

**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”**  
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DE  
POLÍMEROS CONJUGADOS**

**Marcus Vinícius Gonçalves Vismara**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós – Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

**Bauru – SP**

**2011**

**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”**  
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DE  
POLÍMEROS CONJUGADOS**

**Marcus Vinícius Gonçalves Vismara**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós – Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff  
Co-orientador: Marco Antonio Rodrigues Fernandes

**Bauru – SP**

**2011**

Vismara, Marcus Vinícius Gonçalves.

Estudo das propriedades dosimétricas de polímeros conjugados / Marcus Vinícius Gonçalves Vismara, 2011.

95 f. Il. (CDROM)

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

1. Aplicações dosimétricas. 2. Radiação gama. 3. Irradiação de soluções. 4. Polímeros conjugados. 5. MEH-PPV. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCUS VINICIUS GONÇALVES VISMARA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 31 dias do mês de março do ano de 2011, às 14:00 horas, no(a) Sala de Seminários II do Departamento de Matemática, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ARMANDO BELTRAN FLORS do(a) Universitat Jaume I, Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA do(a) Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARCUS VINICIUS GONÇALVES VISMARA, intitulado "ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DE POLÍMEROS EM SOLUÇÃO". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF

  
Prof. Dr. ARMANDO BELTRAN FLORS

  
Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho aos meus pais, Sérgio e Rita, pela educação, formação e amor que sempre me deram e por estarem sempre ao meu lado.

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço a Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

Ao Prof. Dr. Carlos F. O. Graeff, meu orientador, pela inestimável orientação, pelas discussões e sugestões, pelas oportunidades apresentadas e, principalmente, pela amizade e confiança em mim depositadas.

Ao Dr. Marco A. R. Fernandes, meu co-orientador, pelas várias discussões e instruções, pelas rápidas irradiações das amostras, sem as quais este trabalho teria sido dificultado, assim como pela amizade e pelas oportunidades apresentadas.

À amiga Dr<sup>a</sup>. Erika S. Bronze-Uhle pelas várias discussões e instruções e por me ajudar a manter o foco no trabalho a todo o momento

Aos amigos do Laboratório de Nano-Materiais e Dispositivos, Alejandra, Andrei, Augusto, Bruna, David, Janaine, Juliana, Oswaldo e Pedro pela amizade e pelo excelente ambiente de trabalho e pelas discussões oportunas.

Aos meus pais Sérgio e Rita, aos meus irmãos Thiago e Danielle e a minha namorada Luiza, pela paciência, apoio, compreensão, carinho e amor oferecidos.

A todos os meus familiares e amigos, que de alguma maneira me apoiaram durante este tempo.

A todos que direta e indiretamente me ajudaram na execução deste trabalho.

E por ultimo, mas não menos importante, ao CNPq pela bolsa de mestrado,

## Conteúdo

Lista de Figuras .....	1
Lista de Tabelas.....	6
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	7
Lista de símbolos .....	9
Resumo .....	10
Abstract.....	12
Capítulo 1: Introdução.....	14
Capítulo 2: Considerações gerais.....	17
2.1 – Histórico das radiações ionizantes.....	17
2.2 – Interação da radiação ionizante com a matéria.....	17
2.3 – Aplicações das radiações ionizantes .....	18
2.4 – Dosimetria das radiações .....	21
2.4.1 – Dose absorvida .....	22
2.4.2 – Taxa de Dose.....	22
2.5 – Efeitos biológicos.....	23
2.6 – Dosímetros .....	24
2.7 – Semicondutores orgânicos .....	25
2.8 – Polímeros conjugados aplicados na dosimetria de radiação.....	28
2.9 – Espectroscopia de absorção UV – Visível .....	33
2.10 – Espectroscopia de fotoluminescência.....	35
Capítulo 3: Materiais e Métodos.....	38
3.1 – Materiais utilizados .....	38
3.2 – Métodos.....	39
3.2.1 – Preparação das amostras .....	39
3.2.2 – Metodologia das irradiações.....	42

3.2.3 – Medidas de absorção no UV-Visível e Fluorescência.....	43
Capítulo 4: Resultados e discussões .....	45
4.1 – Polímeros solúveis em água .....	45
4.2 – Dosímetro de MEH-PPV .....	59
4.2.1 – MEH-PPV em bromofórmio.....	59
4.2.2 – MEH-PPV em clorofórmio. ....	63
4.3 – Estabilidade dos dosímetros de MEH-PPV em bromofórmio .....	69
4.3.1 – Dosímetros de MEH-PPV em bromofórmio .....	70
4.3.2 – Mistura entre bromofórmio e clorofórmio .....	72
4.3.3 – Mistura entre bromofórmio e ácido ascórbico.....	78
4.3.4 – Mistura entre bromofórmio e tolueno.....	79
Capitulo 5: Conclusões .....	84
Referências.....	87



## Lista de Figuras

Figura 2. 1 – Hibridização $sp^2$ para o átomo de carbono. ....	26
Figura 2. 2 – Processos de absorção e emissão entre os estados eletrônicos fundamental e excitado de uma molécula orgânica [52]. ....	27
Figura 2. 3 - Espectros de Absorção do MEH-PPV não irradiado e exposto à doses de radiação gama entre 38 a 152 Gy em frações de 38 Gy. (a) MEH-PPV em filme fino e (b) MEH-PPV solução. [21] .....	29
Figura 3. 1 - Poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV). .....	38
Figura 3. 2 – Poly{[2,5-bis(3-( <i>N,N</i> -diethylamino)-1-oxapropyl)-1,4-phenylene]- <i>alt</i> -1,4-phenylene} (PPP). ....	38
Figura 3. 3 – Poly{[2,5-bis(3-( <i>N,N</i> -diethylammonium bromide)-1-oxapropyl)-1,4-phenylene]- <i>alt</i> -1,4-phenylene} (PPP-Br). ....	39
Figura 3. 4 – Amostra preparada. ....	41
Figura 3. 5 – Unidade de Cobaltoterapia presente no Hospital das Clínicas da UNESP de Botucatu. ....	42
Figura 3. 6 – Amostras acondicionadas em porta amostras de PMMA para irradiação na unidade de cobaltoterapia. ....	43
Figura 3. 7 - Representação esquemática do aparato experimental. ....	43
Figura 4. 1 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,150 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy. ....	46
Figura 4. 2 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,0750 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy. ....	46
Figura 4. 3 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,0500 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy. ....	47
Figura 4. 4 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy. ....	47
Figura 4. 5 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,0187 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy. ....	48

Figura 4. 6 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP Br com concentração de 0,075 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.....	49
Figura 4. 7 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP Br com concentração de 0,05 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.....	49
Figura 4. 8 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP Br com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.....	50
Figura 4. 9 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP Br com concentração de 0,0187 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.....	50
Figura 4. 10 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em CHCl <sub>3</sub> com concentração de 0,150 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.	51
Figura 4. 11 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em CHCl <sub>3</sub> com concentração de 0,075 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.	52
Figura 4. 12 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em CHCl <sub>3</sub> com concentração de 0,050 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.	52
Figura 4. 13 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em CHCl <sub>3</sub> com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy. .....	53
Figura 4. 14 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em CHCl <sub>3</sub> com concentração de 0,0187 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy. .....	53
Figura 4. 15 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,150 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.....	54
Figura 4. 16 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,075 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.....	55
Figura 4. 17 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,05 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.....	55
Figura 4. 18 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,0375 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.....	56

Figura 4. 19 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,0187 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.....	56
Figura 4. 20 - Espectro de emissão das amostras de PPP-Br em água com concentração de 0,150 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 254 nm.....	57
Figura 4. 21 - Espectro de emissão das amostras de PPP-Br em água com concentração de 0,075mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 254 nm.....	57
Figura 4. 22 - Espectro de emissão das amostras de PPP-Br em água com concentração de 0,050 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 254 nm.....	58
Figura 4. 23 - Espectro de emissão das amostras de PPP-Br em água com concentração de 0,0375 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 254 nm.....	58
Figura 4. 24 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em $\text{CHBr}_3$ com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses inferiores à 1 Gy. ....	60
Figura 4. 25 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em $\text{CHBr}_3$ com concentração de 0,0125 mg/mL e irradiadas com doses inferiores à 1 Gy. ....	60
Figura 4. 26 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em $\text{CHBr}_3$ com concentração de 0,0080 mg/mL e irradiadas com doses inferiores à 1 Gy. ....	61
Figura 4. 27 - Gráfico Deslocamento do pico <i>versus</i> Dose para a concentração 0,0375 mg/mL. ....	61
Figura 4. 28 - Gráfico Deslocamento do pico <i>versus</i> Dose para a concentração 0,0125 mg/mL. ....	62
Figura 4. 29 - Gráfico Deslocamento do pico <i>versus</i> Dose para a concentração 0,0080 mg/mL. ....	62
Figura 4. 30 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em $\text{CHCl}_3$ com concentração de 0,0080 mg/mL e irradiadas com doses inferiores à 1 Gy. ....	64

Figura 4. 31 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em $\text{CHCl}_3$ com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses entre 1 Gy e 90 Gy. ....	65
Figura 4. 32 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em $\text{CHCl}_3$ com concentração de 0,0125 mg/mL e irradiadas com doses entre 1 Gy e 90 Gy. ....	65
Figura 4. 33 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em $\text{CHCl}_3$ com concentração de 0,0080 mg/mL e irradiadas com doses entre 1 Gy e 90 Gy. ....	66
Figura 4. 34 - Deslocamento do pico <i>versus</i> Dose para a amostra de MEH-PPV em clorofórmio com concentração 0,0375 mg/mL. ....	67
Figura 4. 35 - Deslocamento do pico <i>versus</i> Dose para a amostra de MEH-PPV em clorofórmio com concentração 0,0125 mg/mL. ....	67
Figura 4. 36 - Deslocamento do pico <i>versus</i> Dose para a amostra de MEH-PPV em clorofórmio com concentração 0,0080 mg/mL. ....	67
Figura 4. 37 - Amostras de MEH-PPV em clorofórmio com a concentração de 0,0125mg/mL irradiadas com dose entre 1 Gy e 90 Gy. ....	69
Figura 4. 38 - Posição do pico <i>versus</i> Dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio com concentração de 0,0125 mg/mL estocadas por até 87 dias. ....	71
Figura 4. 39 – Posição do pico <i>versus</i> Dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio com concentração de 0,0080 mg/mL estocadas por até 87 dias. ....	71
Figura 4. 40 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV com concentração de 0,0080 mg/mL em $\text{CHBr}_3$ : $\text{CHCl}_3$ na proporção de 1:10 respectivamente. ....	73
Figura 4. 41 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV com concentração de 0,0080 mg/mL em $\text{CHBr}_3$ : $\text{CHCl}_3$ na proporção de 1:100 respectivamente. ....	73
Figura 4. 42 - Deslocamento do pico <i>versus</i> dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio, MEH-PPV em clorofórmio e MEH-PPV na mistura de 1:10 entre bromofórmio e clorofórmio. ....	74
Figura 4. 43 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV com concentração de 0,0125 mg/mL em $\text{CHBr}_3$ : $\text{CHCl}_3$ na proporção de 1:1. ....	75

Figura 4. 44 - Deslocamento do pico <i>versus</i> dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio, MEH-PPV em clorofórmio e MEH-PPV na mistura de 1:1 entre bromofórmio e clorofórmio para a concentração de 0,0125 mg/mL.....	76
Figura 4. 45 - Posição do pico <i>versus</i> dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio e clorofórmio (1:10) com concentração de 0,0080 mg/mL estocadas por até 20 dias. ....	77
Figura 4. 46 - Posição do pico <i>versus</i> dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio e clorofórmio (1:1) com concentração de 0,0125 mg/mL estocadas por 30 dias. ....	77
Figura 4. 47 - Espectro de absorção óptica da amostra de MEH-PPV com concentração de 0,008 mg/mL em CHBr <sub>3</sub> com ácido ascórbico, antes de ser irradiada. ....	78
Figura 4. 48 - Espectro de absorção óptica da amostra de MEH-PPV com concentração de 0,0125 mg/mL em CHBr <sub>3</sub> com ácido ascórbico, antes de ser irradiada. ....	79
Figura 4. 49 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV com concentração de 0,0125 mg/mL em CHBr <sub>3</sub> : tolueno na proporção de 1:1. ....	80
Figura 4. 50 - Deslocamento do pico <i>versus</i> dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio, MEH-PPV em clorofórmio, MEH-PPV na mistura de 1:1 entre bromofórmio e clorofórmio e 1:1 entre bromofórmio e tolueno para doses abaixo de 1 Gy.....	80
Figura 4. 51 - Deslocamento do pico <i>versus</i> dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio, MEH-PPV em clorofórmio, MEH-PPV na mistura de 1:1 entre bromofórmio e clorofórmio e 1:1 entre bromofórmio e tolueno com doses inferiores à 30 Gy.....	81
Figura 4. 52 - Posição do pico <i>versus</i> dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio e tolueno (1:1) com concentração de 0,0125 mg/mL estocadas por 30 dias irradiadas com doses inferiores à 1 Gy.....	82
Figura 4. 53 - Posição do pico <i>versus</i> dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio e tolueno (1:1) com concentração de 0,0125 mg/mL estocadas por 30 dias irradiadas com doses entre 1 Gy e 30 Gy. ....	82

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Tabela dos efeitos obtidos e da respectiva dose necessária quando alguns alimentos são irradiados com raios gama. Reproduzida a partir de [35].	20
Tabela 2.2 - Efeitos da radiação em adultos devido à exposição aguda. [42]	24
Tabela 3.1 - Concentrações de cada amostra para cada polímero.	41
Tabela 4.1 - Valores das inclinações da reta para as amostras de MEH-PPV em bromofórmio.	63
Tabela 4.2 - Valores das inclinações da reta para as amostras de MEH-PPV em clorofórmio para doses inferiores a 30 Gy.	68
Tabela 4.3 - Valores das inclinações da reta para as amostras de MEH-PPV em clorofórmio entre 30 Gy e 90 Gy.	68

## Lista de Abreviaturas e Siglas

<b>ADN</b>	Ácido desoxirribonucléico
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>Blueshift</b>	Deslocamento da banda de absorção óptica para menores comprimentos de onda (menores $\lambda$ )
<b>C<sub>60</sub></b>	Fulereo C <sub>60</sub>
<b>CNEN</b>	Comissão Nacional de Energia Nuclear
<b>Gap</b>	Diferença de energia entre o HOMO e o LUMO (semicondutores orgânicos) ou entre a camada de valência e a de condução (semicondutores inorgânicos)
<b>GPC</b>	Cromatografia de permeação em gel
<b>Gy</b>	Gray
<b>HOMO</b>	Highest occupied molecular orbital
<b>IAEA</b>	International Atomic Energy Agency
<b>ICRP</b>	International Commission on Radiological Protection
<b>ICRU</b>	Comissão Internacional de Unidades e Medidas de Radiação
<b>IPEN</b>	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
<b>LUMO</b>	Lowest unoccupied molecular orbital
<b>MEH-PPV</b>	Poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno)
<b>OLED</b>	Diodo emissor de luz orgânico
<b>PPMA</b>	Poli(metil metacrilato)
<b>PPP</b>	Poly {[ 2,5-bis (2-( <i>N,N</i> -diethylamino) ethoxy) -1,4 - phenylene]- <i>alt</i> -1,4-phenylene}
<b>PPP-Br</b>	Poly[(2,5-bis(2-( <i>N,N</i> -diethylammonium bromide)ethoxy)-1,4-phenylene)- <i>alt</i> -1,4-phenylene]

<b>PPV</b>	Poli-p-fenileno vinileno
<b>R.I.</b>	Radiação ionizante
<b>R.E.</b>	Radiação eletromagnética
<b>UVB</b>	Região do UV entre 320 nm e 400 nm do espectro eletromagnético
<b>UV-Vis</b>	Região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético



## Lista de símbolos

A	Absorção
Å	Angstroms
c	Concentração (M)
D	Dose absorvida
$\dot{D}$	Taxa de dose
$\overline{dE}$	Energia média depositada pela radiação ionizante
DL <sub>50</sub>	Dose letal onde a concentração de uma substância química é capaz de matar 50% da população de animais testados
dm	Elemento de volume com massa
$\epsilon$	Coeficiente de absorção molar
Ex	Valor da excitação
$\Phi_f$	Rendimento quântico
F	Intensidade total da fluorescência
Gy	Unidade de dose de radiação absorvida: equivale a absorção de 1mili Joule de energia por 1 quilograma de matéria
I <sub>0</sub>	Intensidade de luz incidente
I <sub>r</sub>	Intensidade de luz refletida
I <sub>a</sub>	Intensidade de luz absorvida
I <sub>t</sub>	Intensidade de luz transmitida
L	Caminho óptico
$\lambda$ max	Posição do pico principal de absorção óptica
$\Delta\lambda$ max	Variação da posição do pico principal de absorção óptica
R <sub>L</sub>	Coeficiente de correlação

Vismara, M. V. G. “**Estudo das propriedades dosimétricas de polímeros conjugados**” 2011. 95 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, SP, 2011.

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo a investigação da interação de radiação gama com três polímeros: o polímero Poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV) e os polímeros solúveis em água Poly {[ 2,5-bis (2-(*N,N*-diethylamino) ethoxy) -1,4 -phenylene]-*alt*-1,4-phenylene} e o Poly[(2,5-bis ( 2 – ( *N* , *N* – diethylammonium bromide) ethoxy) – 1,4 – phenylene) – *alt* – 1,4-phenylene]. O polímero MEH-PPV foi dissolvido nos solventes orgânicos clorofórmio e bromofórmio, já os outros dois polímeros, em água destilada e solução de HCl 1M. As amostras foram preparadas em várias concentrações e irradiadas com doses que variaram desde 0,01 Gy até 90 Gy, sendo que cada amostra foi irradiada com apenas uma dose. Os resultados foram avaliados com técnicas espectroscópicas, sendo elas, espectroscopia de absorção óptica UV-visível e espectroscopia de fluorescência. Foi avaliada a alteração na posição do pico principal de absorção óptica com a dose absorvida pelas amostras. Como resultado principal, observou-se que os polímeros solúveis em água não apresentaram alteração espectral após serem irradiados. Não sendo interessante para aplicação dosimétrica. Já para as amostras do polímero MEH-PPV diluídas em bromofórmio apresentaram alta sensibilidade para doses inferiores a 1 Gy, e apresentaram certa linearidade com a dose recebida (fator importante para aplicação dosimétrica). Para as amostras em clorofórmio, não foi observado deslocamento significativo do espectro de absorção para doses inferiores a 1 Gy. No entanto para doses de 1 Gy à 90 Gy, o comportamento observado pode ser descrito por duas regiões lineares: uma com maior inclinação da reta para doses até cerca 30 Gy, e outro com inclinação da reta menor para doses entre 30 Gy e 90 Gy. O comportamento linear, assim como a inclinação da reta, do deslocamento da posição do pico principal é um fator importante para aplicação dosimétrica. Ao mesmo tempo, foi realizado um estudo de estabilidade das amostras. Observou-se que as

amostras de MEH-PPV em bromofórmio sofreram grande degradação com 31 dias de estocagem, mesmo para as amostras não irradiadas. Com isso, procurou-se acrescentar algum composto na solução de bromofórmio a fim de se obter uma melhora da estabilidade, sem ocasionar uma diminuição significativa na sensibilidade do dosímetro. Preparou-se amostras com misturas entre bromofórmio e clorofórmio com varias proporções entre os solventes. Uma delas apresentou o deslocamento do espectro muito inferior ao bromofórmio puro após irradia e outras duas apresentaram deslocamento do pico principal próximo ao bromofórmio puro depois de irradiadas, no entanto, todas apresentaram degradação com o tempo de estocagem de 30 dia. A degradação máxima observada foi de até 73 % da apresentada pelas amostras em bromofórmio. As ultimas tentativas foram misturas entre bromofórmio e tolueno. O deslocamento espectral foi superior ao das misturas entre bromofórmio e clorofórmio, e um pouco inferior ao bromofórmio. Com a estocagem de 30 dias, observou-se uma degradação pequena quando comparado com as outras amostras contendo bromofórmio. A degradação máxima observada foi de até 26 % da apresentada pelas amostras em bromofórmio. Por fim concluiu-se que o polímero MEH-PPV em bromofórmio tem grande potencial dosimétrico para doses inferiores a 1 Gy. Já no solvente clorofórmio, ele apresenta um grande potencial dosimétrico para doses superiores a 1 Gy. Concluiu-se também que apesar de um grande potencial dosimétrico, as amostras de MEH-PPV em bromofórmio, apresentam grande degradação mesmo sem serem irradiadas. Mais estudos serão necessários para encontrar um meio de conter essa degradação com a estocagem.

