

DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve um dosímetro de radiação ionizante. Mais especificamente compreende um sistema para mensuração de doses de radiação ionizante composto de uma solução de polímeros organometálicos conjugados que têm sua fluorescência alterada quando irradiado devido à formação de novos centros emissores e alterações estruturais na cadeia polimérica.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 A percepção da radiação, seja quali ou quantitativa, se dá através do resultado produzido da interação da radiação com um meio sensível, no caso um detector.

Dentre os tipos de detectores, os dosímetros são aqueles em que a interação da radiação induz alterações físicas ou químicas no material, sendo posteriormente quantificadas através de um determinado processo de medida ou observação.

A detecção e a dosimetria de radiação de raios gama de alta energia são cruciais em vários domínios da atividade humana, desde energia, segurança nacional, construção e saúde pública [Knoll, G. F. *Radiation Detection and Measurement*, Wiley, Hoboken, N. J., 2010].

Compostos baseados em cristais inorgânicos contendo átomos-Z (Z=número atômico) de elevado número atômico têm sido utilizados como materiais detectores de raios gama [Knoll, G. F. *Radiation Detection and Measurement*, Wiley, Hoboken, N. J., 2010]. Contudo, a aplicação desses semicondutores tem graves inconvenientes, tais como modestos “*stopping powers*”, alto custo, intolerância contra as radiações e pobre resolução em energia [Chen, Q.; Hajagos, T.; Qibing, P.; *Annu. Rep. Prog. Chem.*, 2011, 107, 298–318]. Por exemplo, ZnCdTe pode ser operado à temperatura ambiente, mas é desafiador obter cristais grandes e perfeitos [Persyk, D. E.; Schardt, M. A.; Moi, T. E.; Ritter, K. A.; Muehllehner, G., *IEEE Trans.*

Nucl. Sci., 1980, 27: 168]. Cintilador de NaI (TI) é um bom detector à temperatura ambiente, mas a sua resolução em energia é limitada [Owens, A. J. *Synchrotron Radiat.*, 2006, 13: 143]. Cristais de germânio oferecem alta resolução em energia, mas requerem baixas temperaturas de operação em nitrogênio líquido [Berninger, W. H., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1974, 21: 5 374].

Portanto, se faz necessário o desenvolvimento de detectores com alta sensibilidade, boa resolução em energia e baixo custo de fabricação.

Polímeros conjugados têm sido sugeridos como materiais detectores de radiação baseado em suas propriedades ópticas e elétricas [(Friend, R. H. *et al.* 1999 *Nature* 397121–8), (Mcquade, D. T., Pullen, A. E.; Swager, T. M. 2000 *Chem. Rev.* 1002537–74) e (Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 2009, 93, 394)].

Os polímeros conjugados são semicondutores orgânicos, e o comportamento semicondutor está, portanto, associado com orbitais moleculares π delocalizados ao longo da cadeia polimérica. Polímeros semicondutores fazem parte de uma nova classe de materiais que combinam as propriedades eletrônicas e ópticas dos semicondutores com as propriedades mecânicas e as vantagens de processamento dos polímeros. Esses polímeros orgânicos conjugados podem ser tanto isolantes elétricos quanto semicondutores.

O comportamento dos polímeros sob a radiação ionizante é um assunto de grande interesse e importância, não só na dosimetria, mas também devido ao aumento do uso dos mesmos em diodos emissores de luz [Rathnayake, H. P. *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17: 15], transistores [Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* 2005, 17: 2411], células fotovoltaicas [Tang, W. *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2009, 1: 1467.] e sensores químicos [Potje-Kamloth, K. *Chem. Ver.* 2008, 108: 367].

Inicialmente, os polímeros conjugados foram estudados principalmente para detectar radiação de partículas carregadas, como elétrons [Campbell,

I. H.; Crone, B. K. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 77], prótons [Lee, K. W.; Mo, K. H.; Jang, J. W.; Lee, C. E. *J. Korean Phys. Soc.* 2005; 47: 130] e partículas [Beckerle, P.; Strobele, H. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2000; 449: 302].

