
6.2 Spettrometria gamma	55
6.2.1 Set-up sperimentale	55
6.2.2 Procedura sperimentale e risultati	60

6.3 Prove di trazione	66
6.3.1 Materiale non irraggiato	66
6.3.2 Materiale irraggiato	68
6.4 Prove Izod, resistenza all'impatto	79
7. Conclusioni e futuri sviluppi	82
Appendice	i
Bibliografia	iv

Indice delle figure

1 – In figura sono riportati contenitori di tipo C (alto sinistra), B (alto destra) e A (in basso). Si osserva come il tipo C ha più strati di protezione inseribili e che la geometria e i materiali sono ottimizzati per resistere a maggiori sollecitazioni.	5
2- Sul piano Z-N sono evidenziate le zone di instabilità dei nuclei.	8
3- Suddivisione dell'esposizione a radiazioni ionizzanti per diverse sorgenti negli Stati Uniti. Il Radon è la fonte principale di esposizione.	10
4- Valori medi per regione di concentrazione di attività di Rn-222 in Italia.	11
5 – Schema di fissione spontanea del Cf-252 con due possibili esempi di prodotti della reazione.	15
6 – Compton scattering di un raggio γ con un elettrone libero.	17
7 – Grafico riassuntivo delle varie cross-section di interazione coi fotoni per il Pb.	19
8 – Cascata di radiazioni secondarie prodotta dall'interazione di un raggio γ con l'atmosfera.	24
9 – Emissione per Bremsstrahlung di materiali a diverso Z dopo l'interazione con particelle β emesse da P-32 a 1706 keV.	26
10 – Schema di reazione di una cattura neutronica (n,γ) con emissione di un raggio γ .	27
11 – LAC di W, Pb, Bi; gli ultimi due sono spostati in energia per consentire una migliore visualizzazione. Si osserva come il W sia quello con maggiore potere schermante.	30
12 – MAC di W, Pb, Bi; gli ultimi due sono spostati in energia per consentire una migliore visualizzazione. A parità di massa il W risulta sempre il miglior materiale per la schermatura mentre in questo caso il Bi supera il Pb	30
13 – Riassunto schematico delle possibili interazioni con la materia delle radiazioni ionizzanti.	32
14- Schema sulla schermatura delle radiazioni ionizzanti.	33
15 – Struttura 2D di Bi_2O_3 .	39
16 – Struttura cristallografica 3D di $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinico ottenuta con il software VESTA.	40
17- Catalizzatore base Sn utilizzato per la vulcanizzazione, Dimethylbis[(1-oxoneodecyl)oxy]stannane.	42
18 – Struttura della vitamina E.	43
19 – Azione della vitamina E da scavenger di radicali nei polimeri.	44
20 – Osservazione al microscopio ottico delle polveri di Bi_2O_3 si può notare chiaramente un aggregato di grosse dimensioni, evidenziato in rosso.	47
21 – Stirring magnetico del composito.	48

22 – Osservazione al microscopio ottico degli aggregati di Bi_2O_3 nella matrice siliconica sul fondo del provino.	49
23 – Osservazione al microscopio ottico della porosità nei pressi degli aggregati di Bi_2O_3 nella matrice siliconica sul fondo del provino.	50
24 – Osservazione al microscopio ottico della porosità distribuita in modo circa uniforme nell'intero provino.	50
25 – Dati di porosità dei campioni in funzione della percentuale di carica del silicone.	54
26 – Spettro gamma del Co-60, si riconoscono distintamente i due picchi principali a 1173 e 1332 keV. Gli altri picchi sono dovuti ad emissioni secondarie e non sono facilmente studiabili perché immersi in un notevole rumore di fondo e quindi fortemente disturbati.	56
27 – Set-up sperimentale di misura per la spettrometria gamma. Si possono identificare la gabbia di Pb (1), il fototubo con preamplificatore (2), i cavi di alimentazione (3) e amplificazione (4), la sorgente radioattiva di Co-60 (5) e i campioni pronti per essere testati (6).	57
28 – Schede elettroniche di amplificazione, a destra, e di alimentazione, a sinistra.	58
29 – Sorgente di Co-60 all'interno del supporto di acciaio.	59
30 – Schema di decadimento del Co-60, le emissioni principali sono γ a 1173 keV e a 1332 keV.	61
31 – Spettro di Co-60 grezzo (in rosso) e ripulito dal fondo (in arancione).	62
32 – Interpolazione di $\ln(I/I_0)$ in funzione dello spessore x in cm dei campioni per ottenere il coefficiente di attenuazione lineare LAC (cm^{-1}). Grafico relativo al silicone puro e al picco a 1173 keV.	63
33 – Confronto dati sperimentali e delle simulazioni. Si osserva una forte variazione percentuale tra le due serie di dati.	64
34 – LAC a 1173 keV in funzione della % di carica, si evidenzia con l'interpolazione l'andamento circa lineare tolti i campioni a basse % di ossido.	65
35 – LAC a 1332 keV in funzione della % di carica, si evidenzia con l'interpolazione l'andamento circa lineare tolti i campioni a basse % di ossido.	65
36 – Disegno dei campioni di tipo 2 utilizzati per i test meccanici, le quotature riportano le dimensioni caratteristiche specificate in normativa.	66
37 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni con diverse percentuali di carica.	67
38 – Aggregati di dimensioni millimetriche nei campioni caricati al 50%.	68
39 – Dosimetri Harwell Perspex Red per la misura della dose assorbita.	69
40 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni dopo l'irraggiamento.	71
41 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone puro prima (blu) e dopo (arancione) l'irraggiamento.	72

42 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 10% prima (blu) e dopo (arancione) l'irraggiamento.	72
43 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 20% prima (blu) e dopo (arancione) l'irraggiamento.	73
44 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 30% prima (blu) e dopo (arancione) l'irraggiamento.	73
45 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 40% prima (blu) e dopo (arancione) l'irraggiamento.	74
46 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 60% prima (blu) e dopo (arancione) l'irraggiamento.	74
47 – Percorsi di degradazione delle gomme siliconiche a seguito di esposizione a radiazioni γ .	80
49 – Struttura del ^{18}F -FDG.	ii

Indice delle Tabelle

1 – Problematiche relative a Pb e W.	1
2 – Riassunto stime rifiuti radioattivi di Sogin.	3
3 – Riassunto stime rifiuti radioattivi di altri produttori non-Sogin.	3
4 – Riassunto stime rifiuti radioattivi di tutti i produttori.	3
5 – Serie di decadimento del Ra-223.	13
6 – Classificazione neutroni sulla base dell'energia.	15
7 – Differenze tra gli effetti deterministici e stocastici delle radiazioni ionizzanti.	20
8 – Possibili reazioni di cattura neutronica.	27
9 – Weighting factors dei diversi tipi di radiazione e funzione dell'energia delle stesse.	34
10 – Prospetto dei provini realizzati di cui sono state calcolate le percentuali in volume a partire da quelle in peso dei vari costituenti e la densità teorica.	51
11 – Risultati della prova densitometrica per visualizzare la percentuale di porosità presente nei campioni.	53
12 – Riassunto e confronto dati di LAC, MAC, HVL, TVL ottenuti per il silicone caricato e quelli di W e Pb.	63
13 – Variazione di deformazione e resistenza a rottura per i campioni prima e dopo irraggiamento.	77
14 – Confronto pesi di placchette di dimensioni 5 x 5 x HVL cm dei diversi materiali in analisi.	82
15 – Confronto costi (€/kg) e di placchette di dimensioni 5 x 5 x HVL cm dei diversi materiali in analisi.	84
16 – Elenco di alcuni dei principali radionuclidi utilizzati.	i

1. Introduzione

La protezione dalle radiazioni è da sempre un tema molto centrale per la salute umana. Negli ultimi decenni le fonti di radiazioni pericolose per l'uomo e l'ambiente sono fortemente in crescita e con esse la necessità di trovare nuove soluzioni per la loro schermatura.

Questa necessità deriva dalla forte minaccia che queste radiazioni pongono alla salute umana, che verrà descritta più in dettaglio nel paragrafo 2.6.

I settori in cui questa proprietà è richiesta sono vari: settore energetico (reattori nucleari), ricerca (acceleratori di particelle, sincrotroni), medicale (radiofarmaci, macchinari per CT, radiografie, PET), trasporto e stoccaggio di materiali radioattivi, aerospazio (raggi cosmici, Solar Particles Events).

Per la schermatura si sono da sempre impiegati materiali tradizionali come Pb e W principalmente. Le problematiche legate a questi materiali sono ben note e sono riassunte in tabella 1.

Materiale	Difetti
Pb	Tossico per l'uomo e l'ambiente Elevata densità (11.35 g/cm^3) Bassa Temperatura di fusione Scarse proprietà meccaniche
W	Elevata densità (19.3 g/cm^3) Costo Critical Raw Material

Tab.1 – Problematiche relative a Pb e W.

Questi materiali, tuttavia, presentano anche considerevoli vantaggi, tra cui un'eccellente capacità attenuante e per questo un ridotto ingombro delle protezioni finali. Alcune aziende produttrici preferiscono utilizzare il tungsteno, anche a fronte di costi estremamente più elevati, proprio in ottica di riduzione dello spessore delle schermature e dell'ingombro finale del prodotto.

Negli ultimi anni la ricerca si è attivata molto nello studio di nuove soluzioni per garantire la protezione dalle radiazioni ionizzanti.

In questo lavoro svilupperemo un nuovo materiale composito leggero con buone proprietà di protezione dalle radiazioni per contenitori di materiali radioattivi quali radiofarmaci, rifiuti industriali e da centri di ricerca o smantellamento di centrali nucleari e impianti ad esse collegati.

I vantaggi ricercati per questo materiale dovranno essere principalmente ambientali: eliminazione del Pb e riduzione dei pesi di trasporto, con conseguente riduzione dei consumi, ma anche economici: riduzione dei costi legati ai manufatti in W.

L'obiettivo finale, di cui questo lavoro vuole essere uno studio preliminare, è produrre un materiale "modulare" in cui *layer* con proprietà schermati differenti si ripetono nella struttura per garantire una facilità di produzione maggiore e consentire di adattare, in modo semplice, il livello di protezione all'applicazione finale e alle radiazioni da schermare.

1.1. Materiale radioattivo in Italia: trasporto e stoccaggio

I materiali radioattivi presenti sul territorio italiano derivano principalmente dalle centrali nucleari dismesse, dagli impianti collegati al ciclo del combustibile e in maniera minore da applicazioni mediche, industriali e di ricerca.

Per questo motivo è in sviluppo il nuovo Deposito Nazionale dei rifiuti radioattivi con due strutture: una destinata a sistemare in modo definitivo i rifiuti a bassa e molto bassa attività e l'altra allo stoccaggio di lunga durata dei rifiuti radioattivi a media e alta attività, in attesa che, decadendo, possano essere spostati nella prima struttura.

Come riportato nel rapporto tecnico redatto da Sogin, la Società pubblica responsabile del *decommissioning* degli impianti nucleari italiani e della gestione dei rifiuti radioattivi [1], si riportano nelle tabelle 2, 3 e 4 le stime dei rifiuti radioattivi presenti e prodotti nei prossimi 50 anni in Italia e che andranno stoccati al Deposito Nazionale:

TIPOLOGIA	SMALTIMENTO (USM)		STOCCAGGIO (CSA)		TOTALI (m ³)
	Attività molto Bassa (m ³)	Bassa Attività (m ³)	Media Attività (m ³)	Alta Attività (Comb. Irrag.) (m ³)	
Pregressi	7.406	6.954	3.778	360	18.499
Futuri	20.435	14.804	6.218		41.458
Sub-Totali	27.841	21.759	9.996	360	59.956
TOTALI	49.600		10.356		59.956

Tab.2 – Riassunto stime rifiuti radioattivi di Sogin [1].

TIPOLOGIA	SMALTIMENTO (USM)		STOCCAGGIO (CSA)		TOTALI (m ³)
	Attività molto Bassa (m ³)	Bassa Attività (m ³)	Media Attività (m ³)	Alta Attività (Comb. Irrag.) (m ³)	
Pregressi	5.939	8.322	6.214	32	20.507
Futuri	3.946	6.846	490		11.283
Sub-Totali	9.886	15.169	6.704	32	31.790
TOTALI	25.054		6.736		31.790

Tab.3 – Riassunto stime rifiuti radioattivi di altri produttori non-Sogin [1].

FONTE	SMALTIMENTO (USM)		STOCCAGGIO TEMPORANEO (CSA)		TOTALI (m3)
	Attività molto Bassa (m³)	Bassa Attività (m³)	Media Attività (m³)	Alta Attività (Comb. Irrag.) (m³)	
Sogin	27.841	21.759	9.996	360	59.956
Non Sogin	9.886	15.169	6.704	32	31.790
Sub-Totali	37.727	36.927	16.700	392	91.746
	74.654		17.092		

Tab.4 – Riassunto stime rifiuti radioattivi di tutti i produttori [1].

Visti i notevoli volumi da movimentare e stoccare i contenitori da utilizzare per queste operazioni sono fondamentali per garantire la sicurezza di tutti gli operatori al lavoro, ma anche dell'ambiente in caso di incidenti.

Le norme che regolano tutte queste operazioni e i contenitori utilizzati sono redatte dall'IAEA, l'Agenzia Internazionale per l'Energia Atomica [2].

I contenitori sono classificati in cinque categorie in base alla sicurezza e alla protezione che devono garantire:

- **Pacchi esenti:** questi colli sono i meno pericolosi, contengono quantità molto ridotte di materiale ad attività molto bassa o sono contenitori vuoti che hanno contenuto materiale radioattivo. Un esempio sono i contenitori per il trasporto di *detector* per il fumo contenenti Am-241;
- **Pacchi industriali:** a loro volta sono suddivisi in tre categorie IP-1, IP-2, IP-3. Possono contenere materiali a bassa attività o oggetti contaminati. Il livello di sicurezza deve essere superiore a quello dei colli esenti garantendo un rilascio nullo durante il trasporto e le operazioni di maneggiamento;
- **Classe A:** sono i contenitori meno protettivi, devono rispettare limiti sull'attività dei materiali trasportati come riportato nella norma IAEA (A_1 per materiali in forma speciale e A_2 per tutti gli altri materiali);
- **Classe B:** i limiti sulle attività sono il minore tra $3000 A_1$ o $10^5 A_2$ per la forma speciale e $3000 A_2$ per le altre forme;
- **Classe C:** i limiti sulle attività sono le stesse del tipo B, ma essendo progettato per trasportare maggiori quantità di materiale e/o materiali a più alta attività specifica, ad esempio materiale fissile, devono sottostare a test più severi per quanto riguarda le resistenze meccaniche, ad impatto, a foratura, al fuoco e ad immersione.

Per forma speciale si intende un materiale con dimensioni non inferiori ai 5mm che non si frattura se sottoposto a impatti, flessioni o percussioni, non fonde e non si disperde a contatto con fiamme libere e il rilascio in acqua è sufficientemente basso; tutti i test sono normati dai regolamenti IAEA [2]. Un esempio di forma speciale sono tutti i materiali radioattivi inseriti in capsule schermanti sigillate.

In figura 1 sono rappresentati esempi di contenitori di classe A, B e C.



Fig.1 – in figura sono riportati contenitori di tipo C (alto sinistra), B (alto destra) e A (in basso). Si osserva come il tipo C ha più strati di protezione inseribili e che la geometria e i material sono ottimizzati per resistere a maggiori sollecitazioni.

1.2 Testing dei contenitori

Come indicato in precedenza, i contenitori, per essere ritenuti sicuri per il trasporto, devono superare test molto stringenti che simulano nel modo più realistico possibile gli scenari di incidente che possono verificarsi nelle fasi di trasporto.

I test da effettuare variano a seconda del materiale trasportato e quindi per ogni classe di contenitore variano le condizioni di prova e sono normati dall'IAEA.

Prima di ogni prova i contenitori devono essere verificati circa eventuali variazioni sulle dimensioni, geometrie o design del prodotto, difetti di produzione, segni di corrosione o altre degradazioni rispetto al progetto. Alla fine delle prove si deve valutare se ci sono stati danni o cedimenti e si deve valutare che l'integrità finale rispetti i requisiti di normativa.

I principali test svolti sui contenitori sono riportati di seguito:

- **Leaching test:** i campioni sono posti in acqua per 7 giorni, dopodiché si vanno a riscaldare a temperature differenti in numerosi cicli termici e si va a determinare l'attività dell'acqua dopo ogni ciclo;
- **Spray test:** simula una pioggia di almeno 50 mm per almeno 1h;
- **Test d'impatto:** i campioni vengono lasciati cadere in caduta libera da un'altezza di 9 m su una superficie piatta. I colli non devono fratturarsi e rilasciare il contenuto, per i campioni di classe C l'impatto deve avvenire ad almeno 90 m/s;
- **Test di penetrazione:** i campioni sono lasciati cadere, esponendo la parte più debole della struttura, su una barra di diametro 3.2 cm e massa 6 kg fissata perpendicolarmente al terreno. L'altezza di rilascio dipende dal tipo di contenitore e varia da 1 m a 2.7 m;
- **Test di impilaggio:** simula la compressione di più contenitori impilati in trasporto. Il carico deve essere almeno 5 volte il peso del singolo *package*;
- **Test di immersione:** i contenitori di classe A vengono posti in immersione a 15 m per almeno 8 h, quelli di classe B e C devono resistere a 200 m di profondità per almeno 1 h;
- **Test termici:** esposizione a 800°C per almeno mezz'ora e successivo raffreddamento a 38°C fino a uniformare la temperatura in tutto il contenitore. Per i contenitori di classe C il test deve essere svolto per una durata non inferiore ad 1h [2].

2. Radioattività e radiazioni

Al fine di comprendere meglio la natura e le proprietà di queste radiazioni e di come si possa schermarle è importante partire dal concetto di radioattività. Quest'ultima è il processo attraverso cui nuclei instabili, ovvero tutti quelli fuori dalla fascia evidenziata in figura 2 nel piano Z-N, si trasformano in isotopi più stabili attraverso il rilascio di radiazioni con energia pari a quella delle trasformazioni avvenute nell'atomo.

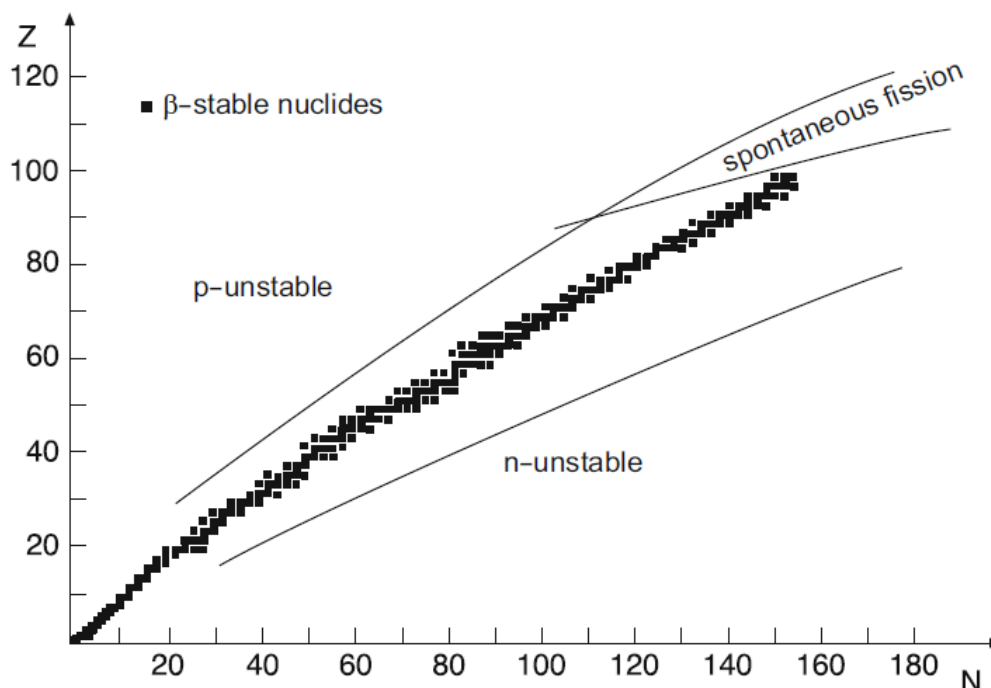


Fig.2- Sul piano Z-N sono evidenziate le zone di instabilità dei nuclei [3].

La cinetica di decadimento segue una legge esponenziale secondo l'equazione 1:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (\text{Eq.1})$$

Con N: numero nuclei radioattivi, N_0 : numero nuclei radioattivi al tempo $t=0$ e λ : costante di decadimento tipica del nucleo.

Da λ è possibile calcolare il tempo di dimezzamento, ovvero il tempo dopo il quale il numero di nuclei instabili si è dimezzato, attraverso l'equazione 2:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (\text{Eq.2})$$

Il tempo di dimezzamento è tipico di ciascun radionuclide.

L'attività di un nucleo radioattivo è dettata dall'equazione 3:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (\text{Eq.3})$$

L'attività si misura in Becquerel (Bq) ovvero decadimenti al secondo, questa unità di misura è molto piccola per le quantità da misurare solitamente si utilizzano kBq o MBq. L'unità tradizionalmente utilizzata nel settore è il Curie (Ci); 1 Ci = 37 GBq.

Per tenere conto del decadimento nel tempo la legge che regola l'attività è:

$$A(t) = \lambda \cdot N(t) \quad (\text{Eq.4})$$

La tipologia di radiazioni presenti all'interno dei contenitori dipende dal materiale trasportato; i radionuclidi sono classificati in emettitori α , β , γ e in qualche raro caso può verificarsi anche l'emissione di neutroni per fissione spontanea.

Tutte le radiazioni elencate sono ionizzanti e per questo devono essere schermate per garantire la sicurezza degli operatori al lavoro.

In appendice è riportata una tabella con gli isotopi più comuni, sono riportate inoltre le principali emissioni, le corrispondenti energie e i settori di applicazione.

2.1 Radioattività naturale

La radioattività naturale è causata principalmente dai radionuclidi presenti nella crosta terrestre e dai loro prodotti di decadimento, spesso anch'essi radioattivi, ma in secondo luogo è dovuta anche alle radiazioni cosmiche che arrivano sulla superficie della Terra dallo spazio. Queste radiazioni si originano sia all'interno che all'esterno del sistema solare, le prime sono legate ai cicli solari e si dividono in due macrocategorie dette Solar Particle Events (SPE) e Galactic Cosmic Rays (GCR). I raggi cosmici interagendo con l'atmosfera generano a cascata radiazioni secondarie.

Gli esseri umani sono esposti alle radiazioni naturali sia dall'esterno che dall'interno attraverso l'ingestione di cibo, acqua e l'inalazione, ad esempio, di Radon che costituisce la maggior quota di esposizione da sorgenti naturali, come si può osservare in figura 3.

Sources of Ionizing Radiation Exposure in the U.S.

(Adapted from NCRP Report No. 160)

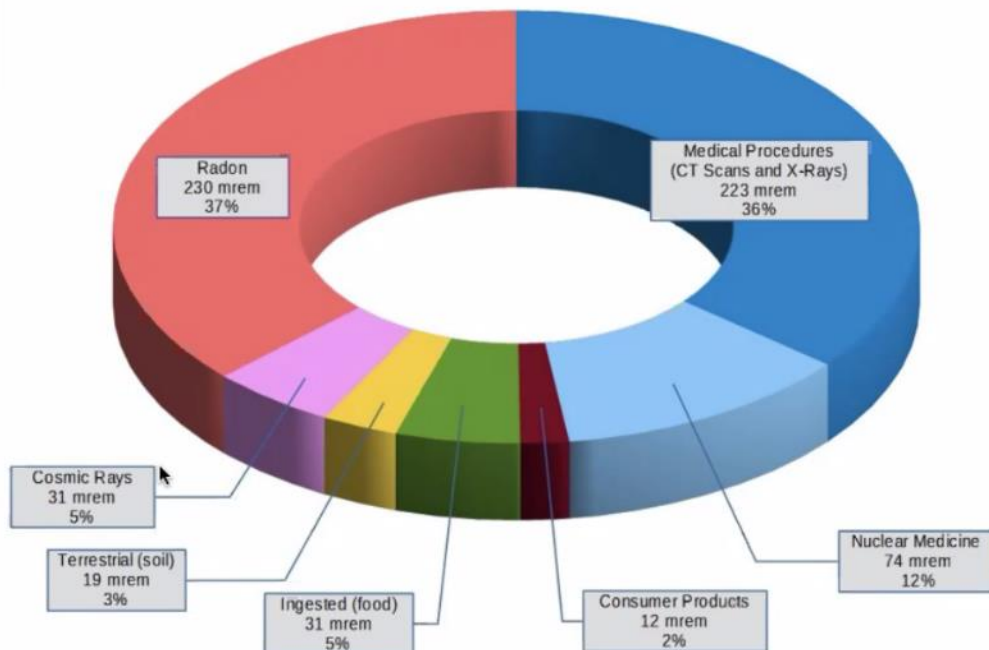


Fig.3- Suddivisione dell'esposizione a radiazioni ionizzanti per diverse sorgenti negli Stati Uniti. Il Radon è la fonte principale di esposizione [4].

Il Radon è un gas naturale derivato dal processo di decadimento del Radio che deriva a sua volta dall'Uranio ed è presente ovunque nel suolo e di conseguenza in molti materiali utilizzati in edilizia. In luoghi aperti si disperde velocemente in aria, ma al chiuso può accumularsi e raggiungere concentrazioni pericolose per la salute, si stima che sia causa di circa il 10% dei casi annuali di tumori polmonari in Italia.

Per tenere sotto controllo le fonti naturali di radioattività sono stati introdotti degli indicatori che monitorano:

- Attività lavorative con uso di materiali contenenti radionuclidi naturali (NORM);
- Concentrazione di attività di radon indoor;
- Dose gamma assorbita in aria per esposizioni a radiazioni cosmica e terrestre;
- Concentrazione di attività di radionuclidi artificiali in matrici ambientali e alimentari;
- Dose efficace media da radioattività ambientale;
- Stato di attuazione delle reti di sorveglianza sulla radioattività ambientale.

Per quanto detto in precedenza il parametro base per valutare il rischio sulla popolazione è la concentrazione di Rn-222 *indoor*. Il Decreto 230/95 impone una soglia di 500 Bq/m³ per i luoghi di lavoro e una dose efficace massima di 3 mSv/anno oltre la quale il datore di lavoro ha l'obbligo di ridurre il radon sotto i valori di soglia. Per i luoghi residenziali, invece, l'ottimo consigliato dall'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità) è di 100 Bq/m³ e in ogni caso mai superiore a 300 Bq/m³.