**Palavras chave:** Aplicações dosimétricas; radiação gama; irradiação de soluções; polímeros conjugados; MEH-PPV.

Vismara, M. V. G. “**Study of dosimetric properties of conjugated polymers**” 2011. 95 p. Dissertation (Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, Bauru, SP, 2011.

## **Abstract**

The subject of this work is the investigation of gamma radiation interaction with three polymers: the polymer Poly - [2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy) phenylene vinylene] (MEH-PPV) and the water-soluble polymers Poly {[ 2,5-bis (2-(*N,N*-diethylamino) ethoxy) -1,4 -phenylene]-*alt*-1,4-phenylene} and Poly[(2,5-bis ( 2 – ( *N* , *N* – diethylammonium bromide) ethoxy) – 1,4 – phenylene) – *alt* – 1,4-phenylene]. The MEH-PPV polymer was dissolved in organic solvents, chloroform and bromoform, the other two polymers in distilled water and 1 M aqueous HCl solution. The samples were prepared at various concentrations and irradiated with doses ranging from 0.01 Gy to 90 Gy. The results were evaluated by spectroscopic techniques, which were, UV-visible absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy. They were evaluated the changes in the position of main optical absorption peak with the dose absorbed by the samples. As main result, it was observed that water-soluble polymers did not show spectral change after being irradiated. For dosimetric application this results are not interesting. For the MEH-PPV polymer samples diluted in bromoform presented highly sensitive to doses below 1 Gy, and showed some linearity with the dose received. For samples in chloroform, doses below 1 Gy did not showed significant shift in the absorption spectra. However, the samples irradiated with doses from 1 Gy to 90 Gy, the behavior can be described by two linear regions: one with a higher slope for doses up to about 30 Gy, and another with a lower slope for doses between 30 Gy and 90 Gy. . A greater slope to doses up to about 30 Gy, and another with lower slope to doses between 30 and 90 Gy. The linear behavior and the slope of the main peak position is a important factor for dosimetric application. At the same time, a study of stability of the samples was performed. It was observed that the MEH-PPV samples in bromoform suffered severe degradation with 31 days of storage, even for non-irradiated samples. Thus, some substances was added in bromoform solution in order to obtain an improvement in stability without

causing a significant decrease in the dosimeter sensitivity. Samples of bromoform mixed with chloroform were prepared with various proportions between the solvents. One showed a shift of the spectrum much less than the pure bromoform and two other showed main peak displacements close to pure bromoform, however, all samples showed degradation with storage time of 30 days. The maximum observed degradation was up to 73% of presented by the bromoform samples. The latest attempts were mixed bromoform and toluene. The spectral shift was higher than that for bromoform mixed with chloroform and slightly lower than bromoform. With 30 days of storage, it was observed a small degradation when compared with other samples containing bromoform. The maximum observed degradation was up to 26% of presented by the bromoform samples. Finally it was concluded that the MEH-PPV polymer in bromoform has great dosimetric potential for doses below 1 Gy. In the chloroform, it has great dosimetric potential for doses above 1 Gy. It was also concluded that although a large dosimetric potential, MEH-PPV samples in bromoform solution show high degradation even without being irradiated. More studies are needed to find a way to prevent this degradation.

**Keywords:** Dosimetric applications; gamma rays; solutions irradiation; Conjugated Polymers; MEH-PPV.

## Capítulo 1: Introdução

As radiações ionizantes (R.I.) foram descobertas no final do século XIX e trouxeram grandes avanços para a medicina, agronegócios e indústrias [1-5].

As R.I.'s. podem ser do tipo ondas eletromagnéticas (R.E.) ou corpuscular (partículas) e se propagam com altas velocidades, próximas da velocidade da luz ( $c = 300$  mil quilômetros por segundo, no vácuo). As radiações ionizantes do tipo eletromagnéticas possuem diversas frequências variando desde os raios ultravioletas, raios-X e raios gama. As partículas alfa e partículas beta são exemplos de radiações corpusculares originadas em reações nucleares ou decaimentos radioativos.

A radiação ionizante tem energia superior à energia de ligação dos elétrons de um átomo com seu núcleo, de modo que sua interação com a matéria é capaz de quebrar ligações químicas e gerar radicais livres, íons e elétrons livres. Se a energia transferida, ao atravessar um material, for superior à energia de ligação do elétron, este será ejetado de sua órbita com certa energia cinética, que será dissipada através de colisões com elétrons e núcleos eventualmente encontrados em sua trajetória. Estes elétrons poderão ser capturados por moléculas do meio posteriormente. A estrutura das moléculas pode ficar comprometida devido ao desequilíbrio momentâneo entre cargas positivas e negativas e ao rearranjo de elétrons em busca de uma configuração estável, devido à perda de elétrons. Esta busca pode resultar na perda da identidade química das moléculas envolvidas e na geração de novas moléculas. No caso de interação com solventes orgânicos, por exemplo, ocorre produção de elétrons, íons positivos, radicais livres e estados excitados que reagem rapidamente para formar outras moléculas intermediárias [6].

Atualmente, cada tipo de radiação ionizante possui diversas aplicações práticas úteis ao ser humano (Capítulo 2). No entanto, podem ocasionar diversos problemas à saúde humana uma vez que podem causar envelhecimento precoce das células, mutação genética, câncer ou morte, dependendo da dose de radiação absorvida. A sua utilização e manuseio

devem ser rigorosamente controlados a fim de evitar danos causados por doses aplicadas indevidamente. [7]

Hoje em dia existem varias instituições responsáveis pela padronização de grandezas e unidades, desenvolvimento de normas e protocolos que contem regras para a proteção pessoal e utilização das radiações ionizantes. Como exemplo, a *International Commission on Radiation Units and Measurement* (ICRU), a *International Commission on Radiological Protection* (ICRP) a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e aqui no Brasil a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). A Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamenta o uso e armazenamento de fontes de radiação na faixa do radiodiagnóstico e exige a realização periódica de testes de controle de qualidade dos equipamentos emissores de radiações ionizantes [8-11]

Para se controlar devidamente as doses de radiação são utilizados dosímetros que são dispositivos capazes de detectar e quantificar doses de radiação ionizante. Existem vários tipos de dosímetros de radiações ionizantes, dentre eles pode-se citar: câmaras de ionização [12], detectores termoluminescentes [13], semicondutores [14], cintiladores sólidos e líquidos [15], dentre outros.

Ultimamente houve um aumento de estudos sobre semicondutores orgânicos aplicados na dosimetria de radiações ionizantes [15-23] Para a detecção de radiação gama, apenas doses acima de 1 KGy eram detectadas, no entanto, recentemente foi demonstrada a aplicação do polímero condutor (MEH-PPV), em solução, como dosímetro de radiação para doses abaixo de 100 Gy de radiação gama [21]. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da interação da radiação gama em polímeros conjugados em solução avaliando a possibilidade da aplicação destes como dosímetros de radiação.

## **Descrição do trabalho**

No CAPÍTULO 2 estão introduzidos conceitos básicos sobre radiações ionizantes, sua interação com a matéria, as principais aplicações, dosimetria de radiação, semicondutores orgânicos e algumas de suas propriedades e também uma noção básica sobre espectroscopia de absorção óptica e espectroscopia de luminescência. No CAPÍTULO 3 estão descritos os métodos de preparação das soluções, métodos de irradiação e as técnicas usadas para caracterizar as amostras. O CAPÍTULO 4 apresenta e discute os resultados de aplicação dos polímeros utilizados como dosímetros de radiação gama e a estabilidade das amostras com tempo de estocagem de até 87 dias. No CAPÍTULO 5 são apresentadas as principais conclusões e as perspectivas futuras. No CAPÍTULO 6 estão listadas as referências citadas ao longo desta dissertação.



## **Capítulo 2: Considerações gerais**

### **2.1 – Histórico das radiações ionizantes**

A utilização das radiações ionizantes teve início já no final do século XIX após várias descobertas importantes. Em 1894 o médico dinamarquês N. Finsen publicou a utilização de radiação ultravioleta no tratamento de doenças da pele (*lupus vulgaris*) [24]. Em 1895, o físico alemão, Wilhelm Conrad Roentgen, descobriu acidentalmente os Raios-X, quando realizava experimentos com os já conhecidos tubos de raios catódicos [25]. No mesmo ano, o físico francês Antoine Henri Becquerel observou que um sal de urânio emitia uma radiação capaz de atravessar papéis negros e outras substâncias opacas a luz, produzindo manchas numa chapa fotográfica. O fenômeno foi observado para vários sais de urânio estudados, com isso, concluiu ser uma propriedade do átomo de urânio [26]. Marie Curie e Pierre Curie, em 1898, conseguiram isolar dois átomos radioativos, o polônio e o rádio, a partir do fracionamento da uraninita. [27, 28] No mesmo ano, Ernest Rutherford, relatou a existência de raios alfa e beta na radiação do urânio e indicou algumas das suas propriedades. [29]. Dois anos mais tarde, Paul Ulrich Villard anunciou a descoberta dos raios gama.

### **2.2 – Interação da radiação ionizante com a matéria**

As radiações X e gama, que apresentam caráter ondulatório, ausência de carga e massa de repouso, podem penetrar em um material e percorrer grandes espessuras antes de sofrer a primeira interação. A penetrabilidade dos raios X e gama dependem essencialmente da sua energia e podem ultrapassar até 15 cm de espessura de aço e atravessar o corpo humano sem dificuldades. As suas energias são da ordem de alguns keV (quilo elétron-volt) até centenas de keV para os raios X e para a radiação gama desde keV até a ordem de MeV (mega elétron-volt).[30]

As partículas beta possuem carga, mas apresentam massa desprezível, são detidas com laminas de alumínio com 1 cm de espessura, ou mesmo acrílico (material de baixa densidade) e, conforme sua energia, que podem chegar até na ordem de MeV, podem penetrar até 2 cm no tecido humano. [30]

Já as partículas alfa, por terem massa e carga elétrica relativamente maior que as outras citadas, podem ser facilmente detidas com apenas uma folha de papel e geralmente não conseguem ultrapassar as camadas externas de células mortas da pele de uma pessoa, sendo assim praticamente inofensivas. A energia das partículas alfa podem chegar até na ordem de MeV.[30]

### **2.3 – Aplicações das radiações ionizantes**

Todas as descobertas mencionadas na sessão 2.1, geraram grandes revoluções na saúde e na economia mundial.

Na medicina, as radiações ionizantes proporcionaram melhores análises das condições dos órgãos internos, como fraturas, doenças ósseas, câncer, tratamento de tumores, dentre outros, tornando-se grande aliada para estudos de anatomia e fisiologia, tanto no radiodiagnóstico como em terapia.

Parte da radiação UV (UVB, 320-400 nm), por exemplo, induz a produção de vitamina D na pele, cuja deficiência pode levar a envelhecimento precoce e a osteomalácia (denominado raquitismo, em crianças), que é o enfraquecimento e desmineralização dos ossos. A radiação ultravioleta também é utilizada em tratamentos de pele contra psoríase e vitiligo [1].

Na agricultura e agronegócios, a radiação gama é aplicada na melhoria da qualidade dos alimentos. As respostas à radiação para várias bactérias, bacteriófagos, fungos e vírus, foram determinadas, permitindo assim, estabelecer uma adequação exata da dose para se conseguir o efeito desejado [2, 3]. Dentre esses efeitos, o controle de pragas e/ou estender a meia vida de alimentos perecíveis aumentando o tempo de validade do alimento, podem ser citados, contribuindo para uma otimização na produção. A regulamentação

sobre as doses máximas permitidas para cada tipo de alimento [31, 32] ainda é fruto de debate, mas em vários países a irradiação de alimentos já é aplicada e os alimentos são comercializados apresentando alguma informação em seus rótulos. A resolução nº 21 da ANVISA [33] regulamenta o emprego de radiação em alimentos no Brasil, estabelecendo que as fontes e radiação utilizadas devem ser as autorizadas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e que qualquer alimento pode ser irradiado desde que observados os limites mínimos e máximos da dosagem aplicada. A dose mínima deve ser suficiente para alcançar a finalidade pretendida; a máxima, inferior àquela que comprometeria as propriedades funcionais e/ou atributos sensoriais do alimento. Esta resolução também estabelece que, no painel principal do rótulo dos alimentos irradiados, deve constar a frase “Alimento tratado por processo de irradiação”, em letras de tamanho não inferior a um terço do da letra de maior tamanho nos dizeres de rotulagem [34]. A Tabela 2.1 apresenta os efeitos obtidos e a respectiva dose necessária quando alguns alimentos são irradiados com raios gama.

Tabela 2.1 - Tabela dos efeitos obtidos e da respectiva dose necessária quando alguns alimentos são irradiados com raios gama. Reproduzida a partir de [35].

<b>Tipo de alimento</b>	<b>Dose em KGy*</b>	<b>Efeito</b>
Carne, frango, peixe, marisco, alguns vegetais, alimentos preparados	20 -70	Esterilização. Os produtos tratados podem ser armazenados à temperatura ambiente.
Especiarias e outros temperos	8 – 30	Reduz o número de micro organismos e destrói insetos. Substitui produtos químicos.
Carne, frango, peixe	1 – 10	Retarda a deterioração. Mata alguns tipos de bactérias patogênicas (salmonela).
Morangos e outras frutas	1 – 4	Aumenta o tempo de prateleira, retarda o aparecimento de mofo.
Grãos, frutas e vegetais	0,1 – 1	Mata insetos ou evita sua reprodução. Pode substituir, parcialmente, os fumigantes.
Bananas, abacate, manga, mamão e outras frutas não cítricas	0,25 – 0,35	Retarda a maturação
Carne de porco	0,08 – 0,15	Inativa a trinchinela.
Batata, cebola, alho	0,05 – 0,15	Inibe o brotamento.

\* 1 KGy (quilogray) representa a dose quando um quilograma de matéria absorve 1 Joule de energia.

A radiação também é utilizada na indústria farmacêutica e de cosméticos, contribuindo com a esterilização ou desinfestação de fármacos e cosméticos. [4,36]

No setor industrial, as R.I.s são empregadas principalmente para a melhoria da qualidade dos processos nos mais diversos setores. As principais aplicações são na medição de defeitos nas espessuras e densidade bem como no controle da qualidade de junções de peças metálicas [5].

## **2.4 – Dosimetria das radiações**

É de extrema importância se ter um controle de qualidade otimizado dos feixes de radiação utilizados em todas as áreas, desde a medicina até na radiologia industrial. A importância no desenvolvimento de um material para dosimetria está associada ao grau de complexidade que envolve as várias aplicações onde são necessárias medidas de doses. O dispositivo capaz de detectar e quantificar doses de radiação chama-se dosímetro de radiação. Entre as aplicações dos dosímetros pode-se citar a dosimetria pessoal que é exigida em todos os setores que utilizam feixes de radiação ionizante, tais como: radiodiagnóstico, radioterapia, medicina nuclear, radiologia industrial, laboratórios de pesquisas, sendo ainda indicada nos processos de dosimetria de altas doses, dosimetria ambiental e análises dosimétricas para datação. Assim, as pesquisas e desenvolvimentos de materiais potenciais para dosimetria podem auxiliar imensamente os profissionais da radioproteção.

Na radioterapia, o controle das doses é imprescindível para garantir que no volume do alvo do tratamento, a dose prescrita seja administrada, enquanto as doses nos tecidos vizinhos normais sejam as menores possíveis [37]. Na dosimetria pessoal é necessário o monitoramento da dose de radiação recebida por pessoas que trabalham rotineiramente com radiações em reatores ou técnicos em radiodiagnóstico e radioterapia em hospitais. Na dosimetria ambiental monitora-se o impacto no meio ambiente gerado pela operação de usinas nucleares e outros tipos de fontes de radiação. A dosimetria de altas doses é utilizada no monitoramento dentro de reatores nucleares ou durante esterilização de alimentos. A dosimetria em datação é utilizada na determinação da idade de um material, na qual a termoluminescência natural é acumulada durante o seu tempo de existência [30].

A dosimetria de radiação é a determinação da dose absorvida em um material, que resulta das interações da radiação ionizante com a matéria. Essa determinação pode ser feita através de cálculos e/ou medidas de grandezas radiológicas pertinentes, definidas em protocolos elaborados por comissões internacionais como a Comissão Internacional de Unidades e Medidas de

Radiação (ICRU) [38] e protocolos como o TRS-457 da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) [39].

### 2.4.1 – Dose absorvida

Nem sempre toda a radiação incidente sobre um material é absorvida, devido à variedade de modos de interação e à natureza do material.

A dose absorvida é a energia média cedida, por unidade de massa da matéria alvo, pela radiação ionizante, sendo definida para qualquer tipo de radiação e meio.

Conforme o ICRU no *Report 10b* [40] define-se a dose absorvida  $D$  como:

$$D = \frac{\overline{dE}}{dm} \quad (2.1)$$

sendo  $\overline{dE}$  a energia média depositada pela radiação ionizante em um elemento de volume com massa  $dm$ .

A unidade do Sistema internacional para dose absorvida é medida em Gray (Gy), e é definido como a quantidade que deposita 1 joule (J) de energia por quilograma (kg) do meio absorvedor, sendo  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ . O Gy veio substituir outra unidade de dose absorvida anteriormente chamada *rad* (*radiation absorbed dose*), que em relação ao gray vale,  $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$ , no entanto o rad não é mais costumeiramente utilizado.

### 2.4.2 – Taxa de Dose

Outro parâmetro importante para a dosimetria das radiações é a rapidez com que a radiação deposita sua energia ao longo da massa do material irradiado, denominada taxa de dose ( $\dot{D}$ ). A taxa de dose é definida a partir da relação dose ( $dD$ ) em um intervalo de tempo ( $dt$ ), conforme a equação (2.2)

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (2.2)$$

As doses por unidade de tempo são expressas em Gy/s, Gy/min ou Gy/h [41]. Conhecendo a taxa de dose em uma posição bem determinada, pode-se calcular quanto tempo o material deve ser irradiado para se ter a dose desejada.

## **2.5 – Efeitos biológicos**

Existem dois tipos de mecanismos pelos quais a radiação ionizante interage com o material biológico produzindo dano. O mecanismo *direto* é quando a interação da radiação se dá diretamente com componentes celulares como o ADN (ácido desoxirribonucléico), proteínas e lipídios, provocando alterações estruturais em suas moléculas. E o mecanismo *indireto*, onde a interação da radiação se dá com as moléculas de água que rodeiam os componentes celulares produzindo radicais livres.

O efeito das radiações ionizantes em um indivíduo depende basicamente da dose absorvida (alta/baixa), da taxa de exposição (crônica/aguda) e da forma da exposição (corpo inteiro/ localizada). Qualquer dose absorvida, inclusive das doses provenientes de radiação natural, pode induzir câncer ou matar células. No entanto, quanto maiores as taxas de dose e as doses absorvidas, maiores as probabilidades de dano, de mutações precursoras de câncer e de morte celular. Isso envolve o número de células destruídas, o momento em que a morte celular ocorre, (considerado o estágio de desenvolvimento do ser: célula-ovo, embrião, feto, criança, adolescente, adulto, velhice), e o sexo do indivíduo irradiado. Na Tabela 2.2 estão relacionados alguns sintomas induzidos por exposições agudas em um adulto. A dose média de radiação natural absorvida pela população mundial é de 2,6 mGy por ano [42].