5 O uso de filmes e pastilhas de polímeros conjugados para a detecção de raios X e raios γ era limitado por vários fatores, sendo o principal deles a resposta à radiação somente em altas doses (>1 kGy) [(S Graham, S. C. *et al. Synth. Met.* 1997; 84: 903) e (Atreya, M. *et al. Polym. Degrad. Stabil.* 1999; 65: 287)].

10 O pesquisador Carlos F. O. Graeff utilizou soluções do polímero Poli [2-metóxi, 5-(2'etil-helixiloxi)-p-fenilenovinilenos] (MEH-PPV) ao invés de filmes ou pastilhas [(Silva, E. A. B.; Borin, J. F.; Nicolucci, P.; Graeff, C. F. O. *Appl. Phys. Lett.* 2005; 86 (13): 131901); (Traiphol, R. *et al. Macromolecules* 2006; 39: 1165) e (Traiphol, R. *et al. Polymer* 2007; 48: 15 813)]. Foi percebido que solventes com elevado número atômico Z aumentavam a sensibilidade do polímero frente a irradiações com raios gama, possibilitando a detecção de doses entre 1 Gy e 114 Gy.

Apesar do aumento da sensibilidade frente aos dispositivos até então utilizados, o limite de detecção obtido para soluções de MEH-PPV ainda
20 está longe da necessária para aplicações em dosimetria pessoal (< 1 Gy) (Tauhata, L. *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*. Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2003).

Além das soluções de MEH-PPV, resultados promissores vêm sendo recentemente obtidos para diferentes materiais. Dentre eles podem-se citar
25 estudos realizados utilizando filmes finos de “vanadyl naphthalocyanine” (VONc) irradiados com diferentes doses, tendo como base as alterações no UV-Vis [Panicker, N. S.; Menon, C. S. *J. Mater. Sci.* 2011, 46:4479]. A influência da radiação gama nas propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais do derivado polimérico “poly(2,5-thiophene-1,4-
30 dialkoxyphenylene)” através de absorção óptica e fotoluminescência vem

sendo estudada [Santos Silva, H. *et al. J. Phys. Chem. A*, 2011, 115 (29), 8288].

O estado da técnica descreve dispositivos detectores de radiação, em sua maioria utilizando polímeros. No entanto, em nenhum dos documentos
5 é descrita a utilização do próprio polímero como indicador de radiação de baixas doses (abaixo de 1 Gy), utilizando como método de medida a razão entre duas bandas de emissão.

O documento US4001587 descreve um dosímetro termoplástico que utiliza um corante para detecção da radiação ionizante, dito corante que
10 muda de cor ao incidir radiação ionizante.

O documento US4306154 descreve um dosímetro tipo câmara de ionização em sua quase totalidade de material termoplástico, exceto o eletrômetro e os contatos.

O documento US 4489240 descreve um dosímetro de medida em
15 tempo real feito de uma solução de corante radiocrômico dentro de um tubo plástico que é sensível à radiação ionizante.

O documento US4668714 descreve um dosímetro moldável contendo uma borracha e alanina cristalina em pó. Quando os cristais de alanina, um aminoácido, são irradiados, produzem radicais livres estáveis e
20 característicos na proporção da dose absorvida pelos cristais, e a radiação pode ser posteriormente detectada medindo a concentração dos radicais através da técnica de ressonância eletrônica de spin (ESR).

O documento US4853548 descreve um dosímetro de radiação feito com uma quantidade conhecida de um endoperóxido aromático em uma
25 matriz orgânica contendo átomos de alto número atômico. Quando exposto à radiação ionizante, o endoperóxido aromático decompõe, produzindo um composto fluorescente. Depois de irradiado, o dispositivo é fluorometricamente detectado por exposição controlada de luz e o dosímetro é então descartado.

30 O documento US5099132 descrevem um dosímetro que compreende

um suporte com um polímero contendo átomos de halogênio ou um polímero contendo grupos funcionais ácido acético e um indicador de pH por cor. Com a irradiação, ocorre a liberação de ácidos do polímero e a determinação da dose é feita pela mudança de cor do indicador, permitindo
5 medir doses de 0,1 a 1 Mrad (1 a 10 kGy).