Per il suolo la media in Italia è 70 Bq/m³ quasi doppia rispetto alla media mondiale di 40 Bq/m³, ma con forti variazioni da regione a regione (figura 4), con estremi i 25 Bq/m³ della Calabria e i 119 Bq/m³ del Lazio, e all'interno delle stesse [5].

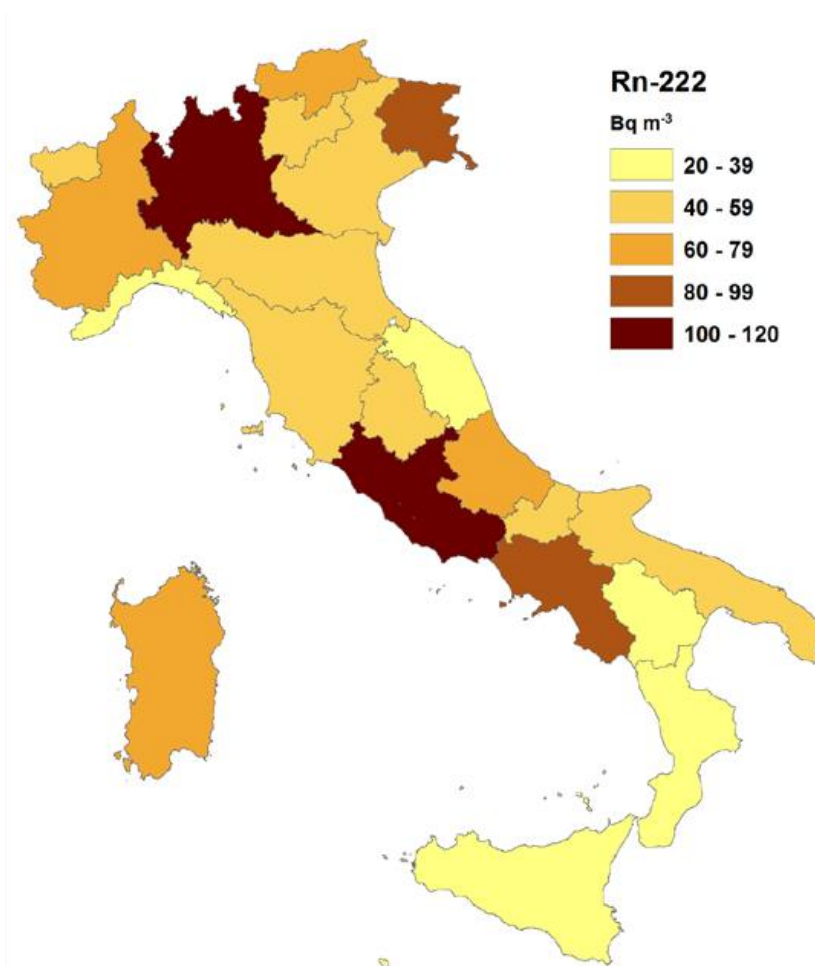


Fig.4- Valori medi per regione di concentrazione di attività di Rn-222 in Italia [5].

Le stime di dose assorbita da fonti naturali sono valori medi, chiaramente sulla superficie terrestre i valori puntuali variano fortemente da località a località in funzione della concentrazione di minerali radioattivi nel suolo, molto presenti in Brasile, Cina e India, e in funzione della latitudine, a causa della variazione del campo magnetico terrestre, e dell'altitudine.

La presenza naturale dei radionuclidi deriva da un processo detto nucleosintesi nelle stelle e sono ancora presenti sulla Terra grazie ai lunghi tempi di dimezzamento di almeno un elemento nella serie di decadimento.

I principali emettitori di radiazioni γ sono ^{40}K , ^{238}U e ^{232}Th , in concentrazioni medie rispettivamente di 400 Bq/kg, 22 Bq/kg, 37 Bq/kg. In queste condizioni la dose annua complessiva stimata è pari a 341 μSv ; circa un terzo della dose massima annuale consigliata per le persone non esposte per professione a radiazioni ionizzanti [6].

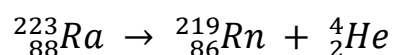
Parlando di radiazioni ci si riferisce ad una varietà di fenomeni molto differenti tra loro: il calore emesso da una fiamma, la luce di una sorgente luminosa, raggi X, particelle e fotoni emessi da una sorgente radioattiva. Quello che le accomuna è il trasferimento di energia attraverso uno specifico mezzo di propagazione [7].

2.2 Particelle α

Le particelle α sono nuclei di He, 2 neutroni e 2 protoni, a cui sono stati sottratti i due elettroni. Hanno perciò carica $+2e$ e sono indicate con $^4_2\text{He}^{+2}$.

Il decadimento α avviene per elementi con numero atomico superiore a 82 quando questi hanno una configurazione instabile di neutroni e protoni. L'emissione avviene con energia discreta caratteristica di ciascun sistema.

Un esempio di questo processo è quello del Ra-223 utilizzato per il trattamento tumorale e in particolare per quello delle metastasi ossee [8]. Il decadimento segue la seguente reazione:



L'emissione α avviene con un'energia pari a 5.64 MeV, il decadimento procede in una serie di decadimento, passando successivamente diversi isotopi instabili come riportato in tabella 5.

Decadimento Ra-223			
Radionuclide	Energia α	Energia β	$T_{1/2}$
Ra-223	5.64 MeV	--	11.4 d
Rn-219	6.75 MeV	--	3.96 s
Po-215	7.39 MeV	--	1.78 ms
Pb-211	--	0.47 MeV	36.1 min
Bi-211	6.55 MeV	--	2.17 min
Tl-207	--	0.47 MeV	4.77 min

Tab.5 – Serie di decadimento del Ra-223 [9].

Le particelle α a causa della forte carica e dell'elevata massa interagiscono intensamente con la materia. L'interazione avviene strappando elettroni e ionizzando quindi il materiale interagente; una volta catturati due elettroni la particella diventa un atomo di He stabile e ha trasferito completamente la propria energia agli atomi interagenti. Per questo motivo queste particelle sono caratterizzate da un elevato potere ionizzante, ma bassa capacità penetrante e sono quindi fermate nei primissimi layer di materiale (pochi cm in aria o un foglio di carta sono sufficienti) [10].

2.3 Particelle β

Le particelle β sono classificate in β^- e β^+ . Le prime sono elettroni che sono stati emessi da un nucleo instabile o che ha interagito con altre radiazioni ionizzanti, ad esempio raggi γ . La massa è molto ridotta ($m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$ kg) e la carica è -e.

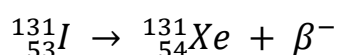
Il loro potere ionizzante deriva dalla capacità di estrarre elettroni dagli orbitali di un atomo bersaglio collidendo con essi. Ogni collisione riduce l'energia della particella β fino a che questa non perde completamente la propria energia cinetica e viene catturata in un orbitale atomico. Il potere penetrante è superiore a quello delle particelle α , ma rimane comunque ridotto anche per i più energetici bastano pochi mm di una lamina metallica [10].

Le particelle β^+ , invece, sono chiamate positroni; hanno essenzialmente le stesse caratteristiche degli elettroni eccezion fatta per la carica $+e$ in questo caso. Le interazioni con la materia sono simili a quelle di β^- , ma i positroni hanno un tempo di vita molto breve e annichiliscono velocemente con gli elettroni generando due raggi γ con energia totale pari a 1.02 MeV.

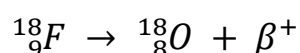
Il problema principale nello schermare queste particelle è la cosiddetta Bremsstrahlung ovvero la radiazione di frenamento che verrà descritta più in dettaglio nella sezione 3 sulla schermatura.

Il decadimento β si verifica quando un atomo presenta troppi neutroni o troppi protoni.

Nel primo caso si verifica un decadimento β^- : un neutrone decade in un protone emettendo un elettrone e un antineutrino, un esempio è lo I-131 utilizzato nei trattamenti per tumori alla tiroide o in caso di ipertiroidismo [11]:



Il decadimento β^+ , invece, si verifica in atomi con un eccesso di protoni: uno di questi si trasforma in un neutrone emettendo un positrone e un neutrino, è un processo molto sfruttato in medicina per condurre analisi PET, Positron Emission Tomography (PET), con ad esempio F-18:



2.4 Neutroni

I neutroni sono particelle neutre con massa circa pari a quella del protone e quindi a circa $\frac{1}{4}$ di quella delle particelle α . A causa di queste caratteristiche i neutroni sono altamente penetranti e il potere penetrante, come per tutte le radiazioni, aumenta all'aumentare dell'energia.

Sono spesso considerate indirettamente ionizzanti in quanto sono in grado di rendere instabile un atomo e quindi radioattivo, si parla in questo caso di attivazione neutronica.

Si possono identificare diverse classi in cui dividere i neutroni in base all'energia; le principali sono riportate in tabella 6.

Queste particelle sono prodotte principalmente nelle reazioni di fissione e fissione spontanea, un esempio in medicina nucleare è il Cf-252 utilizzato per le terapie neutroniche, questa reazione può portare a diversi prodotti che consistono in elementi con numero atomico inferiore a quello del Cf di partenza (figura 5).

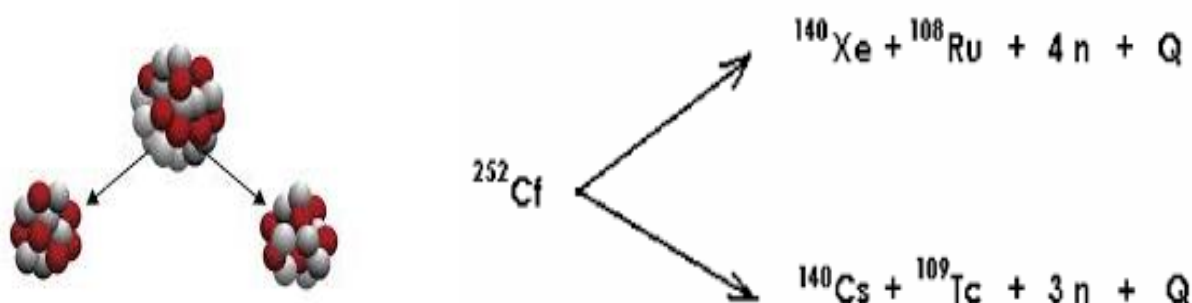


Fig.5 – Schema di fissione spontanea del Cf-252 con due possibili esempi di prodotti della reazione [13].

Neutroni	Energia
Cold	< 0.01 eV
Thermal	0.01 eV – 0.3 eV
Epithermal	0.3 eV – 10 keV
Fast	10 keV – 20 MeV
Relativistic	> 20 MeV

Tab.6 – Classificazione neutroni sulla base dell'energia [12].

2.5 Radiazioni γ

Queste radiazioni, a differenza delle precedenti, sono onde elettromagnetiche, non presentano quindi né carica né massa a riposo e per questo hanno un elevatissimo potere penetrante nella materia che aumenta, anche in questo caso, con l'aumentare dell'energia della radiazione. Le lunghezze d'onda tipiche sono nell'ordine di 10^{19-20} Hz e le lunghezze d'onda nell'ordine di 10^{-12} m, ma che possono essere rispettivamente anche molto superiori e inferiori a questi valori.

I raggi γ interagiscono con la materia attraverso diversi processi: effetto fotoelettrico, *scattering* di Compton, *pair-production*, *scattering* di Rayleigh, *scattering* di Thompson, fotofissione dei nuclei, effetto fotonucleare; i principali eventi che si verificano sono i primi tre e vengono descritti di seguito.

- **Effetto fotoelettrico:** in questo processo l'onda elettromagnetica interagisce con un elettrone degli orbitali dell'atomo cedendogli parte, o la totalità, della propria energia. L'elettrone viene così espulso dall'orbitale con un'energia cinetica pari alla differenza tra l'energia del raggio incidente e l'energia potenziale dell'elettrone nell'orbitale atomico; in modo da rispettare la legge di conservazione dell'energia. La vacanza creata viene immediatamente riempita da un elettrone in un orbitale ad energia superiore dell'atomo, questa fase è accompagnata dall'emissione di una radiazione (raggi-X e fotoni nell'UV-visibile) con energia tipica dell'atomo ed è legata alla differenza di energia dei livelli elettronici coinvolti.

La *cross section* di interazione è inversamente proporzionale all'energia dei raggi γ e direttamente proporzionale al numero atomico dell'elemento irraggiato, secondo l'equazione empirica 5:

$$\sigma_{pe} = \frac{CZ^n}{(h\nu)^m} \quad (\text{Eq.5})$$

Con m compreso tra 1 e 3 e n compreso tra 4 e 5.

Si verifica principalmente ad energie più basse, in generale si assume sotto ai 500 keV [13].

- **Compton scattering:** è il processo più comune di interazione dei raggi γ con la materia, un fotone collide con un elettrone libero e va incontro a *scattering* elastico, figura 6. Nei materiali gli elettroni non sono tuttavia né liberi né a riposo, ma se l'energia del fotone è molto superiore alla *binding energy* dell'elettrone possiamo approssimare quest'ultimo come libero e a riposo. In questo caso lo *scattering* sarà quasi-elastico con una piccola perdita di energia del fotone incidente.

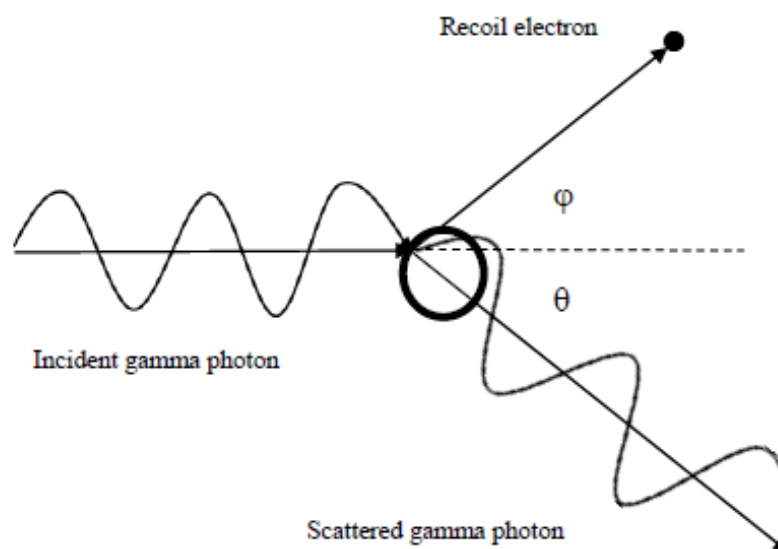


Fig.6 – *Compton scattering* di un raggio γ con un elettrone libero [14].

La probabilità che si verifichi questo processo è proporzionale al numero di elettroni e di conseguenza al numero atomico Z come descritto dall'equazione 6:

$$\sigma_c = \text{const} \cdot Z \quad (\text{Eq.6})$$

Questo effetto è predominante ad energie comprese tra 500 keV e 1500 keV [14].

- **Pair-production:** Il processo si verifica con fotoni di energia superiore a 1.02MeV, in queste condizioni la radiazione è in grado di creare una coppia elettrone-positrone. Questo sistema a due particelle è molto instabile ed è seguito dall'annichilazione del positrone con l'emissione di due fotoni γ di energia 0.51 MeV ciascuno.

La probabilità di interazione aumenta con l'aumentare dell'energia e con il quadrato del numero atomico come osservabile dall'equazione 7:

$$\sigma_{pp} = \text{const} \cdot Z^2 \quad (\text{Eq.7})$$

La produzione della coppia elettrone-positrone diventa l'effetto principale ad energie superiori a 1500 keV [14].

La *cross section* complessiva è la somma delle *cross section* dei singoli processi, in generale questa aumenta con Z .

In figura 7 sono riassunti gli intervalli di energia in cui i 3 processi descritti sono più probabili. A titolo esemplificativo è stato utilizzato il Pb per effettuare la simulazione di interazione. Sono riportati i vari processi con le distinzioni degli stessi nei sottoinsiemi che li costituiscono nel caso dello *scattering* e del *pair-production*.

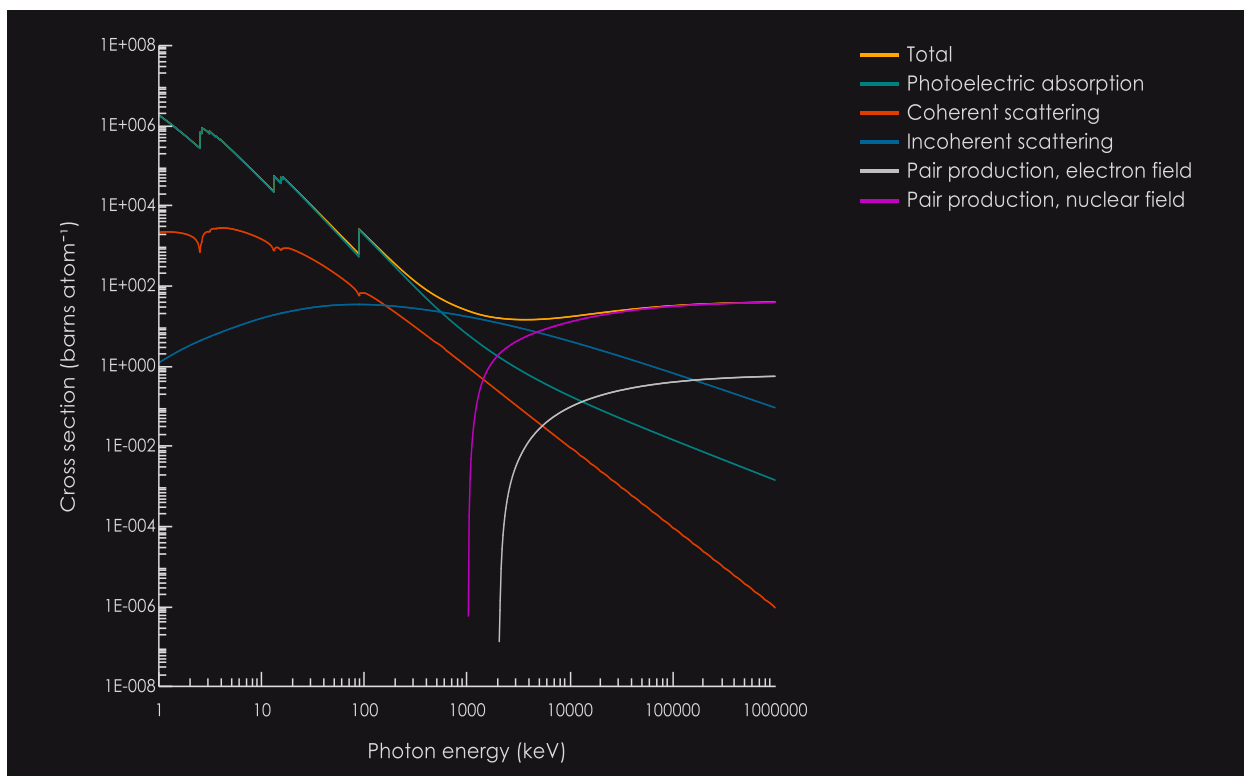


Fig.7 – Grafico riassuntivo delle varie *cross-section* di interazione coi fotoni per il Pb [15].

2.6 Rischi per la salute

I rischi per la salute dipendono fortemente dal tipo di radiazione, dalla dose ricevuta dalla persona e quindi dal tempo di esposizione e dalla parte del corpo esposta.

Queste radiazioni interagendo con le cellule vanno ad alterare direttamente il DNA danneggiandolo e portando alla morte delle cellule interessate o a possibili mutazioni del materiale genetico.

I danni causati possono essere divisi in due categorie: deterministici e stocastici. Le principali differenze tra le due categorie sono riportate in tabella 7, le particelle α sono portate come esempio.

	Deterministici	Stocastici
Soglia dose	C'è una soglia di esposizione sotto la quale non si verificano danni alla salute	Si assume non ci sia una soglia, una singola mutazione può portare gravi effetti
Probabilità di sviluppare effetti sulla salute	Si verificano solo sopra la soglia	Maggiore la dose maggiore la probabilità di sviluppare complicazioni cliniche
Gravità degli effetti	Maggiore la dose più alta la gravità sulla salute	La gravità è indipendente dalla dose
Particelle α	• Sterilità permanente o temporanea sopra i 0.15Gy • Cataratta oltre i 0.5Gy • Eritema 3-6Gy	Gli effetti stocastici possono svilupparsi anche dopo lunghi periodi, ovvero dopo un certo tempo di latenza. I principali effetti sono: • Cancro • Mutazioni

Tab.7 – Differenze tra gli effetti deterministici e stocastici delle radiazioni ionizzanti [16].

Altri effetti che possono verificarsi sono:

- **Malattia acuta da radiazioni:** si osserva quando tutto il corpo è stato interessato da un'esposizione a dosi molto elevate di radiazioni in un tempo breve. La malattia si divide in tre classi, ematopoietica, gastrointestinale e cerebrovascolare a seconda degli organi e dei tessuti interessati. Maggiore è la dose assorbita più veloce sarà l'insorgenza dei sintomi, l'evoluzione della malattia e la gravità della stessa.
- **Lesioni da radiazioni localizzate:** si verificano spesso durante o dopo la radioterapia in cui alte dosi sono concentrate su piccole superfici. Le conseguenze dipendono dalla dose a cui si è esposti e portano a irritazioni, ulcere cutanea, ma anche a effetti più gravi come stenosi e fibrosi [17].

L'assunzione fondamentale da cui si parte per trattare la radioprotezione è che non esiste una dose minima al di sotto della quale non sia associabile un rischio per la salute umana o per l'ambiente, ma allo stesso tempo è impossibile portare a esposizione nulla una persona essendo sempre presente un fondo di radioattività naturale anche interno al corpo stesso [7].

3. Schermatura delle radiazioni

Come visto nel capitolo precedente ogni radiazione ha proprietà differenti. Per questa ragione è stato necessario introdurre una branca apposita della scienza, la radioprotezione, per studiare a fondo come schermare a dovere ciascuna tipologia di radiazione ionizzante.

Non esiste un materiale unico che possa andare bene per tutte e per ottimizzare i materiali tradizionali come Pb e W è necessario andare a indagare quali sono le migliori soluzioni per schermare ciascun tipo di radiazione soprattutto per quanto concerne quelle a più alta energia e maggior potere penetrante.

La schermatura è sempre volta a garantire la riduzione della dose sulle persone coinvolte nelle operazioni entro i limiti stabiliti dalle normative. Questi possono essere su base annuale o su base oraria, ad esempio, nelle operazioni di trasporto:

- Da 5 $\mu\text{Sv/h}$ fino 10 mSv/h sulla superficie del contenitore per il trasporto a seconda del materiale trasportato e del collo utilizzato per il trasporto [2];
- 1 mSv/anno per i lavoratori non esposti e per il pubblico;
- Da 1 mSv/anno a 6 mSv/anno per i lavoratori di categoria B;
- Da 6mSv/anno a 20 mSv/anno per i lavoratori di categoria A [18].

I limiti variano ancora per categorie specifiche di lavoratori come, ad esempio, gli astronauti; in questo caso il limite è fissato considerando le condizioni estreme dello spazio e in base alla percentuale di rischio di sviluppo di cancro sul lungo periodo, fissata dalla NASA al 3% [19] che porta ad un limite di esposizione sull'intera carriera di 4000 mSv [20], che tuttavia prevede ulteriori limiti in funzione dell'età dell'astronauta.

La dose assorbita da una persona dipende principalmente da tre fattori: distanza, tempo e schermatura. In particolare, la dose aumenta linearmente con il tempo, diminuisce con il quadrato della distanza e diminuisce esponenzialmente con il potere schermante del materiale.

Una delle problematiche principali nella protezione dalle radiazioni ionizzanti è la cascata di radiazioni secondarie (figura 8) che si verifica quando le primarie interagiscono con la materia e che verrà descritta di seguito più in dettaglio per ciascuna radiazione.

Development of gamma-ray air showers

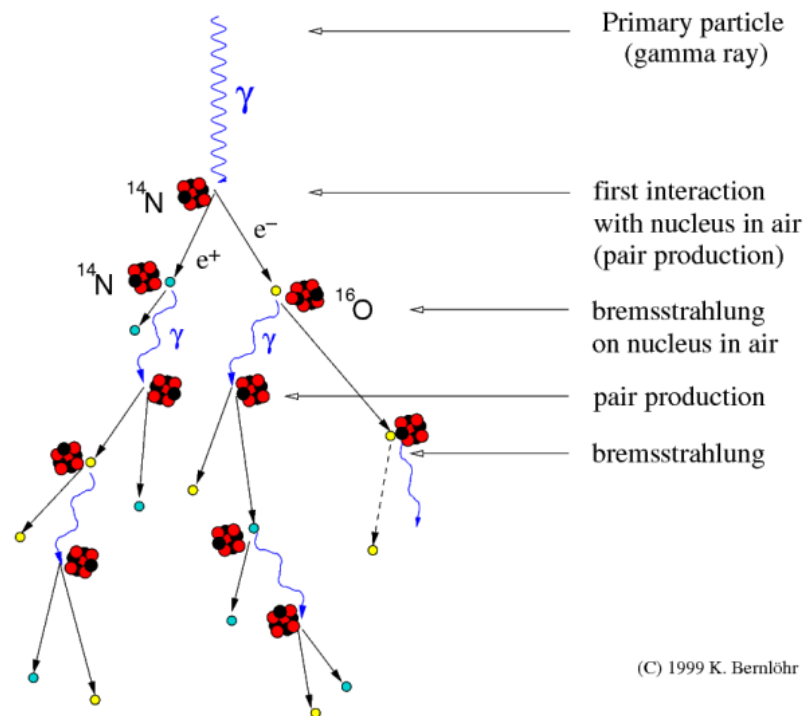


Fig.8 – Cascata di radiazioni secondarie prodotta dall'interazione di un raggio γ con l'atmosfera [21].

La riduzione a zero delle dosi non avrebbe senso di essere ottenuta e per questo ci si basa su tre principi guida per formulare correttamente un sistema di radioprotezione:

- **Principio di giustificazione:** il beneficio ottenuto dall'esposizione a dosi superiori a quella naturale deve essere superiore ai danni che l'esposizione può causare;
- **Principio di ottimizzazione:** chiamato anche ALARA, as low as reasonable achievable, si riferisce alla minimizzazione della probabilità di esposizione, del numero di persone esposte e delle dosi individuali in relazione ai benefici ottenuti;
- **Limiti di dosi:** la dose non deve eccedere i limiti sopra citati [7].