Tabela 2.2 - Efeitos da radiação em adultos devido à exposição aguda. [42]

<b>Forma</b>	<b>Dose absorvida</b>	<b>Sintomatologia</b>
Infra-clínica	Inferior a 1 Gy	Ausência de sintomatologia na maioria dos indivíduos
Reações gerais leves	1 - 2 Gy	Astenia, náuseas, vômitos (3 a 6 h. após a exposição; sedação em 24 h)
Hematopoiética leve	2 - 4 Gy	Função medular atingida: linfopenia, leucopenia trombopenia, anemia: recuperação em 6 meses.
Hematopoiética grave	4 - 6 Gy	Função medular gravemente atingida.
DL <sub>50</sub>	4 - 4,5 Gy	Morte em 50 % dos indivíduos irradiados.
Gastro-intestinal	6 - 7 Gy	Diarréia, vômitos, hemorragias, morte 5 ou 6 dias.
Pulmonar	8 - 9 Gy	Insuficiência respiratória aguda, coma e morte entre 14 e 36 h.
Cerebral	Superior a 10 Gy	Morte em poucas horas por colapso.

É de extrema importância que medidas de segurança sejam adotadas para se controlar o tempo de exposição a estes tipos de radiação. Com isso foram realizados muitos estudos para se conhecer e entender os efeitos da radiação provocados principalmente nos sistemas biológicos. Deste modo a área da dosimetria de radiação teve uma atenção especial na busca de vários tipos de dosímetros ou sensores, que pudessem traduzir respostas equivalentes a dos tecidos humanos quando irradiados nas mesmas condições de geometria, energia de feixe e tipo de radiação.

## **2.6 – Dosímetros**

Atualmente existem vários tipos de dosímetros de radiações ionizantes, dentre eles pode-se citar: câmaras de ionização, detectores



termoluminescentes, semicondutores, cintiladores sólidos e líquidos, dentre outros. [12, 15, 43, 44]

Compostos baseados em cristais inorgânicos contendo átomos-Z (Z=número atômico) de elevado número atômico têm sido utilizados como materiais detectores de raios gamma [45]. Contudo, a aplicação desses semicondutores tem graves inconvenientes, tais como a necessidade de sistemas de refrigeração, modesto poder de freamento (“stopping powers”), alto custo, intolerância às radiações e pobre resolução em energia. Por exemplo, ZnCdTe pode ser operado à temperatura ambiente, mas é desafiador obter cristais grandes e perfeitos [46]. O detector de cintilação de NaI (TI) é um bom detector à temperatura ambiente, mas a sua resolução em energia é limitada [47]. Os detectores de germânio oferecem alta resolução em energia, mas requerem temperatura de operação com nitrogênio líquido [48]. Há portanto, necessidade de desenvolvimento de detectores com alta sensibilidade, boa resolução em energia e baixo custo de fabricação.

Polímeros orgânicos conjugados vêm sendo utilizados como materiais detectores de radiação. A detecção é baseada em suas propriedades ópticas e elétricas [49-51]. Eles podem ser tanto isolantes elétricos quanto semicondutores. Polímeros semicondutores fazem parte de uma nova classe de materiais que combinam as propriedades eletrônicas e ópticas dos semicondutores com as propriedades mecânicas e vantagens de processamento dos polímeros.

## **2.7 – Semicondutores orgânicos**

Nos últimos 30 anos, polímeros conjugados e macromoléculas, vem se tornando interessantes como uma nova classe de semicondutores com potencial tecnológico para aplicações nas mesmas áreas dos semicondutores inorgânicos. Em geral, os semicondutores orgânicos formam uma cadeia principal de átomos de carbono unidos por ligações covalentes e, eventualmente ligados à cadeia principal, podem apresentar átomos de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e halogênios [52].

A principal característica dos sistemas conjugados se deve ao átomo de carbono, a partir de planos cujos orbitais de valência se encontram hibridizados na forma  $sp^2$ . Neste caso, a configuração formada pelos orbitais de valência  $2s$  e  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  é constituída por três orbitais híbridos, coplanares, com separação angular de  $120^\circ$  e um orbital  $2p$  puro (geralmente indicado na direção  $z$ ), perpendicular aos três anteriores (Fig. 2.1) [53]. Durante o processo de formação da cadeia carbônica, os elétrons em orbitais híbridos interagem, constituindo uma ligação química cuja densidade de carga eletrônica se encontra fortemente localizada entre os átomos participantes. Este tipo de ligação, forte e direcional, é chamada de ligação tipo  $\sigma$ . Por outro lado, os orbitais  $2p_z$  puro formam ligações químicas denominadas tipo  $\pi$ . A ortogonalidade entre os orbitais híbridos e o orbital  $2p_z$  puro provoca a separação dos estados eletrônicos tipo  $\sigma$  e  $\pi$ , que possuem energia de ligação menor do que os estados  $\sigma$ . Dessa forma, as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos sistemas conjugados são devidas quase exclusivamente aos orbitais preenchidos  $\pi$  e vazios  $\pi^*$  [54,55].

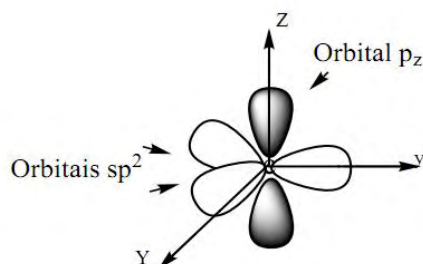


Figura 2. 1 – Hibridização  $sp^2$  para o átomo de carbono.

Como estes materiais podem ser tratados aproximadamente como condutores unidimensionais, existe uma separação (“*gap*” ou “*bandgap*”) energética entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*), esta separação energética é conhecida como *instabilidade de Peierls* [56], onde ligações C-C são mais longas que ligações C=C. Em geral, nestes materiais orgânicos, o “*gap*” de energia é da ordem de 1,5 a 4,0 eV, conferindo-lhes um caráter semicondutor.

No caso dos polímeros conjugados, a absorção da luz pela molécula resulta, para baixas temperaturas, na promoção do elétron de um orbital

molecular de mais baixa energia  $\pi$  para um orbital de mais alta energia  $\pi^*$ , ou simplesmente uma transição intrabanda  $\pi-\pi^*$  com energia entre 1,5 a 4 eV.

Para polímeros, os espectros de absorção fornecem as energias relacionadas às transições eletrônicas do subnível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental para diferentes subníveis vibracionais de um estado eletrônico excitado, já os espectros de emissão estão relacionados às energias de transição do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado para os diferentes subníveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Uma diferença de energia é observada entre os espectros de absorção e emissão, que é conhecida como deslocamento de Stokes [57, 58], e está relacionada às perdas por transições não radiativas dos portadores de carga e pares excitados devido às características químicas, morfológicas e estruturais dos polímeros. Normalmente, vários estados vibracionais têm uma superposição não nula com a função de onda vibracional inicial. Portanto, várias transições são permitidas formando um espectro eletrônico com uma série de linhas, em geral, alargadas e superpostas devido a outros modos rotacionais e vibracionais mais fracos. O exemplo da figura 2.2, apresenta os processos de absorção (Figura 2.2a) e emissão (Figura 2.2.b) para uma molécula orgânica hipotética.

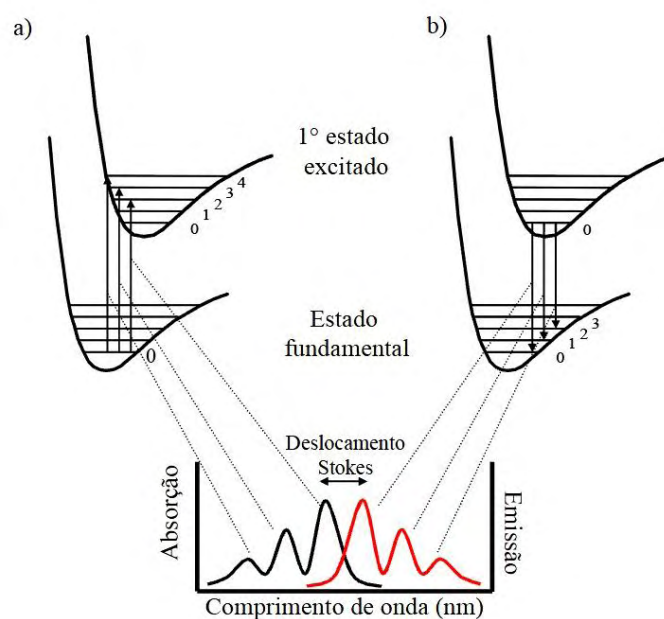


Figura 2. 2 – Processos de absorção e emissão entre os estados eletrônicos fundamental e excitado de uma molécula orgânica [52].

Em sistemas reais, os polímeros conjugados apresentam uma distribuição de comprimento de conjugação, que é o número repetições monoméricas ( $n$ ) de ligações simples e duplas alternadas não interrompidas ao longo da molécula [52]. Os polímeros apresentam diferentes tamanhos de segmentos conjugados distribuídos aleatoriamente em toda a cadeia, de modo que uma variação estatística do comprimento da cadeia causa um alargamento ou estreitamento da banda de absorção [58, 59]. O tamanho do segmento está relacionado com a energia (ou o grau de deslocalização) do elétron nele presente, semelhante a um elétron em um poço de potencial quântico [60]. Quanto maior o grau de conjugação, maior a delocalização e menor a energia do *gap* entre HOMO e LUMO. Portanto, uma variação do tamanho efetivo da conjugação desloca o espectro eletrônico de absorção [60, 61]. As sequências de ligações alternadas podem ser interrompidas por defeitos induzidos por grupos carbonila, ligações alifáticas, sítios oxidados ou torções conformacionais, que influem na delocalização eletrônica [62].

## **2.8 – Polímeros conjugados aplicados na dosimetria de radiação**

O comportamento dos polímeros conjugados 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 [63], transistores [64], células fotovoltaicas [65], e sensores químicos [66].

Inicialmente, o estudo com polímeros conjugados tiveram foco principal na detecção de radiação de partículas carregadas, como elétrons [16] prótons, [17] e partícula  $\alpha$  [18]. O uso de polímeros conjugados para a detecção de raios X e raios  $\gamma$  era feito na forma de filmes ou pastilhas [21-23] e era limitada por vários fatores, sendo o principal deles, a resposta a radiação somente em altas doses ( $>1$  kGy) [18,19].

Recentemente, o grupo de pesquisa do Prof. 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 [21-23]. O grupo percebeu que

solventes com elevado número atômico  $Z$  aumentavam a sensibilidade do polímero frente à irradiações com raios gama [21]. A partir de então, diversos trabalhos de outros grupos têm sido publicados [67-71] com base nos estudos realizados pelo grupo de pesquisa do Prof. Carlos F. O. Graeff.

Graeff et al [21] observaram, conforme a figura 2, mudanças nas propriedades ópticas dos polímeros mesmo para doses da ordem de dezenas de grays, ou seja com uma sensibilidade duas ordens de grandeza maior do que aquelas encontradas na literatura. De acordo com a figura 2.3, pode-se observar que para doses na escala de 0 a 114 Gy, não se observa mudança no espectro de absorção de filmes finos.

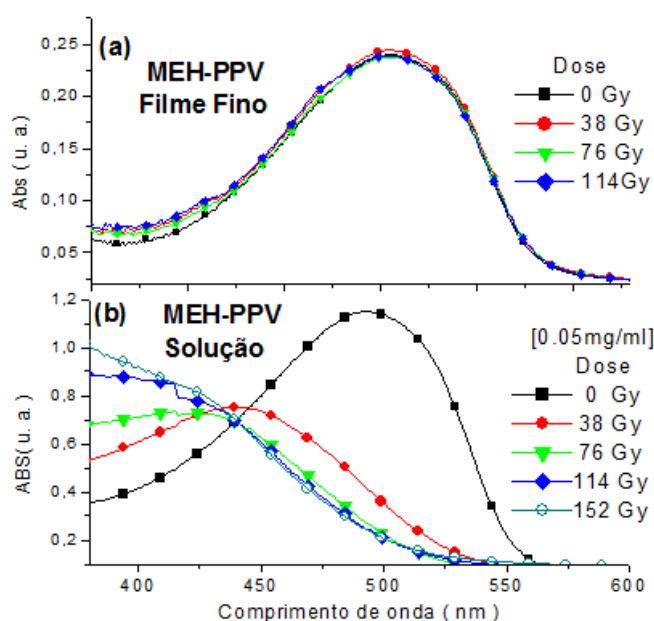


Figura 2. 3 - Espectros de Absorção do MEH-PPV não irradiado e exposto à doses de radiação gama entre 38 a 152 Gy em frações de 38 Gy. (a) MEH-PPV em filme fino e (b) MEH-PPV solução. Adaptado da referência [21].

A técnica consiste na obtenção do espectro de absorção óptico na região do visível e ultravioleta (UV-Vis) e na determinação do deslocamento da banda principal do espectro da amostra. Esse deslocamento é proporcional à dose de radiação aplicada sobre a amostra.

A fácil processabilidade e preparação do polímero tornam todo o processo de fabricação do dosímetro mais simples e rápido, além do baixo

custo apresentado. No procedimento de mensurar a dose, é necessário na presente situação um espectrofotômetro. O dosímetro proposto, o qual já foi patenteado pelo grupo de pesquisa, apresenta leitura da dose rápida, facilidade de fabricação e manipulação, e é barato. O custo de cada dosímetro, nos dias de hoje, seria em torno de R\$ 0,30. Além disso, a dose pode ficar armazenada por até 6 meses. Contudo há a necessidade um espectrofotômetro comercial para as análises.

O grupo estudou recentemente o efeito de diferentes solventes como clorofórmio, dicloroetano, bromofórmio, dibromometano, diiodometano e tolueno. O efeito do oxigênio e da água foram também analisados, uma vez que eles geralmente estão envolvidos na fotodegradação polimérica [72]. Os resultados obtidos evidenciaram que os picos do MEH-PPV dependem não somente da dose de irradiação, mas também possuem uma dependência do solvente usado e da concentração da solução.

O *blueshift* (deslocamento da banda de absorção óptica para menores comprimentos de onda) observado no espectro de absorção das soluções de MEH-PPV irradiadas pode estar relacionado a uma redução na conjugação efetiva do MEH-PPV causado por três possíveis fatores: a) cisão direta do polímero por interação com raios gama; b) adição de espécies reativas, radicais de halogênio do solvente, formadas depois da absorção da radiação por átomos do solvente à dupla ligação do polímero; c) cisão da cadeia polimérica por reações com outras espécies reativas, possivelmente no grupo vinila. Essas são apenas suposições, já que ainda não foram realizados os estudos químicos (análise orgânica), embora se saiba que ocorreu a cisão polimérica através de estudos de GPC (cromatografia de permeação em gel) realizados.

Contudo, devido à natureza de suas ligações, os derivados de PPV são altamente suscetíveis à foto-oxidação, onde a presença de oxigênio durante a irradiação pode resultar em clivagem da ligação vinílica da cadeia polimérica e incorporação de oxigênio como grupo carbonila, [73] causando uma diminuição na conjugação efetiva e conseqüentemente um deslocamento do pico de absorção óptico do polímero no espectro de UV-VIS para menores comprimentos de onda e aparecimento de uma banda referente à carbonila no

espectro de infravermelho. Apesar deste conceito estar bem fundamentado na literatura, não se tem um estudo detalhado sobre o mecanismo de fragmentação desses derivados de PPV em presença de oxigênio.

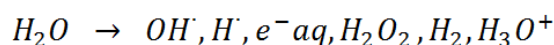
Sabe-se que a estrutura molecular do polímero tem papel fundamental em sua resposta a radiação. Alguns polímeros apresentam predominantemente rupturas em sua cadeia enquanto outros formam ligações cruzadas sob irradiação. No entanto além da estrutura, o ambiente químico onde esse polímero se encontra, por exemplo, a presença de oxigênio próximo às cadeias poliméricas, determina a resposta final do mesmo à radiação. De fato, a radiação ionizante tem sido utilizada para modificar tanto a estrutura como as propriedades dos polímeros com muito sucesso [74]. Tal propriedade permite, em princípio, a construção de dispositivos que podem ser usados em aplicações dosimétricas que utilizam doses menores, tais como irradiação de sangue e radioterapia.

Recentes investigações do grupo com outras macromoléculas indicam que esses resultados não são exclusivos do MEH-PPV, sendo necessário um estudo com outros derivados poliméricos, no intuito de se obter melhores resultados para a construção de um dosímetro ideal.

A partir disto, foi investigada a utilização de polímeros solúveis em água, (PPP e PPP-Br) com o intuito de se obter um dosímetro com menor toxicidade quando comparado com os dosímetros utilizando MEH-PPV, que utiliza solventes tóxicos.

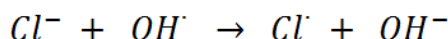
Conforme visto no estudo anterior realizado com o MEH-PPV [21], a presença dos halogênios ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ ) no meio reacional é de fundamental importância no processo de construção de um dosímetro de radiação ionizante. Os efeitos da radiação ionizante em macromoléculas são incrementados quando o fenômeno ocorre em solução aquosa [75], prevalecendo o efeito indireto da radiação, o qual promove a formação de radicais livres como o  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{H}^\cdot$  e  $\text{e}^-_{\text{aq}}$  e substâncias altamente reativas como a  $\text{H}_2\text{O}_2^\cdot$ . Esses produtos são formados por ocasião da deposição da maior parte da energia da radiação nas moléculas de água, pelo processo nomeado de radiólise da água.

Desta forma, a irradiação da água pura ou soluções diluídas consiste essencialmente em um "ato primário", produzindo espécies moleculares e radicais livres, os quais possuem alto poder de reação com o soluto [75]. Essas espécies são então:



Dentre as espécies citadas,  $OH$  e o  $e^{-aq}$  tomam relevante importância quando a irradiação é realizada com raios gama  $^{60}Co$ , devido ao fato de serem as principais espécies formadas [75].

A ação da radiação em solução pode ser modificada por vários fatores, como o pH do meio, presença de outras substâncias, concentração, presença de oxigênio, temperatura de irradiação e outros, os quais podem exercer uma radioproteção ou radio sensibilização das macromoléculas que constituem o soluto. A presença de halogênios no sistema pode contribuir para a transferência de elétrons entre os radicais, conforme a equação abaixo.



Como os radicais provenientes de solventes halogenados, assim como os radicais formados na água, são muito reativos, acreditava que na reação com a cadeia polimérica em questão, como por exemplo, adição ou substituição de radicais, cisão polimérica, ou até mesmo interações com o nitrogênio, causasse mudanças optoeletrônicas na cadeia polimérica e por consequência mudanças no espectro de absorção no UV-Vis. Portanto, um estudo desses polímeros tornou-se interessante, a fim de verificar se pequenas doses de radiação gama seriam capazes de provocar alterações expressivas em suas propriedades ópticas, sendo essas alterações a principal característica para aplicação destes como um dosímetro de baixas doses de radiação.

Partindo desses resultados, foram estudadas as propriedades dosimétricas a partir da interação com radiação gama para três polímeros: o PPP e o PPP-Br dissolvidos em água e o MEH-PPV dissolvido em clorofórmio e bromofórmio. Foi verificada a possibilidade de aplicação destes como dosímetros para doses abaixo de 100 Gy.



## 2.9 – Espectroscopia de absorção UV – Visível

Um espectrofotômetro apresenta um espectro que corresponde a diferença entre o valor da radiação incidente em um material e o da transmitida por ele nos comprimentos de onda selecionados entre 190 até 800 nm no caso da espectroscopia UV – Visível [76].

Na espectroscopia de absorção óptica, uma luz ( $I_0$ ) incide sobre um meio homogêneo e pode ser refletida ( $I_r$ ), absorvida ( $I_a$ ), transmitida ( $I_t$ ) ou espalhada ( $I_e$ ) pelo meio [77] de maneira que:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t + I_e \quad (2.3)$$

O espectro de absorbância obtido é usualmente apresentado na forma de absorbância versus comprimento de onda ( $\lambda$ ). A absorbância  $A$  é definida como o  $\log_{10}$  da razão entre os feixes de luz incidente e transmitido (equação 2.4). A concentração de um absorvente, geralmente está correlacionada linearmente com a absorbância, conforme a lei de Lambert-Beer: [77,78].