O documento US5451792 descreve um detector de radiação gama feito de um substrato de filme de poliéster no qual uma região circular é preenchida com uma camada sensível à radiação ionizante feita de 1-bromoadamantano e um corante, e recoberta com outra camada, de forma
10 que o polímero é somente o suporte.

O documento US6646273 descreve um dosímetro de radiação utilizando a irradiação de polímeros em presença de compostos de halogênio que liberam ácidos que reagem com indicadores quando irradiados.

15 O documento BRPI0600986 descreve um dosímetro de radiação constituído de uma solução de polímeros conjugados que tem sua coloração alterada quando irradiado devido à diminuição de sua conjugação efetiva. O dosímetro consiste de um recipiente contendo polímeros conjugados em solução de forma que, quando irradiado, o
20 polímero reage com o solvente modificando sua coloração. Esta mudança pode ser medida visualmente ou com o auxílio de um espectrofotômetro, e a variação da cor/e ou mudança nas propriedades ópticas (UV-Vis) é associada à quantidade de dose de irradiação, dito dosímetro útil apenas para doses maiores do que 1 Gy.

25 As soluções de polímeros são muito mais sensíveis à radiação ionizante do que os polímeros na forma de pó ou filmes, por isso as soluções de polímeros podem ser aplicadas em dosimetria médica e em outras áreas da indústria, como determinação de doses de radiação na radioterapia e radiodiagnósticos e em processos de esterilização. Estudos
30 recentes realizados com outros polímeros conjugados e diferentes

solventes orgânicos halogenados e tolueno revelaram que os espectros de UV-Vis e fluorescência são afetados por alterações estruturais que ocorrem na cadeia polimérica. A irradiação interage com solvente halogenado, provocando a radiólise do mesmo, gerando radicais na solução. Os radicais formados se adicionam nas cadeias poliméricas formando novos centros emissores. No caso do polímero organometálico utilizado, sabe-se que qualquer alteração na cadeia polimérica e na densidade de elétrons próximo ao centro metálico, afetam as transferências de carga metal ligante (TCML), alterando os espectros de absorção e ou fluorescência. [Bronze-Uhle, E. S. *et al. Mat. Chem. Phys.* 132 (2012) 846– 851, Bronze-Uhle, E. S *et al. J. Appl. Phys.* 110, (2011) 073510. Batagin-Neto *et al. J. Phys. Chem. B*, 2011, 115 (25), 8047–8053. Haley, J. E. *et al. J. Phys. Chem. A* 2011; 115: 265].

Portanto, o estado da técnica descreve dosímetros que utilizam polímeros como matriz ou como material reagente para os indicadores de radiação, sem haver referência ao uso de polímeros como indicador de radiação em faixas de atuação abaixo de 1 Gy, utilizando como método de medida a razão entre duas bandas de emissão observadas no espectro de fluorescência, tomando como base o aumento da banda de emissão em 420 nm com aumento da dose de radiação.

SUMÁRIO

É característica da invenção um dosímetro de radiação ionizante potencialmente útil em dosimetria médica, dosimetria pessoal de baixa dose e na indústria de alimentos, com a determinação de doses na irradiação de alimentos e sangue.

É característica da invenção um dosímetro de radiação ionizante que pode ser utilizado em duas faixas de atuação, abaixo de 1 Gy com aplicação em dosimetria pessoal, e na faixa de 1-50 Gy com aplicação em dosimetria terapêutica, esterilização de alimentos e sangue.

É característica da invenção um dosímetro de radiação ionizante

constituído de uma solução de polímero organometálico conjugado de fácil manuseio e que não requer equipamentos sofisticados para medir doses de radiação, podendo ser utilizado um espectrofotômetro ou um fluorímetro.

É característica da invenção um dosímetro de radiação ionizante que mensura a dose de radiação mediante a razão da amplitude relativa da banda de emissão alterada pela presença de um novo centro emissor formado após a irradiação, ou seja, utiliza o resultado de duas bandas medidas nas mesmas condições, conferindo independência quanto à sensibilidade do equipamento, além de não depender de fatores que podem variar com o tempo como, por exemplo, a intensidade absoluta da banda.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A figura 1A apresenta os espectros de absorção no UV-Vis das soluções na concentração de 0,0250 mg/ml irradiadas com doses inferiores a 1 Gy.