Il concetto di dose nelle sue diverse accezioni è trattato più in dettaglio nel paragrafo 3.5.

3.1 Particelle α

Come detto in precedenza le particelle α sono le più ionizzanti, ma le più semplici da schermare, bastano pochi cm di aria o un foglio molto sottile di carta per bloccarne la quasi totalità.

Occorre comunque prestare attenzione in quanto i tessuti biologici hanno basso potere schermante per queste particelle che, se inalate, sono estremamente pericolose per la salute.

Per schermare queste radiazioni è conveniente utilizzare materiali a basso peso atomico, ad esempio polimeri, perché seppur in casi remoti è possibile che avvenga un'emissione per Bremsstrahlung. Lo spessore in questo caso non è di fondamentale importanza in quanto pochi mm di materiale sono sufficienti.

3.2 Particelle β

Per quanto riguarda elettroni e positroni, invece, la schermatura risulta più complessa, in primis a causa del maggiore potere penetrante di queste radiazioni.

Inoltre, considerando le equazioni 8 e 9 ottenute per la radiazione di frenamento, si osserva come la potenza totale irradiata, per una certa energia $E = \gamma mc^2$ della radiazione emessa, dipenda da m^{-4} o m^{-6} .

Si ottiene quindi che un elettrone con massa $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg perda energia ad una velocità $(m_\alpha / m_e)^4 \approx 10^{15}$ volte superiore rispetto a quella di una particella α con massa $m_\alpha = 6.67 \cdot 10^{-27}$ kg.

$$P_{a\parallel v} = \frac{q^2 a^2 \gamma^6}{6\pi \epsilon_0 c^3} \quad (\text{Eq.8})$$

$$P_{a\perp v} = \frac{q^2 a^2 \gamma^4}{6\pi \epsilon_0 c^3} \quad (\text{Eq.9})$$

Dove q è la carica, a è l'accelerazione, γ è il fattore di Lorentz che appare nelle trasformate di Lorentz relativistiche, ϵ_0 è la permittività dielettrica del vuoto e c è la velocità della luce [22].

Come osservabile in figura 9 le radiazioni secondarie emesse per Bremsstrahlung aumentano all'aumentare del numero atomico del materiale su cui la radiazione

incide. Per questo motivo il materiale ideale per schermare queste particelle deve essere a basso Z per ridurre le emissioni secondarie.

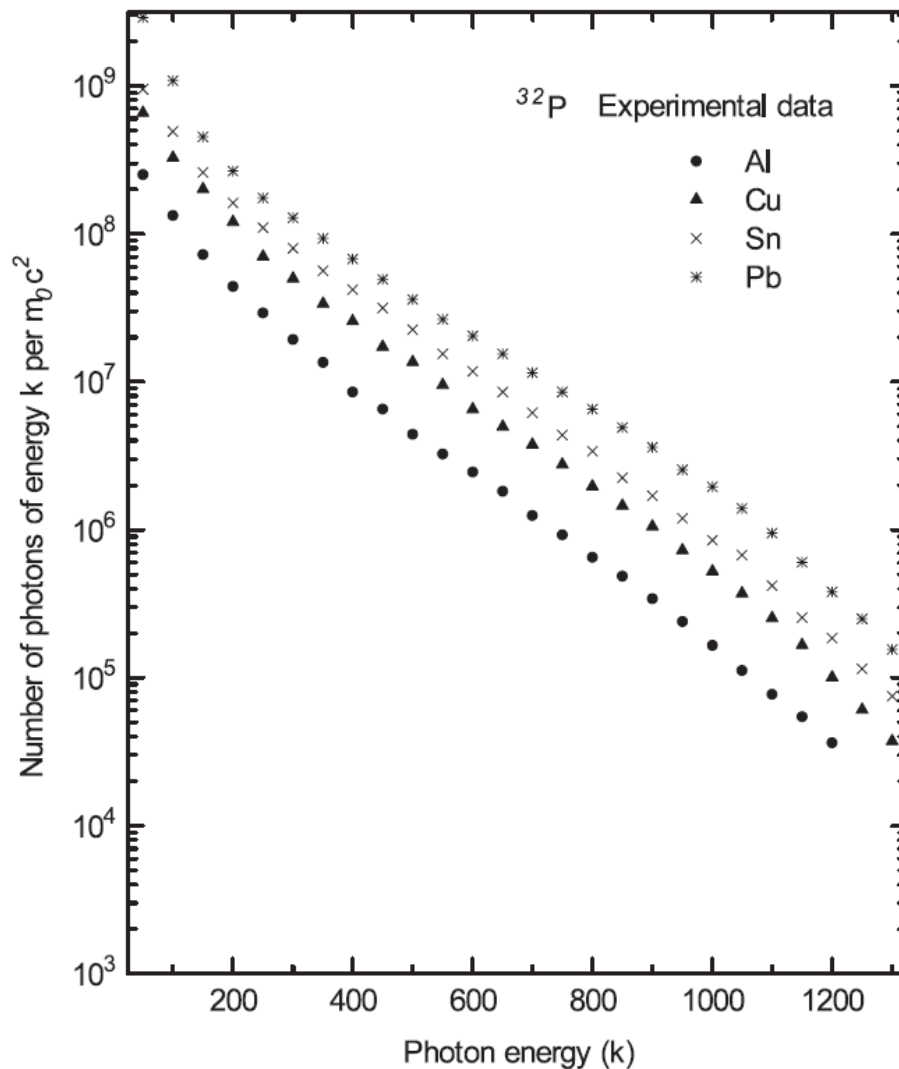


Fig.9 – Emissione per Bremsstrahlung di materiali a diverso Z dopo l'interazione con particelle β emesse da P-32 a 1706 keV [23].

In quest'ottica si utilizzano materiali polimerici come primo strato dei materiali schermanti per il trasporto e lo stoccaggio di emettitori β . Un secondo *layer* di materiale ad alto Z per bloccare le radiazioni X e γ emesse è di solito presente, in quanto impurezze nei polimeri dovute, ad esempio, a iniziatori o additivi possono andare a produrre queste radiazioni secondarie.

3.3 Neutroni

I neutroni, come i raggi γ , interagiscono con la materia attraverso processi di *scattering* (elastici o inelastici) e assorbimento, ma, a differenza dei primi che interagiscono principalmente con gli elettroni, questi lo fanno con i nuclei. Per questo i materiali che schermano i neutroni sono differenti da quelli per schermare i raggi γ .

A seconda dell'energia della particella le interazioni che si verificano sono differenti, in particolare a bassa energia sono più probabili gli assorbimenti mentre per le alte energie prevalgono gli eventi di *scattering* che portano ad una perdita di energia delle particelle, rallentandole e aumentando così la *cross-section* di assorbimento.

Durante un processo di assorbimento il neutrone collide e si fonde con il nucleo dell'atomo bersaglio. A seguito di questo processo può avvenire l'emissione di raggi γ (Figura 10), particelle atomiche o portare alla fissione del nuovo nucleo. In tabella 8 sono riassunte le possibili reazioni di cattura neutronica:

Reazione	Energia dei neutroni
(n, γ)	0 – 500 keV
(n,p)	0.5 – 50 MeV
(n, α)	0.5 – 50 MeV
(n,2n)	1 – 50 MeV
(n,np)	1 – 50 MeV
(n,2p)	1 – 50 MeV
fissione	Da termici a veloci

Tab.8 – Possibili reazioni di cattura neutronica [24].

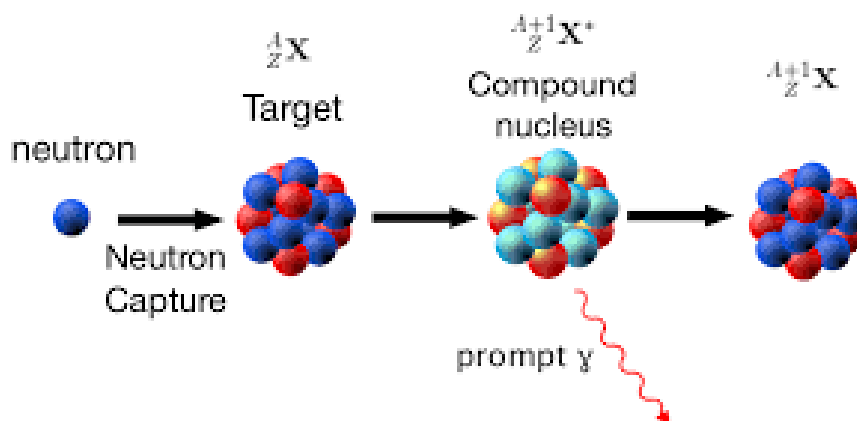


Fig.10 – Schema di reazione di una cattura neutronica (n, γ) con emissione di un raggio γ [24].

Per questo motivo come nel caso delle particelle β è opportuno posizionare uno strato in grado di attenuare le radiazioni secondarie generate da queste interazioni.

Gli eventi descritti finora contribuiscono alla *cross-section* microscopica (σ_t), utile a descrivere e capire le interazioni fondamentali tra neutroni e singoli nuclei.

Per riuscire a descrivere l'attenuazione complessiva del materiale (Σ_t) si deve ricorrere alla *cross-section* macroscopica, ottenuta attraverso l'equazione 10 riportata di seguito:

$$\Sigma_t = N \cdot \sigma_t \quad (\text{Eq. 10})$$

Con N = densità atomica del materiale target.

L'attenuazione complessiva è data dalla legge esponenziale (equazione 11), tipo Lamber-Beer:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\Sigma \cdot x} \quad (\text{Eq. 11})$$

Dove x è lo spessore del materiale considerato, I l'intensità del fascio di neutroni e I_0 l'intensità del fascio incidente.

Per i materiali compositi si considera la *cross-section* complessiva come la somma delle *cross-section* dei singoli elementi presenti pesata sulla frazione in peso degli stessi.

La riduzione complessiva della dose di neutroni è molto complessa da calcolare, a causa di *scattering* e radiazioni secondarie, per questo si fa affidamento a software appositi che utilizzano modelli basati sul metodo Monte Carlo per il trasporto delle particelle [25].

Materiali a basso Z rallentano efficacemente i neutroni tramite eventi di *scattering*. Questo perché il trasferimento di energia è più intenso verso nuclei di massa simile a quella del neutrone, rendendo necessari un minor numero di eventi di *scattering* per ottenere lo stesso rallentamento delle particelle rispetto a quelli che sarebbero necessari con un materiale a più alto numero atomico.

Per questo motivo si utilizzano materiali ad alto contenuto di idrogeno, come acqua, calcestruzzi con un elevato rapporto acqua/cemento e polimeri, soprattutto il polietilene. In aggiunta a questi materiali è necessario inserire un materiale come Li, B, Cd o Gd con un'elevata *cross-section* di assorbimento dei neutroni termici, cioè quelli rallentati dal primo strato [26].

L'aggiunta di B che presenta naturalmente un'abbondanza del 20% di B-10, forte assorbitore di neutroni, riduce fortemente la dose di radiazioni γ secondarie, in quanto questo isotopo presenta un'emissione di particelle α dopo la cattura neutronica. Per ridurre ulteriormente i raggi γ secondari si possono incorporare elementi ad alto numero atomico come Bi, Pb, W che vanno ad attenuare queste radiazioni. Bi e Pb sono preferibili in quanto presentano una *cross-section* di cattura (n, γ) molto inferiore rispetto a quella del W che porterebbe quindi ad un elevato numero di raggi gamma secondari [25].

3.4 Raggi γ

La schermatura di radiazioni γ (e X) è di gran lunga la più studiata in quanto queste radiazioni sono le più comunemente presenti anche in ambienti industriali e anche le maggiormente penetranti nei materiali. Per questi motivi sono stati studiati e individuati numerosi parametri che descrivono il potere attenuante di un materiale e che consentono una selezione attenta dello stesso.

Come descritto nel paragrafo 2.4 l'interazione con la materia avviene attraverso diversi fenomeni che complessivamente contribuiscono al coefficiente di attenuazione lineare del materiale indicato con μ [cm^{-1}], oppure con LAC (Linear Attenuation Coefficient). In un materiale composito questo coefficiente può essere calcolato come la media ponderata sulla frazione in peso dei singoli elementi presenti.

Il LAC può essere utilizzato all'interno della legge di Lambert-Beer (Equazione 12) per calcolare lo spessore necessario per attenuare la radiazione al livello desiderato:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad \text{(Eq.12)}$$

Per rendere questo parametro indipendente dalla densità e confrontare quindi materiali con densità molto differenti si utilizza il MAC (Mass Attenuation Coefficient) pari a μ/ρ , cioè il coefficiente di attenuazione per unità di massa [27].

Come osservabile in figura 11 e 12 il coefficiente di attenuazione lineare del W è superiore nell'ordine a Pb e Bi; il MAC del W rimane il più elevato mentre, in questo caso, il Bi supera il Pb. Si osserva inoltre che in tutti i casi i coefficienti diminuiscono all'aumentare dell'energia del fotone incidente.

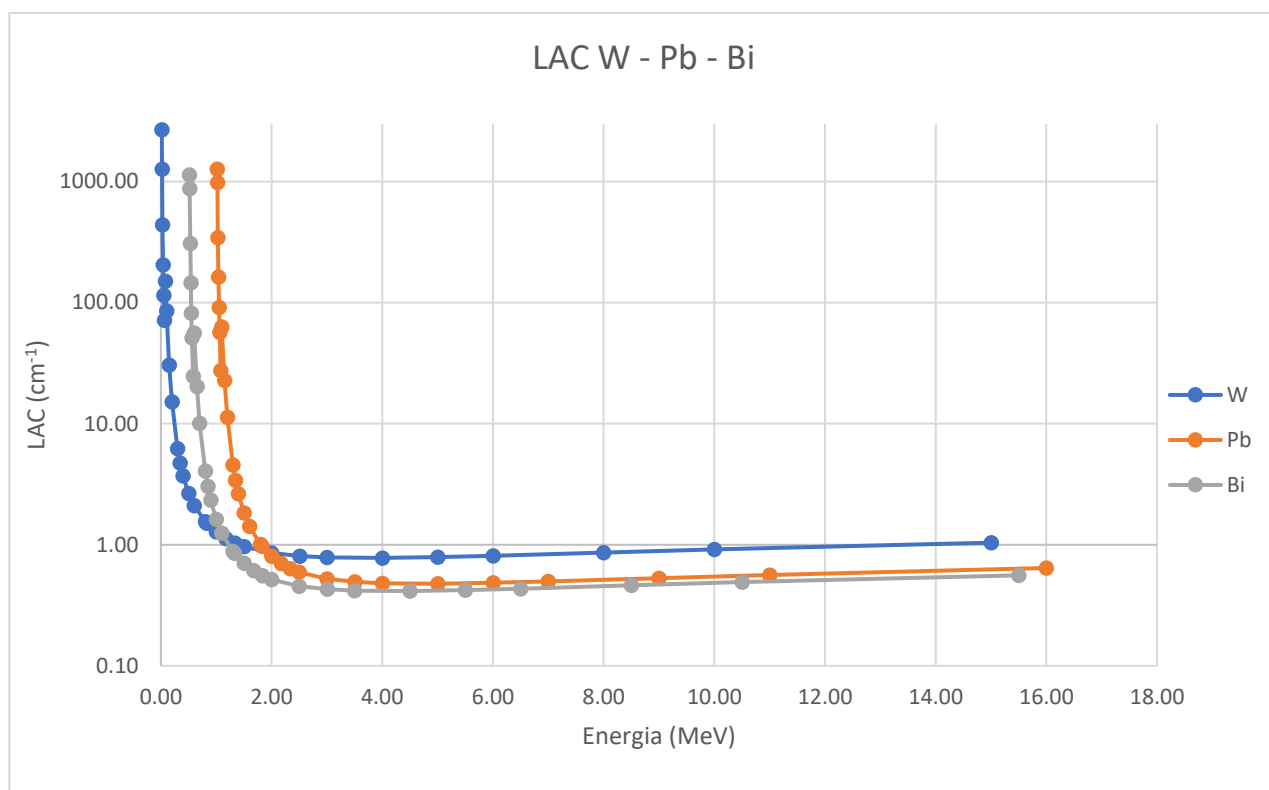


Fig.11 – LAC di W, Pb, Bi; gli ultimi due sono spostati in energia per consentire una migliore visualizzazione. Si osserva come il W sia quello con maggiore potere schermante [28].

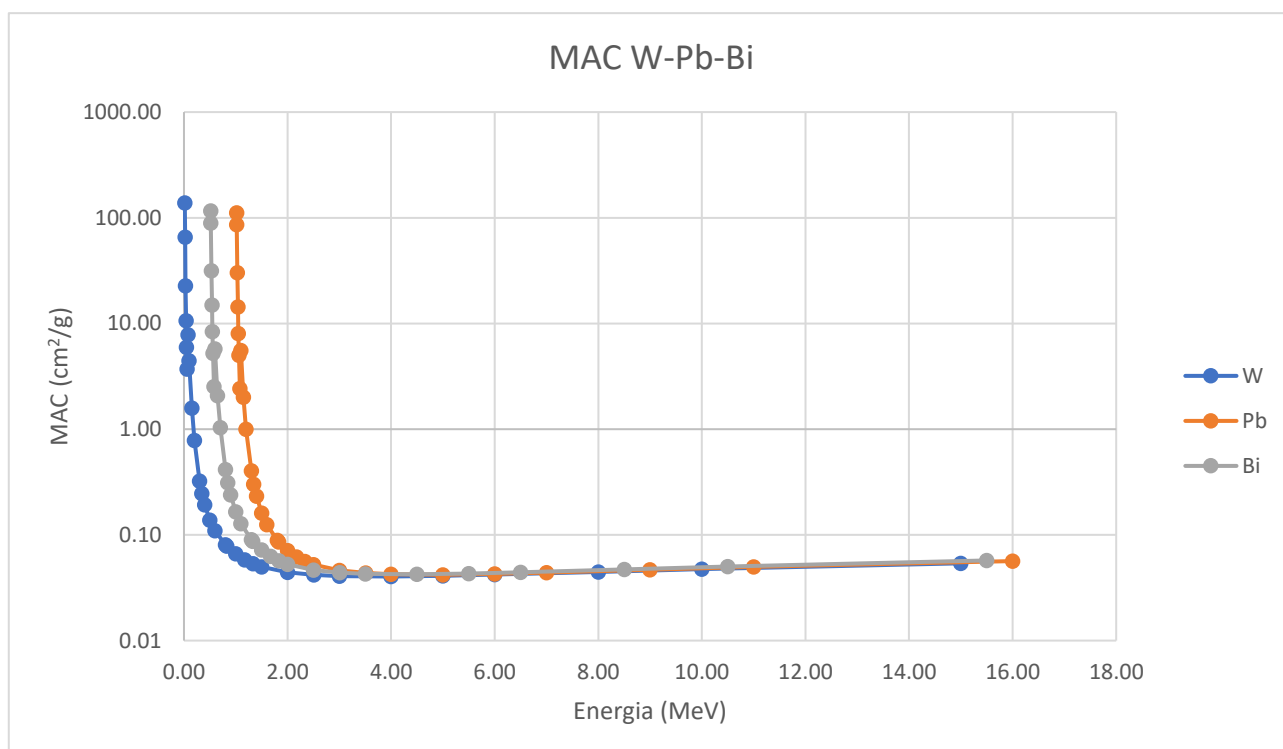


Fig.12 – MAC di W, Pb, Bi; gli ultimi due sono spostati in energia per consentire una migliore visualizzazione. A parità di massa il W risulta sempre il miglior materiale per la schermatura mentre in questo caso il Bi supera il Pb [28].

Altri parametri importanti utilizzati in questa applicazione sono elencati di seguito:

- **MFP:** Mean Free Path, calcolata secondo l'equazione 13 è la distanza media che intercorre tra due interazioni successive di un fotone:

$$MFP = \frac{1}{\mu} \quad (\text{Eq.13})$$

- **HVL:** Half Value Layer, spessore di materiale che riduce al 50% l'intensità dei raggi incidenti, si calcola partendo dalla legge di Lambert-Beer e ottenendo l'equazione 14:

$$HVL = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (\text{Eq.14})$$

- **TVL:** Tenth Value Layer, spessore di materiale che riduce al 10% l'intensità dei raggi incidenti, è definito con l'equazione 15:

$$TVL = \frac{\ln 10}{\mu} \quad (\text{Eq.15})$$

- **Z_{eff}:** Numero atomico effettivo, è utilizzato nei materiali compositi e nei composti per rappresentare il comportamento complessivo come se fosse un unico elemento di numero atomico pari a Z_{eff}. È calcolato con la formula riportata in equazione 16:

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i f_i A_i (\mu_p)_i}{\sum_j f_j \frac{A_j}{Z_j} (\mu_p)_j} \quad (\text{Eq.16})$$

- **EBF:** Exposure Buildup Factor, è un parametro utilizzato per poter tener conto anche delle radiazioni "scatterate" e che vengono prodotte all'interno del materiale. È calcolato attraverso modelli predittivi o tramite l'utilizzo di software appositi.

Questo fattore è fondamentale per calcolare la reale attenuazione e rientra nella legge di Lambert-Beer come segue (equazione 17) [29]:

$$I(x) = B \cdot I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (\text{Eq.17})$$

In fig.13 è riassunta schematicamente l'interazione delle radiazioni ionizzanti con la materia, mentre la figura 14 riassume la schermatura dei vari tipi di radiazioni.

Interazione radiazioni ionizzanti con la materia

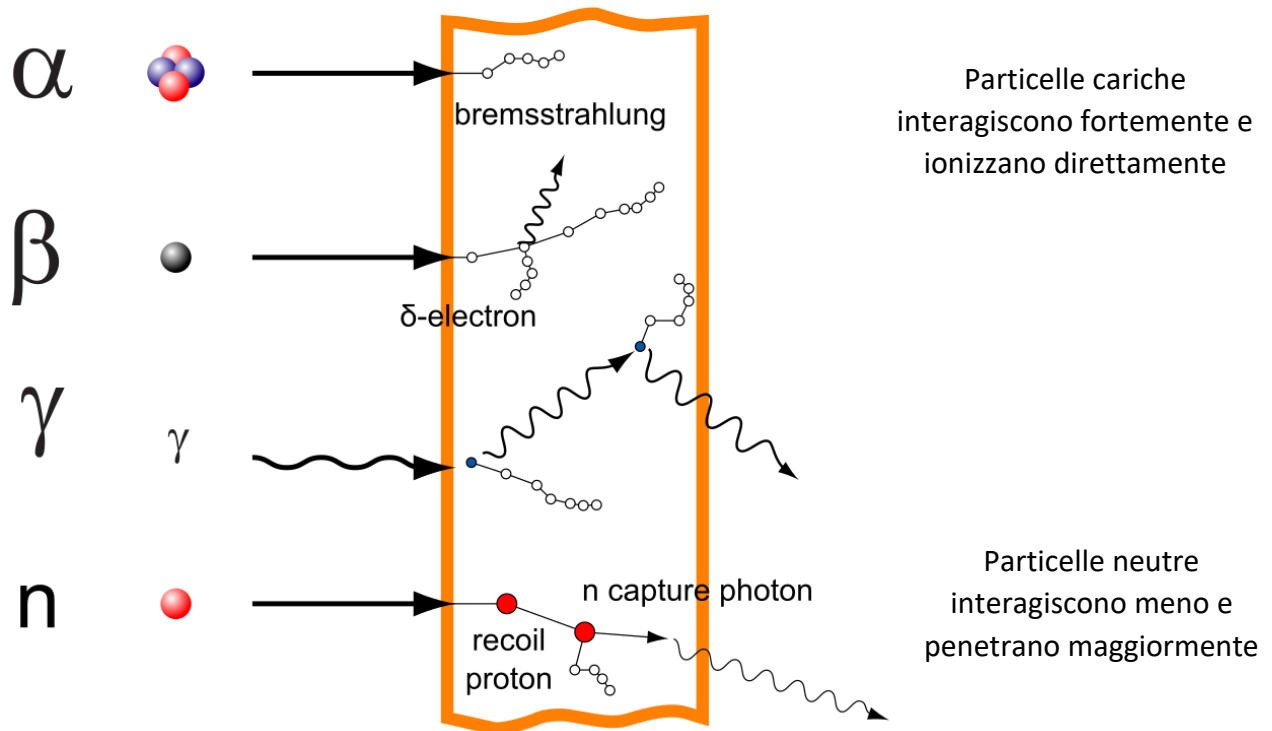


Fig.13 – Riassunto schematico delle possibili interazioni con la materia delle radiazioni ionizzanti [29].

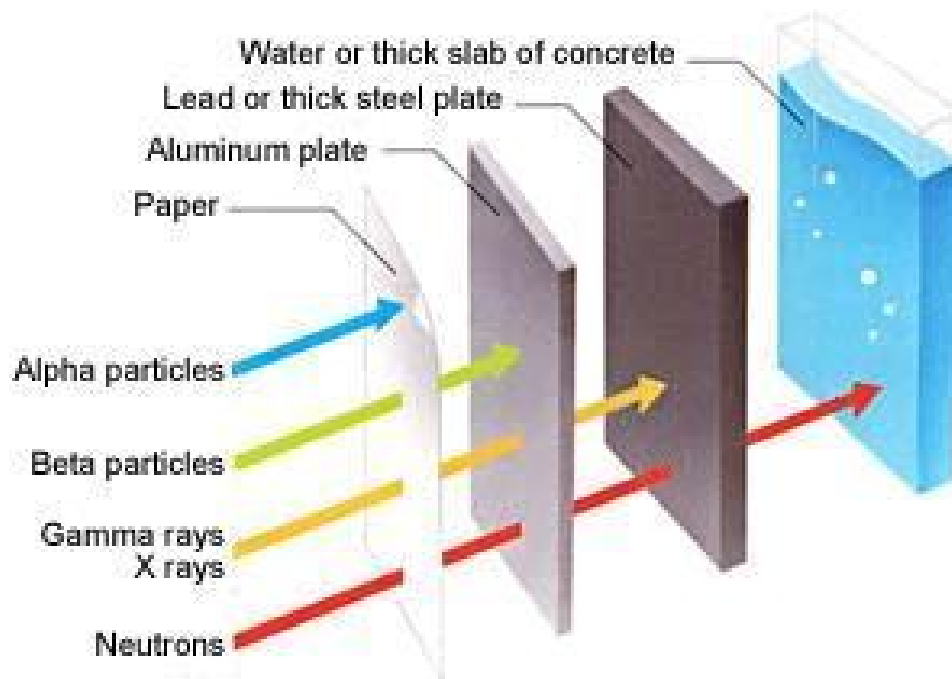


Fig.14- Schema sulla schermatura delle radiazioni ionizzanti [30].