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_t} \right) = \varepsilon.c.L \quad (2.4)$$

sendo:

$A$  = Absorbância;

$\varepsilon$  = Coeficiente de absorção molar ( $M^{-1}.cm^{-1}$ );

$c$  = Concentração (M);

$L$  = Comprimento do caminho óptico;

Para uma medida de absorbância, o analito é colocado em um recipiente transparente. Contudo ocorre uma atenuação do feixe resultante devido as perdas por reflexão das interfaces ar-superfície e parede-solução, perdas por espalhamento de moléculas grandes contidas na solução e perdas que algumas vezes podem ocorrer devido a absorção pelas paredes do recipiente, conforme a figura 2.4.

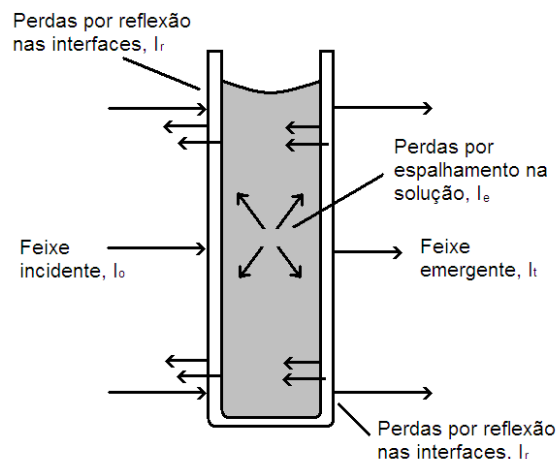


Figura 2. 4 – Perdas por reflexão e espalhamento com uma solução contida em uma célula de vidro típica. Adaptado da referência [78].

Para compensar esses efeitos, a intensidade do feixe transmitido pela solução do analito é geralmente comparada com a intensidade do feixe transmitido por uma célula idêntica contendo apenas o solvente. Portanto uma absorvância experimental próxima da absorvância verdadeira é obtida com o uso da equação 2.6; [78]

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_{\text{solvente}}}{I_{\text{solução}}} \right) \approx \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_t} \right) \quad (2.5)$$

O espectro de um composto geralmente pode ser usado para identificar sua presença na amostra. Diferentes grupos moleculares absorvem luz em comprimentos de onda característicos, sendo conhecidos como cromóforos. Os cromóforos são grupos que possuem elétrons capazes de ser promovidos para um nível de energia mais alto quando absorvem luz UV ou visível. Muitos compostos altamente coloridos contêm ou um íon de metal de transição ou várias ligações insaturadas carbono-carbono. Mudanças sutis na estrutura dos cromóforos causam deslocamentos no comprimento de onda da banda de absorção [77,78].

## 2.10 – Espectroscopia de fotoluminescência

A técnica de espectroscopia de fotoluminescência consiste em iluminar uma molécula com radiação eletromagnética apropriada, produzindo uma absorção da energia da onda eletromagnética incidente provendo elétrons dessa molécula de um estado fundamental à um estado eletrônico excitado. O tempo de vida dessa espécie excitada é curto e a energia em excesso é rapidamente devolvida ao ambiente por processos radiativos na forma de fótons (fluorescência ou fosforescência) ou por processo não-radiativos (relaxação vibracional, conversão interna e conversão externa de energia). Nem todas as moléculas são capazes de emitir energia por processos radiativos [77,78].

Em moléculas orgânicas, a fluorescência raramente decorre das transições  $\sigma^* \rightarrow \sigma$ , pois geralmente a energia necessária para que ela ocorra é pode ocasionar o rompimento de algumas de suas ligações. Com isso, a fluorescência decorre quase que exclusivamente das transições  $\pi^* \rightarrow \pi$  e  $\pi^* \rightarrow n$ .

A fração da radiação incidente que é re-enviada como fluorescência é definida como rendimento quântico,  $\Phi_f$ :

$$\Phi_f (\leq 1) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de fótons emitidos}}{\text{n}^\circ \text{ de fótons absorvidos}} = \frac{\text{Quantidade de luz emitida}}{\text{Quantidade de luz absorvida}} \quad (2.6)$$

É evidente que a eficiência quântica será menor que a unidade e pode ser extremamente pequena. O valor de  $\Phi_f$  é uma propriedade intrínseca de cada molécula. Em geral, um alto valor de  $\Phi_f$  está associado com as moléculas que possuem um grande sistema de duplas ligações conjugadas com uma estrutura relativamente rígida, devido à formação do anel. Isto é ilustrado pela intensa fluorescência exibida por moléculas orgânicas que apresentam em suas estruturas anéis aromáticos condensados [77,78].

A intensidade total da fluorescência,  $F$ , é dada pela equação:

$$F = I_a \Phi_f \quad (2.7)$$

sendo  $I_a$  a intensidade da luz absorvida e  $\Phi_f$  a eficiência quântica da fluorescência.

Na fotoluminescência, usualmente é utilizado o mesmo procedimento para se contornar as perdas por reflexão, espalhamento e absorção pelas paredes do recipiente utilizado, utilizando como linha de base, o espectro do recipiente com o solvente utilizado. Com isso é possível dizer que  $I_0 = I_a + I_t$ , sendo  $I_0$  é a intensidade de luz incidente e  $I_t$  é a intensidade de luz transmitida [78], a partir daí tem-se:

$$F = (I_0 - I_t) \Phi_f \quad (2.8)$$

e como  $I_t = I_0 10^{-\epsilon c L}$  (Lei Lambert- Beer)

$$F = I_0 (1 - 10^{-\epsilon c L}) \Phi_f \quad (2.9)$$

O termo exponencial pode ser expandido como uma série de Maclaurin para:

$$F = I_0 \Phi_f \left[ 2,303 \epsilon c L - \frac{(2,303 \epsilon c L)^2}{2!} + \frac{(2,303 \epsilon c L)^3}{3!} - \dots \right] \quad (2.10)$$

Para soluções com baixas concentrações, o valor de  $2,303 \epsilon c L$  torna-se pequeno e deste modo, os termos subsequentes entre parênteses são muito pequenos quando comparados ao primeiro termo [78]. Assim, pode-se escrever:

$$F = I_0 \cdot 2,303 \epsilon c L \Phi_f \quad (2.11)$$

A análise do efeito da concentração sobre os espectros de emissão é bastante diferente daqueles da espectroscopia eletrônica de absorção, para a qual a intensidade de absorção aumenta com a concentração, enquanto a espécie que absorve estiver na forma isolada. No caso da espectroscopia de emissão, podem ocorrer diversos tipos de processos produzidos pela concentração. Para discutir alguns tipos, pode-se considerar, quando a solução está diluída, que a emissão é aquela característica da molécula isolada [77,78]. Ao se aumentar a concentração, pode ocorrer vários tipos de processos:

- Formação de dímeros no estado eletrônico fundamental,

- Formação de dímeros no estado eletrônico excitado, ao qual se dá o nome de excímero,

- Transferência não-radiativa de energia,

- Transferência radiativa de energia.

Outros fatores que podem afetar a fluorescência são o pH da solução, a natureza do solvente e em alguns casos a temperatura.

Todos estes processos interferem com o espectro de fluorescência, quer modificando a intensidade total da banda, quer modificando a intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de fluorescência, quer dando lugar a bandas que diferem daquela atribuída à molécula isolada [77,78].

## Capítulo 3: Materiais e Métodos

### 3.1 – Materiais utilizados

Para a realização deste projeto foram utilizados o polímero Poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV), com peso molecular nominal entre 70.000 e 100.000 u., e os polímeros solúveis em água Poly {[ 2,5-bis (2-(*N,N*-diethylamino) ethoxy) -1,4 -phenylene]-*alt*-1,4-phenylene} (aqui chamados de PPP) e o Poly[(2,5-bis(2-(*N,N*-diethylammonium bromide)ethoxy)-1,4-phenylene)-*alt*-1,4-phenylene] (aqui chamado de PPP-Br), adquiridos comercialmente da empresa Sigma Aldrich e utilizados como recebido, sem qualquer tratamento prévio. Suas estruturas moleculares estão mostradas nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3.

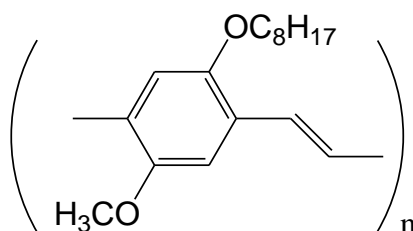


Figura 3. 1 - Poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV).

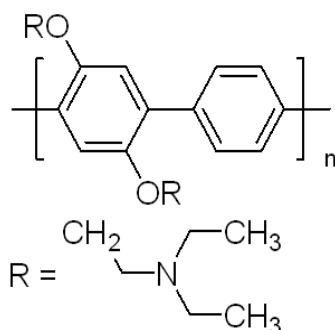


Figura 3. 2 – Poly{[2,5-bis(3-(*N,N*-diethylamino)-1-oxapropyl)-1,4-phenylene]-*alt*-1,4-phenylene} (PPP).

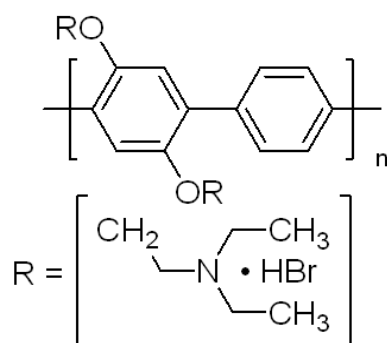


Figura 3. 3 – Poly{[2,5-bis(3-(*N,N*-diethylammonium bromide)-1-oxapropyl)-1,4-phenylene]-*alt*-1,4-phenylene} (PPP-Br).

Para a preparação das amostras foram utilizados os solventes orgânicos clorofórmio, diclorometano e tolueno da empresa Synth e bromofórmio obtido da empresa VETEC. Para os polímeros solúveis em água foram utilizada água destilada. As amostras foram armazenadas em frascos de vidro de 4 mL, 15x45mm, com tampa rosqueável e septo de PTFE/Silicone (WHEATON VIAL SAMPLE).

## **3.2 – Métodos**

### **3.2.1 – Preparação das amostras**

Para preparar as soluções a serem irradiadas, foram feitas inicialmente soluções estoque. As soluções estoque tinham concentrações de vinte a duzentas vezes maiores que as concentrações das amostras. Isso é necessário, pois tem-se que levar em conta os seguintes fatores: erros de pesagem, erros de diluição e custo do polímero e dos solventes. Foi utilizada uma balança analítica eletrônica marca Shimadzu, modelo AY220, com cinco casas decimais, podendo-se pesar quantidades de até 1 mg do polímero, com erro de 2%. A pesagem foi realizada em pedaços pequenos de papel alumínio, utilizando-se luvas para evitar que a gordura das mãos interferisse na pesagem. A dissolução dos polímeros nos solventes foi feita colocando-se diretamente o polímero pesado em um béquer (ou em um frasco com tampa rosqueável de 50 mL) e adicionando-se o volume de solvente equivalente ao

volume final da solução. A diferença de volume do solvente com e sem polímero é muito pequena e pode ser ignorada. Ao utilizar solventes voláteis, foram utilizados os frascos de 50 mL, para soluções com volumes pequenos, ou béquer mantidos tampado com papel alumínio, para volumes grandes, a fim de evitar evaporação excessiva dos solventes. A solução estoque foi diluída para a concentração desejada em outro béquer e sem seguida separada diretamente nos frascos Wheaton, com a finalidade de se manter uma padronização nas concentrações das amostras evitando diferença nas concentrações devido a várias diluições. A ideia é manter as amostras padronizadas, uma vez que pode se utilizar o mesmo vidro de solvente para preparar várias amostras e compará-las. Para soluções em tolueno, onde a solubilidade é pequena, não se pôde preparar soluções estoque muito concentradas, então aumentou-se o volume para não ter de pesar quantidades muito pequenas, o que aumentaria o erro.

Durante a preparação das amostras, tomou-se a precaução de protegê-las da luz, embrulhando cada frasco com papel alumínio, a fim de evitar um possível efeito de foto-reação, e após preparadas foram estocadas em uma geladeira.

Inicialmente foi estudada a aplicabilidade dos polímeros conjugados solúveis em água [79] como dosímetro de radiação gama, a fim de minimizar a toxicidade quando comparado com o dosímetro de MEH-PPV solúvel apenas em solventes halogenados. Os testes iniciais foram realizados com algumas concentrações tomando como base estudos anteriores.

Para os polímeros solúveis em água, foram utilizados os mesmos procedimentos citados, no entanto o polímero PPP não se apresentou completamente solúvel em água pura, mesmo ficando por 3 horas no ultra-som à temperatura ambiente, então segundo procedimentos da literatura [80], o composto foi dissolvido em solução aquosa de HCl 1Molar.

As amostras foram divididas em varias concentrações, e para cada concentração, as amostras foram irradiadas com 1 e 30 Gy em duplicata, ou seja, para cada dose de radiação, foram utilizadas 2 amostras a fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados (neste trabalho foram separadas em amostra



A e amostra B). Uma amostra de cada concentração não foi submetida à irradiação, pois foram utilizadas como amostras de referência.

O polímero MEH-PPV foi diluído nos solventes; clorofórmio, bromofórmio, em misturas entre bromofórmio e clorofórmio e misturas entre bromofórmio e tolueno. Essas misturas foram preparadas nas proporções de 1:100, 1:10 e 1:1, sendo a menor parte para o clorofórmio e tolueno em relação ao bromofórmio. Esses solventes foram escolhidos tendo como base os resultados anteriormente obtidos pelo grupo, onde os mesmos demonstraram sensibilidade para baixas doses e possibilidade de obtenção de um sistema dosimétrico adequado às medidas de baixas doses, menores do que 1Gy.

Foram utilizadas 3 concentrações e as amostras foram submetidas a vários testes com doses variando desde 0,01 Gy até 90 Gy. Cada amostra foi irradiada com uma única dose, ou seja, não foram submetidas a efeitos acumulativos de doses. A tabela 3.1 apresenta os polímeros e as concentrações utilizadas.

Tabela 3.1 - Concentrações de cada amostra para cada polímero.

<b>PPP</b>	<b>PPP-Br</b>	<b>MEH-PPV</b>
Concentração (mg/mL)	Concentração (mg/mL)	Concentração (mg/mL)
0,3000	0,3000	0,0375
0,1500	0,1500	0,0125
0,0750	0,0750	0,0080
0,0500	0,0500	-
0,0375	0,0375	-
0,0187	0,0187	-
0,0010	0,0010	-

A Figura 3.4 apresenta o frasco onde foi armazenada uma das amostras.



Figura 3. 4 – Amostra preparada

### 3.2.2 – Metodologia das irradiações.

As amostras submetidas à irradiação foram irradiadas em uma Unidade de cobaltoterapia – Marca CGR – Modelo Alcyon II (Figura 3.5), localizada no Hospital das Clínicas da UNESP de Botucatu, por intermédio do Prof. Dr. Marco Antonio Rodrigues Fernandes. As irradiações foram realizadas em temperatura por volta de 25 °C e no escuro, para evitar a degradação induzida pela luz visível.



Figura 3. 5 – Unidade de Cobaltoterapia presente no Hospital das Clínicas da UNESP de Botucatu.

As amostras foram irradiadas colocando-as sobre uma placa de 0,44 cm de poli(metil metacrilato) (PMMA) (Figura 3.6) e cobrindo-as com uma placa de build'up de 0,5cm de espessura para garantir equilíbrio eletrônico correto para os fótons de raios gama com energia de 1.25 MeV [81]. Para garantir o retroespalhamento, as amostras foram posicionadas sobre um bloco de PMMA de 10 cm de espessura. O tamanho do campo de radiação foi de 30cm x 30cm e a superfície das amostras ficou a 80 cm de distância da fonte (Distância Fonte-Superfície – DFS). O rendimento da unidade de cobaltoterapia utilizada era 168,50 cGy/min. O tempo de exposição variou dependendo da dose que se deseja depositar e foi calculado considerando o rendimento do feixe na ocasião da irradiação. Cada amostra foi irradiada com apenas uma dose específica, portanto, não sendo irradiadas sucessivas vezes. Uma representação esquemática do aparato experimental utilizado está mostrada na Figura 3.7.



Figura 3. 6 – Amostras acondicionadas em porta amostras de PMMA para irradiação na unidade de cobaltoterapia.

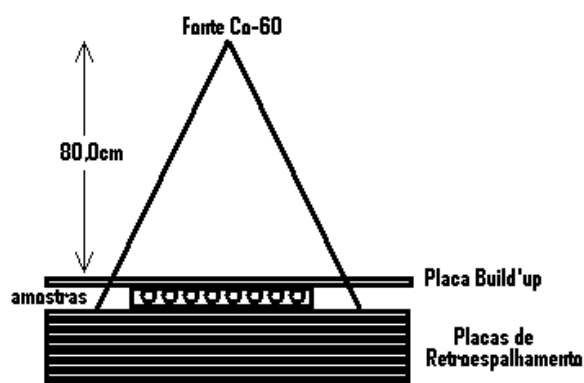


Figura 3. 7 - Representação esquemática do aparato experimental.

### 3.2.3 – Medidas de absorção no UV-Visível e Fluorescência

Após a irradiação as soluções foram colocadas em uma cubeta de quartzo, sem qualquer diluição, para realização de medidas de espectroscopia UV-VIS. O equipamento utilizado é o modelo UVmini-1240 da marca SHIMADZU. A região do espectro utilizada foi de 190 até 700 nm. Para as análises dos espectros foi avaliado se houve ou não alguma alteração no comprimento de onda do pico principal de absorção óptica após as amostras serem irradiadas. Esse valor é obtido encontrando-se o valor de máxima

absorbância do pico principal de absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) através do Software Origin 8.0 .

Transições eletrônicas entre estados não localizadas (transições HOMO-LUMO ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )) são as responsáveis pelas bandas de absorção óptica para os polímeros MEH-PPV [82] e para os polímeros PPP e PPP-Br [79]. O MEH-PPV possui o pico principal de absorção óptica por volta 495 nm, já os polímeros solúveis em água, o pico principal de absorção óptica é em torno de 349 nm. Os espectros foram obtidos antes e depois das amostras serem irradiadas.

As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofotômetro de fluorescência, modelo Cary Eclipse da marca Varian. Os valores de excitação utilizados foram obtidos primeiramente com a opção do equipamento que faz uma varredura do espectro e encontra um valor de excitação onde se tem a maior emissão para cada amostra. Após essas análises foram realizados testes manuais, alterando tamanho de fendas e comprimentos de onda da excitação, observando qual apresentaria a melhor resposta para cada amostra.

Todos os espectros foram corrigidos, tomando-se como linha de base, a absorção óptica e fluorescência dos solventes utilizados.

## Capítulo 4: Resultados e discussões

### 4.1 – Polímeros solúveis em água

Para o polímero PPP, foram obtidos primeiramente os espectros de absorção óptica para as concentrações da tabela 3.1, e observou-se que as concentrações de 0,3000 mg/mL e 0,0010 mg/mL não eram interessantes para este trabalho, deste modo não foram utilizadas. A concentração de 0,3000 mg/mL ultrapassou o limite de detecção do espectrofotômetro estourando a escala, sendo necessária uma diluição da amostra para possíveis análises o que acarretaria erros devido à diluições. Para a concentração de 0,0010 mg/mL observou-se que a intensidade da banda de absorção era muito pequena dificultando posteriores análises. Para o polímero PPP-Br não foram utilizadas as concentrações de 0,300 mg/mL, 0,1500 mg/mL e 0,0010 mg/mL pelos mesmos motivos das amostras de PPP.