A figura 1B apresenta os espectros de absorção no UV-Vis das soluções na concentração de 0,0250 mg/ml irradiadas com doses de 1-90 Gy.

A figura 2A apresenta espectros de fotoluminescência das soluções na concentração de 0,0250 mg/ml irradiadas com doses inferiores a 1 Gy.

A figura 2B apresenta espectros de fotoluminescência das soluções na concentração de 0,0250 mg/ml irradiadas com doses de 1-90 Gy.

A figura 3A apresenta o gráfico da dependência da dose x razão da amplitude da intensidade de fluorescência para doses inferiores a 1 Gy.

A figura 3B apresenta o gráfico da dependência da dose x intensidade de fluorescência para doses na faixa de 1-90 Gy.

A figura 3C apresenta o gráfico da dependência do deslocamento do pico máximo de absorção x dose de irradiação na faixa de 1-90 Gy para as concentrações i) 0,0500 mg/ml (C1), ii) 0,0375 mg/ml (C2), iii) 0,0250 mg/ml (C3) and iv) 0,01125 mg/ml (C4).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O dosímetro de radiação ionizante, objeto da presente invenção, provê um dispositivo medidor de radiação ionizante que quantifica a dose de radiação, dito dosímetro que compreende um suporte lacrado que
5 armazena uma formulação de polímero orgânico metálico poly[1,10-bis(ethynyl)-4,4'-biphenyl(bis(tributylphosphine))Pt-(II)] (Pt-DEBP) dissolvido em solvente orgânico halogenado, neste caso o clorofórmio, em uma ampla faixa de concentração, podendo ser utilizado um outro solvente que forme radicais no meio reacional sob ação da radiação ionizante.

10 Mediante interação da radiação, o clorofórmio absorve os raios gama, formando radicais cloro em solução. Os radicais cloros se adicionam nas triplas ligações da cadeia polimérica, gerando novos centros emissores que alteram os espectros de fotoluminescência.

A tomada dos espectros de UV-Vis e de fotoluminescência pode ser
15 realizada diretamente no tubo, se as dimensões e o material constituinte do tubo não interferirem nas medidas, ou uma alíquota da solução pode ser coletada para análise. Com a exposição à radiação gama, os espectros de absorção do UV-Vis e fotoemissão se alteram. No caso do UV-Vis, a banda de absorção se desloca para menores comprimentos de ondas. No caso da
20 fotoluminescência, a linha de emissão principal do material não irradiado com pico em 398 nm é substituída por uma nova linha de emissão em 420 nm que aumenta sua intensidade de emissão com a dose de irradiação, evidenciando um novo método de determinação da dose de radiação ionizante.

25 Para a mensuração da dose de radiação ionizante, é calculada a razão da amplitude relativa da banda de emissão inicial em 398 nm e banda de emissão alterada (420 nm) pela presença de um novo centro emissor, formado após a irradiação.

O polímero organometálico conjugado utilizado (Pt-DEBP) foi
30 preparado na fase líquida mediante dissolução no solvente orgânico

clorofórmio (CHCl_3) em diferentes concentrações i) 0,0500 mg/ml (C1), ii) 0,0375 mg/ml (C2), iii) 0,0250 mg/ml (C3) e iv) 0,01125 mg/ml (C4), e colocadas em recipientes de vidro de 4 ml com tampa de rosca seladas com silicone.

5 Todas as soluções foram preparadas à temperatura ambiente sob baixas condições de iluminação, a fim de evitar os processos de foto-reação. Para cada concentração, 5 amostras foram preparadas, sendo uma de referência (não irradiada) e enquanto as outras foram irradiadas aos pares, a fim de se testar a repetitividade. A energia de interesse utilizada foi a radiação gama, amplamente utilizada em radioterapia.

As amostras foram irradiadas com diferentes doses de radiação gama (doses inferiores a 1 Gy e entre 1-90 Gy), à temperatura ambiente, utilizando uma unidade de cobalterapia de energia de 1,25 MeV.