Nel settore del trasporto di elementi radioattivi sicuramente ci si concentra unicamente sulle prime tre tipologie di radiazioni ionizzanti.

3.5 Dose e dosimetria

Al fine di poter fare considerazioni oggettive, qualitative e quantitative, sull'esposizione di operatori, pubblico e pazienti alle radiazioni ionizzanti è stata istituita la dosimetria. Questa è la branca che studia con grandezze specifiche, le grandezze dosimetriche, la dose di radiazioni assorbita da ciascuna persona e la correla ai possibili danni alla salute e ai rischi che l'individuo corre a seguito dell'esposizione. I metodi di calcolo e misura della dose non sono univoci e si possono individuare diverse grandezze che quantificano e identificano differenti aspetti dell'assorbimento delle radiazioni sui singoli tessuti e organi o sul corpo nel suo complesso.

Le tre misure utilizzate solitamente sono:

- Dose assorbita;
- Dose equivalente;
- Dose effettiva.

La dose assorbita è utilizzata per quantificare il potenziale danno biochimico in uno specifico tessuto ed è la concentrazione di energia depositata nel tessuto stesso a causa dell'esposizione alla radiazione ionizzante. Si misura in Gy (Gray), ovvero J/kg, e sarà maggiore nei tessuti direttamente esposti alla radiazione, ma non nulla nei tessuti circostanti a causa delle radiazioni scatterate.

La dose equivalente è invece utilizzata per prevedere i danni biologici a partire dalla dose assorbita. La differenza rispetto alla dose assorbita è relativa al differente potere di danneggiamento che hanno le diverse radiazioni e che va a correggere la dose assorbita attraverso opportuni coefficienti moltiplicativi (*radiation weighting factors*), tanto maggiori quanto più elevato è il danneggiamento causato dalla radiazione stessa. I coefficienti sono riassunti di seguito in tabella 9.

Radiation Weighting Factors w_R		
Radiazione	Range energetico	w_R
Fotoni	Tutte le energie	1
Elettroni e muoni	Tutte le energie	1
Neutroni	<10 keV	5
	10 – 100 keV	10
	100 keV – 2 MeV	20
	2 – 20 MeV	10
	>20 MeV	5
Protoni	>2 MeV	5
Particelle α , Frammenti di fissione, nuclei pesanti	Tutte le energie	20

Tab.9 – Weighting factors dei diversi tipi di radiazione e funzione dell'energia delle stesse [31].

Inoltre, il calcolo della dose equivalente va ulteriormente ponderato sul tessuto o organo da prendere in considerazione, in quanto esistono dei coefficienti specifici che partendo da una esposizione omogenea sull'intero corpo permettono di calcolare la dose assorbita da ciascun organo, sono anch'essi tabulati e riportati nei manuali redatti da ICRP (International Commission on Radiological Protection).

La dose equivalente si misura in Sv (Sievert), come per la dose assorbita è J/kg, ma con significato differente, oppure in rem dove 1 Sv = 100 rem.

Infine, **la dose effettiva** si utilizza per determinare il rischio di effetti a lungo termine che potrebbero verificarsi. È una quantità calcolata e, come la precedente, si misura in Sv. Bisogna tenere in considerazione la dose assorbita, il livello di pericolosità della radiazione e la sensibilità di ciascun organo alla radiazione incidente. Per esempio, la testa è meno sensibile del torace alle radiazioni. È una quantità utile per confrontare diverse procedure operative, ma non è specifica per un singolo paziente; per questo motivo il rischio reale può essere superiore o inferiore a seconda della corporatura del paziente e di altre variabili ambientali e di procedura [32]. È importante sottolineare che la somma dei fattori di peso dei singoli organi sia pari a 1 in modo da ottenere che la dose effettiva complessiva sia pari alla dose equivalente se si considera l'intero corpo.

Oltre al Weighting factor un altro parametro rilevante da considerare in dosimetria è il LET: Linear Energy Transfer, ovvero la quantità di energia trasferita nel corpo attraversato da una radiazione ionizzante per unità di lunghezza, si misura in keV/μm o MeV/mm. Maggiore il valore di LET più alta sarà la densità di ionizzazione e di conseguenza la probabilità di causare danneggiamenti dei tessuti, organi, materiali attraversati.

Queste grandezze sono di fondamentale importanza non solo per quanto riguarda la radioprotezione, ma per esempio anche nelle terapie oncologiche in cui bisogna individuare il corretto irraggiamento del paziente per andare a danneggiare e uccidere unicamente nella migliore delle ipotesi o principalmente nei casi reali il tessuto malato, lasciando il più inalterato possibile il tessuto sano.

Per quanto riguarda le radiazioni γ è stata studiata e ideata una teoria per il calcolo della dose per sorgenti puntuali che emettono in modo omnidirezionale a partire da grandezze note del sistema in studio e che viene riportata di seguito.

Il punto di partenza di questa teoria è la cosiddetta *Inverse Square Law* che afferma che il *dose rate* (o intensità) diminuisce come $\frac{1}{d^2}$, di conseguenza si ha l'equazione 18:

$$I_1 d_1^2 = I_2 d_2^2 \quad \text{(Eq.18)}$$

Si procede poi con l'introduzione della costante Gamma, Γ [(mSv/h)/MBq], definita come il *dose rate* misurato ad una distanza fissata, generalmente ad 1 metro, da una sorgente di intensità pari a 1 MBq.

Unendo queste due leggi si ottiene l'equazione del *dose rate* come riportata in equazione 19:

$$I = \frac{\Gamma \cdot A}{d^2} \quad \textbf{(Eq.19)}$$

Con A superficie investita dal fascio di radiazioni.

Nel caso di un sistema schermato il *dose rate* diminuisce con una legge esponenziale tipo Lambert-Beer, come nel caso dell'intensità delle radiazioni γ [33].

Per calcolare la dose assorbita a seguito di un'esposizione basta moltiplicare il dose rate ottenuto per il tempo di esposizione.

4. Scelta del materiale

La scelta del materiale si è basata sui principi sopra elencati per quanto riguarda la schermatura a cui si sono aggiunti quelli imposti dai nostri obiettivi e quindi principalmente la riduzione di peso ed eliminazione di elementi tossici.

In letteratura sono presenti numerosi studi sull'applicazione che indagano le proprietà di diversi materiali a partire da minerali naturali contenenti elementi pesanti quali Ti o Ba principalmente [34], vetri metallici [35], sistemi vetrosi silicati, borosilicati e borati con composizioni molto varie [36], [37].

Questi materiali sono principalmente utilizzati in *bulk* e in queste condizioni mostrano buone proprietà di attenuazione delle radiazioni con valori di MAC e HVL simili a quelli del Pb in alcuni casi. Per poter alleggerire il materiale si era pensato di macinare i vetri per ridurli ad una granulometria adatta alla dispersione in una matrice polimerica.

Essendo l'obiettivo una possibile commercializzazione del nostro prodotto la problematica principale dei materiali sopra elencati è legata al prezzo.

In commercio esistono sistemi vetrosi simili a quelli utilizzati in letteratura, in particolare è stata indagata una composizione $B_2O_3 - ZnO - Bi_2O_3$ simile a quella prodotta da Kaky, K., et al. [35]. Questi prodotti sono tuttavia destinati all'utilizzo nel settore dell'elettronica con costi (circa 1000€/kg) troppo elevati rispetto al Pb e che non permettono quindi una competitività sul mercato.

Per superare queste problematiche si è passati alle polveri ossidiche costituenti i vetri e in particolare si è scelto di disperdere polveri di Bi_2O_3 , figura 15, con granulometria $<45 \mu m$. La granulometria è stata scelta in quanto, sebbene le nanoparticelle porterebbero sicuramente un miglioramento più elevato dell'attenuazione, a parità di concentrazione, come riportato da Vendipoor et al. [38], il loro costo è ancora più elevato di quello dei vetri (19\$/g), mentre per quanto riguarda la polvere micrometrica viene utilizzata per la preparazione di spettacoli pirotecnici ed è quindi più facilmente reperibile.

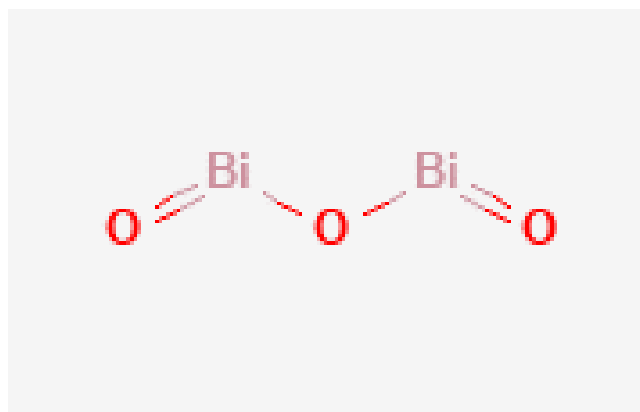


Fig.15 – Struttura 2D di Bi₂O₃ [39].

4.1 Ossido di Bismuto

Il Bismuto è un metallo fragile, presenta una buona resistenza all'ossidazione allo stato solido, ma se viene scaldato sopra il punto di fusione il film di ossido si forma rapidamente sul metallo liquido. Presenta spiccate proprietà diamagnetiche e se posto in un campo magnetico risponde con un abbassamento della propria conducibilità termica.

L'ossido di Bismuto si presenta come una polvere di colorazione gialla, con elevata densità 8.9 g/cm³ che si trova in natura sotto forma di minerali quali bismutinite e bismite, dove cristallizza principalmente nella forma monoclina (figura 16) e in quantità inferiore in forma tetragonale.

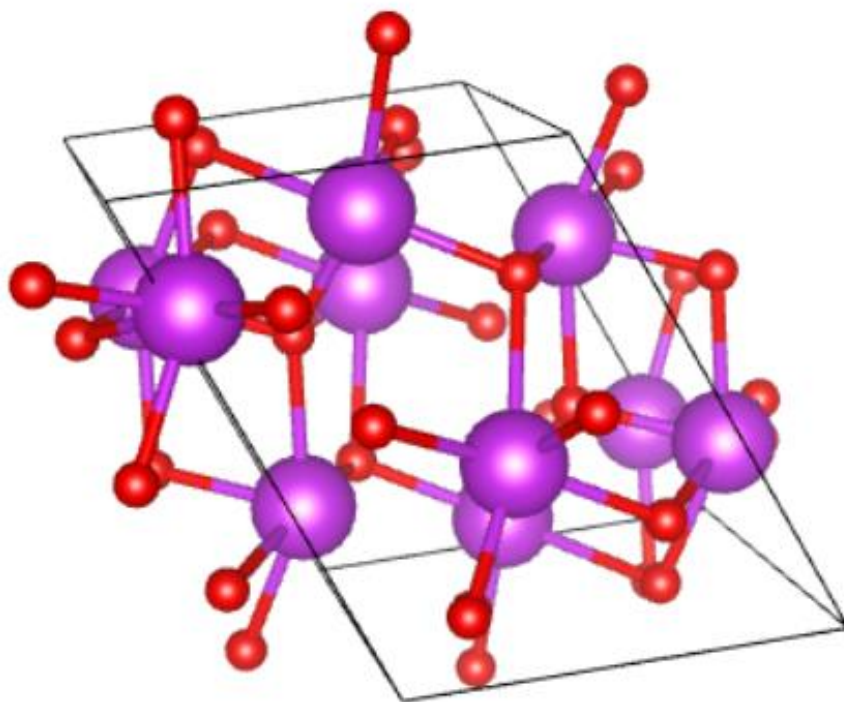


Fig.16 – Struttura cristallografica 3D di $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinico ottenuta con il software VESTA.

Il bismuto è nella maggior parte dei casi ottenuto dai processi di raffinazione del rame e del piombo da cui viene estratta una polvere ricca di questo elemento recuperata dai fumi prodotti nella purificazione di questi elementi e filtrati nelle *baghouse*. Questo sottoprodotto viene successivamente introdotto nei processi di fusione del piombo in cui è trattata principalmente attraverso due metodi: il processo Betterton – Kroll oppure il processo elettrolitico Betts.

Betterton – Kroll: il processo consiste nell'aggiunta di Ca e Mg nei lingotti fusi di Pb; questi reagendo con Bi formano intermetallici alto-fondenti e con una densità inferiore a quella del piombo. Raffreddando il bagno a temperature appena superiori al punto di fusione del Pb questa scoria andrà a solidificare e a flottare sulla superficie del bagno dove è rimossa. Quest'ultima contiene Bi, Ca, Mg ma anche Pb che viene eliminato in parte riscaldando e andando a fonderlo nuovamente. Per eliminare gli altri elementi si aggiungono Cl e PbCl_2 , successivamente si tratta la lega con NaOH per eliminare tutti i residui acidi presenti. Si è così ottenuta una lega Pb-Bi molto concentrata in Bi. Trattando questo prodotto in Cl gassoso a 500°C si rimuovono ulteriori impurezze di Pb e Zn, si può quindi procedere all'ossidazione del Bi in aria e NaOH per ottenere Bi_2O_3 puro al 99.999%.

Betts elettrolitico: in questo processo si parte da un lingotto di Pb posto all'anodo di una cella elettrolitica, al catodo si pongono lastre di Pb puro. La soluzione elettrolitica è costituita da fluorosilicati e acido fluorosilicico. Applicando una tensione si fa passare corrente e il Pb all'anodo va a dissolversi e a depositarsi al catodo. All'anodo rimane una scoria costituita da tutte le impurezze originariamente presenti. La scoria viene ossidata in una serie di step per rimuovere arsenico, antimonio, piombo e bismuto. Quest'ultimo viene successivamente raffinato seguendo lo stesso metodo visto per il processo precedente [40].

Questo composto va a risolvere le problematiche del piombo relative alla salubrità e all'ambiente; infatti, il bismuto presenta effetti pericolosi per la salute umana solo in rarissimi casi, in concentrazioni superiori a 50 µg/L nel sangue e in pochi individui, non è ancora stata individuata la motivazione per cui solo certi individui sviluppino questi effetti. Dal punto di vista ambientale, pur essendo un metallo pesante, il bismuto è considerato il più sicuro, i suoi composti hanno scarsa solubilità in acqua (per Bi_2O_3 0.006 g/L) e la tollerabilità da parte degli esseri umani è di tre ordini di grandezza superiore rispetto a quella del Pb. Per queste ragioni è considerato non-tossico ed ambientalmente sicuro e sta prendendo sempre più campo nella sostituzione del Pb in varie applicazioni [41].

Tuttavia, il Bi è inserito nella lista dei 30 Critical Raw Materials redatta nel 2020 dalla Commissione Europea. Le problematiche principali sono la mancanza di questo elemento in Europa e la necessità di importarlo dai pochi paesi produttori, prima su tutti la Cina con l'85% della produzione mondiale e fornitore del 93% del Bi in Europa.

Inoltre, è un materiale per cui il riciclo contribuisce in maniera sostanzialmente nulla, in percentuale inferiore all'1% sul totale del materiale utilizzato. Negli ultimi anni la ricerca si è attivata in maniera molto importante su questo elemento in sostituzione del Pb in molte applicazioni, oltre a quelle tradizionali in cui era già applicato come la produzione di leghe a basso punto di fusione, per brasatura e per componenti di sicurezza come fusibili, o in campo medico e farmaceutico [42].

4.2 Gomma siliconica RTV2

I siliconi sono materiali polimerici costituiti da una catena principale a base Si–O e gruppi laterali variabili a seconda delle proprietà desiderate. Sono prodotti a partire da silice ridotta a Si, questo viene trattato con HCl per produrre silani e clorosilani. Una volta ottenuti questi prodotti possono essere nuovamente ridotti a Si per l'industria dei semiconduttori oppure essere raffinati e polimerizzati per produrre siliconi.

Per quanto riguarda la nostra matrice è stata scelta una gomma siliconica RTV 2 da policondensazione con un catalizzatore base Sn, figura 17. Questa scelta è stata dettata dal fatto che il Si ha un numero atomico superiore al C e consente quindi, almeno in parte, una migliore attenuazione delle radiazioni γ grazie ad uno Z_{eff} superiore, garantendo comunque una densità sufficientemente bassa per alleggerire il materiale. Come riportato da Peyman A. [43] composti di questo tipo sono molto interessanti per le proprietà di attenuazione, per la leggerezza e per la loro flessibilità, garantendo una facilità di produzione e di formatura all'interno del contenitore finale.

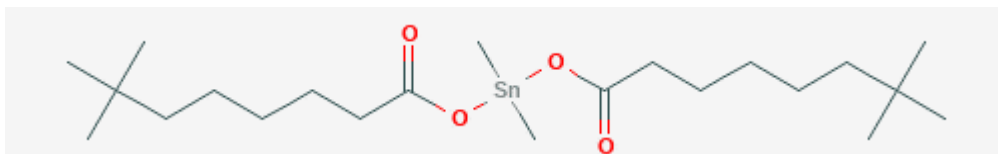


Fig.17- Catalizzatore base Sn utilizzato per la vulcanizzazione, Dimethylbis[(1-oxoneodecyl)oxy]stannane [44].

Le gomme siliconiche RTV2 sono costituite da oligomeri silossanici $\text{HO}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_n-\text{OH}$ che tramite reazioni di idrolisi causate dall'umidità dell'aria vanno a vulcanizzare in presenza del catalizzatore a base stagno visto in precedenza liberando una molecola di alcol.

Questo strato di materiale è responsabile dell'attenuazione delle radiazioni γ e per questo motivo costituirà il secondo *layer* del composito finale.

4.3 Primo layer: Dyneema e Vitamina E

Il primo strato servirà, invece, a fermare le radiazioni α e β minimizzando gli effetti di Bremsstrahlung. Per questo motivo è costituito da PE caricato con vitamina E, figura 18. Il polietilene garantisce l'attenuazione delle radiazioni cariche mentre la vitamina E è necessaria per evitare degradazioni del materiale ad opera delle radiazioni stesse.

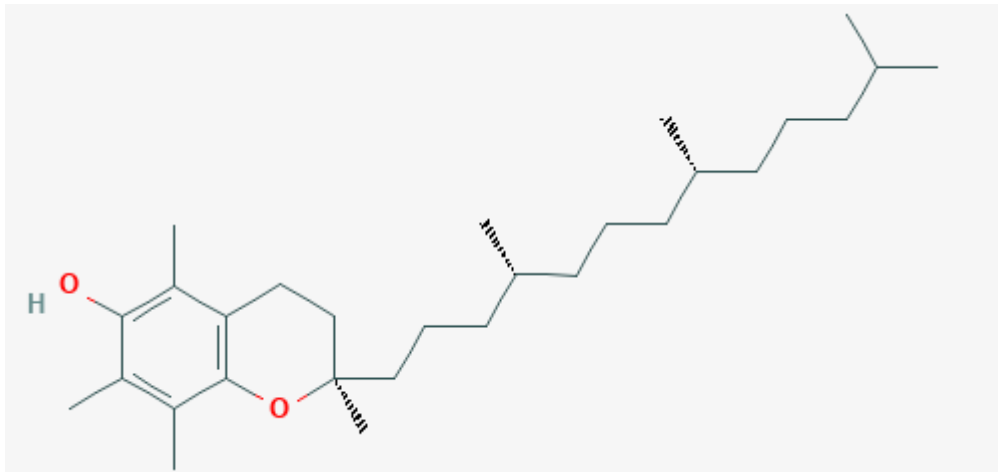


Fig.18 – Struttura della vitamina E [45].

La vitamina E presenta infatti importanti proprietà di *scavenger* di radicali liberi nei polimeri, grazie alla terminazione aromatica come riportato in figura 19. Inoltre, essendo liposolubile è facilmente inseribile nelle matrici polimeriche apolari. Si considera essere il più efficace antiossidante e per queste sue proprietà è utilizzato nelle componenti delle protesi ortopediche realizzate in UHMWPE per evitarne la degradazione in fase di sterilizzazione ad opera delle radiazioni β e γ utilizzate a tale scopo.

Per mantenere la flessibilità del materiale migliorandone le proprietà meccaniche visti anche i test che il contenitore deve superare legati, per esempio, ad urti si è scelto di utilizzare un tessuto in fibre di UHMWPE.

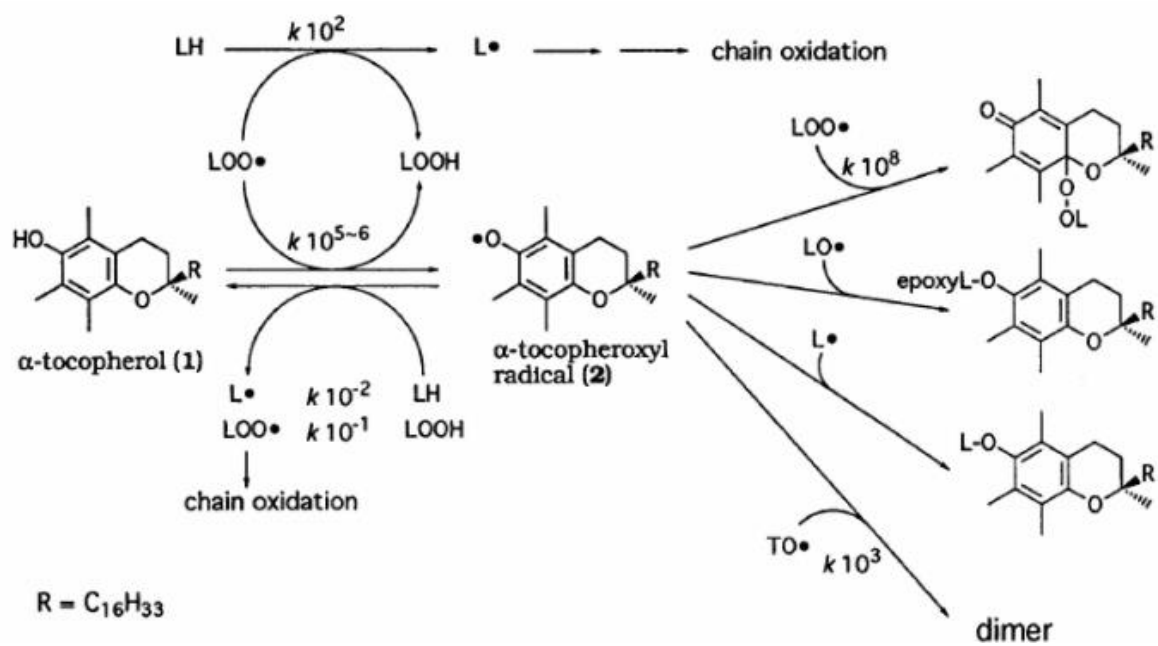


Fig.19 – Azione della vitamina E da *scavenger* di radicali nei polimeri [46].

5. Produzione campioni

I campioni sono stati ottenuti per colata in stampo di PP per garantire la non adesione allo stesso e la facile rimozione dei provini una volta avvenuta la vulcanizzazione.

Dopo le pesate dei singoli elementi costituenti il materiale, gli stessi sono stati miscelati mediante due tecniche: manuale e tramite *stirring* magnetico con ancoretta, entrambe sono state portate avanti per 12 minuti per garantire, almeno teoricamente, una buona dispersione e distribuzione della carica mantenendo però un buon intervallo dal tempo massimo di lavorazione, di 18-20 minuti, segnalato sulla scheda tecnica della gomma. Avvenuta la colata nello stampo di polipropilene il materiale è stato agitato per 5 minuti per rimuovere le bolle d'aria intrappolate e infine si è lasciata procedere la vulcanizzazione per 24h a temperatura ambiente (20°C).

Una volta completato il processo si è proceduto con il taglio dei provini per le prove di attenuazione e meccaniche.

Nel processo produttivo sono state evidenziate diverse problematiche a partire dalle polveri.

Osservandole al microscopio ottico le polveri presentano già in partenza aggregati di grosse dimensioni, anche millimetrici, come osservabile in figura 20. Questi vanno necessariamente dispersi correttamente in miscelazione per ottenere le migliori proprietà di attenuazione.



Fig.20 – Osservazione al microscopio ottico delle polveri di Bi₂O₃ si può notare chiaramente un aggregato di grosse dimensioni, evidenziato in rosso.

La miscelazione della carica alla matrice effettuata tramite *stirring* magnetico con un'ancoretta sulla piastra (Beijing Zhongxingweiye Instrument Co.), figura 21, e quella manuale hanno portato a risultati molto diversi. Infatti, l'ancoretta e la piastra utilizzate non sono state in grado di portare a termine la miscelazione in modo efficace non avendo energia sufficiente per miscelare correttamente il materiale.

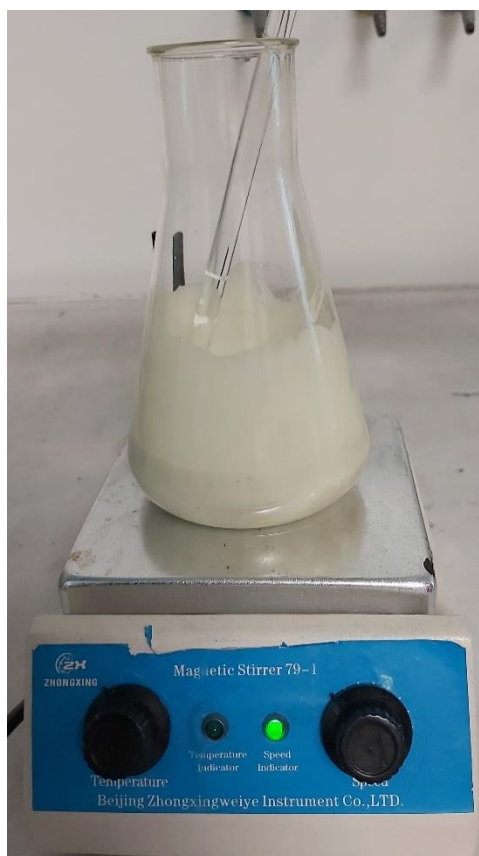


Fig.21 – *Stirring* magnetico del composito.

Gli aggregati si sono anche ritrovati successivamente nei campioni una volta terminata la vulcanizzazione della gomma siliconica, come osservabile in figura 22.