Para as amostras de PPP em HCl 1M Analisou-se diferentes concentrações (0,150 mg/mL; 0,075 mg/mL; 0,05 mg/mL; 0,0375 mg/mL; 0,0187 mg/mL) sob a irradiação gama de  $^{60}\text{Co}$ , utilizando os procedimentos de preparação e irradiação citados anteriormente. As amostras foram irradiadas com doses de 1,0 Gy e 30,0 Gy, e os resultados dos espectros de absorção estão mostrados nos gráficos das Figuras 4.1 a 4.5 a seguir:

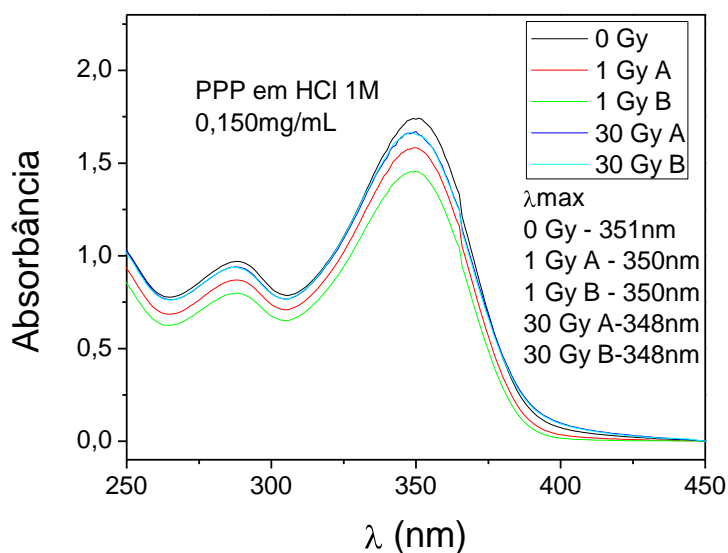


Figura 4. 1 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,150 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

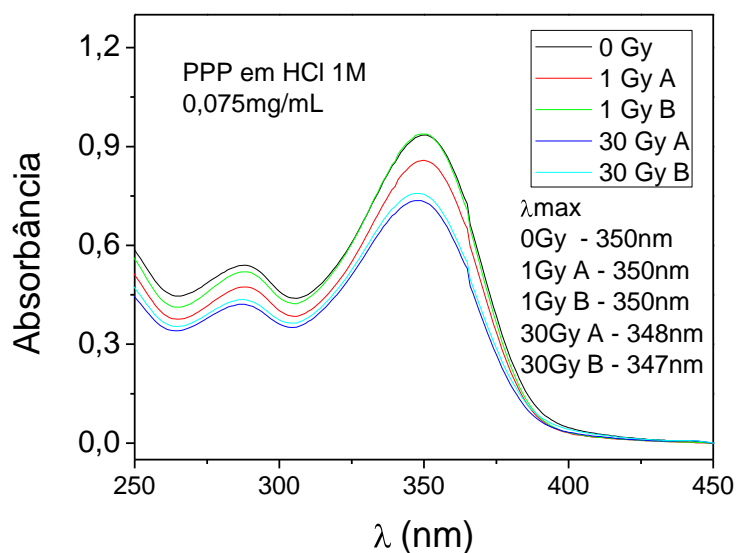


Figura 4. 2 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,0750 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

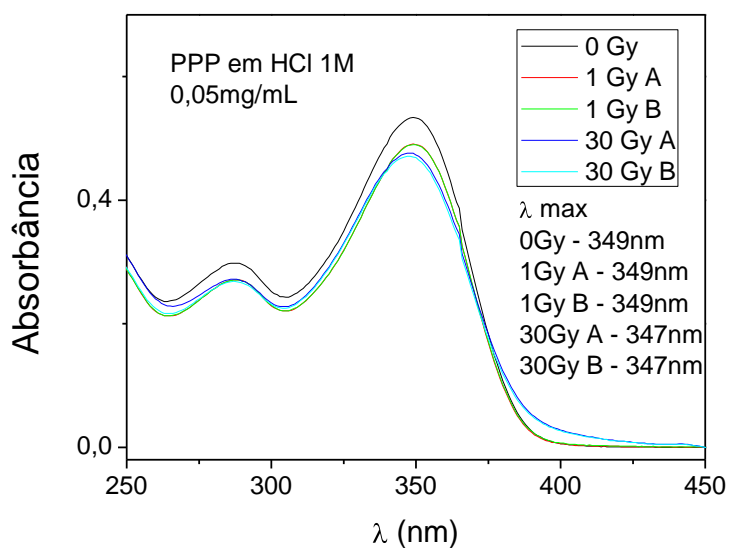


Figura 4. 3 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,0500 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

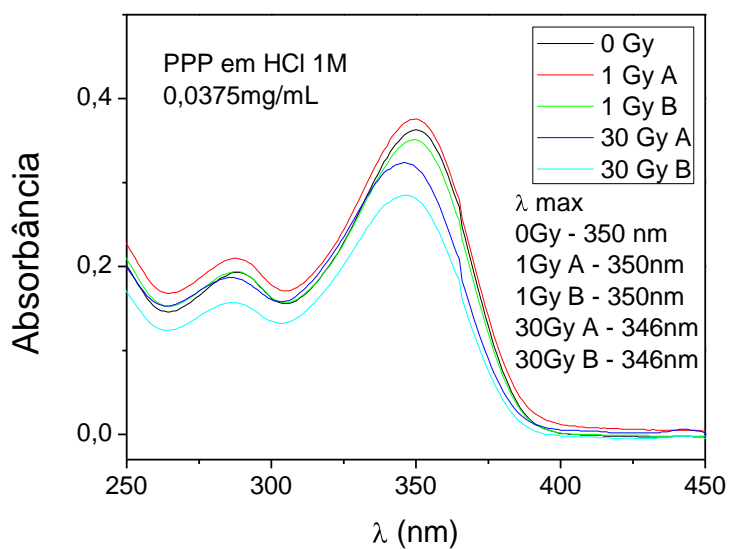


Figura 4. 4 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

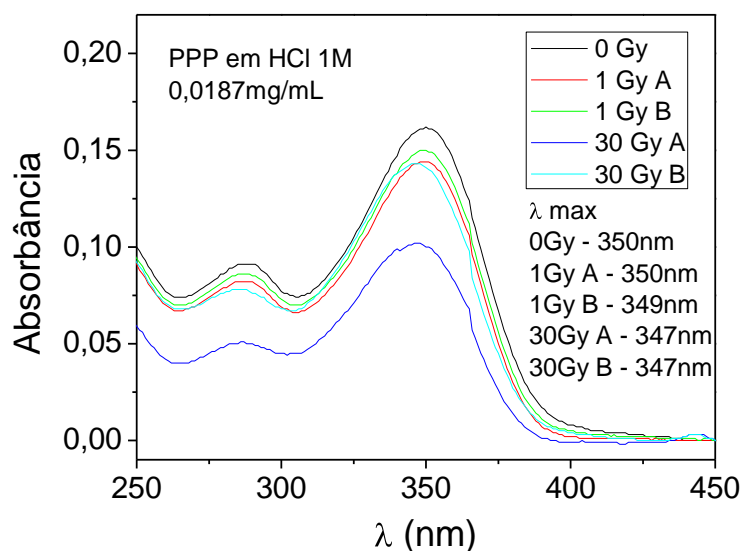


Figura 4. 5 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP com concentração de 0,0187 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

Observando os espectros não foram obtidos os resultados esperados, pois a posição do pico principal ( $\lambda_{max}$ ) após a irradiação teve uma alteração muito sutil e para alguns casos fica dentro erro do equipamento, que é de  $\pm 1$ nm. Em algumas amostras, ocorre uma diminuição da absorbância para as doses de 30 Gy, mas para outras a diminuição não ocorre. Então não é possível dizer que esse efeito possui influencia direta das irradiações.

Para o polímero PPP-Br totalmente solúvel em água o estudo foi realizado com as concentrações de 0,075; 0,050; 0,0375 e 0,0187mg/mL, as amostras foram irradiadas com doses de 1,0 Gy e 30,0 Gy, e as análises de UV-Vis estão mostradas nas Figuras 4.6 a 4.9 a seguir:



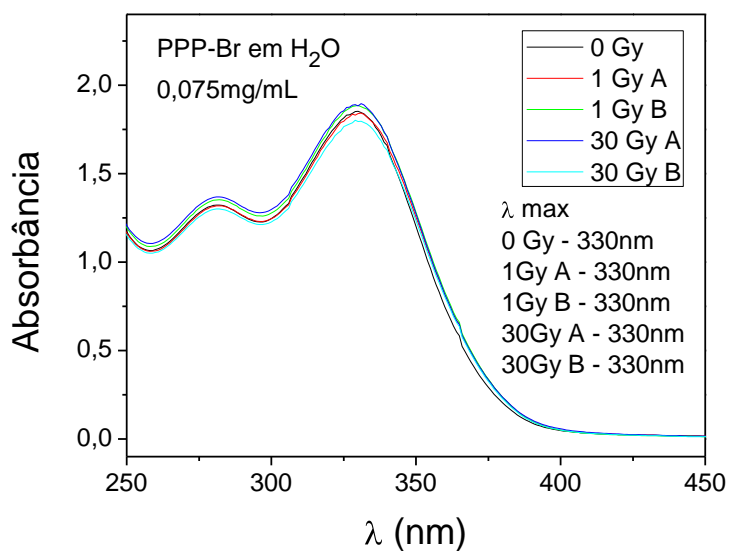


Figura 4. 6 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP Br com concentração de 0,075 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

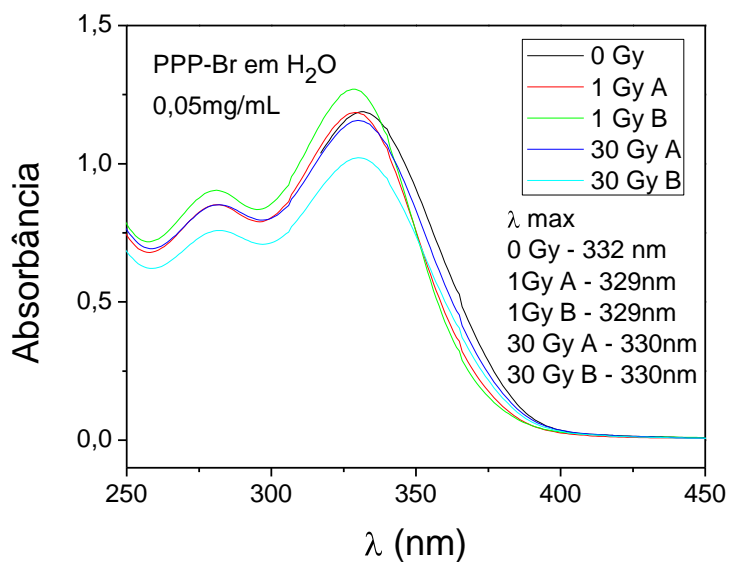


Figura 4. 7 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP Br com concentração de 0,05 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

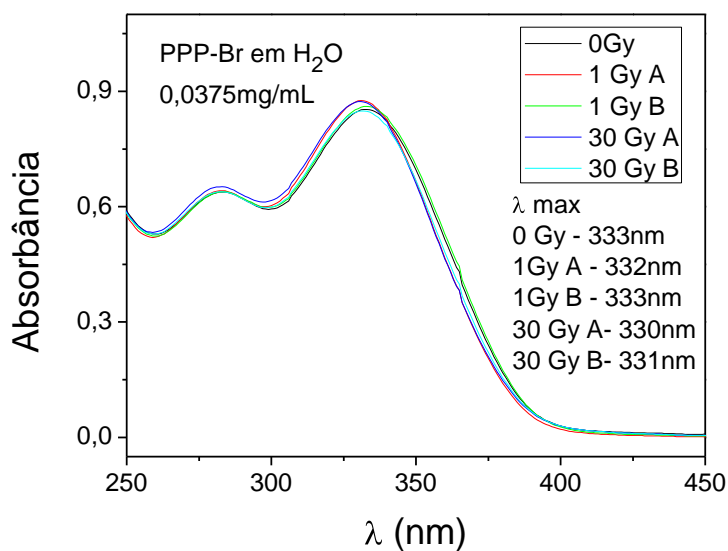


Figura 4. 8 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP Br com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

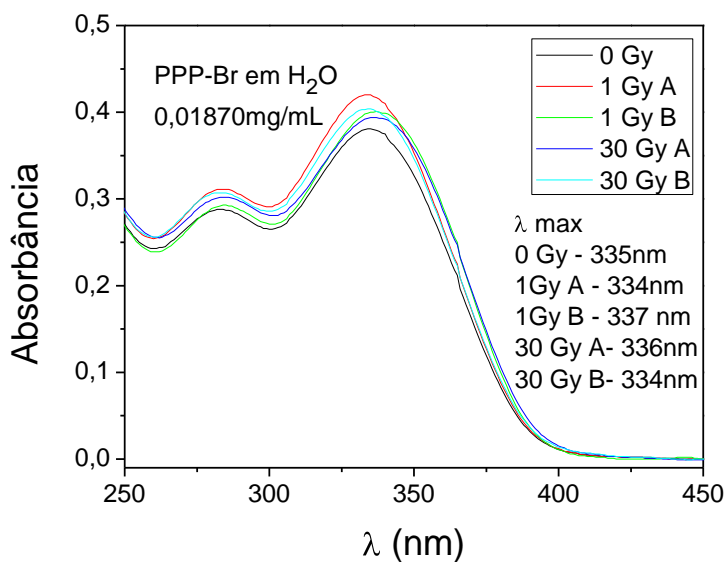


Figura 4. 9 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP Br com concentração de 0,0187 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

Para as amostras de PPP-Br, também não foram observados deslocamentos significativos da posição do pico principal ( $\lambda$  max) após serem irradiadas.

Portanto, observando os resultados das amostras em água, não foi possível dizer que ocorreu algum efeito de *shift*, pois o deslocamento é muito pequeno, ficando dentro do erro do equipamento para a maioria das amostras.

Como os resultados para os polímeros solúveis em água não foram interessantes para a finalidade dosimétrica, tentou-se preparar um dosímetro com o polímero PPP, mas no solvente clorofórmio, onde ele também é solúvel com a esperança de apresentar um comportamento semelhante ao MEH-PPV também solúvel em clorofórmio. Os espectros de absorção óptica estão apresentados a seguir.

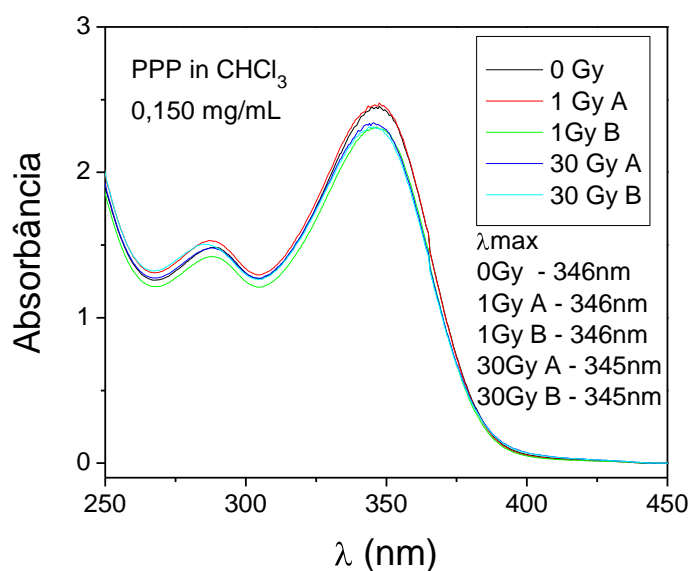


Figura 4. 10 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em CHCl<sub>3</sub> com concentração de 0,150 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

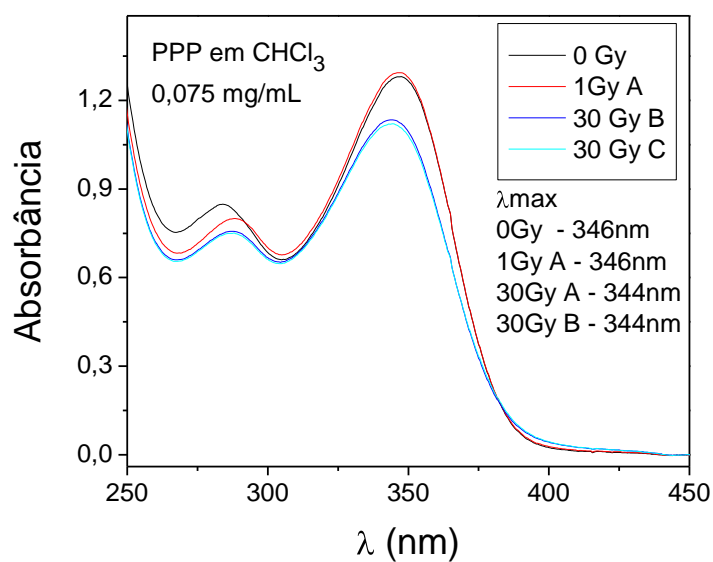


Figura 4. 11 – Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em  $\text{CHCl}_3$  com concentração de 0,075 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

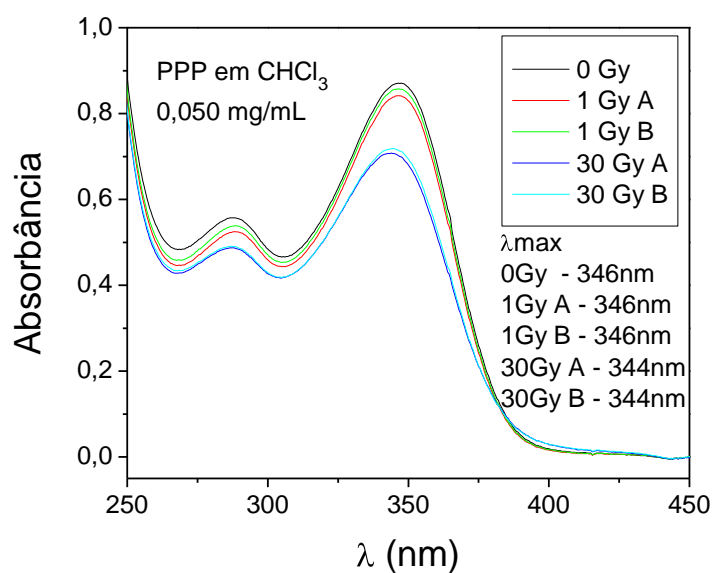


Figura 4. 12 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em  $\text{CHCl}_3$  com concentração de 0,050 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

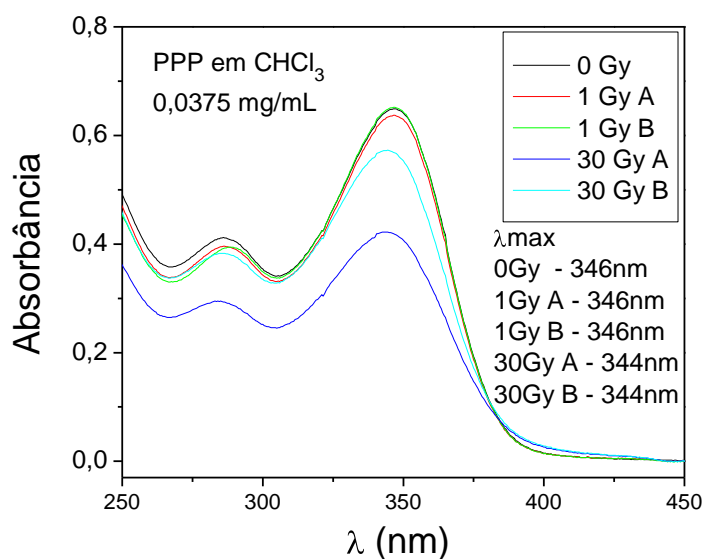


Figura 4. 13 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em  $\text{CHCl}_3$  com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

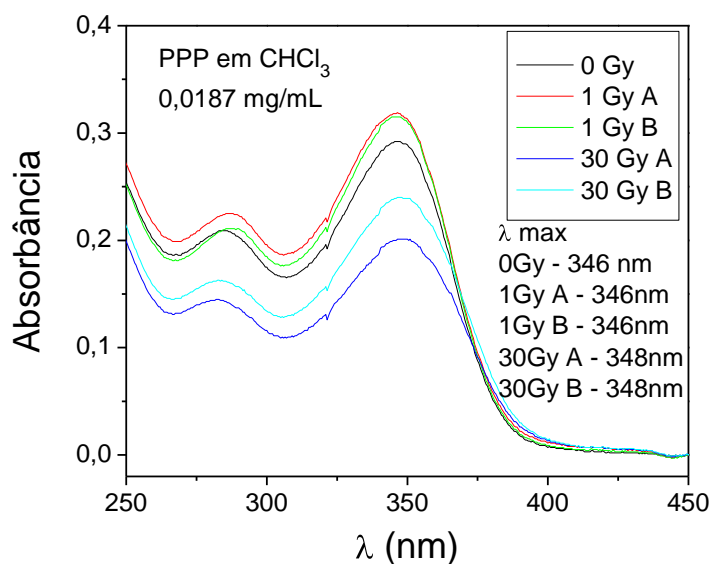


Figura 4. 14 - Espectro de absorção óptica das amostras de PPP em  $\text{CHCl}_3$  com concentração de 0,0187 mg/mL e irradiadas com doses de 1 Gy e 30 Gy.