15 Para obter o balanço eletrônico necessário, assim como para evitar irradiação retroespalhada, foi utilizada uma placa acrílica de build'up de 5 mm de poli(metil-metacrilato) (PMMA).

Após irradiação, as soluções de Pt-DEBP foram colocadas em cubetas de quartzo para realização da espectrofotometria. Os resultados foram analisados através de absorção no UV-Vis e fluorescência, utilizando um espectrofotômetro e um fluorímetro.

EXEMPLO

Soluções de Pt-DEBP de concentração 0,0250 mg/mL em clorofórmio foram preparadas e analisadas.

25 Conforme apresentado nas figuras anexas, pode ser observado o surgimento de uma nova banda em 425 nm em função da formação de novos centros emissores, cuja intensidade aumenta com o aumento da dose de irradiação.

Conforme evidenciado no gráfico 3C, na faixa de doses inferiores a 1 Gy, o dosímetro objeto da presente invenção apresenta uma linearidade dose x razão de amplitude de fluorescência, podendo o mesmo ser utilizado

como dosímetro de baixa dose aplicado em dosimetria pessoal.

Para doses superiores a 1 Gy, o dosímetro apresenta linearidade com a dose para ambas as análises, absorção e fluorescência, podendo ser utilizado para dosimetria em ambos os processos de medida.

- 5 A análise dos espectros de absorção e fotoluminescência para as faixas de doses estudadas nos demonstra que o dispositivo pode ser usado como dosímetro de radiação ionizante em duas faixas de atuação. Na faixa de doses inferiores a 1 Gy observa-se uma linearidade dose x razão de amplitude de fluorescência podendo o mesmo ser utilizado como dosímetro
- 10 de baixa dose aplicado em dosimetria pessoal. Já para doses superiores a 1 Gy o sistema apresenta linearidade com a dose para ambas as análises, absorção e fluorescência, podendo ser utilizado para dosimetria em ambos os processos de medida.

REIVINDICAÇÕES

1. DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE caracterizado por apresentar sensibilidade abaixo de 1 Gy.
2. DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser utilizado em aplicações de dosimetria pessoal.
3. DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE caracterizado por apresentar sensibilidade na faixa de 1 a 50 Gy.
4. DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por ser utilizado em aplicações de dosimetria terapêutica, esterilização de alimentos e sangue.
5. DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE caracterizado por compreender um suporte lacrado que armazena uma formulação de polímero orgânico metálico poly[1,10-bis(ethynyl)-4,4'-biphenyl(bis(tributylphosphine))Pt-(II)] (Pt-DEBP) dissolvido em um solvente que gere radicais sob ação da radiação ionizante.
6. DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato do solvente utilizado ser preferencialmente halogenado, particularmente clorofórmio.
7. DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pela relação entre o polímero e o solvente utilizado ser entre 0,01 e 0,05 mg/ml, particularmente 0,0250 mg/ml.
8. DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE caracterizado pelo fato de que a mensuração da dose de radiação ionizante é determinada pela razão entre a amplitude relativa da banda de emissão alterada e a presença de um novo centro emissor formado após a irradiação.