Nei provini gli aggregati sono molto numerosi e si trovano nella totalità dei casi nella porzione inferiore del provino dove si accumulano per separazione gravimetrica. Il numero molto elevato riscontrato nei campioni rispetto agli aggregati rilevati nelle polveri fa presumere che, nonostante l'alta viscosità del silicone, il tempo necessario alla vulcanizzazione della matrice, 24h circa, consenta un'aggregazione delle particelle di polvere portando a questi fenomeni di sedimentazione. Inoltre, ci permette di comprendere come gli sforzi generati sugli aggregati dall'ancoretta magnetica non siano probabilmente sufficienti a permettere una loro frantumazione. Quest'ipotesi è confermata anche dal fatto che la miscelazione manuale porta sempre alla formazione di aggregati, ma in quantità minori e di dimensioni inferiori indice del fatto che con questa modalità gli sforzi impressi sulle polveri sono probabilmente superiori e sufficienti a ridurre, perlomeno parzialmente, alcuni aggregati di partenza.



Fig.22 – Osservazione al microscopio ottico degli aggregati di Bi₂O₃ nella matrice siliconica sul fondo del provino.

Infine, tra le problematiche riscontrate è presente la porosità. Sono stati riscontrati due tipologie di pori: pori di grosse dimensioni in prossimità degli aggregati, figura 23, e pori di più piccole dimensioni, figura 24, distribuite nella matrice in modo abbastanza uniforme. La prima tipologia può indicare una scarsa adesione tra matrice e carica, mentre la seconda è indice di un'incorporazione di aria in fase di miscelazione che non riesce successivamente a fuoriuscire dal materiale dopo la colata. Inoltre, come detto in precedenza durante la vulcanizzazione vengono liberate piccole molecole di alcol a causa della reazione di condensazione, queste probabilmente non riuscendo ad abbandonare completamente il sistema, fenomeno legato all'elevata viscosità del materiale, possono accentuare la formazione di piccole porosità nella matrice.

In entrambi i casi questi difetti non sono voluti in quanto la porosità riduce le proprietà meccaniche, di secondaria importanza per questa applicazione specifica, ma soprattutto riduce il potere schermante del materiale essendo necessaria della materia interagente per bloccare le radiazioni ionizzanti, in special modo i raggi X e γ .



Fig.23 – Osservazione al microscopio ottico della porosità nei pressi degli aggregati di Bi_2O_3 nella matrice siliconica sul fondo del provino.

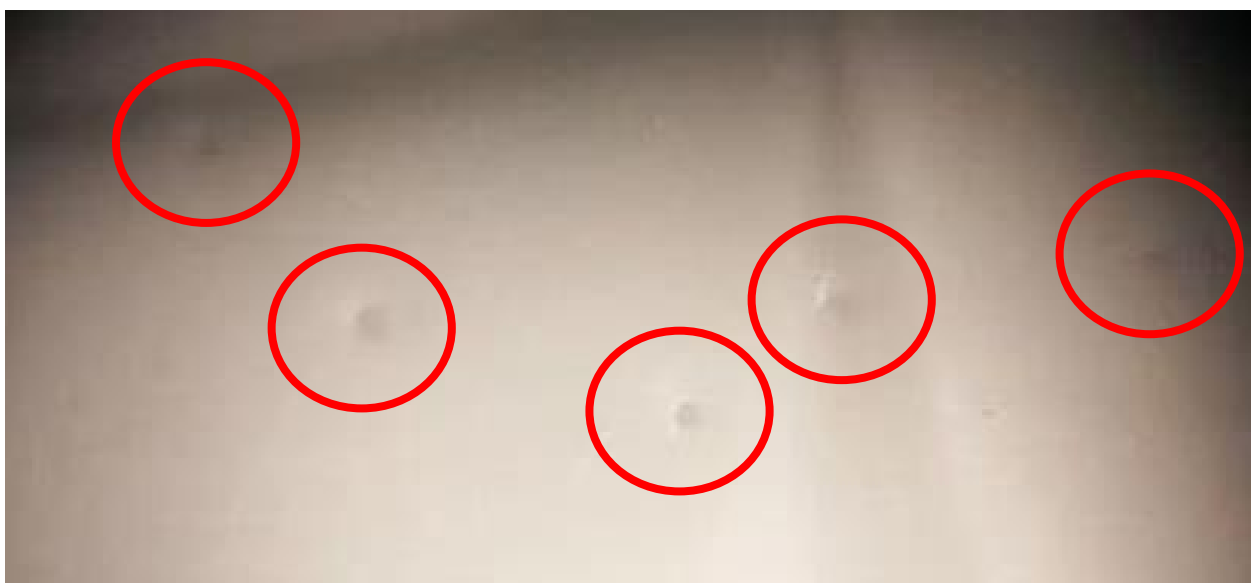


Fig.24 – Osservazione al microscopio ottico della porosità distribuita in modo circa uniforme nell'intero provino.

I provini sono stati realizzati con percentuali crescenti di Bi_2O_3 tra 0 e 60% per vedere l'andamento dell'attenuazione in funzione della concentrazione, le esatte quantità e percentuali sono riportate in tabella 10.

Campione	SiOCH_3	Bi_2O_3	SiOCH_3	catalizzatore	$\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	f Bi_2O_3	f SiOCH_3	densità
S0	1	0	170	8.5	0.00	0.00	1.00	1.30
S10	0.9	23.39	200	10	0.10	0.02	0.98	1.42
S20	0.8	45.14	170.23	8.57	0.20	0.04	0.96	1.57
S30	0.7	77.74	170.11	8.63	0.30	0.06	0.94	1.75
S40	0.6	119.25	170.08	8.56	0.40	0.09	0.91	1.98
S50	0.5	179.27	170.05	8.98	0.50	0.13	0.87	2.27
S60	0.4	267.97	170.2	8.75	0.60	0.18	0.82	2.66

Tab.10 – Prospetto dei provini realizzati di cui sono state calcolate le percentuali in volume a partire da quelle in peso dei vari costituenti e la densità teorica.

In tabella si osservano le pesate di ossido, silicone e agente vulcanizzante, inoltre sono state calcolate le frazioni in volume delle varie componenti per calcolare la densità teorica che servirà successivamente al calcolo della porosità.

Per la realizzazione del primo strato in tessuto di UHMWPE si è proceduto col mettere in soluzione la vitamina E in toluene e successivamente a immergere i campioni di tessuto nella stessa.

Sono state portate avanti diverse tempistiche di immersione e due tessuti differenti uno con PE non rivestito e l'altro con PE rivestito da un film di EVA.

Passato il tempo necessario per assorbire la vitamina E i campioni sono stati posti in forno in sacco a vuoto per far evaporare il toluene residuo.

6. Test e risultati

Le analisi condotte sui campioni sono state sia di natura funzionale che di natura meccanica. In particolare, si è proceduto ad effettuare le prove di attenuazione delle radiazioni gamma tramite spettrometria, test di invecchiamento per verificare la degradazione del materiale sottoposto ad alte dosi di irraggiamento, test meccanici prima e dopo l'invecchiamento per quantificare la degradazione se presente e test di impatto con prova Izod visto che questa proprietà è un requisito richiesto ai contenitori nel loro complesso. Inoltre, è stata calcolata la densità del materiale per valutarne la porosità presente.

6.1 Densitometria

Il primo test che si è proceduto a fare è stata la densitometria per valutare la reale concentrazione delle porosità presenti. Sono stati ricavati dei campioni di piccole dimensioni e si è proceduto alla misura del volume in acqua in un cilindro graduato con precisione $\pm 3,75\text{ml}$, dopo questa misura si è passati a misurarne la massa e da questa si è calcolato la densità dei campioni.

In tabella 11 sono riportati i risultati.

Provino	Carica %	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densità Reale (g/cm ³)	Densità Teorica (g/cm ³)	Porosità %
S0	0	107	136.54	1.28	1.30	1.58
S10	10	103	138.57	1.34	1.42	5.48
S20	20	108	154.8	1.43	1.57	8.57
S30	30	110	180.6	1.64	1.75	6.19
S40	40	104	192.5	1.84	1.98	6.67
S50	50	110	236	2.15	2.27	5.29
S60	60	115	287.73	2.50	2.66	6.18

Tab.11 – Risultati della prova densitometrica per visualizzare la percentuale di porosità presente nei campioni.

In figura 25 si riporta la porosità dei campioni prodotti, si osserva come mediamente questa si aggiri intorno a 6-8% tranne nel caso del silicone non caricato.

Questi dati suggeriscono che il processo produttivo vada notevolmente migliorato sia per ridurre la porosità in termini assoluti sia per andare a uniformarla tra i vari campioni.

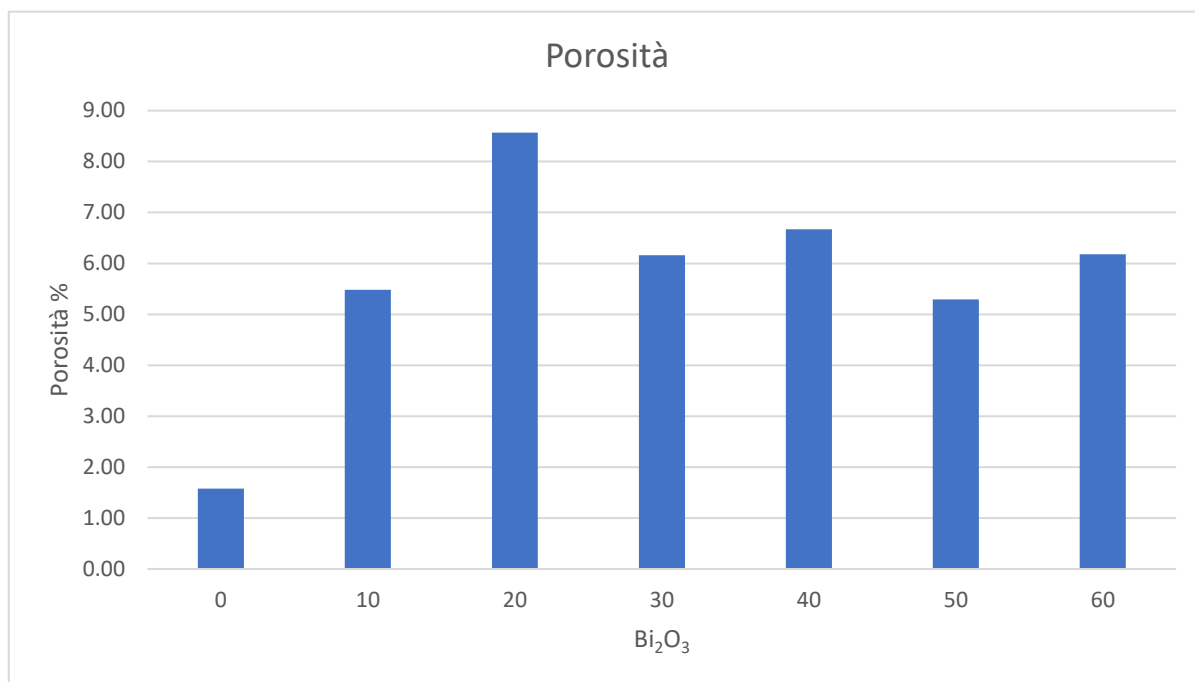


Fig.25 – Dati di porosità dei campioni in funzione della percentuale di carica del silicone.

Una miscelazione meccanica e un'agitazione, ad esempio tramite sonicazione, in fase di vulcanizzazione potrebbero aiutare ad ottenere migliori risultati.

È interessante notare come la percentuale di porosità attribuibile al processo di vulcanizzazione con liberazione delle molecole di alcol contribuisca in piccola percentuale rispetto al totale. La maggior parte dei difetti di questa tipologia sembra essere introdotta dalla carica.

Anche su questo fronte si potrebbe agire in ottica di industrializzazione del materiale effettuando una compatibilizzazione dell'ossido, ad esempio con l'uso di silani specifici, per migliorare l'adesione carica-matrice e ridurre così la formazione di questi vuoti in maniera importante.

6.2 Spettrometria gamma

Le prove di attenuazione sono state svolte presso il DISAT (Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia) del Politecnico di Torino; in particolare nel laboratorio di Fisica Nucleare e Subnucleare con l'ausilio della dottoressa Vittoria Capirossi, del dottor Federico Pinna.

6.2.1 Set-up sperimentale

La spettrometria gamma costituisce la misura fondamentale di questo lavoro di ricerca. Questa prova è una delle metodologie più diffuse per indagare le proprietà dei radionuclidi, riconoscere uno specifico emettitore gamma all'interno di una sostanza non nota e per misurare l'attenuazione dei materiali schermanti.

Il risultato della misura è uno spettro di conteggi delle radiazioni gamma rivelate dal *detector* in funzione delle energie delle stesse. Come radionuclide emettitore si è deciso di porsi nel *worst case* è stato perciò scelto il Co-60 in quanto questo elemento presenta l'emissione di raggi γ con l'energia più elevata (picchi principali a 1173 keV e 1332 keV) tra i radiofarmaci e di conseguenza andremo a valutare i coefficienti di attenuazione nel caso peggiore possibile perché, come visto in precedenza, questi diminuiscono con l'aumentare dell'energia della radiazione. Lo spettro gamma di questo radionuclide è osservabile in figura 26.

Questo tipo di misure è chiaramente reso possibile dalla natura delle radiazioni gamma e dal loro grande potere penetrante che consente di rilevarne un numero sufficiente anche dietro un materiale schermante.

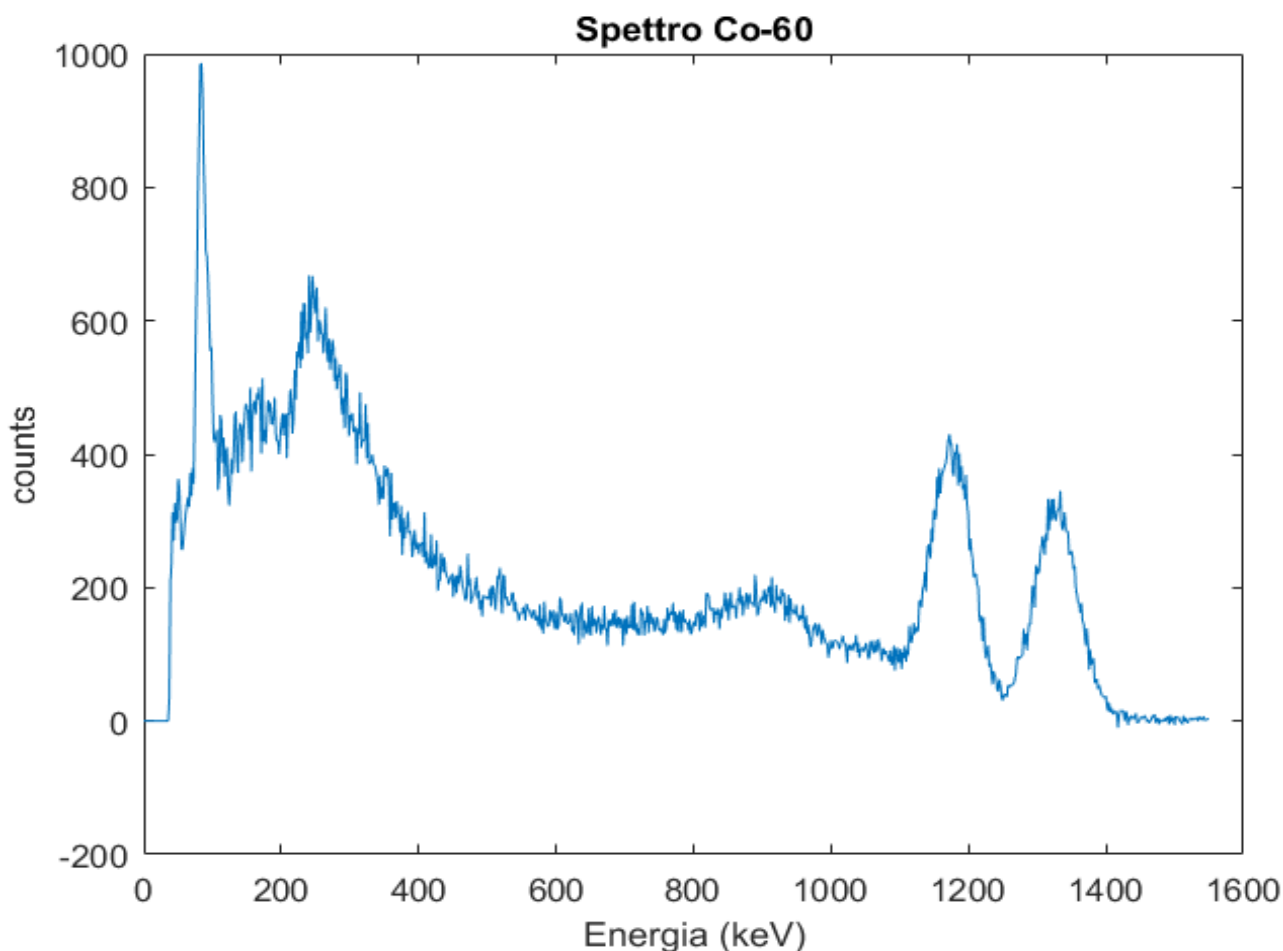


Fig.26 – Spettro gamma del Co-60, si riconoscono distintamente i due picchi principali a 1173 e 1332 keV. Gli altri picchi sono dovuti ad emissioni secondarie e non sono facilmente studiabili perché immersi in un notevole rumore di fondo e quindi fortemente disturbati.

Sistema di misura: lo strumento, figura 27, è composto di diversi moduli di seguito riportati:

1. Gabbia di Pb: la gabbia serve a schermare le radiazioni provenienti dalla sorgente non dirette sul bersaglio, ma anche a bloccare le radiazioni che costantemente bombardano il sistema andando così a ridurre il rumore di fondo e garantendo una più accurata lettura dei risultati;
2. Fototubo e preamplificatore: generano gli elettroni del segnale in uscita e garantiscono una prima amplificazione dello stesso;
3. Sistema di alimentazione;
4. Sistema di amplificazione;
5. Terminale per l'acquisizione dei dati.



Fig.27 – Set-up sperimentale di misura per la spettrometria gamma. Si possono identificare la gabbia di Pb (1), il fototubo con preamplificatore (2), i cavi di alimentazione (3) e amplificazione (4), la sorgente radioattiva di Co-60 (5) e i campioni pronti per essere testati (6).

Il cuore della strumentazione è costituito dal fototubo (mod. 2S2 della Silena International S.p.A.) e dal sistema di preamplificazione (mod. 206 prodotto da Silena International S.p.A.).

Il primo è costituito da uno scintillatore realizzato in un cristallo di NaI(Tl) (ioduro di Sodio attivato con Tallio) con dimensioni 2"x2", incapsulato in un cilindro di acciaio. Quando una radiazione ionizzante colpisce il *detector* questo emette un fotone che è convertito in segnale elettrico dal tubo di fotomoltiplicatore (PMT).

Quest'ultimo è costituito da 10 dinodi in serie che grazie a tensioni crescenti garantiscono una corretta amplificazione del segnale elettrico per una rilevazione precisa. Queste componenti presentano un diametro di circa 6cm (58.8mm) e una lunghezza complessiva di 41.5cm (30 + 11.5cm).

All'uscita di questa componente sono posizionati le *rack* con le schede elettroniche, figura 28, il sistema di misura è semplice ed è costituito da sole due schede: una di amplificazione (Silena International S.p.A. mod.7712) e un generatore di tensione per l'alimentazione (Silena International S.p.A. mod.7613).



Fig.28 – Schede elettroniche di amplificazione, a destra, e di alimentazione, a sinistra.

Per una corretta amplificazione e lettura del segnale sono stati settati i seguenti parametri:

- Tensione di alimentazione: 950V;
- Gain: ghiera coarse: 20, ghiera fine: 1; gain complessivo: 21.

Con queste impostazioni i picchi del Co-60 risultano centrati in energia nello spettro e regolarmente amplificati.

Il sistema si completa con una scheda MCA, MultiChannel Analyzer, alloggiata nel PC che consente la distinzione dei fotoni più o meno energetici. La scheda non è in grado di rilevare l'energia assoluta associata ad un segnale, ma solamente di distinguere le energie relative dei singoli impulsi. È per questo stato necessario effettuare una calibrazione del software di rilevamento per andare a identificare le energie dei singoli fotoni rivelati.

La sorgente, figura 29, è stata posta alla maggior distanza possibile, circa 10cm, dal *detector* in modo che, per una semplice questione geometrica di angolo solido, solamente raggi gamma quasi monodirezionali e perpendicolari al campione arrivassero su di esso. In questo modo si è cercato ulteriormente di ridurre tutte le componenti di disturbo del segnale in uscita. Inoltre, è stata posizionata all'interno di un supporto in acciaio in modo da averla correttamente allineata col centro del campione, del *detector* e delle altre componenti per ottimizzare la monodirezionalità dei fotoni.



Fig.29 – Sorgente di Co-60 all'interno del supporto di acciaio.

La sorgente utilizzata presenta le seguenti proprietà:

- Attività: 1 μ Ci (37 kBq);
- Tempo di dimezzamento: 5.27 anni;
- Data di confezionamento: aprile 2002;
- Diametro: 25.4mm;
- Spessore: 3.2 mm;

Queste sorgenti sono prodotte specificatamente per l'utilizzo in laboratorio, l'attività è estremamente ridotta, sono incapsulate per facilitarne la manipolazione e per evitare contatti diretti con il radionuclide all'interno.

Nonostante tutte le accortezze di produzione nel loro utilizzo si è sempre cercato di seguire il principio di minima esposizione, lavorando sempre con le sorgenti schermate da mattoni in Pb e con l'utilizzo di pinzette per posizionare i campioni e la sorgente nello strumento per non inserire direttamente la mano davanti alla sorgente stessa.

Per isolare maggiormente il sistema, in primo luogo per la sicurezza personale, ma anche per migliorare la pulizia dello spettro ottenuto, si è ulteriormente coperto lo strumento con una schiuma densa a celle chiuse con all'interno un foglio di piombo di spessore 1.5mm e densità di 4.5 kg/m².

Questo set-up modulare così costituito garantisce numerosi vantaggi in caso di necessità di trasporto, riconfigurazione per misure a precisione differente o con diverse sorgenti e sostituzione di pezzi per ogni necessità, tutte operazioni effettuabili in poco tempo e senza necessità di strumentazioni specifiche.

6.2.2 Procedura sperimentale e risultati

Il primo procedimento operativo condotto è stata la definizione dei parametri di prova. Grazie all'utilizzo del software Maestro per l'acquisizione dati e ad alcune prove preliminari è stato identificato il tempo per ciascuna misura. Maggiore il tempo di acquisizione più precise saranno le misure effettuate soprattutto vista la bassissima attività della sorgente che emetterà quindi poche radiazioni.

È stato identificato un tempo vivo del *detector*, ovvero tempo in cui il rivelatore è realmente attivo nella *detection* dei segnali (escludendo quindi segnali troppo ravvicinati che lo strumento non è in grado di processare), pari a 1800 secondi cioè 30 minuti.

La prima prova effettuata, che è stata ripetuta all'inizio di ogni giornata di test, è stata la misura del fondo ambientale. Il *detector*, infatti, rivela non solo le radiazioni volute, ma anche numerosi segnali provenienti dall'ambiente come, per citarne un esempio, i raggi cosmici che continuamente bombardano il nostro pianeta e che vanno quindi sottratti dalle misure successive. La misura è da ripetersi ogni giorno in quanto queste radiazioni variano fortemente in funzione dell'attività solare e di altri fenomeni.

Una volta acquisito il fondo si è proceduto con la rilevazione dello spettro della sorgente non schermata. Questo è necessario per calibrare lo strumento, infatti, note le emissioni del Co-60, figura 30, ci consente di identificare una corrispondenza tra canali identificati dal MCA e le energie dei segnali analizzati. Otteniamo così una retta di calibrazione che permette di conoscere l'energia di un qualsiasi canale desiderato.

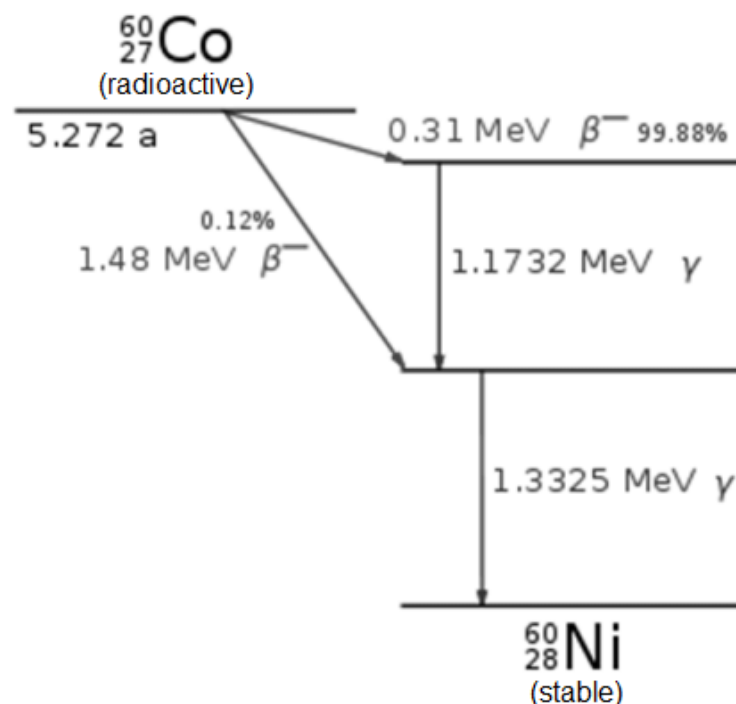


Fig.30 – Schema di decadimento del Co-60, le emissioni principali sono γ a 1173 keV e a 1332 keV [47].

Una volta effettuata questa operazione si può procedere a sottrarre il fondo dallo spettro della sorgente, figura 31.