Os resultados para o polímero PPP em clorofórmio também não apresentaram o comportamento dosimétrico esperado, não apresentando deslocamentos significativos do pico máximo de absorção óptica.

Alguns estudos recentes de simulação computacional foram realizados pelo grupo e tentam explicar o não deslocamento do pico principal e redução

da intensidade de absorção para as amostras dos polímeros solúveis em água após serem irradiados. A simulação mostra que as cadeias poliméricas para esses polímeros são compostas por alguns monômeros e que uma possível quebra da cadeia pela radiação, ou interação com os radicais formados na água, pode acarretar uma quebra da cadeia em certas regiões. Essa quebra da cadeia polimérica, pela simulação, não ocasiona deslocamento dos picos, mas ocasiona uma redução na intensidade de absorção.

A fim de se encontrar alguma alteração mais significativa devido à radiação, foram realizadas medidas de fluorescência apenas para estes polímeros, para o polímero MEH-PPV não foram realizadas estas medidas, pois os resultados foram satisfatórios com relação à absorção óptica sem contar a dificuldade de se analisar espectros de fluorescência de compostos orgânicos. As análises de fluorescência foram concomitantemente realizadas e nenhum resultado satisfatório foi obtido, para o propósito dosimétrico. As figuras 4.14 a 4.18 apresentam os espectros de emissão para as amostras de PPP em HCl 1M com excitação em 318 nm. Esse valor de excitação foi obtido conforme descrito na sessão 3.2.3.

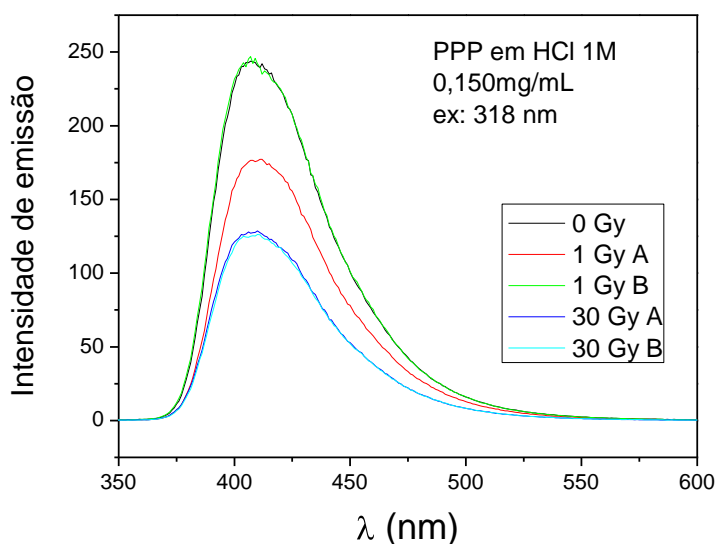


Figura 4. 15 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,150 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.

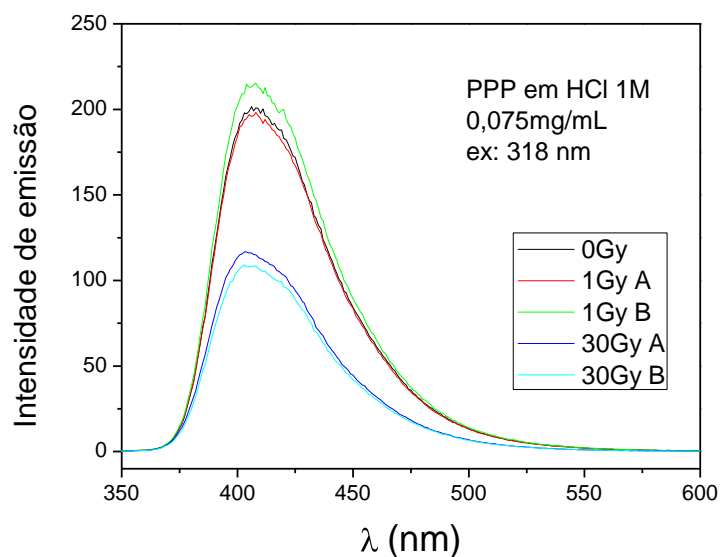


Figura 4. 16 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,075 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.

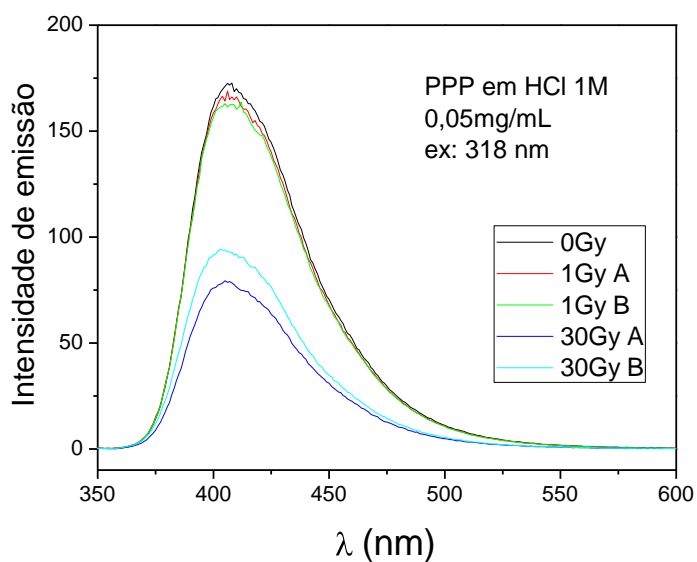


Figura 4. 17 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,05 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.

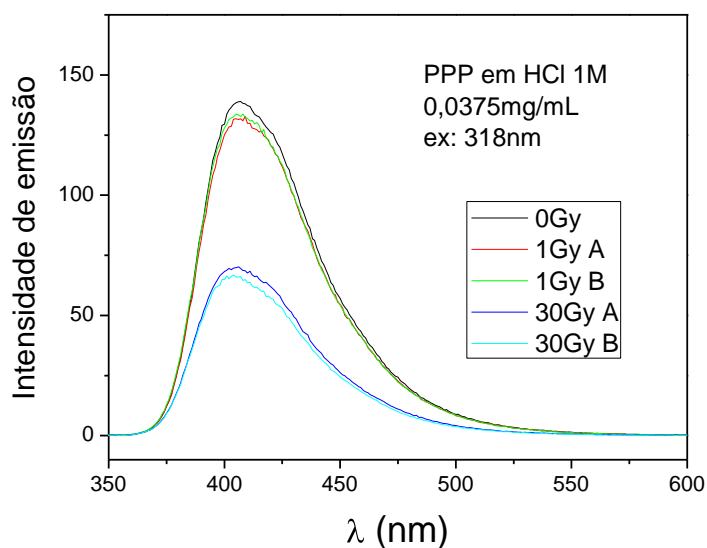


Figura 4. 18 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,0375 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.

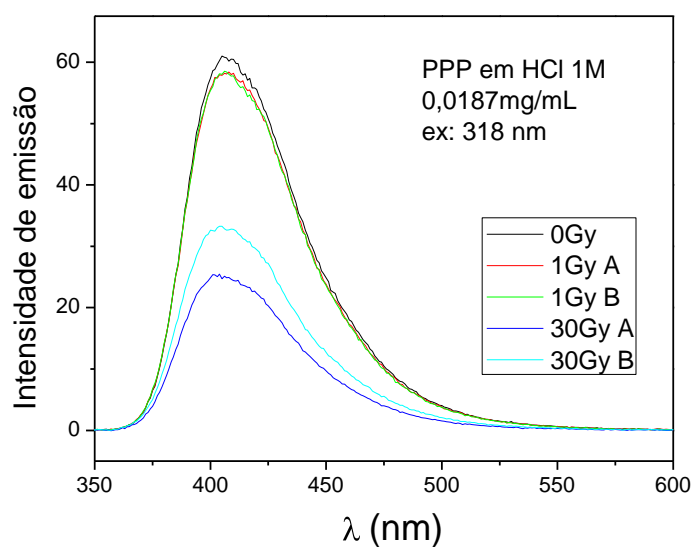


Figura 4. 19 - Espectro de emissão das amostras de PPP em HCl 1M com concentração de 0,0187 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 318 nm.

Os espectros de emissão para as amostras de PPP-Br em água estão apresentados a seguir. As amostras foram excitadas em 254 nm e esse valor foi obtido conforme descrito na sessão 3.2.3.



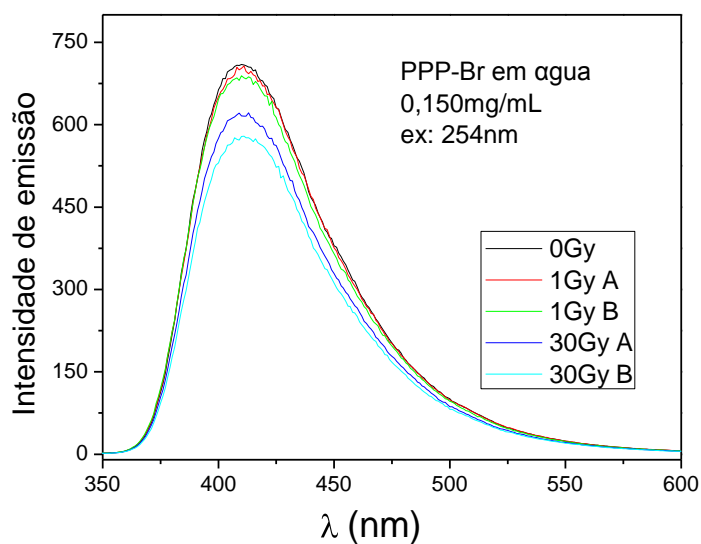


Figura 4. 20 - Espectro de emissão das amostras de PPP-Br em água com concentração de 0,150 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 254 nm.

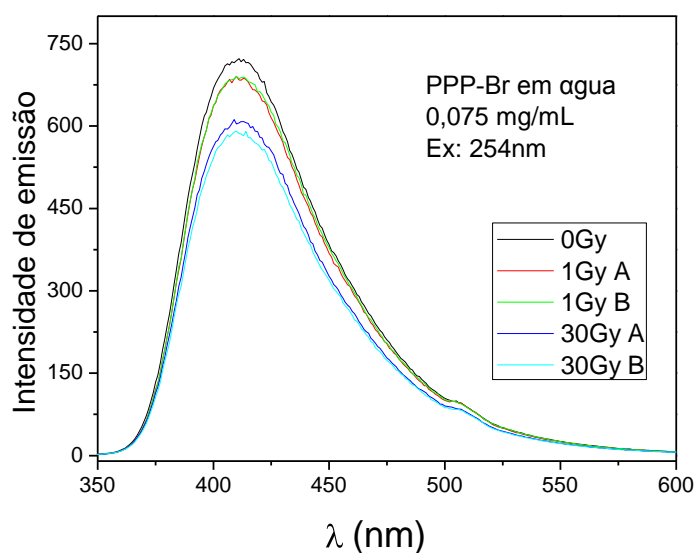


Figura 4. 21 - Espectro de emissão das amostras de PPP-Br em água com concentração de 0,075mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 254 nm.

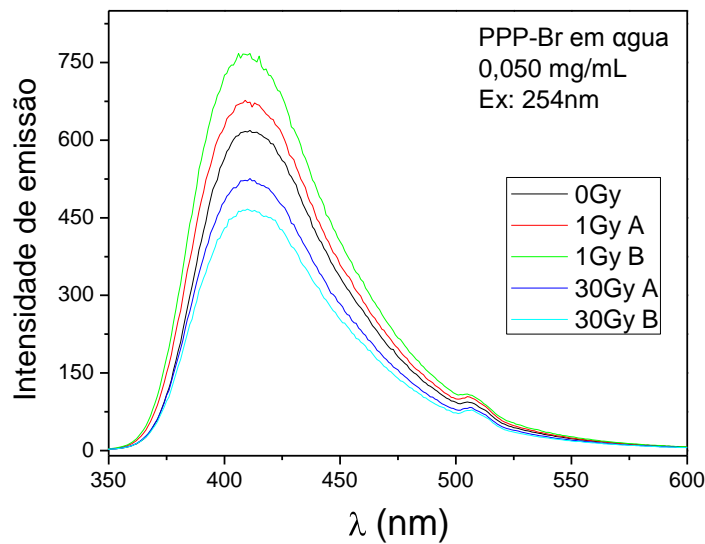


Figura 4. 22 - Espectro de emissão das amostras de PPP-Br em água com concentração de 0,050 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 254 nm.

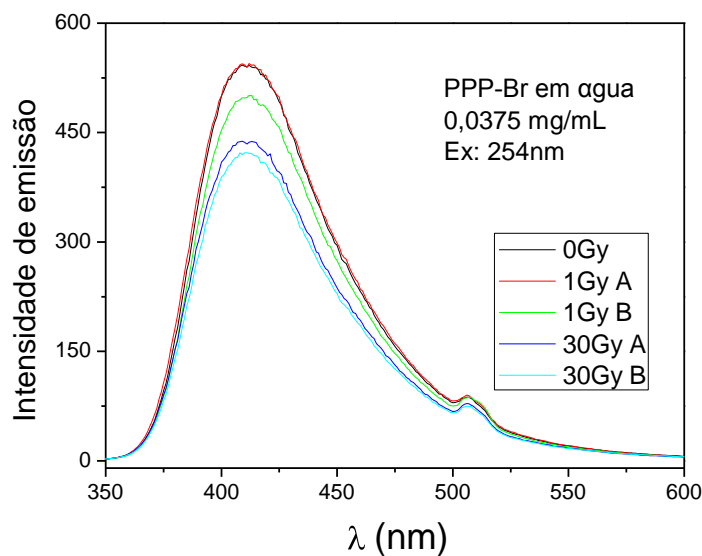


Figura 4. 23 - Espectro de emissão das amostras de PPP-Br em água com concentração de 0,0375 mg/mL com doses de 1 Gy e 30 Gy e excitação em 254 nm.

Observando os espectros de fluorescência para os polímeros PPP e PPP-Br, percebe-se que para todas as amostras não houve deslocamento dos picos de emissão. No entanto percebe-se uma redução na intensidade das

amostras irradiadas com 30Gy de radiação gama. Essa redução de intensidade pode ser ocasionada por algum composto formado na água após irradiada alterando parcialmente a composição do solvente, o que pode acarretar em uma redução na intensidade de emissão [77,78]. Para as amostras em água, acredita-se que seja o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado após as amostras serem irradiadas, ocasione essa alteração na composição do solvente. Essa hipótese foi proposta tomando-se como base a irradiação do clorofórmio, onde é formado diclorometano na solução após ser submetida à irradiação [83]. No entanto mais estudos serão necessários para se compreender este fenômeno.

## **4.2 – Dosímetro de MEH-PPV**

Paralelamente aos polímeros solúveis em água, foram estudadas as propriedades dosimétricas do polímero MEH-PPV em bromofórmio, clorofórmio, misturas de bromofórmio com clorofórmio e misturas entre bromofórmio e tolueno.

### **4.2.1 – MEH-PPV em bromofórmio.**

Como os resultados obtidos anteriormente pelo grupo mostram que para o bromofórmio a sensibilidade é grande para dose de 1 Gy, um estudo com doses abaixo de 1 Gy foi realizado, pois esta é a faixa de detecção utilizada na dosimetria pessoal. As amostras foram irradiadas com as doses de 0,01 Gy, 0,05 Gy, 0,10 Gy, 0,20 Gy, 0,30 Gy, 0,40 Gy, 0,60 Gy, 0,80 Gy e 1,00 Gy. As figuras 4.24; 4.25 e 4.26 apresentam os espectros de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em bromofórmio com as concentrações de 0,0375 mg/mL; 0,0125 mg/mL e 0,0080 mg/mL respectivamente. Para melhor visualização dos espectros, será apresentado apenas um espectro por dose ao invés de dois, pois as amostras foram feitas e analisadas em duplicata.

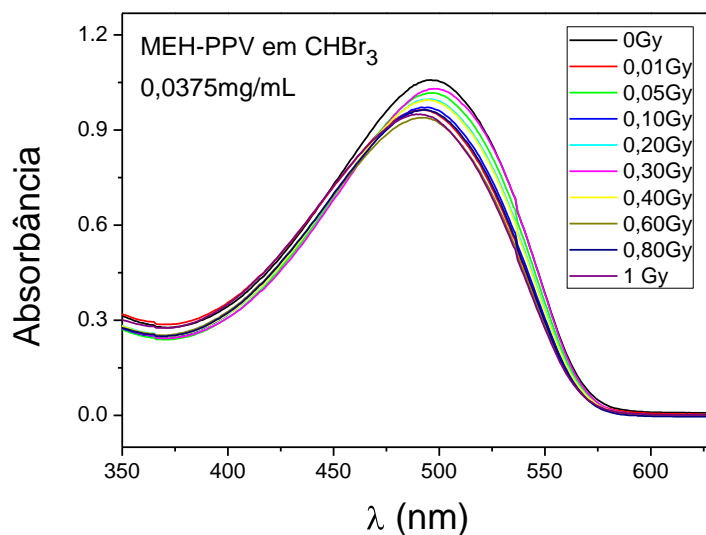


Figura 4. 24 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em  $\text{CHBr}_3$  com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses inferiores à 1 Gy.

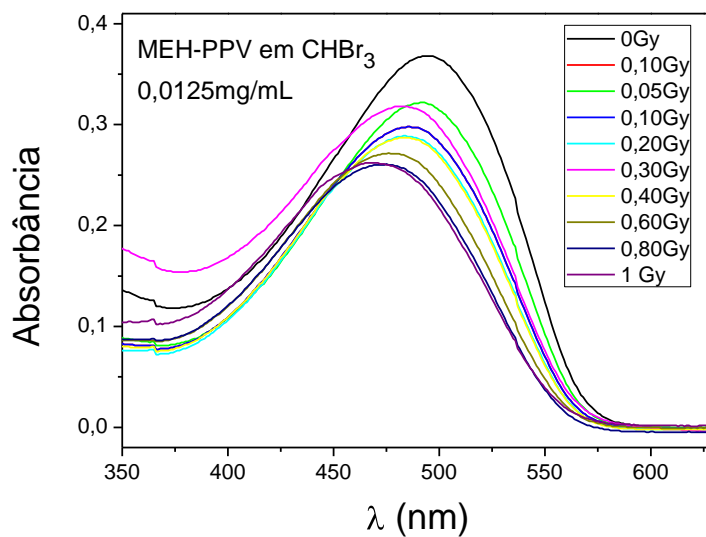


Figura 4. 25 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em  $\text{CHBr}_3$  com concentração de 0,0125 mg/mL e irradiadas com doses inferiores à 1 Gy.

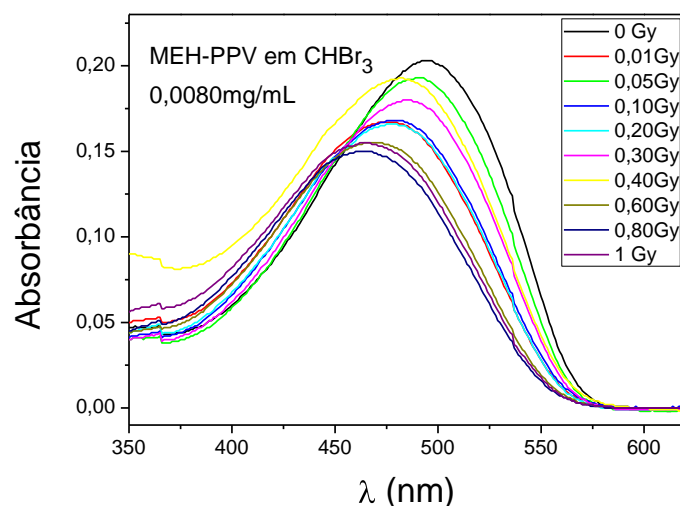


Figura 4. 26 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em  $\text{CHBr}_3$  com concentração de 0,0080 mg/mL e irradiadas com doses inferiores à 1 Gy.