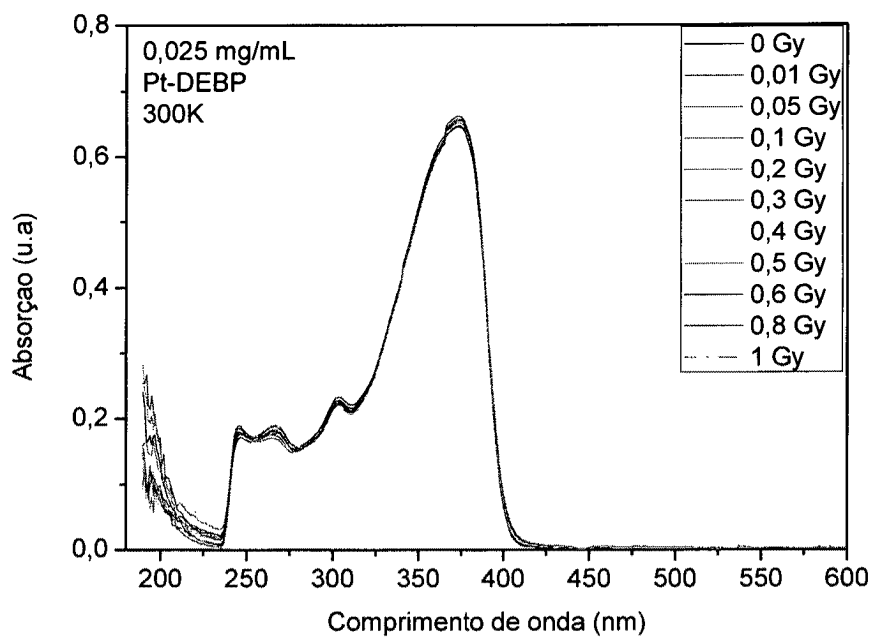


Figura 1A

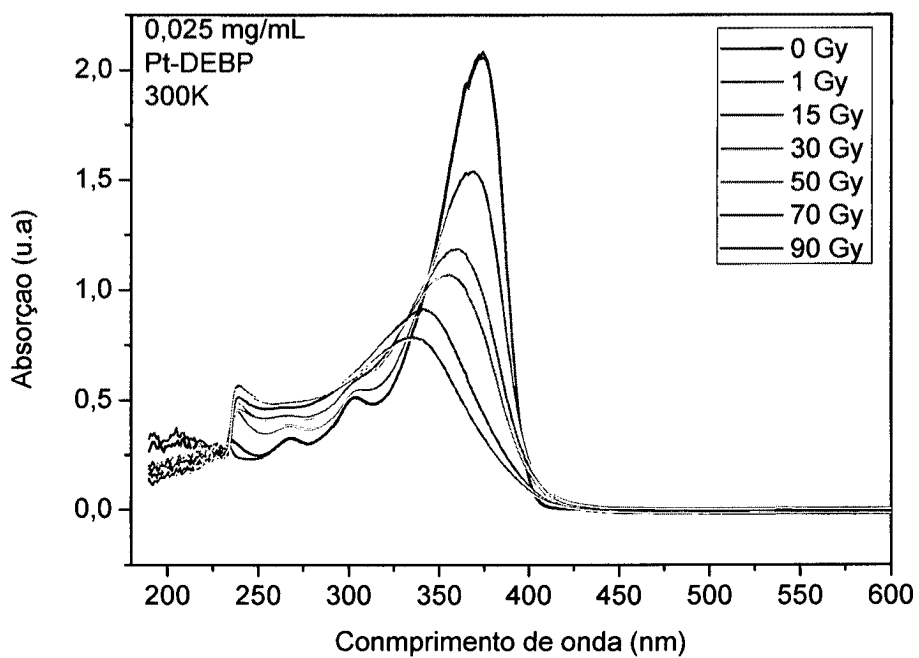


Figura 1B

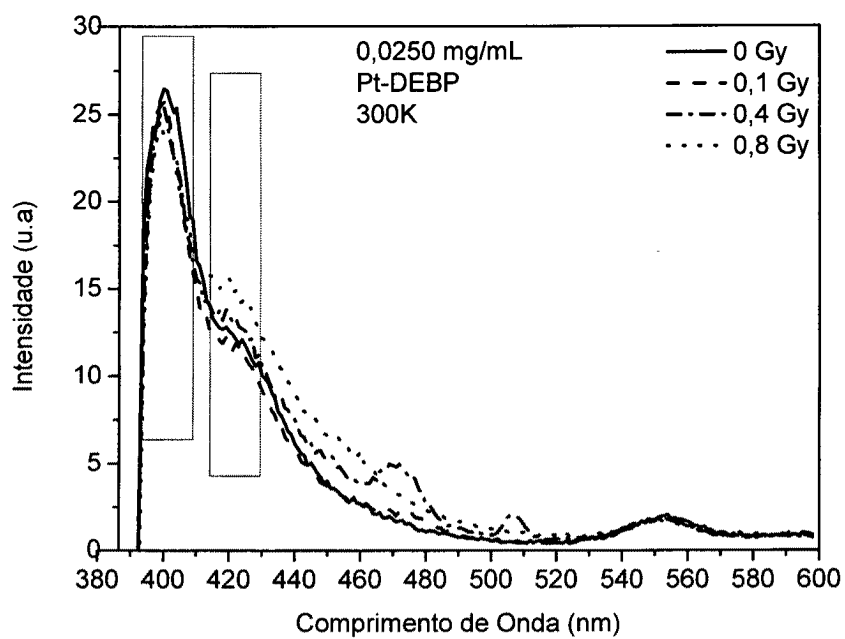


Figura 2A

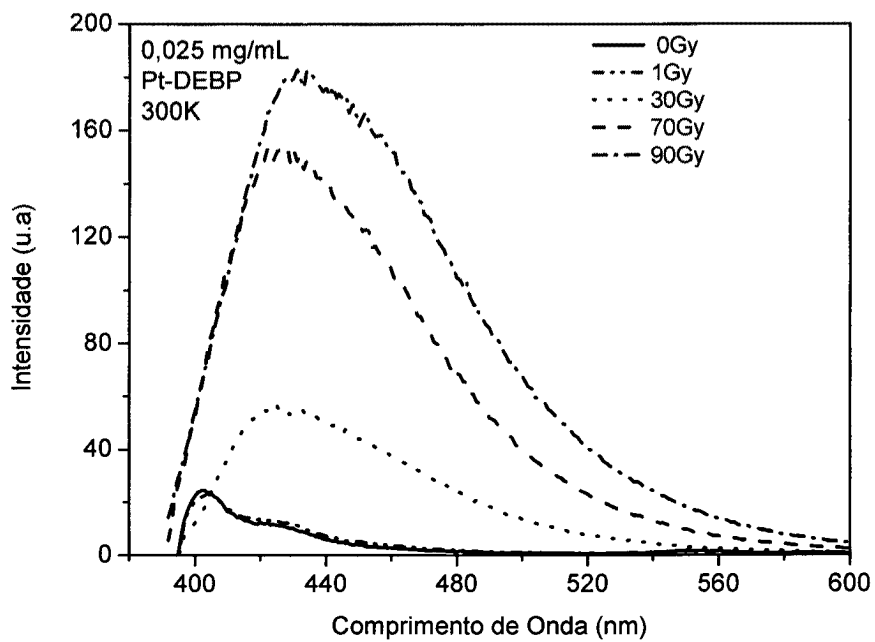


Figura 2B

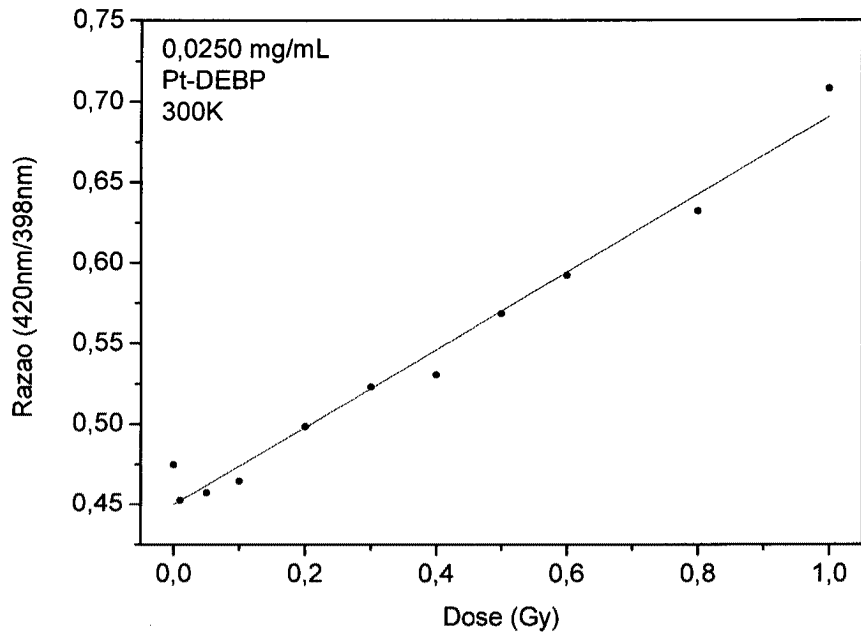


Figura 3A

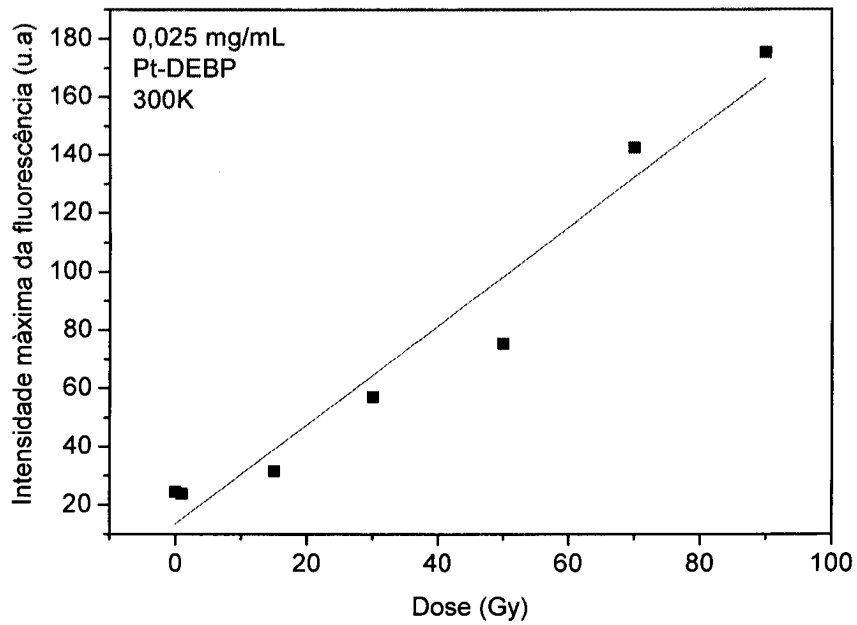