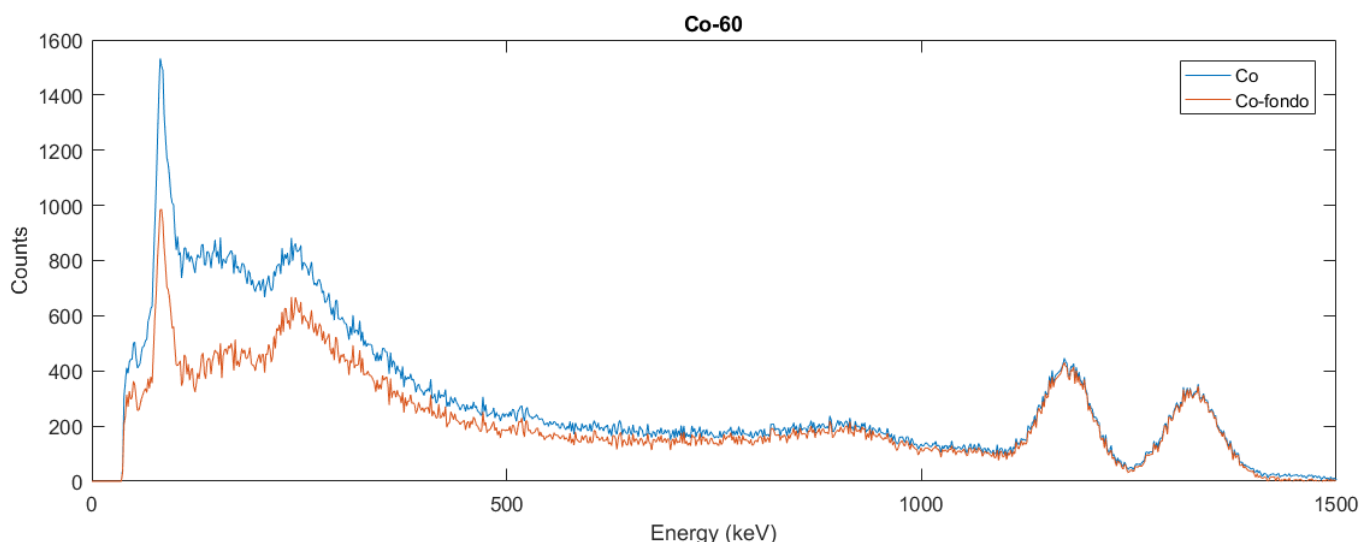


Fig.31 – Spettro di Co-60 grezzo (in rosso) e ripulito dal fondo (in arancione).

Si osserva chiaramente che la maggior parte del segnale di fondo è costituito da radiazioni a bassa energia che non vanno ad alterare i picchi caratteristici della sorgente, tuttavia piccole variazioni si osservano anche in corrispondenza delle emissioni tipiche del Co. È buona norma quindi andare comunque a pulire lo spettro dal fondo ambientale prima di andare ad effettuare calcoli che andranno sicuramente ad introdurre ulteriori errori nel risultato finale.

Effettuate la calibrazione e la rimozione del fondo si può procedere ad inserire i campioni di fronte al *detector* per acquisire lo spettro anche in queste condizioni.

Le rilevazioni sono state fatte su tutte le percentuali di carica con 3 spessori differenti per ciascuna. Questo è stato fatto per avere almeno 3 punti da poter interpolare per ottenere il valore del coefficiente di attenuazione.

Una volta ottenuto lo spettro per ciascun campione si è quindi proceduto ad analizzarli. Per ricavare il LAC sono stati integrati numericamente i picchi dello spettro e si sono rapportati all'integrale dei picchi del Co non schermato.

Sfruttando la legge di Lambert-Beer, equazione 12, di seguito riportata, si è proceduto con l'interpolazione lineare con retta passante per l'origine dei dati [$\ln(I/I_0)$ vs x], figura 32, per ottenere il coefficiente di attenuazione.

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (\text{Eq.12})$$

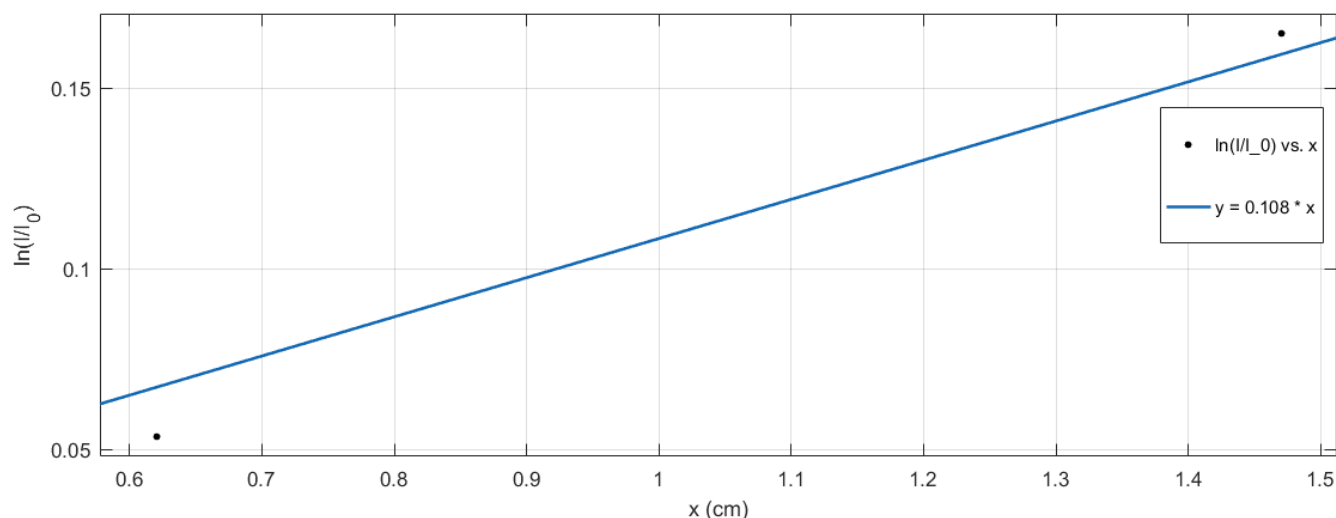


Fig.32 – Interpolazione di $\ln(I/I_0)$ in funzione dello spessore x in cm dei campioni per ottenere il coefficiente di attenuazione lineare LAC (cm^{-1}). Grafico relativo al silicone puro e al picco a 1173 keV.

Come descritto in precedenza il LAC è funzione dell'energia della radiazione incidente, questo *fitting* è stato quindi ripetuto sia per il picco a 1173 keV che per il picco a 1332 keV; in tabella 12 sono riportati i coefficienti di attenuazione ottenuti che vengono anche confrontati con quelli di Pb e W.

Campione	LAC 1173 (cm^{-1})	MAC 1173 (cm^2/g)	HVL 1173 (cm)	TVL 1173 (cm)	LAC 1332 (cm^{-1})	MAC 1332 (cm^2/g)	HVL 1332 (cm)	TVL 1332 (cm)
0	0.108	0.09	6.42	21.32	0.102	0.09	6.80	22.57
10	0.163	0.14	4.44	14.76	0.156	0.14	4.25	14.13
20	0.157	0.12	4.44	14.76	0.156	0.12	4.41	14.67
30	0.165	0.10	4.33	14.39	0.16	0.10	4.20	13.96
40	0.178	0.11	3.89	12.94	0.175	0.11	3.96	13.16
50	0.189	0.09	3.67	12.18	0.188	0.09	3.69	12.25
60	0.205	0.08	3.38	11.23	0.203	0.08	3.41	11.34
Pb	0.701	0.062	0.989	3.285	0.637	0.056	1.088	3.614
W	1.125	0.058	0.616	2.047	1.032	0.053	0.671	2.23

Tab.12 – Riassunto e confronto dati di LAC, MAC, HVL, TVL ottenuti per il silicone caricato e quelli di W e Pb.

Si osserva facilmente come Pb e W abbiano un coefficiente lineare di attenuazione nettamente superiore alla gomma siliconica caricata, ma osservando i coefficienti massici si può vedere come questi siano superiori per il nuovo materiale. Questo comporta che a parità di massa il composito attenua maggiormente le radiazioni gamma. Inoltre, i dati ottenuti sperimentalmente differiscono in maniera significativa da quelli ottenuti tramite simulazioni fisiche dei processi di interazione, come osservabile in figura 33.

Questo implica che questi software per quanto collaudati e robusti per materiali tradizionali non riescano a simulare ottimamente le proprietà di materiali compositi innovativi come quello proposto.

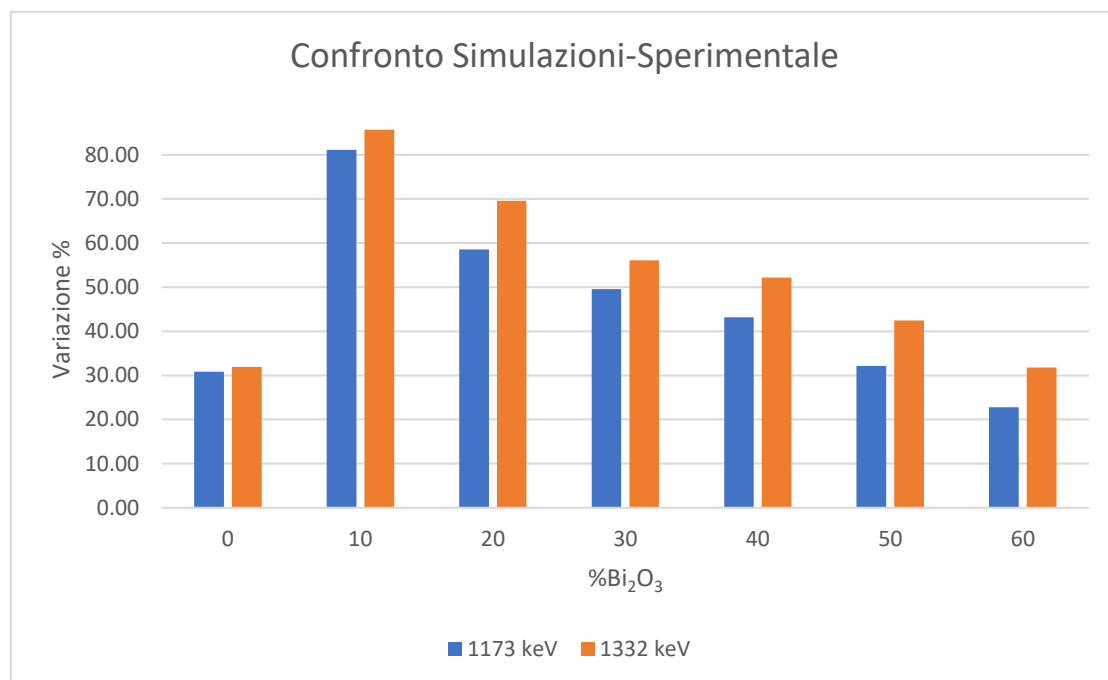


Fig.33 – Confronto dati sperimentali e delle simulazioni. Si osserva una forte variazione percentuale tra le due serie di dati [28].

Il discostamento maggiore si ha nei campioni col 10% di carica, poi via via a diminuire, questo è segno del fatto che la miscelazione ottenuta non è sicuramente ottimale e che all'aumentare della percentuale di carica la qualità dei campioni peggiora. La soluzione è sicuramente una meccanizzazione del processo produttivo per standardizzare la qualità e migliorare le performance.

È stato inoltre osservato un andamento circa lineare dei LAC all'aumentare della percentuale di carica, figura 34 e 35. Questo andamento facilita notevolmente il compito di prevedere le proprietà del composito a percentuali superiori di carica una volta ottimizzato il processo produttivo in grado di disperderle correttamente.

Anche in questo caso si può notare che le basse percentuali di carica presentano un comportamento anomalo e in particolare un'attenuazione superiore rispetto all'andamento lineare.

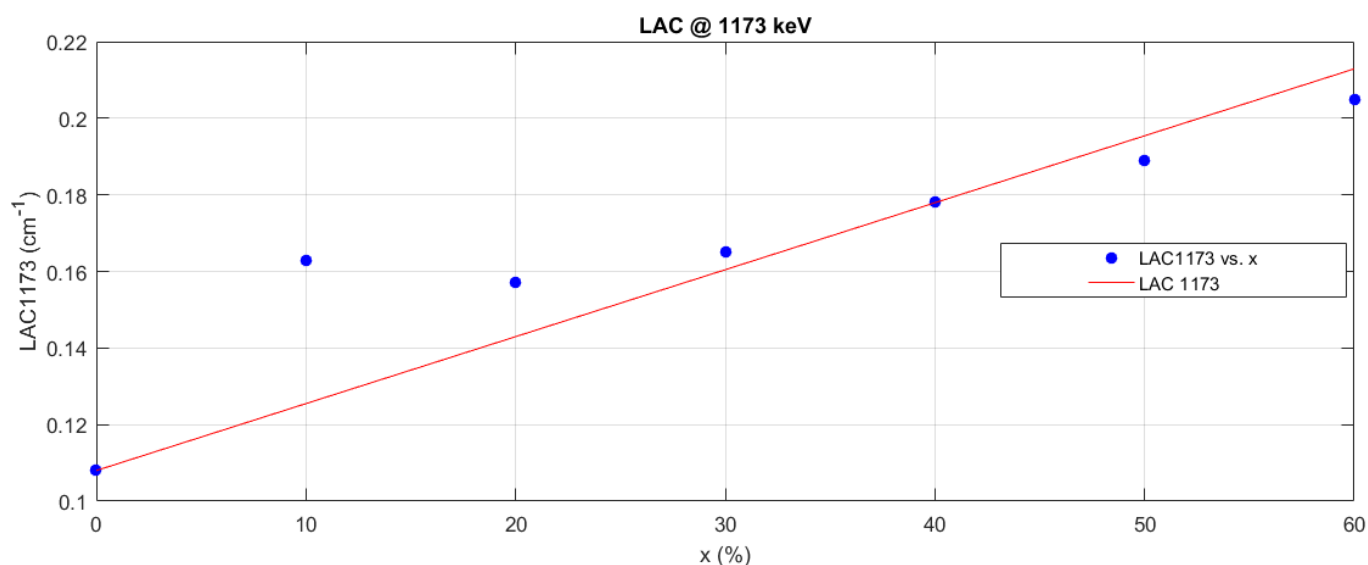


Fig.34 – LAC a 1173 keV in funzione della % di carica, si evidenzia con l'interpolazione l'andamento circa lineare tolti i campioni a basse % di ossido.

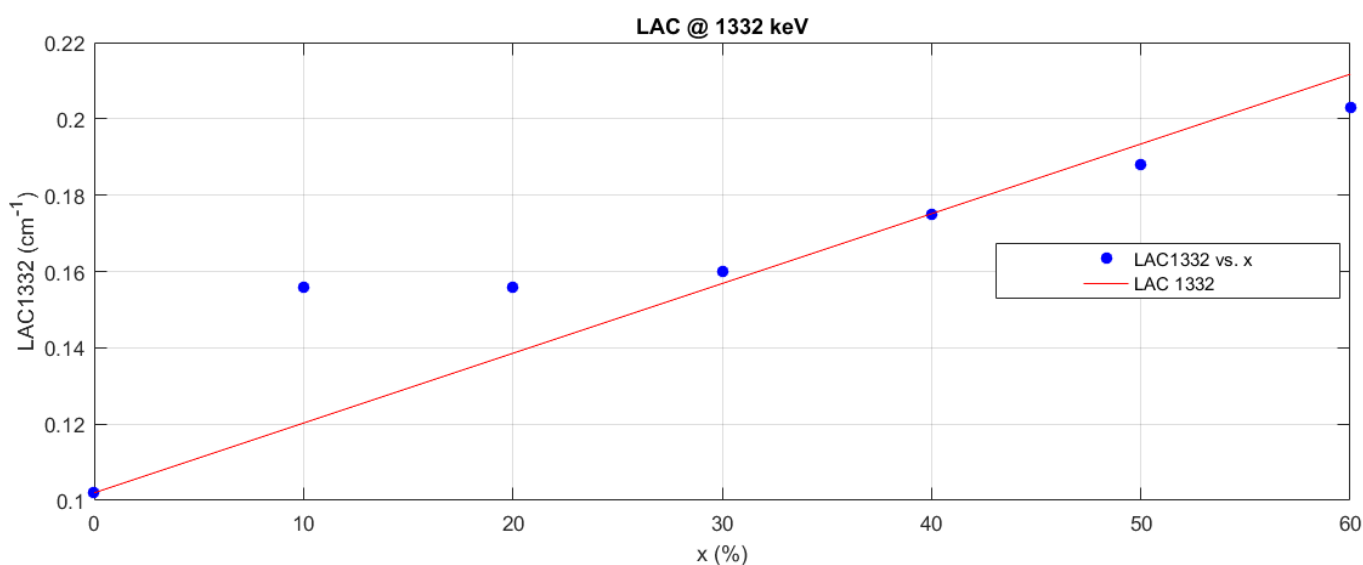


Fig.35 – LAC a 1332 keV in funzione della % di carica, si evidenzia con l'interpolazione l'andamento circa lineare tolti i campioni a basse % di ossido.

6.3 Prove di trazione

I test meccanici sono stati svolti presso il laboratorio di Composite Research. L'obiettivo di queste prove era evidenziare l'eventuale degradazione del materiale dopo un ciclo di invecchiamento effettuato con alte dosi di irraggiamento presso Gammatom, azienda specializzata nell'utilizzo di radiazioni gamma da Co-60.

6.3.1 Materiale non irraggiato

Le prove sono state svolte secondo normativa specifica BS ISO 37:2017 per gomma, vulcanizzata o termoplastica. I test sono stati condotti su provini di tipo 2 [48], figura 36.

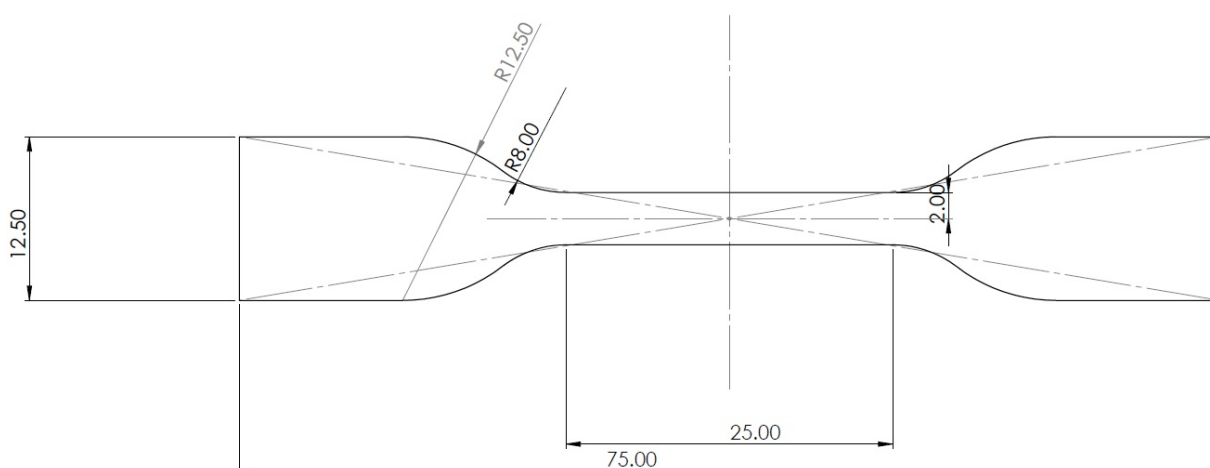


Fig.36 – Disegno dei campioni di tipo 2 utilizzati per i test meccanici, le quotature riportano le dimensioni caratteristiche specificate in normativa.

La produzione dei campioni è stata effettuata con uno stampino dotato di lama, si è proceduto quindi al taglio di tutti i campioni. Per ogni percentuale di carica sono stati prodotti 3 campioni le cui prove sono state successivamente mediate.

Una volta prodotti il test è stato condotto con una velocità di 20 mm/min circa.

In figura 37 sono riportati i risultati ottenuti, è stata fatta una media dei campioni che si sono fratturati nel tratto utile.

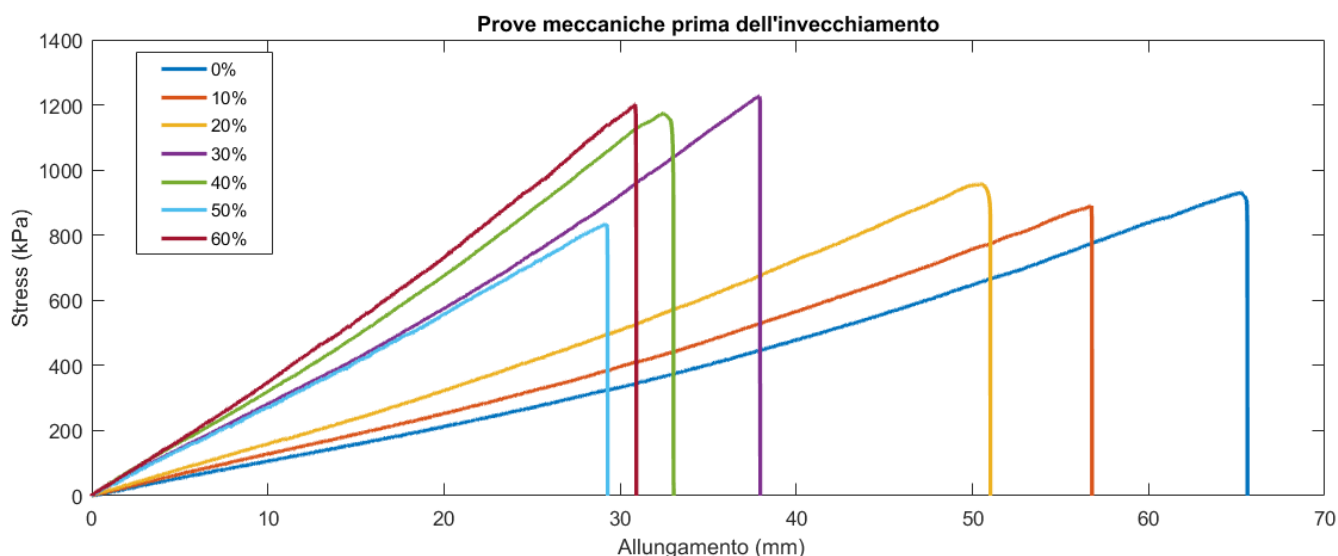


Fig.37 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni con diverse percentuali di carica.

All'aumentare della percentuale di carica si osserva una netta diminuzione dell'allungamento a rottura, da 66.04 mm del silicone non caricato a 31.78 mm di quello col 60% di carica. Questa diminuzione è accompagnata da un aumento di resistenza più marcato fino al 30% di carica e poi quasi assente successivamente e un aumento di modulo elastico oltre ad una curva maggiormente lineare e quindi una riduzione del comportamento viscoso del polimero.

Questa tendenza si osserva per tutti i campioni ad eccezione di quelli caricati al 50% per i quali tutti i provini testati hanno evidenziato proprietà nettamente inferiori a quelle attese. Visto il riproporsi in tutti i provini di questa caratteristica, è stato ipotizzato che la caduta delle proprietà sia dovuta ad un'eccessiva presenza di aggregati, anche millimetrici, di Bi_2O_3 che portano ad una concentrazione degli sforzi molto elevata. Un esempio è riportato in figura 38, dove si osserva chiaramente come la frattura avvenga proprio in corrispondenza di questi difetti.

È importante sottolineare come dalle prove di densitometria questa percentuale di carica fosse risultata quella con la minore porosità e quindi potenzialmente con proprietà meccaniche superiori, ma la presenza di aggregati ha prevalso provocandone una forte riduzione.



Fig.38 – Aggregati di dimensioni millimetriche nei campioni caricati al 50%.

Visti i requisiti di resistenza agli urti che i contenitori devono possedere è stato anche effettuato un primo test su questa proprietà andando ad integrare l'area sottesa dalle curve. Come logico attendersi si è notata una diminuzione di circa il 35% tra il silicone puro e quello caricato al 60%.

Questo si traduce sicuramente in una riduzione dell'energia assorbita prima della frattura e di conseguenza una minore resistenza agli urti, ulteriori indagini in questo senso saranno approfondite successivamente con le prove Izod.

6.3.2 Materiale irraggiato

L'irraggiamento è stato effettuato presso Gammatom. L'azienda presenta due impianti di irraggiamento. Quello scelto per i nostri test si configura di 120 barre di Co-60 con un'attività complessiva di 730 kCi (27010 TBq). Le sorgenti provengono dalla Russia o dal Regno Unito e sono certificate da normativa ISO 2919:2015. L'azienda è inoltre certificata ISO 22716:2007 e ISO 13485:2016 rispettivamente sull'irraggiamento di materie prime/prodotti cosmetici e dispositivi medici/ dispositivi medici diagnostici.

La cella di irraggiamento presenta dimensioni di 1440x2000 mm con geometria piana davanti a cui passano i prodotti da irraggiare che andranno a stazionare per un certo periodo di tempo davanti alla sorgente per garantire il giusto assorbimento di dose.

I nostri campioni hanno subito un irraggiamento pari a 60 kGy, verificata con dosimetro Harwell Perspex; una piastrina di PMMA sensibile alle radiazioni che cambia il proprio colore in funzione della dose assorbita, con uno spettrofotometro si può misurare l'assorbanza da cui calcolare i kGy assorbiti, figura 39.

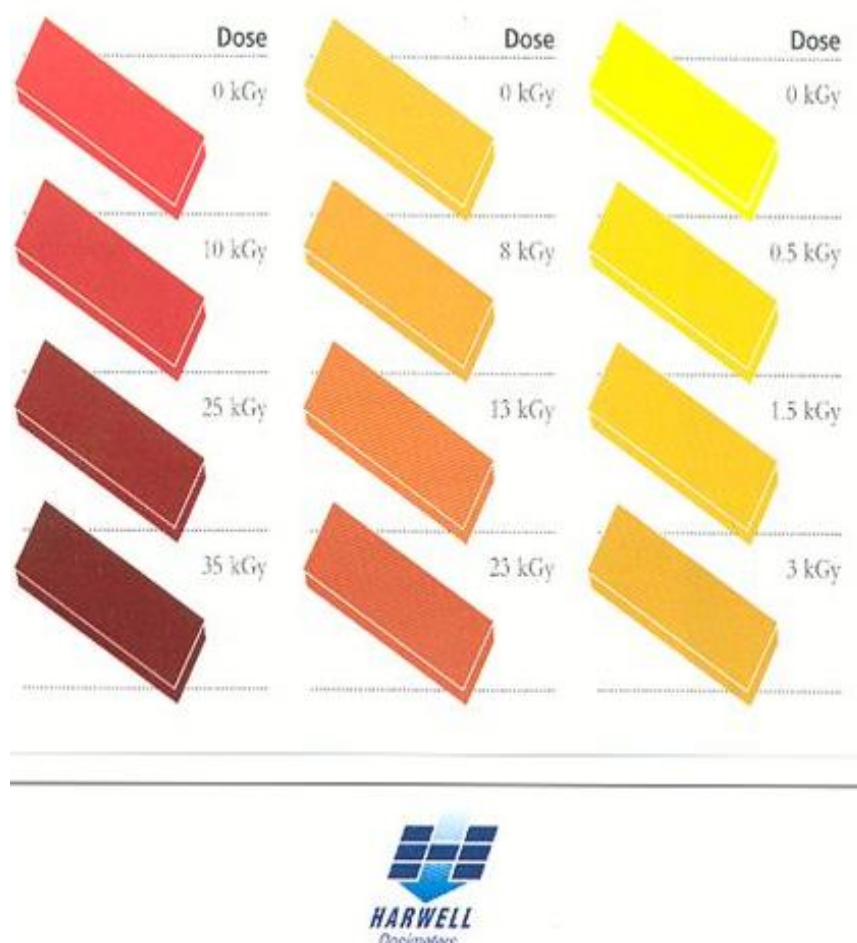


Fig.39 – Dosimetri Harwell Perspex Red per la misura della dose assorbita [49].