Para poder avaliar melhor se houve ou não um comportamento linear do deslocamento do pico principal de absorção, os valores do deslocamento do pico principal ( $\Delta\lambda_{\text{max}}$ ) foram colocados em um gráfico Deslocamento do pico *versus* Dose. Abaixo são apresentados os gráficos (Figuras 4.27, 4.28 e 4.29) considerando a Deslocamento do pico *versus* a Dose para as três concentrações analisadas de soluções de MEH-PPV em bromofórmio.

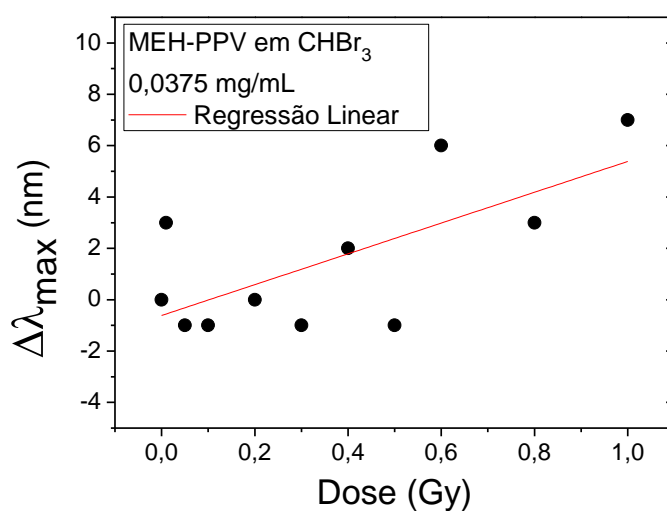


Figura 4. 27 - Gráfico Deslocamento do pico *versus* Dose para a concentração 0,0375 mg/mL.

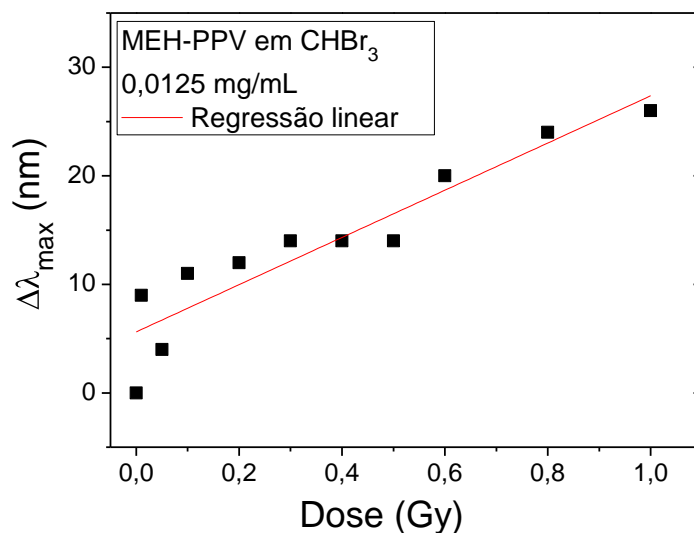


Figura 4. 28 - Gráfico Deslocamento do pico *versus* Dose para a concentração 0,0125 mg/mL.

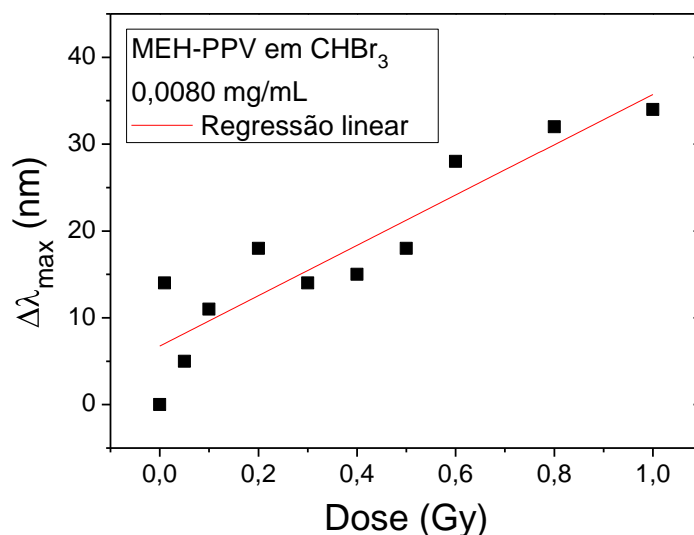


Figura 4. 29 - Gráfico Deslocamento do pico *versus* Dose para a concentração 0,0080 mg/mL.

Observando os resultados, percebe-se que para a concentração de 0,0375 mg/mL o efeito da radiação gama no deslocamento não foi linear com a dose apesar de aparentemente apresentar uma aumento com o aumento da dose recebida. Já para as concentrações de 0,0125 e 0,0080 mg/mL os resultados mostram uma certa linearidade.

Através do software Origin 8.0 foi traçada a regressão linear de todos os pontos e foram obtidos a inclinação da reta e o coeficiente de correlação para os valores da posição do pico *versus* dose para as três concentrações através da equação  $Y=aX+b$ . A tabela 4.1 apresenta os valores da inclinação da reta para as amostras de MEH-PPV em bromofórmio. A inclinação da reta está diretamente relacionada com a sensibilidade do dosímetro à radiação recebida, quanto maior a inclinação da reta, maior a sensibilidade.

Tabela 4.1 - Valores das inclinações da reta para as amostras de MEH-PPV em bromofórmio.

<b>Concentração das amostras</b>	<b>Inclinação da reta</b>	<b>Coeficiente de correlação <math>R_L</math></b>
0,0375 mg/mL	5,998 ± 2,087	0,4206
0,0125 mg/mL	21,74 ± 2,77	0,8586
0,0080 mg/mL	28,97 ± 4,23	0,8209

Observando os resultados das inclinações da reta percebe-se que conforme a concentração do MEH-PPV na solução é diminuída, maior é a sensibilidade do sistema à radiação gama.

#### **4.2.2 – MEH-PPV em clorofórmio.**

Inicialmente para as amostras de MEH-PPV em clorofórmio foi estudada a capacidade de detecção de doses inferiores a 1 Gy. Os resultados anteriores mostraram que amostras com concentrações acima de 0,0375 mg/mL não eram capazes de detectar doses inferiores a 1 Gy, com isso preparou-se amostras com a concentração mais baixa (0,0080 mg/mL), pois, pelos resultados anteriormente obtidos pelo grupo e os resultados das amostras de MEH-PPV em bromofórmio já apresentados, foi possível observar que quanto menor a concentração do polímero na solução, maior é a sensibilidade à radiação gama. A Figura 4.30 apresenta os espectros de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em clorofórmio com concentração de 0,0080 mg/mL

irradiadas com as doses de 0,01 Gy, 0,05 Gy, 0,10 Gy, 0,20 Gy, 0,30 Gy, 0,40 Gy, 0,50 Gy, 0,60 Gy, 0,80 Gy e 1,00 Gy.

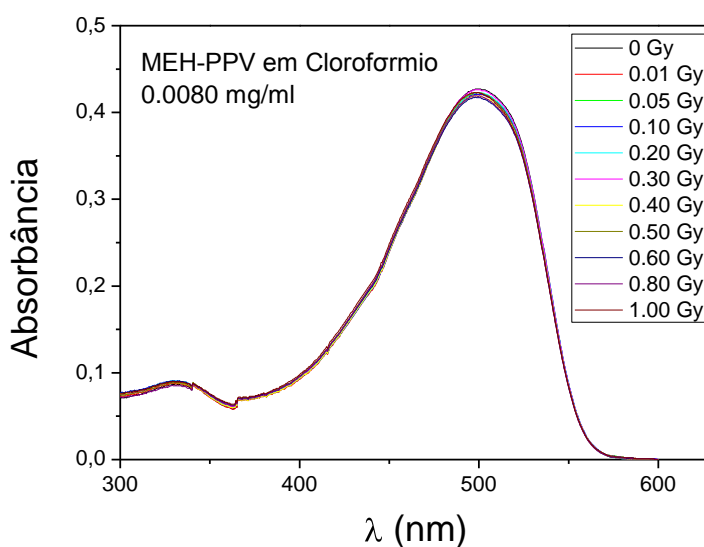


Figura 4. 30 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em  $\text{CHCl}_3$  com concentração de 0,0080 mg/mL e irradiadas com doses inferiores à 1 Gy.

Analisando a Figura 4.30 observa-se que as amostras de MEH-PPV em clorofórmio mesmo com a concentração mais baixa do estudo não apresentaram resposta significativa à radiação gama. Então estudou-se as propriedades dosimétricas para doses acima de 1 Gy.

Para as doses acima de 1 Gy foram utilizadas as concentrações de 0,0375; 0,0125 e 0,0080 mg/mL em clorofórmio e as amostras foram irradiadas com doses de 1 Gy, 5 Gy, 10 Gy, 15 Gy, 20 Gy, 25 Gy, 30 Gy, 50 Gy, 70 Gy e 90 Gy. Os espectros são apresentados nas figuras a seguir.



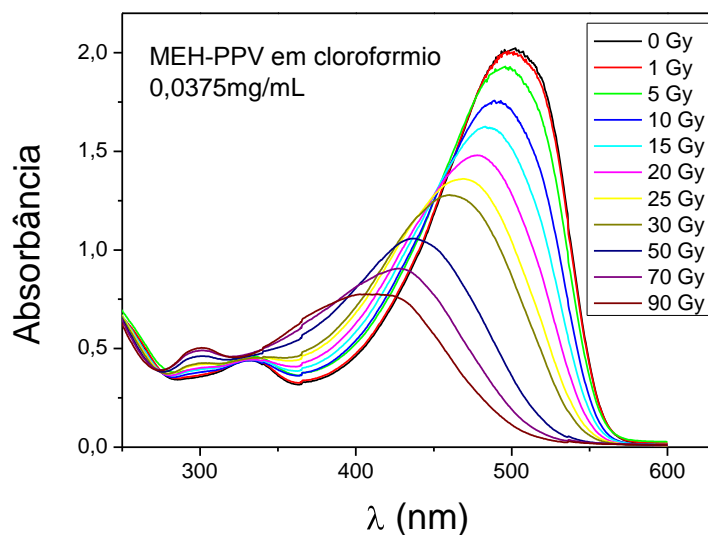


Figura 4. 31 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em  $\text{CHCl}_3$  com concentração de 0,0375 mg/mL e irradiadas com doses entre 1 Gy e 90 Gy.

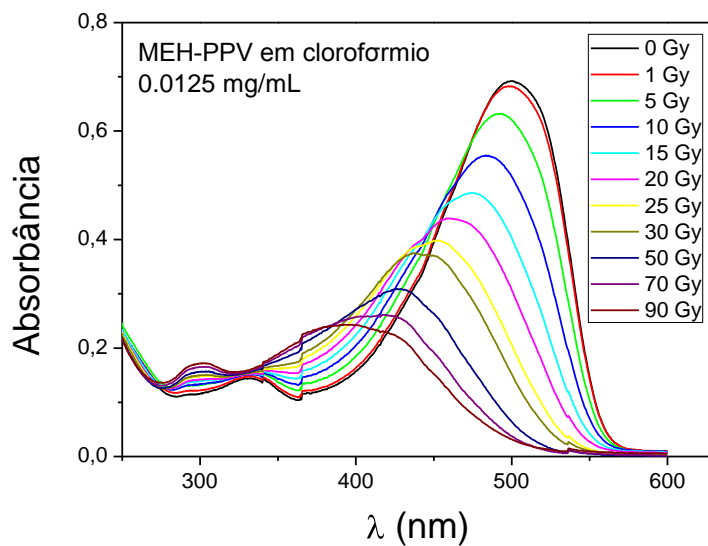


Figura 4. 32 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em  $\text{CHCl}_3$  com concentração de 0,0125 mg/mL e irradiadas com doses entre 1 Gy e 90 Gy.

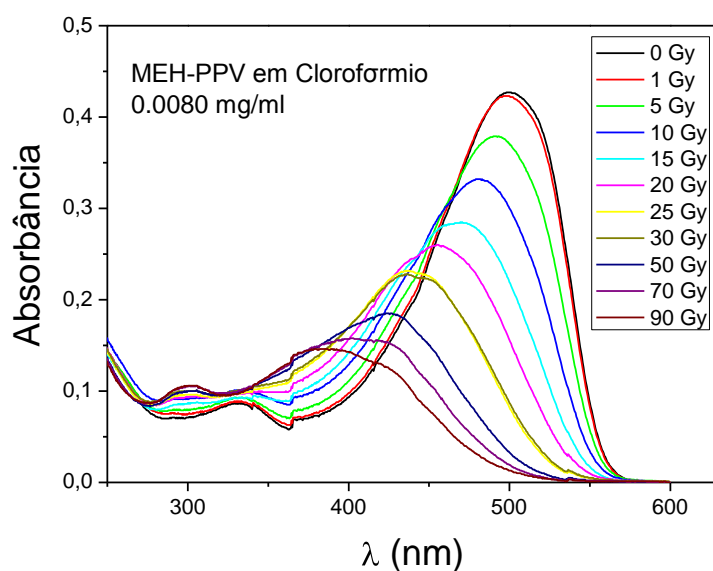


Figura 4. 33 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV em  $\text{CHCl}_3$  com concentração de 0,0080 mg/mL e irradiadas com doses entre 1 Gy e 90 Gy.

Assim como para o MEH-PPV em bromofórmio são apresentados os gráficos Deslocamento do pico *versus* Dose para uma melhor avaliação dos deslocamentos do pico principal de absorção óptica. As figuras 4.34, 4.35 e 4.36 apresentam os gráficos Deslocamento do pico *versus* Dose para as concentrações de 0,0375; 0,0125 e 0,0080 mg/mL para as amostras de MEH-PPV em clorofórmio.

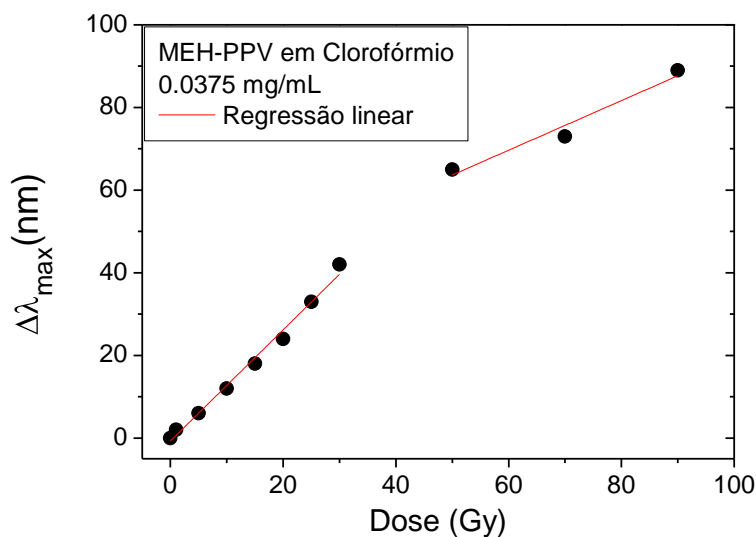


Figura 4. 34 - Deslocamento do pico *versus* Dose para a amostra de MEH-PPV em clorofórmio com concentração 0,0375 mg/mL.

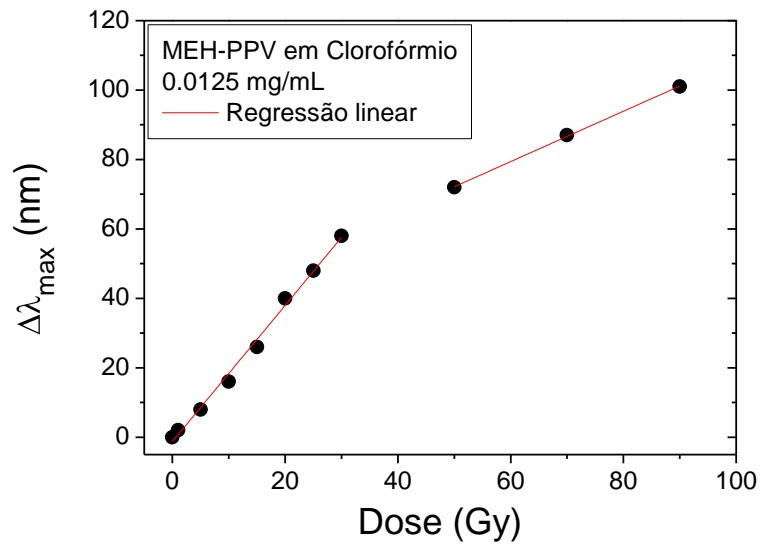


Figura 4. 35 - Deslocamento do pico *versus* Dose para a amostra de MEH-PPV em clorofórmio com concentração 0,0125 mg/mL.

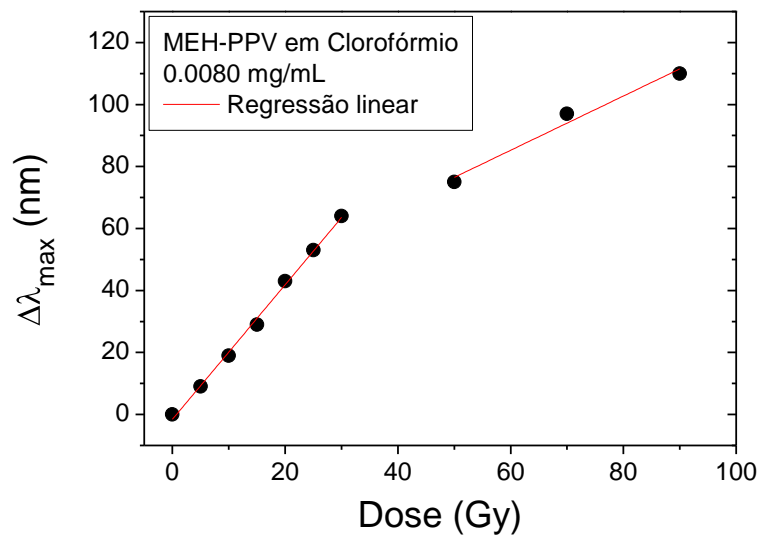


Figura 4. 36 - Deslocamento do pico *versus* Dose para a amostra de MEH-PPV em clorofórmio com concentração 0,0080 mg/mL.

Esses resultados mostram que soluções de MEH-PPV em clorofórmio para as três concentrações, o deslocamento do pico principal tem um comportamento linear com uma maior sensibilidade (maior inclinação reta) até

em torno de 30 Gy e um comportamento linear com menor sensibilidade (menor inclinação da reta) a partir de 30 Gy.

A tabela 4.2 apresenta os valores da inclinação da reta para as amostras no intervalo de 0 à 30 Gy e no intervalo de 30 à 90 Gy.

Tabela 4.2 - Valores das inclinações da reta para as amostras de MEH-PPV em clorofórmio para doses inferiores a 30 Gy.

<b>Concentração das amostras</b>	<b>Doses abaixo de 30 Gy</b>	<b>Coefficiente de correlação <math>R_L</math></b>
0,0375 mg/mL	1,344 ± 0,054	0,9887
0,0125 mg/mL	1,960 ± 0,059	0,9937
0,0080 mg/mL	2,171 ± 0,052	0,9966

Tabela 4.3 - Valores das inclinações da reta para as amostras de MEH-PPV em clorofórmio entre 30 Gy e 90 Gy.

<b>Concentração das amostras</b>	<b>Doses entre 30 à 90 Gy</b>	<b>Coefficiente de correlação <math>R_L</math></b>
0,0375 mg/mL	0,600 ± 0,115	0,9286
0,0125 mg/mL	0,725 ± 0,014	0,9992
0,0080 mg/mL	0,875 ± 0,130	0,9569

Acredita-se que essa mudança de comportamento (diminuição da inclinação da reta) para doses acima de 30 Gy pode ser ocasionada por uma saturação da cadeia polimérica, onde um ataque dos radicais formados durante a irradiação do solvente acaba tornando-se mais difícil.