Figura 3B

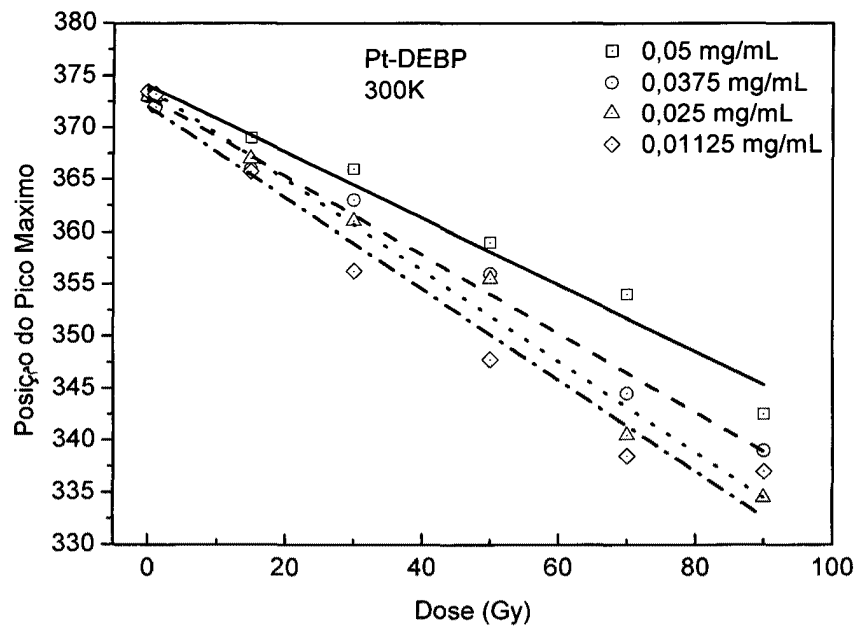


Figura 3C

RESUMO

DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO IONIZANTE

É descrita a invenção de um dosímetro de radiação ionizante que compreende um suporte lacrado que armazena uma formulação de polímero orgânico metálico poly[1,10-bis(ethynyl)-4,4'-biphenyl (bis(tributylphosphine))Pt-(II)] (Pt-DEBP) dissolvido em solvente orgânico halogenado em diferentes concentrações, com a mensuração da dose de radiação ionizante calculada mediante a razão da amplitude relativa da banda de emissão alterada pela presença de um novo centro emissor formado após a irradiação.