I dosimetri sono stati posizionati a coppie due sulla superficie inferiore e due sulla superficie superiore della scatola che contiene i campioni; così facendo si posizionano nei punti caldi e freddi rispettivamente, ovvero quelle posizioni dove le dosi ricevute sono massime e minime. In questo modo si conosce esattamente il *range* di esposizione di tutti i campioni irraggiati.

La dose scelta è stata individuata a partire dai limiti sulle attività definite dall'IAEA per il trasporto, in particolare ci siamo concentrati almeno per questo primo approccio sui pacchi esenti che per il Co-60 presentano un limite di attività pari a $1 \cdot 10^5$ Bq.

Applicando l'equazione 19, vista in precedenza e riportata di seguito si è calcolato il *dose rate* sul materiale e successivamente si è proceduto a calcolare i corrispondenti anni di invecchiamento.

$$I = \frac{\Gamma \cdot A}{d^2} \quad (\text{Eq.19})$$

La costante gamma Γ è stata presa pari a $0.0856 \cdot 10^{-15} \text{ Gy} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$ come riportato in letteratura [50], A è l'attività presa pari al limite riportato da normativa e d, distanza dalla sorgente, ed è stata scelta considerando una media delle dimensioni dei contenitori prodotti da varie aziende pari a 20 cm.

Da questi calcoli risulta che l'invecchiamento eseguito corrisponde a circa 2 anni di utilizzo continuativo per i contenitori di tipo A con attività del materiale trasportato pari a 0.4 TBq limite di normativa e a un utilizzo sicuramente superiore alla vita del prodotto per quanto riguarda i colli esenti, nell'ordine di 10^6 anni.

I campioni sono prodotti seguendo la stessa normativa (ISO 37:2017) utilizzata per i campioni non irraggiati in modo da poter confrontare correttamente i risultati ottenuti.

Come nel caso del materiale non irraggiato sono stati prodotti 5 campioni di cui è stata successivamente fatta la media dei risultati.

I campioni con il 50% di Bi_2O_3 sono stati scartati non avendo potuto prepararne di nuovi per ovviare ai problemi legati agli aggregati riscontrati nelle prove meccaniche prima dell'irraggiamento.

Di seguito si riporta in figura 40 il confronto tra i risultati delle prove di trazione dei campioni dopo l'irraggiamento.

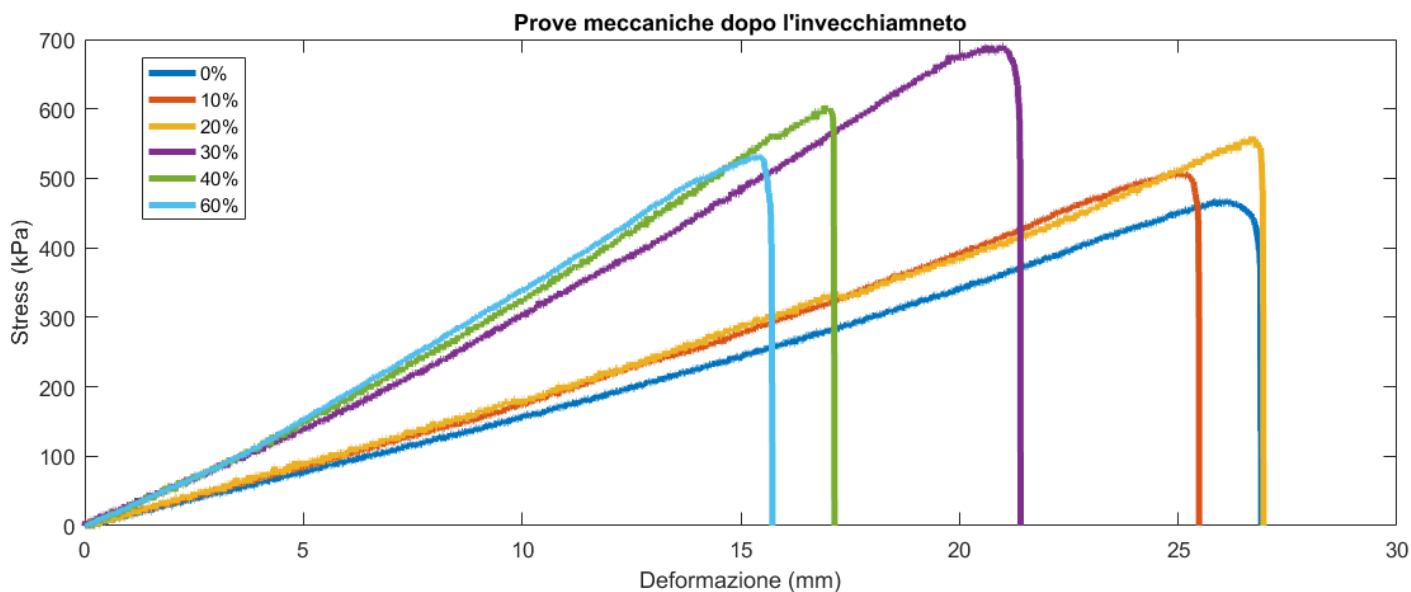


Fig.40 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni dopo l'irraggiamento.

Come per i campioni prima dell'irraggiamento si osserva, in generale, una diminuzione dell'allungamento a rottura e un aumento di modulo elastico e di resistenza all'aumentare della percentuale di carica.

Anche dopo l'irraggiamento i campioni caricati al 30% presentano proprietà migliori rispetto a quelli con maggiori percentuali di Bi_2O_3 , segno del fatto che la miscelazione manuale risulta probabilmente efficace solo fino a questa percentuale.

Per un'analisi più precisa degli effetti dell'invecchiamento operato con radiazioni gamma è utile indagare nel dettaglio le singole percentuali di carica prima e dopo l'esposizione ai raggi γ .

Di seguito si riportano quindi i confronti delle percentuali di carica 0% (figura 41), 10% (figura 42), 20% (figura 43), 30% (figura 44), 40% (figura 45), 60% (figura 46).

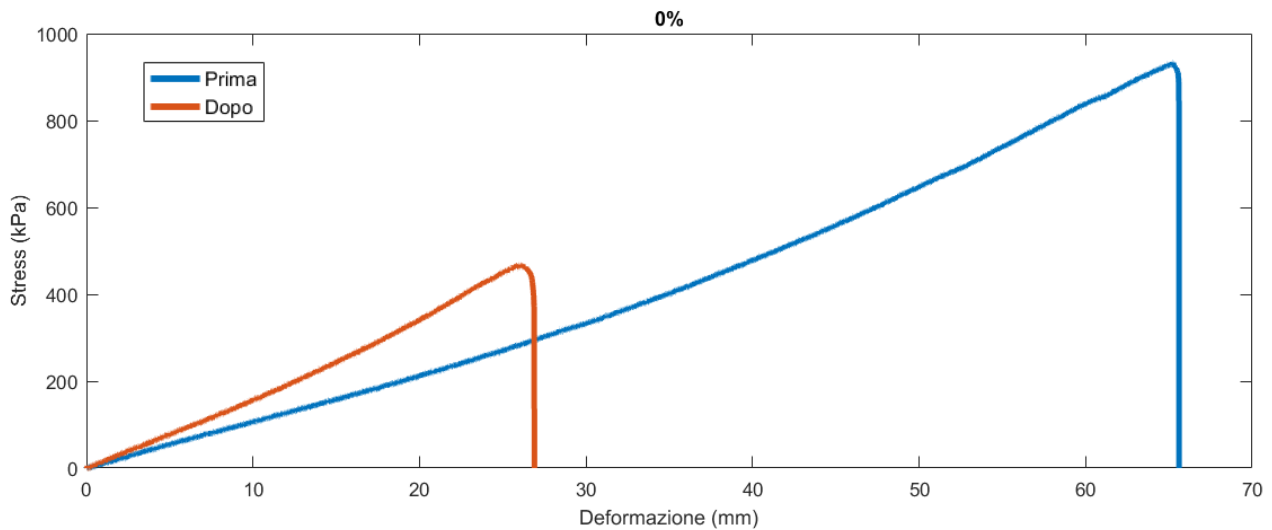


Fig.41 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone puro prima (blu) e dopo (arancione) l’irraggiamento.

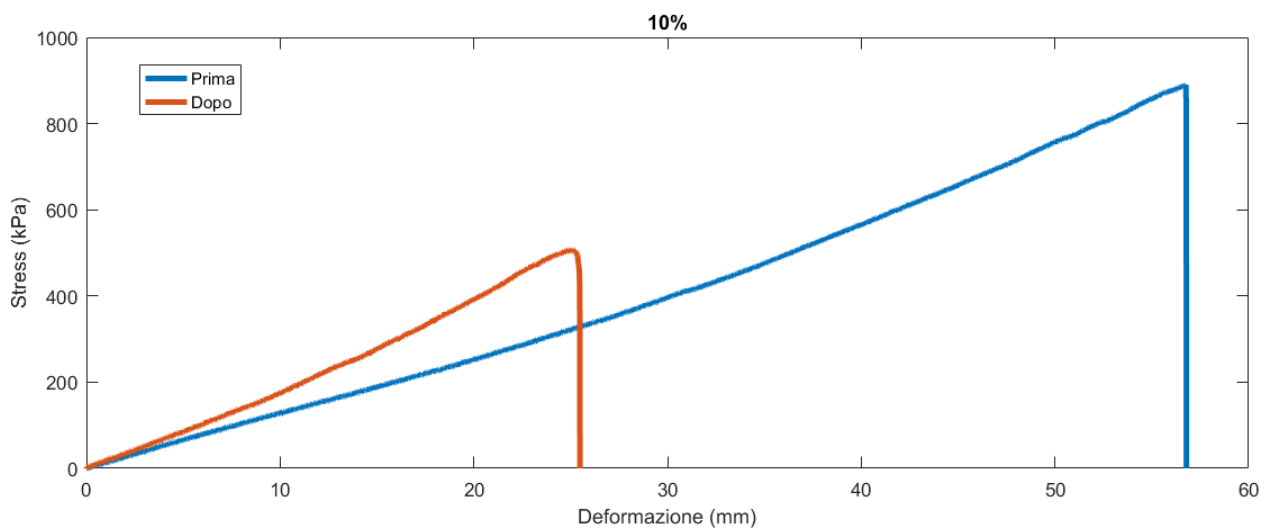


Fig.42 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 10% prima (blu) e dopo (arancione) l’irraggiamento.

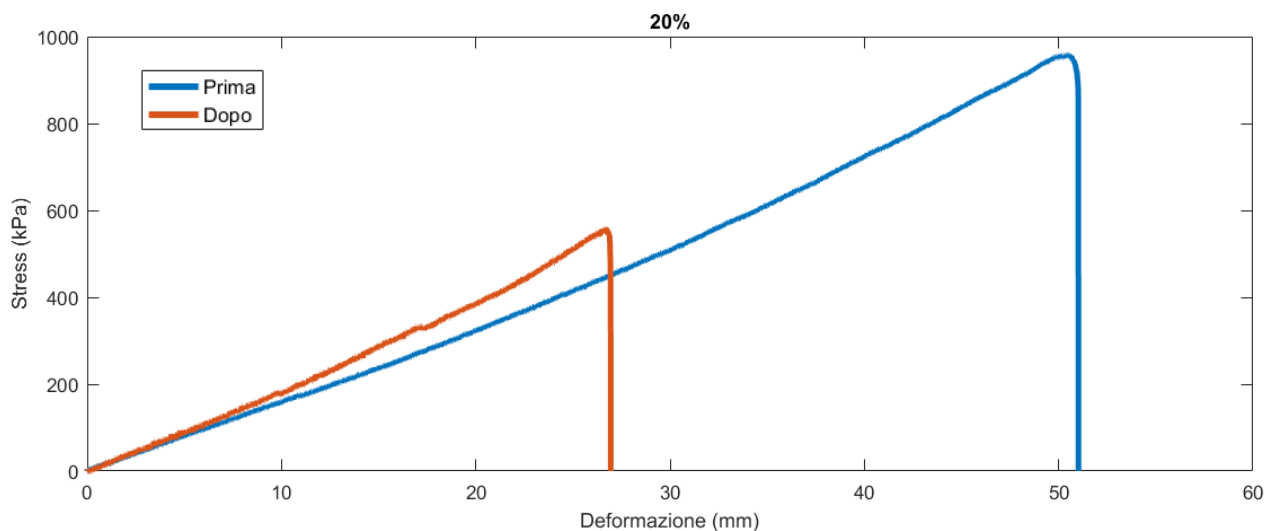


Fig.43 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 20% prima (blu) e dopo (arancione) l'irraggiamento.

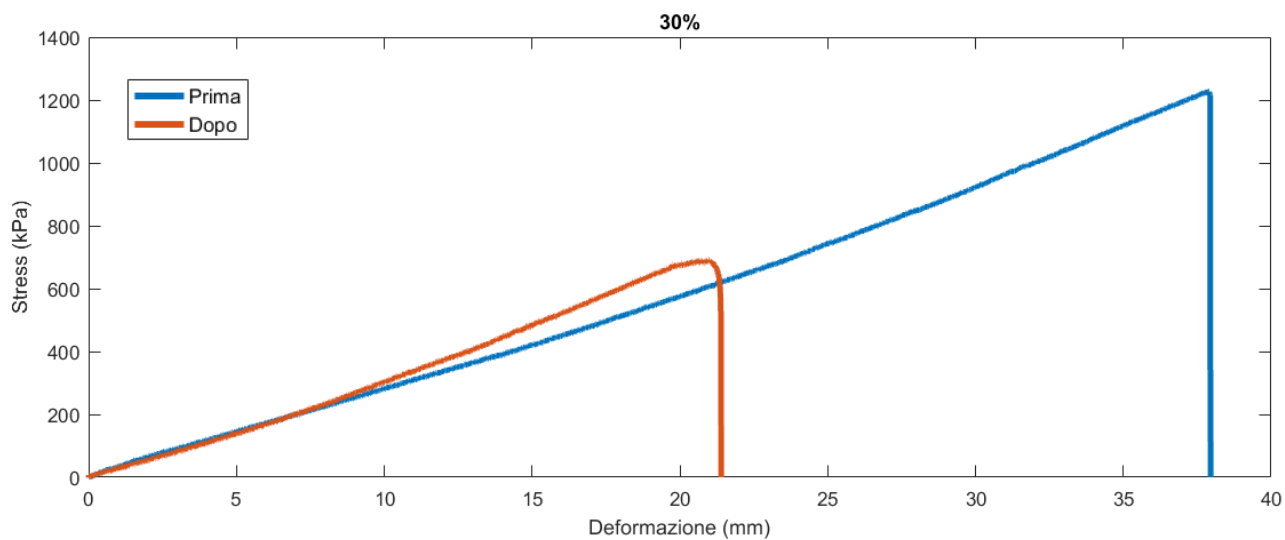


Fig.44 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 30% prima (blu) e dopo (arancione) l'irraggiamento.

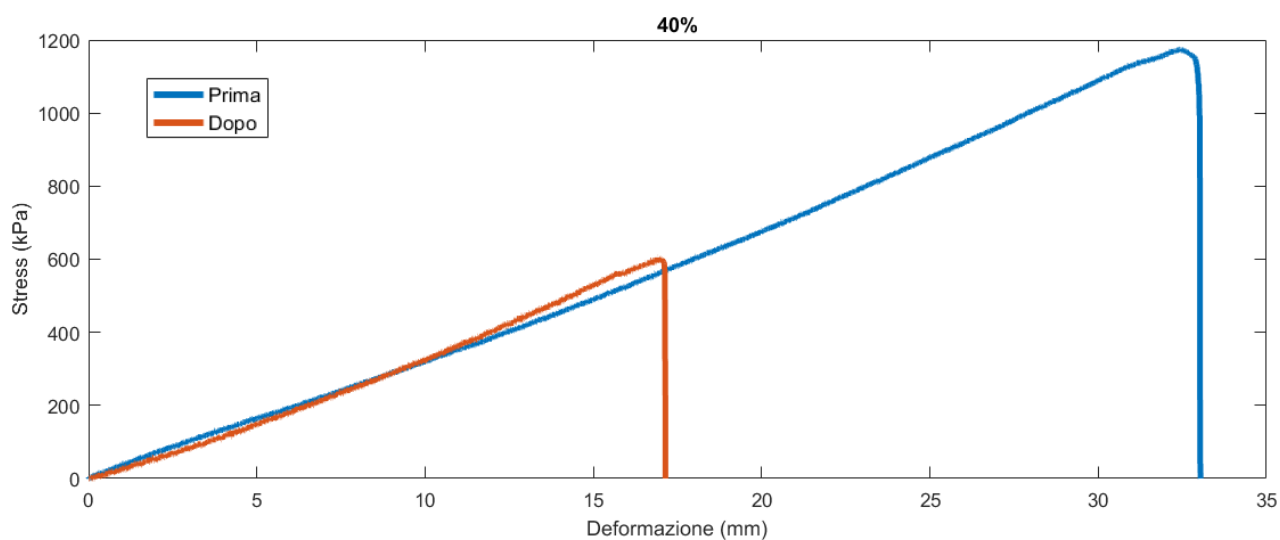


Fig.45 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 40% prima (blu) e dopo (arancione) l’irraggiamento.

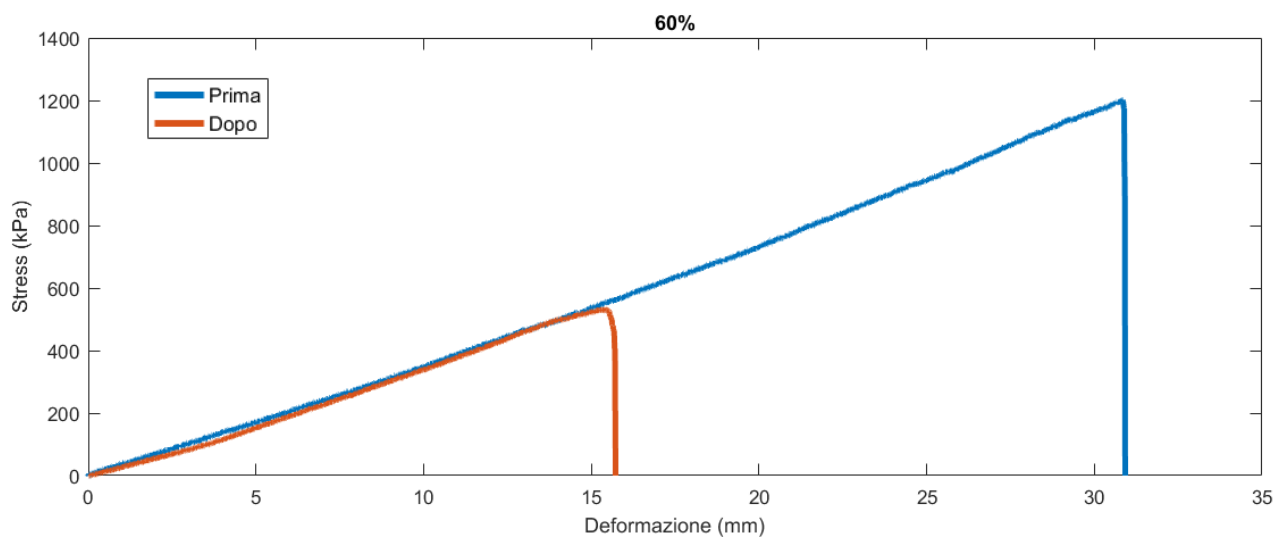


Fig.46 – Confronto proprietà meccaniche dei campioni di silicone caricato al 60% prima (blu) e dopo (arancione) l’irraggiamento.

Si nota chiaramente come per ciascun campione, a prescindere dalla quantità di carica inserita, si osservi un netto effetto dell'invecchiamento sulle proprietà meccaniche.

È interessante notare che il modulo elastico in generale aumenta, ma questo incremento di rigidità sia via via inferiore all'aumentare della percentuale di carica nei campioni.

Questo importante cambio di proprietà è dovuto alla generazione di radicali all'interno della matrice ad opera dei raggi gamma che grazie alla loro elevata energia riescono a rompere dei legami lungo le macromolecole. In particolare, si è osservato in letteratura che possono esserci diversi percorsi degradativi del materiale riportati in figura 47.

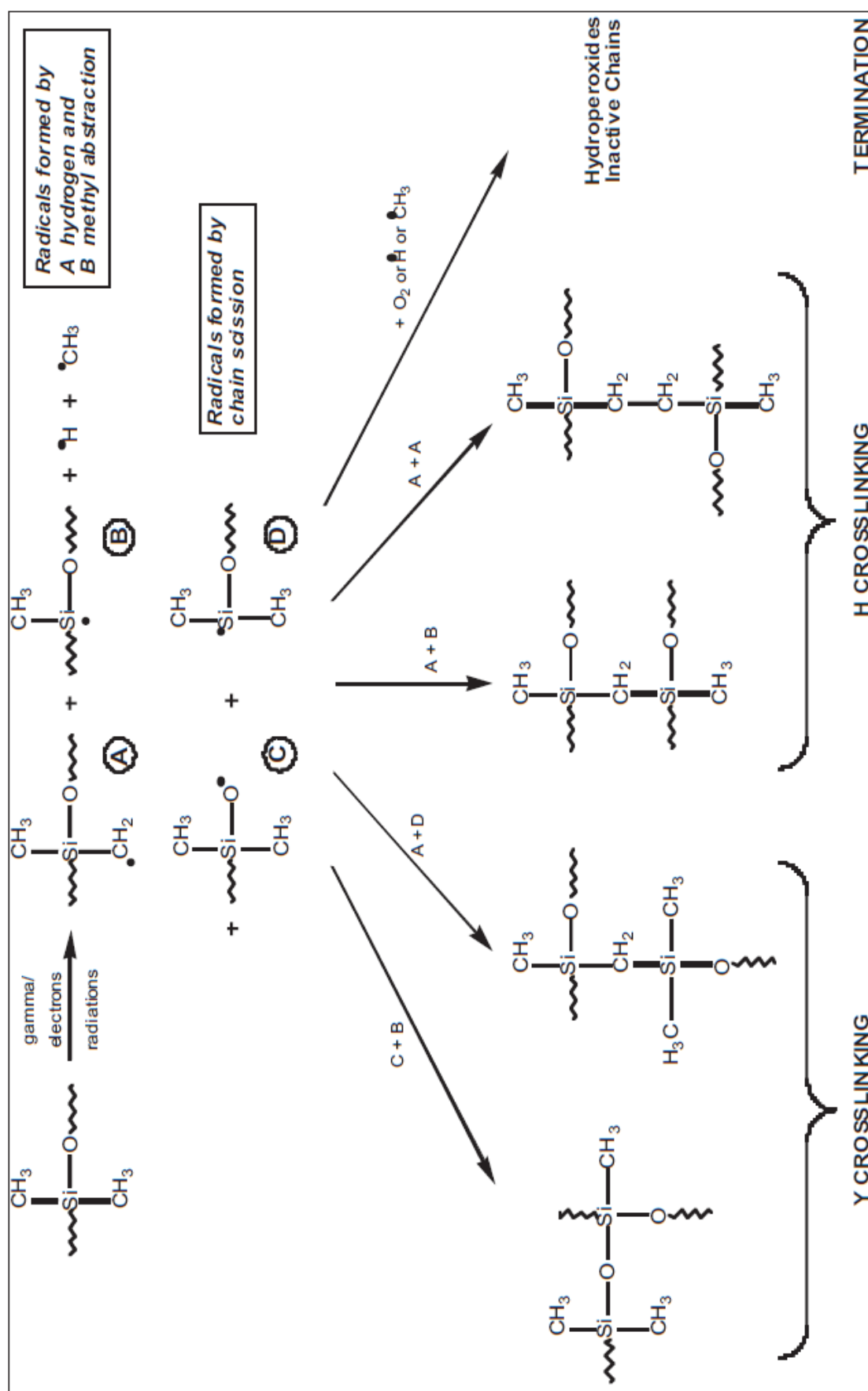


Fig.47 – Percorsi di degradazione delle gomme siliconiche a seguito di esposizione a radiazioni γ [51].

I percorsi indicati spiegano tutte le variazioni di proprietà meccaniche osservate in prova.

I processi degradativi partono da un'estrazione di idrogeno dal gruppo CH_3 legato al Si, dall'estrazione del metile stesso o da una scissione di catena possibile sia su Si che su O ad esso legato. L'evento più probabile è la rottura del legame C-Si in quanto presenta un'energia di legame pari a 318 kJ/mol inferiore a Si-O 452 kJ/mol e C-H 393 kJ/mol.

I radicali creati possono andare ad aumentare il grado di reticolazione della gomma secondo i diversi meccanismi indicati in figura 47, oppure andare incontro a reazioni di terminazione reagendo con radicali O_2 , dall'atmosfera, o con i radicali idrogeno e metile creati in precedenza. Queste terminazioni a seguito di scissioni di catena possono portare a catene più corte rispetto a quelle di partenza e concorrono alla riduzione di resistenza a rottura osservata in prova.

Le reazioni di reticolazione invece aumentano il grado di vulcanizzazione della gomma e di conseguenza portano ad un aumento del modulo della stessa. Questo fenomeno di degradazione spiega anche il perché all'aumentare della percentuale di carica si riduca l'aumento del modulo, in parte è legato alla maggior attenuazione delle radiazioni ad opera del Bi che abbassa quindi la dose ricevuta dal silicone generando meno radicali, ma in parte è anche dovuta alla diminuzione della quantità assoluta di silicone presente sostituito dalla carica.

Tutti i percorsi descritti spiegano, inoltre, la forte diminuzione di allungamento a rottura.

È fondamentale sottolineare che anche l'ossido ha un ruolo nella degradazione del materiale, infatti, come è riscontrabile in letteratura [52],[53], Bi_2O_3 è un semiconduttore che porta all'ossidazione della matrice quando irraggiato con onde elettromagnetiche. L'effetto fotocatalitico si presenta debole se vengono utilizzate lunghezze d'onda nel visibile e l'ossido non drogato [52], ma aumenta notevolmente utilizzando radiazioni gamma come nel nostro caso [53]. In questo caso l'effetto è da tenere in considerazione, ma essendo Bi_2O_3 il materiale attivo nella schermatura non potrà essere sostituito o alterato eccessivamente per ridurre questo fenomeno.

Si riportano di seguito, tabella 13, i dati quantitativi di variazione delle proprietà meccaniche analizzate.

campione	Riduzione deformazione (%)	Riduzione stress (%)
0	60.21	49.76
10	55.9	42.93
20	46.87	41.47
30	45.67	43.67
40	47.84	48.47
60	49.98	55.74

Tab.13 – Variazione di deformazione e resistenza a rottura per i campioni prima e dopo irraggiamento.

Un'ulteriore conferma dell'infragilimento dei campioni a seguito dell'invecchiamento è stata data dalla frattura degli stessi.

È stato osservato, infatti, che un maggior numero di provini si è fratturato in corrispondenza degli afferraggi della macchina, segno che la pressione di chiusura degli stessi induceva tensioni rilevanti sui campioni. Sebbene anche nei campioni non irraggiati questa problematica sia emersa, in quel caso il numero di rotture fuori dal tratto utile era ridotto.

Bisogna quindi considerare una minore affidabilità dei dati a seguito del trattamento con radiazioni γ perché effettuato su un numero di campioni validi inferiore. L'andamento dei dati analizzati, per i campioni rotti in modo appropriato, risulta comunque congruo, indica di una forte degradazione del materiale.

6.4 Prove Izod, resistenza all'impatto

Le prove Izod sono state condotte per valutare il contributo che il composito può fornire al contenitore per superare tutti i test di resistenza che questi devono affrontare per essere certificati.

Le prove sono state svolte secondo normativa ISO 180:2019. I provini sono rettangolari con dimensioni lunghezza: 80 mm, larghezza: 10 mm e spessore: 4 mm.

Per quanto riguarda lo spessore, essendo i campioni prodotti per colata, è stato molto complesso rientrare nelle tolleranze della normativa, di conseguenza si è adottato un portacampioni da 6.35 mm.

Il macchinario utilizzato è stato l'Impact 25 di Noselab ats con una mazza da 22J, la più grande a disposizione.

Come si osserva in figura 48 i campioni, come prevedibile, risultano estremamente flessibili e tutte le prove si sono concluse con una mancata rottura degli stessi.

Questo è segno di ottime proprietà di resistenza all'impatto, utile per il nostro scopo, ma senza dare la possibilità di effettuare ulteriori considerazioni quantitative più approfondite.

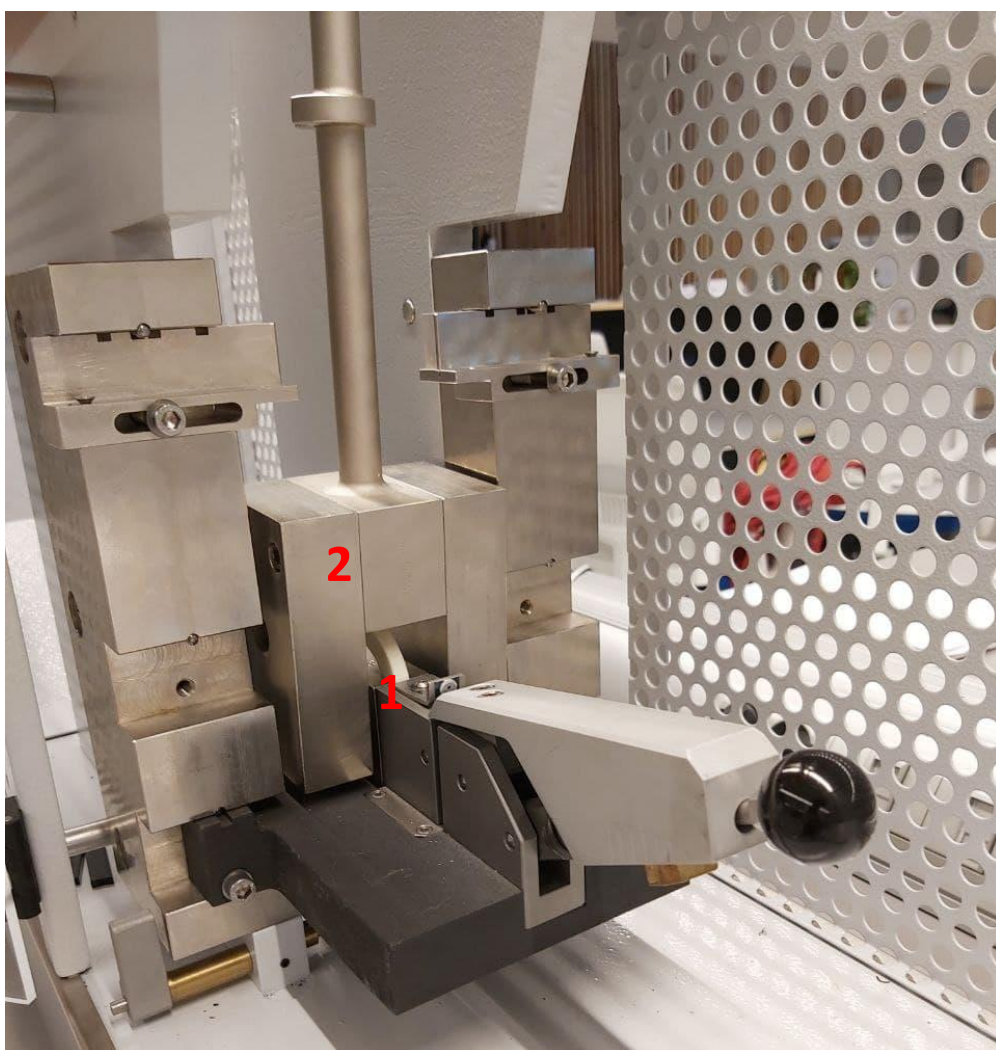


Fig.48 – Prova Izod sui campioni di silicone caricato (1), la mazza scelta (2) è da 22 J, il portacampioni utilizzato ha larghezza 6.35mm.

7. Conclusioni e futuri sviluppi

Il lavoro svolto ha raggiunto gli obiettivi prefissati, ovvero lo sviluppo di un materiale composito leggero per sostituire Pb e W.

Come visto il nostro materiale presenta un'attenuazione per il campione caricato al 60%, alle energie di 1173 keV e 1332 keV, pari a 0.205 cm^{-1} e 0.203 cm^{-1} inferiori di circa 3.5 volte rispetto al Pb e di circa 5.5 volte rispetto al W.

Queste proprietà sono però accompagnate da una densità, pari a 2.5 g/cm^3 , ridotta del 78% rispetto al Pb e del 87% rispetto al W.

Grazie a queste peculiarità, considerando una placchetta di materiale con dimensioni $5 \times 5 \times \text{HVL cm}$, avente quindi per ogni materiale lo stesso potere attenuante otterremo i pesi riportati in tabella 14. Come HVL si è considerato in questo esempio quello a 1173 keV.

Materiale	Densità (g/cm^3)	HVL (cm^{-1})	Peso (g)
Silicone	2.5	3.38	211.25
Pb	11.35	0.989	280.63
W	19.3	0.616	297.22

Tab.14 – Confronto pesi di placchette di dimensioni $5 \times 5 \times \text{HVL cm}$ dei diversi materiali in analisi.

È facile osservare come le riduzioni di peso già su campioni relativamente piccoli siano apprezzabili. Nello specifico si rileva una riduzione pari al 25% se si considera il paragone con la placchetta di Pb e del 29% rispetto al W.

Considerando il grosso volume di contenitori movimentati ogni anno, anche solo in Italia come visto all'inizio dell'elaborato, la riduzione di peso dei singoli container può portare ad un notevole abbassamento di consumi nel loro trasporto.

Chiaramente, come si è sottolineato più volte nel testo, ci sono anche molti aspetti su cui è necessario lavorare per ottimizzare il prodotto.

Primo tra tutti è necessario migliorare il processo produttivo per ottenere una migliore dispersione e distribuzione della carica nella matrice, è inoltre fondamentale riuscire a mantenere dispersa la carica anche in fase di vulcanizzazione per evitare l'aggregazione della stessa e la conseguente precipitazione sul fondo delle lastre di materiale prodotto. Si può ad esempio optare per una miscelazione meccanica ad alta intensità e successiva sonicazione in fase di vulcanizzazione.

Questi accorgimenti possono portare ad aumento delle proprietà sia di attenuazione che meccaniche del composito migliorando di conseguenza le possibilità di un ingresso sul mercato reale.

È importante sottolineare come questo lavoro di ricerca sia uno studio preliminare per la realizzazione del prodotto finito che si cercherà di commercializzare; di conseguenza tutte le misure di attenuazione andranno sicuramente ripetute con tempistiche di rilevamento superiori ai 1800s utilizzati per questo primo lavoro. Così facendo, una volta prodotto il materiale con il processo ottimizzato come descritto in precedenza, si potranno ottenere risultati più accurati e con minori errori statistici relativi alle misure di spettrometria gamma. È interessante aggiungere alla collezione di dati rilevati anche nuove sorgenti differenti dal Co-60 per analizzare il comportamento del materiale ad energie più basse ed avere una caratterizzazione più completa dello stesso.

I risultati indicano che, come era prevedibile, lo spessore della schermatura sia necessariamente superiore rispetto a quella dei materiali utilizzati oggi. Di conseguenza sarà necessario aumentare le dimensioni dei contenitori che, essendo più ingombranti, saranno più difficilmente trasportabili e movimentabili anche dagli operatori. Questo è un aspetto fondamentale da considerare, in quanto alcune realtà italiane specializzate nella produzione di questi contenitori e prodotti schermati in generale, negli ultimi anni stanno facendo il passaggio opposto. Si sta difatti andando verso un uso più importante del W pur a fronte di un costo e di un peso superiore proprio per ridurre gli ingombri.

Inoltre, le problematiche di degradazione osservate a seguito dell'invecchiamento hanno evidenziato come questo materiale sia sicuramente adatto a contenitori esenti, ma possa non esserlo per pacchi di categoria A o superiore. Nell'ultimo caso sarebbe necessario prevedere un intervento di sostituzione programmata della schermatura, procedimento che a lungo andare porterebbe sicuramente ad un aumento dei costi non accettato dai clienti.

Per evitare questo si può pensare di utilizzare degli stabilizzatori nella matrice siliconica che vadano a bloccare i radicali generati rallentandone la degradazione. In commercio sono disponibili numerosi di questi prodotti che potrebbero sicuramente migliorare la durata del composito senza inficiarne le prestazioni attenuanti e aumentarne eccessivamente il costo.

Relativamente ai costi, aspetto di interesse estremamente elevato da un punto di vista aziendale per la distribuzione del prodotto, si è proceduto al calcolo del costo al kg del materiale e successivamente a quello delle placchette viste in precedenza con dimensioni 5 x 5 x HVL cm, tabella 15.

Materiale	Costo (€/kg)	Peso placchetta (g)	Costo placchetta (€)
Silicone	40.51	211.25	8.56
Pb	2.5	280.63	0.70
W	350	297.22	104.03

Tab.15 – Confronto costi (€/kg) e di placchette di dimensioni 5 x 5 x HVL cm dei diversi materiali in analisi.

La scelta di placchette è stata dettata dalla disponibilità dei dati. Ci sono stati reperiti prezzi medi di acquisto di Pb e W in lastre, pertanto, per poter fare un confronto sufficientemente accurato si è quindi scelta questa geometria per tutti i materiali. Si nota come il Pb sia largamente il meno costoso e il W ampiamente il più costoso come conseguenza di tutte le difficoltà di produzione e lavorazione del materiale.

Il silicone caricato si colloca a metà tra i due, ma nettamente più vicino al Pb; è necessario inoltre considerare come i costi di acquisto delle materie prime vadano a diminuire in caso di grossa produzione e di acquisto di grandi volumi delle stesse.

Anche sotto il profilo dei costi il nostro materiale può essere competitivo sul mercato, soprattutto se si considerano la facilità di produzione e la non tossicità dello stesso.

Come detto all'inizio dell'elaborato, per ottimizzare la schermatura delle radiazioni non è sufficiente un singolo materiale. Per questo motivo sono stati individuati due strati di materiali differenti che andranno a comporre il composito. Il primo strato è stato solamente accennato in quanto oggetto di un altro lavoro di tesi. Questo dovrà essere incollato al silicone, è stato individuato un adesivo cianoacrilato con un primer per poliolefine adatto a questo scopo. Per poter immettere sul mercato un materiale sicuro sarà necessario caratterizzare anche la risposta dell'adesivo e del composito nel suo complesso per quanto riguarda l'invecchiamento e l'attenuazione delle radiazioni.

Inoltre, sempre relativamente ai diversi strati di cui è composto il materiale è necessario andare ad effettuare delle simulazioni Monte Carlo approfondite per poter calcolare la diversa alternanza e lo spessore dei singoli strati in modo da garantire un'attenuazione ottimale di tutte le diverse radiazioni specialmente con l'intenzione di estendere i settori applicativi verso più alte energie come l'aerospazio e la fisica nucleare (acceleratori o reattori).

Infine, in ottica di alleggerire i contenitori ad oggi utilizzati è stata anche pensata come soluzione futura una riprogettazione completa degli stessi. Nello specifico si è pensato di poter sostituire non solo la schermatura interna, ma anche la camicia di acciaio che la contiene. I contenitori sono, infatti, comunemente realizzati in Pb o W incamiciati, ovvero incapsulati in una matrice di acciaio che garantisce tutte le proprietà meccaniche di cui il contenitore necessita per superare i test di sicurezza. Oggigiorno anche strutture simili, di sicurezza, che devono resistere a scoppi, urti ed elevate pressioni sono realizzate in compositi fibrorinforzati che garantiscono eccellenti proprietà meccaniche abbinate a basse densità rispetto all'acciaio. In questo modo otterremmo un ulteriore vantaggio in termini di peso del contenitore finale senza venir meno ai rigidi requisiti richiesti.

Abbiamo quindi dimostrato con questo lavoro come anche in questi settori che utilizzano da sempre materiali tradizionali sia possibile una loro sostituzione attraverso la realizzazione di compositi studiati ad hoc per l'applicazione. Come si verifica in tutti i casi bisogna necessariamente valutare i vantaggi che questo nuovo materiale apporta rispetto alle sue debolezze e andare a vagliare in quali applicazioni il confronto sia a favore dei primi.

Appendice

Isotopo	Emissione principale	Energie	Emissione secondaria	Energie	Applicazioni
C - 14	β	156 keV	/	/	Radiomedicina
O - 15	β^+	735 keV 1732 keV	/	/	Radiomedicina PET
N - 13	β^+	1199 keV	/	/	Radiomedicina PET
N - 16	γ	6129 keV 7115 keV	/	/	Impianti nucleari
F - 18	β^+	634 keV	/	/	Radiomedicina PET
P - 32	β	1710 keV	/	/	Biologia molecolare Agricoltura Radiomedicina
S - 35	β	167 keV	/	/	Radiomedicina
Co - 60	γ	1173 keV 1332 keV	β	318 keV	Sterilizzazione Controllo qualità (N.D.T.) Radiomedicina
Ga - 68	β^+	821 keV 1899 keV	γ	1077 keV	Radiomedicina PET
Rb - 82	β^+	871 keV 3382 keV	γ	777 keV	Radiomedicina PET
Y - 90	β	519 keV 2280 keV	/	/	Radiomedicina
Tc - 99m	γ	140 keV	/	/	Radiomedicina
Cs - 137	β	514 keV 1176 keV	γ	662 keV	Radiomedicina Geomorfologia
Am - 241	α	5490 keV	γ	59 keV	Detector industriali Rilevatori di fumo Controllo qualità (industria carta)
Cf - 252	n	2348 keV	α	6117 keV	Neutron imaging Terapia neutronica Impianti nucleari

Tab.16 – Elenco di alcuni dei principali radionuclidi utilizzati.

Le emissioni dei singoli elementi sono state prese da [54], per le applicazioni è stata invece consultata Encyclopedia Britannica [55]. Bisogna sottolineare come spesso questi radionuclidi sono utilizzati per sintetizzare molecole più complesse quando utilizzati in medicina. Il composto radioattivo più utilizzato in medicina è il ^{18}F -FDG (Fluorodeossiglucosio figura 49) impiegato per effettuare *imaging* tramite PET.

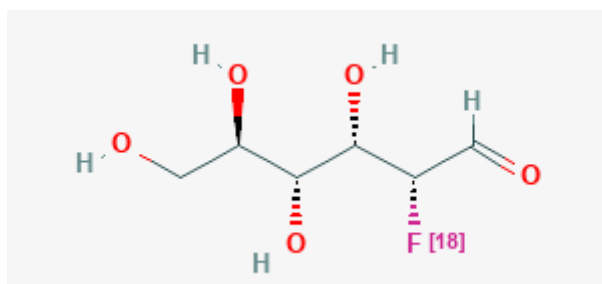


Fig.49 – Struttura del ^{18}F -FDG [56].

Bibliografia

- [1] SOGIN, (2020), rapporto tecnico Stima dei manufatti di rifiuti radioattivi da conferire al deposito nazionale, DN SM 00007.
- [2] IAEA, (2018), Safety Standards for protecting people and the environment Specific Safety Requirements No. SSR-6 (Rev. 1) Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material.
- [3] Pohv, B. et al., (2015), Particles and Nuclei, An Introduction to the Physical Concepts Seventh Edition, Springer.
- [4] Corso di Radioprotezione: La Normativa Vigente, Policlinico Universitario Campus Bio-Medico.
- [5] Dionisi, M., et al., (2016), Attività nucleari e radioattività ambientale, ISPRA.
- [6] National Research Council (US) Committee on Evaluation of EPA Guidelines for Exposure to Naturally Occurring Radioactive Materials. Evaluation of Guidelines for Exposures to Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials. Washington (DC): National Academies Press (US); 1999. 2, Natural Radioactivity and Radiation. Disponibile presso: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK230654/>, consultato in data 27/05/2021.
- [7] Isolan et al., (2014), VERIFICA RADIOPROTEZIONISTICA CON TECNICHE MONTE CARLO DEL BUNKER PER RADIOTERAPIA DELL'ASMN - IRCCS DI REGGIO EMILIA, Università di Bologna.
- [8] Rohren, E. M., APPLICATIONS OF RADIUM-223 THERAPY, Baylor College of Medicine.
- [9] US Patent EP1140211A2. The preparation and use of radium-223 to target calcified tissues for pain palliation, bone cancer therapy, and bone surface conditioning.
- [10] Ridha, A. (2016). Chapter Four (Interaction of Radiation with Matter) in book Nuclear Physics.
- [11] Al Aamri, M., Therapeutic applications of radioactive (131)iodine: Procedures and incidents with capsules. Indian J Nucl Med. 2016;31(3):176-178. doi:10.4103/0972-3919.183603.
- [12] Alhussain, A. & Abuhoza, A.. (2009). COMPARISON STUDY OF REFLECTED AND TRANSMITTED THERMAL NEUTRON FLUX IN WATER AND OTHER MODERATORS.

- [13] Vega-Carrillo, H., et al., (2009). Spectrometry and dosimetry of a neutron source. *Radiation Effects & Defects in Solids*. 164. 218-223.
10.1080/10420150802271522.
- [14] Ragheb, M., (2006) Gamma rays interactions with matter.
- [15] Hila, F., C., (2021), EpiXS: A Windows-based program for photon attenuation, dosimetry and shielding based on EPICS2017 (ENDF/B-VIII) and EPDL97 (ENDF/B-VI.8), *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 182, 109331, ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109331>.
- [16] Ionizing radiation – health effects, United States Department of Labor - Occupational Safety and Health Administration, disponibile presso <https://www.osha.gov/ionizing-radiation/health-effects>, consultato in data 21/04/2021.
- [17] Bushberg, J. T., (2019), lesioni da radiazioni, DABMP, School of Medicine, University of California, Davis
- [18] Santoro, E., (2006), Appunti di radioprotezione, Energia, Ambiente e Innovazione.
- [19] NASA, (2020), NASA-STD-3001 Technical Brief Design for Ionizing Radiation Protection.
- [20] NASA, Space Radiation ebook.
- [21] Bernlöhner, K., Cosmic-ray air showers, disponibile presso <https://www.mpi-hd.mpg.de/hfm/CosmicRay/Showers.html>, consultato in data 23/04/2021.
- [22] Diver, D., (2000) A Plasma Formulary for Physics, Technology, and Astrophysics, pp. 46–48.
- [23] Dhaliwal, A. S., (2003), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36 2229
- [24] KUMAR DAS, P., (2017) Measurement of Relative Intensity of the Discrete Rays From the Thermal Neutron Capture Reaction $^{155,157}\text{Gd}(n,\gamma)$ Using ANNRI Detector (JPARC), Division of Mathematics and Physics
- [25] McAlister, D., R., (2016), Neutron Shielding Materials.
- [26] MIT OpenCourseWare, MSR – Shielding.
- [27] Perişanoğlu, U., (2019), Assessment of nuclear shielding and alpha/proton mass stopping power properties of various metallic glasses, *Applied Physics A Materials Science & Processing*.

- [28] Erdem Ş., et al., (2020) Phy-X / PSD: Development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry, Radiation Physics and Chemistry, Volume 166, 108496, ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108496>.
- [29] Grdanovska, S., (2015). CHARACTERIZATION OF RADIATION DAMAGE TO A NOVEL PHOTONIC CRYSTAL SENSOR. 10.13016/M2BZ0D.
- [30] Radiation Safety Training Study Guide, ISU Technical Safety Office, disponibile presso http://www.physics.isu.edu/health-physics/tso/rad_training/ussconcepts.html, visitato in data 27/05/2021.
- [31] Compendium of Dose Coefficient based on ICRP Publication 60, (2012), Annals of the ICRP, Elsevier.
- [32] What is radiation dose?, disponibile presso https://www.radiologyinfo.org/en/info/safety-hiw_09, consultato in data 27/05/2021
- [33] Chapter 5, External Dose Calculation, Introduction to health physics.
- [34] Chen, Tzong-Jer. (2017). Investigating of Barite Shielding Boards for Radiation Protection. DEStech Transactions on Environment, Energy and Earth Sciences. 10.12783/dteees/gmee2017/16620.
- [35] Perişanoğlu, U., (2019). Assessment of nuclear shielding and alpha/proton mass stopping power properties of various metallic glasses. Applied Physics A. 125. 10.1007/s00339-019-3105-8.
- [36] Tekin, H. O., et al. (2019). Characterization of SiO₂ -PbO-CdO-Ga₂O₃ glasses for comprehensive nuclear shielding performance: Alpha, proton, gamma, neutron radiation. Ceramics International. 10.1016/j.ceramint.2019.06.168.
- [37] Kaky, K., et al. (2019). Theoretical and experimental validation gamma shielding properties of B₂O₃-ZnO-MgO-Bi₂O₃ glass system. Materials Chemistry and Physics. 242. 122504. 10.1016/j.matchemphys.2019.122504.
- [38] Verdipoor, K., et al., (2018), Photon mass attenuation coefficients of a silicon resin loaded with WO₃, PbO, and Bi₂O₃ Micro and Nano-particles for radiation shielding, Radiation Physics and Chemistry, Volume 147, Pages 85-90, ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.02.017>.

- [39] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 14776, Bismuth(III) oxide. Disponibile presso https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bismuth_III_oxide, consultato il 27/05/2021
- [40] Maxwell, D., K., et al., (1988), Final Draft Summary Report of Mineral Industry Processing Waste.
- [41] Wang, R., L., (2019). Bismuth: Environmental Pollution and Health Effects. Encyclopedia of Environmental Health, 415–423, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11870-6>
- [42] COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS, Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability, (2020), European Commission, Brussels
- [43] Peyman, A., et al, "Efficient, Flexible and Lead-free Composite Based on Room Temperature Vulcanizing Silicone Rubber/W/Bi₂O₃ for Gamma Ray Shielding Application." Journal of Materials Science. Materials in Electronics 29.14 (2018): 12306-2322. Web.
- [44] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 16684082, Dimethylbis[(1-oxoneodecyl)oxy]stannane. Disponibile presso https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethylbis_1-oxoneodecyl_oxy_stannane, consultato il 27/05/2021
- [45] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 14985, Vitamin E. Disponibile presso <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vitamin-E> consultato il 27/05/2021
- [46] Yamauchi, R., (1997). Vitamin E: Mechanism of Its Antioxidant Activity. Food Science and Technology International, Tokyo. 3. 301-309. 10.3136/fsti9596t9798.3.301.
- [47] Preoteasa, E., A., et al., (2012), ATOMIC AND NUCLEAR SURFACE ANALYSIS METHODS: A NOVEL PERSPECTIVE FOR THE CHARACTERIZATION OF DENTAL COMPOSITES, Nova Science Publishers, Inc., NY, ISBN 978-1-61470-208-5. www.novapublishers.com 220 p. (xiv + 206).

- [48] BS. ISO 37:2017 Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of tensile stress-strain properties, 2017.
- [49] Kovacs, A., Dosimetry Systems in Current Use, Institute of Isotopes Hungarian Academy of Sciences.
- [50] Mihail-Razvan, I., et al., (2018). Co-60 Specific Gamma-Ray Constant (Γ) Determinations for Various Biological Materials Involved in Radiotherapy Procedures, by Using GEANT4 and NIST XCOM. Romanian Journal of Physics. 63. 701.
- [51] Gautriaud E., et al., (2009). Effect Of Sterilization On The Mechanical, Properties Of Silicone Rubbers, Saint-Gobain Performance Plastics White Paper.
- [52] Waseem Raza, D., et al., A green approach for degradation of organic pollutants using rare earth metal doped bismuth oxide, Catalysis Today, Volume 300, 2018, Pages 89-98, ISSN 0920-5861.
- [53] Pino-Ramos, V. H., Fast photocatalytic polypropylene degradation by nanostructured bismuth catalysts, Polymer Degradation and Stability, Volume 190, 2021, 109648, ISSN 0141-3910.
- [54] Bè, M., M., et al., (2010), Table of radionuclides, vol. 1-5, Bureau International des Poids et Mesures.
- [55] Encyclopedia Britannica, disponibile presso <https://www.britannica.com/>, consultato in data 28/04/2021
- [56] National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 68614, Fluorodeoxyglucose F18. Disponibile presso <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fluorodeoxyglucose-F18> Consultato in data 29/04/2021.