Assim como para o MEH-PPV em bromofórmio, observa-se que conforme a concentração de MEH-PPV na solução diminui, o sistema torna-se mais sensível aos raios gama. No entanto com a diminuição da concentração erros experimentais de concentração tornam-se mais comuns, podendo deixar os resultados não tão confiáveis. Com base nestes resultados pretende-se identificar a faixa de dose que este possível dosímetro poderá atuar.

Amostras de MEH-PPV em clorofórmio com a concentração de 0,0125mg/mL após serem irradiadas com as doses de 1 Gy, 5 Gy, 10 Gy, 15

Gy, 20 Gy, 25 Gy, 30 Gy, 50 Gy, 70 Gy e 90 Gy, são apresentadas na Figura 4.37.

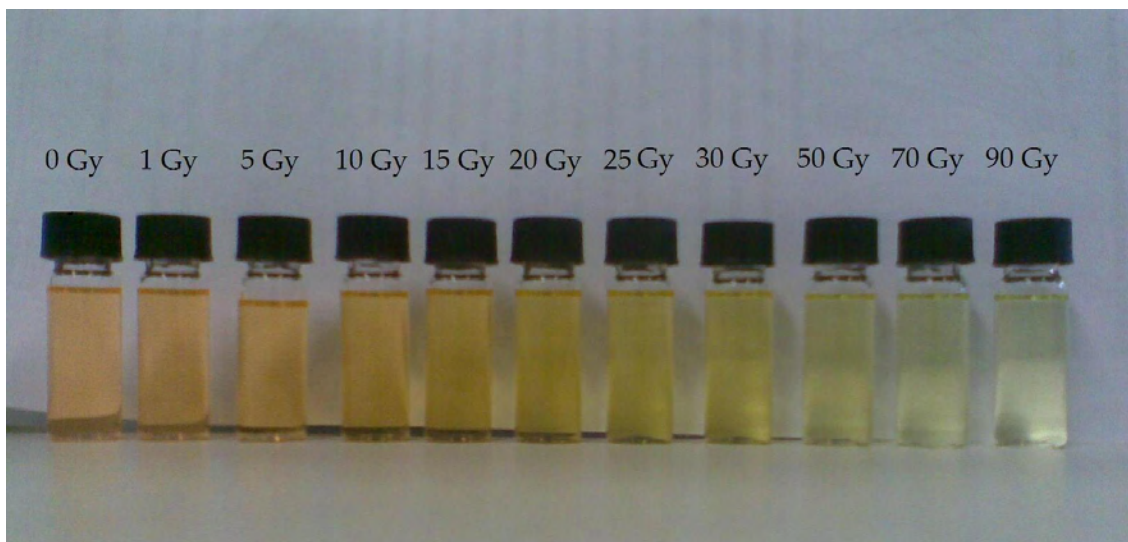


Figura 4. 37 - Amostras de MEH-PPV em clorofórmio com a concentração de 0,0125mg/mL irradiadas com dose entre 1 Gy e 90 Gy.

Observa-se uma mudança significativa da coloração das amostras com o aumento da dose recebida. Essa mudança de coloração ocorre pela degradação do polímero e pode ser um método de avaliação da dose recebida. No entanto mais estudos são necessários a fim de avaliar um comportamento padrão, pois, pode haver algumas dificuldades, como por exemplo, alterando-se o tipo e a intensidade da luminosidade do ambiente, pode haver alterações visuais na coloração das amostras.

### **4.3 – Estabilidade dos dosímetros de MEH-PPV em bromofórmio**

Com o propósito de aplicação destes sistemas como dosímetros, foi realizado um estudo de estabilidade das amostras, ou seja, foi realizado um estudo com a finalidade de verificar se as amostras sofrem degradação com o tempo de estocagem.

Para a maioria das amostras foi utilizado o tempo de estocagem de aproximadamente 30 dias. Este tempo foi utilizado tomando-se como base a

dosimetria pessoal, onde os dosímetros individuais de leitura indireta são recolhidos para análises mensalmente [84].

#### **4.3.1 – Dosímetros de MEH-PPV em bromofórmio**

Após irradiadas, todas as amostras foram do mesmo modo como descrito na sessão 3.2.1 (preparação das amostras). Elas foram embrulhadas em papel alumínio para protegê-las da luz e foram estocadas em uma geladeira.

A estabilidade do polímero MEH-PPV em clorofórmio não foi realizada devido a estudos já efetuados anteriormente [66] que demonstraram estabilidade das amostras nesse solvente com o tempo de estocagem de até pelo menos 6 meses em temperatura controlada e no escuro.

No entanto para as amostras de MEH-PPV em bromofórmio não está reportada a estabilidade das amostras com o tempo de estocagem. Com isso, as amostras em bromofórmio que apresentaram resultados mais promissores (concentrações de 0,0125 e 0,0080 mg/mL), foram avaliadas semana a semana a fim de verificar as suas estabilidades com o tempo de estocagem.

As figuras 4.38 e 4.39 trazem os resultados obtidos para um período de até 87 dias de estocagem para as amostras de MEH-PPV em bromofórmio com as concentrações de 0,0125 e 0,0080 mg/mL respectivamente. Os gráficos: Posição do pico *versus* dose apresentam o deslocamento do pico principal com o tempo de estocagem.

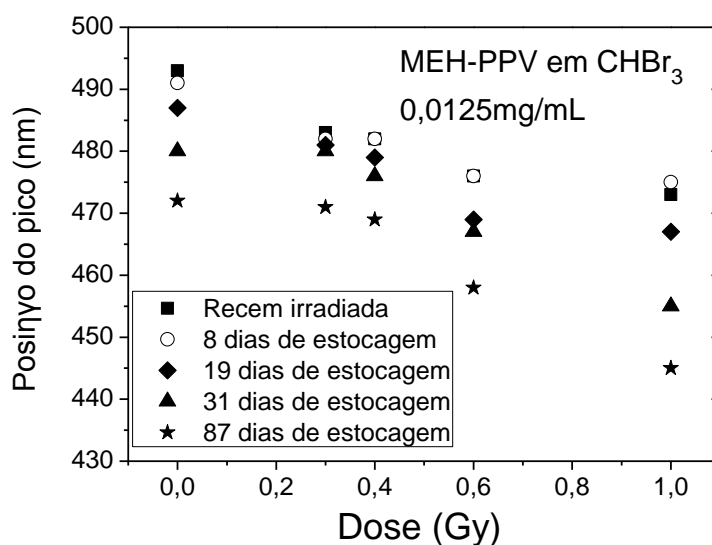


Figura 4. 38 - Posição do pico *versus* Dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio com concentração de 0,0125 mg/mL estocadas por até 87 dias.

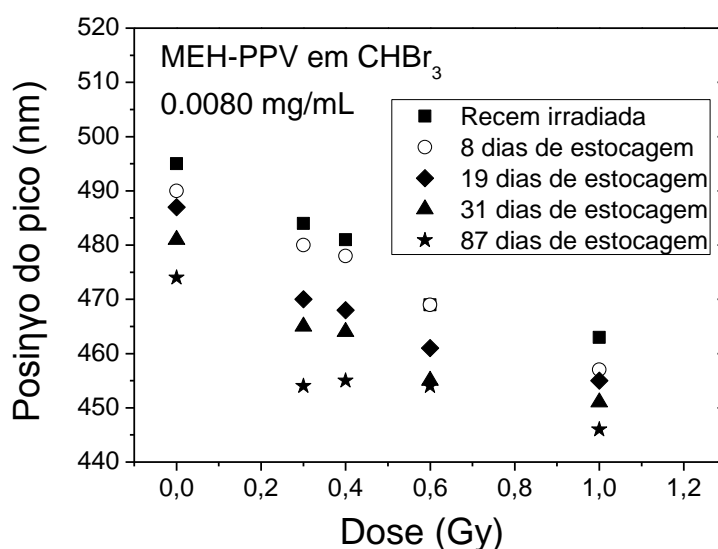


Figura 4. 39 – Posição do pico *versus* Dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio com concentração de 0,0080 mg/mL estocadas por até 87 dias.

Conforme se pode notar pelos gráficos acima, apesar de apresentar um alto potencial para medidas de baixas doses, as amostras de MEH-PPV em bromofórmio mostraram grande instabilidade com o tempo de estocagem. Acredita-se que os radicais formados permaneçam no meio causando uma

série de reações com o MEH-PP ocasionando a degradação de suas cadeias poliméricas.

Logo, na tentativa de aumentar a estabilidade dessas amostras, tentou-se preparar algumas misturas com o bromofórmio que pudessem diminuir essa sequência de reações dos radicais formados no meio reacional. Dentre as misturas foram utilizados o solvente clorofórmio, o tolueno e por fim ácido ascórbico.

#### **4.3.2 – Mistura entre bromofórmio e clorofórmio**

A primeira tentativa de melhorar a estabilidade das amostras contendo bromofórmio foi preparar uma mistura de bromofórmio com clorofórmio, devido a estabilidade já conhecida das amostras preparadas em clorofórmio. As misturas de MEH-PPV em  $\text{CHBr}_3$ :  $\text{CHCl}_3$  foram preparadas nas proporções de 1:10 (uma parte de bromofórmio para dez partes de clorofórmio) e 1:100 (uma parte de bromofórmio para cem partes de clorofórmio) na concentração de 0,0080 mg/mL. Utilizou-se essa concentração, pois ela apresentou um melhor deslocamento nos resultados obtidos anteriormente. As amostras foram irradiadas com as doses de 0,5 Gy, 0,7 Gy, 1 Gy, 15 Gy e 30 Gy. As Figuras 4.40 e 4.41 apresentam os espectros de absorção das amostras de MEH-PPV em bromofórmio e clorofórmio com as proporções de 1:10 e 1:100 respectivamente.



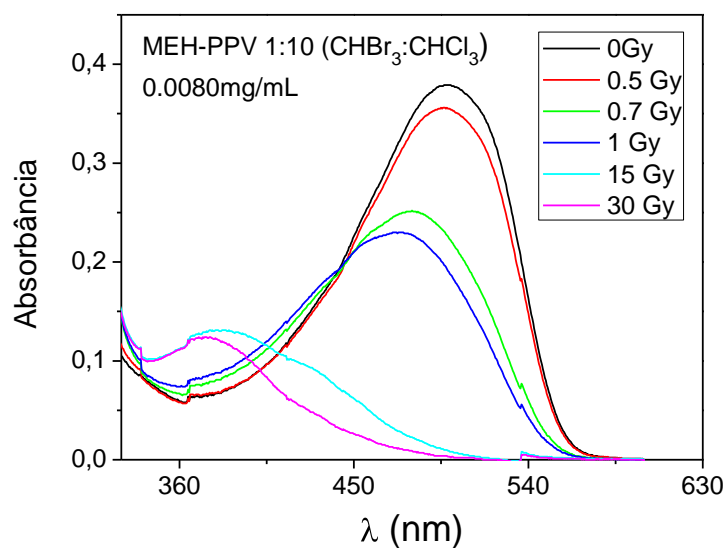


Figura 4. 40 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV com concentração de 0,0080 mg/mL em  $\text{CHBr}_3 : \text{CHCl}_3$  na proporção de 1:10 respectivamente.

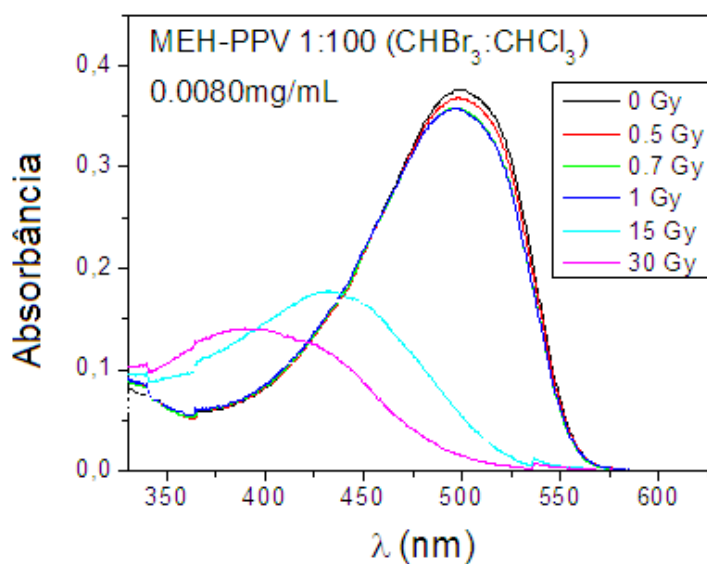


Figura 4. 41 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV com concentração de 0,0080 mg/mL em  $\text{CHBr}_3 : \text{CHCl}_3$  na proporção de 1:100 respectivamente.

Os resultados mostram que para as amostras com proporções de 1:10 ocorre um bom deslocamento do pico principal para doses baixas. Para doses

as doses de 15 Gy e 30 Gy ocorrem um grande deslocamento, no entanto, há uma dificuldade na análise dessas bandas próxima a região de 350 nm, pois o bromofórmio tem uma grande absorção na região abaixo 350 nm e não é possível fazer uma linha de base adequada para esse solvente devido a sua grande absorção nessa região, chegando próximo ao limite de detecção do equipamento e mascarando o espectro do solvente.

Para as amostras com a proporção de 1:100, para baixas doses, o deslocamento foi pequeno, aproximadamente 2nm, entre uma dose e outra, ficando praticamente dentro do erro do equipamento. Para doses de 15 e 30 Gy não apresenta tão evidenciada a banda de absorção do bromofórmio, tornando-se mais fácil a análise das bandas, no entanto, não é interessante para o propósito doses inferiores a 1 Gy. Portanto, a mistura não foi interessante para o propósito dosimétrico em estudo.

A seguir é apresentado um gráfico Posição do pico *versus* dose onde é comparado o deslocamento do pico principal de absorção para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio, MEH-PPV em clorofórmio e MEH-PPV na mistura de 1:10 entre bromofórmio e clorofórmio para as doses de 1 Gy, 15 Gy e 30 Gy.

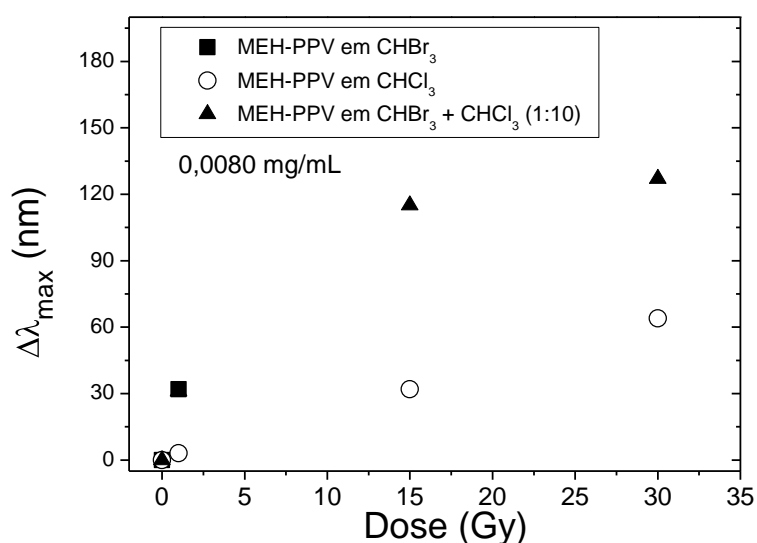


Figura 4. 42 - Deslocamento do pico *versus* dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio, MEH-PPV em clorofórmio e MEH-PPV na mistura de 1:10 entre bromofórmio e clorofórmio.

Observando a Figura 4.42 nota-se que para doses de até 1 Gy, as amostras de MEH-PPV em bromofórmio e na mistura de 1:10 (bromofórmio e clorofórmio) apresentam um grande deslocamento quando comparado com clorofórmio puro. Já para doses de 15 Gy e 30 Gy, a mistura de 1:10 entre bromofórmio e clorofórmio apresenta um deslocamento bem superior para a amostra apenas em clorofórmio. De acordo com esses resultados preliminares, acreditava-se na possibilidade da aplicação desta mistura como dosímetro de radiação gama.

Durante este período, também foram preparadas amostras de MEH-PPV em bromofórmio e clorofórmio na proporção de 1:1 com a concentração de 0,0125 mg/mL. Os espectros de absorção das amostras recém irradiadas estão apresentados a seguir na Figura 4.43.

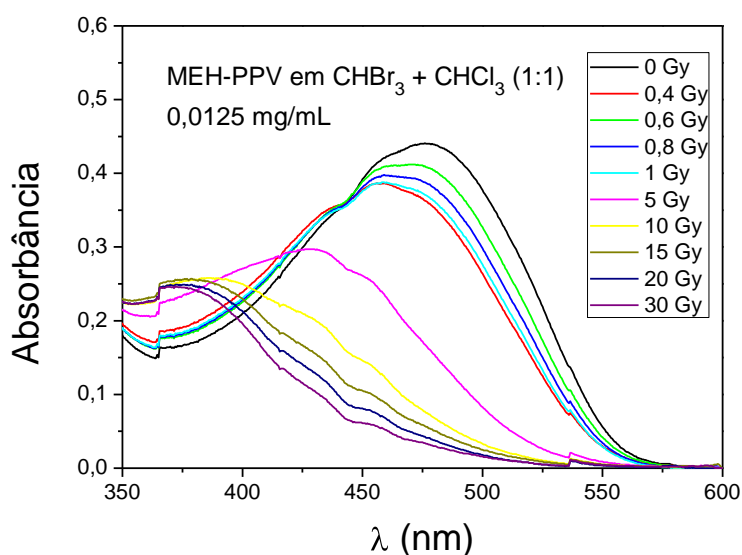


Figura 4. 43 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV com concentração de 0,0125 mg/mL em  $\text{CHBr}_3 : \text{CHCl}_3$  na proporção de 1:1.

Observa-se que o deslocamento do pico principal foi grande para doses abaixo de 10 Gy, onde foi possível fazer uma comparação com o deslocamento do pico com o MEH-PPV em bromofórmio puro e clorofórmio puro, conforme a Figura 4.44. Para doses acima de 10 Gy não foi possível fazer uma análise adequada devido à dificuldade de se obter uma linha de base para o solvente conforme já descrito anteriormente.

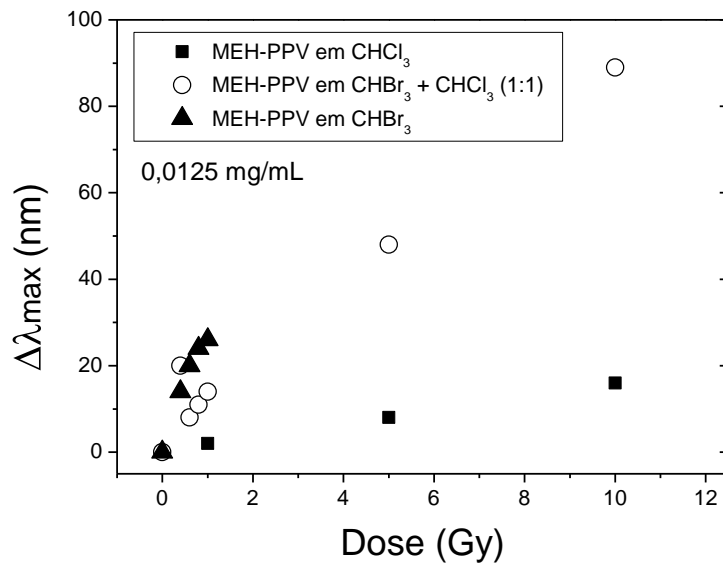


Figura 4. 44 - Deslocamento do pico *versus* dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio, MEH-PPV em clorofórmio e MEH-PPV na mistura de 1:1 entre bromofórmio e clorofórmio para a concentração de 0,0125 mg/mL.

Foi realizado um estudo de estabilidade do sistema de MEH-PPV em bromofórmio e clorofórmio na proporção de 1:10 e 1:1 apresentado na Figura 4.45 e 4.46 respectivamente.

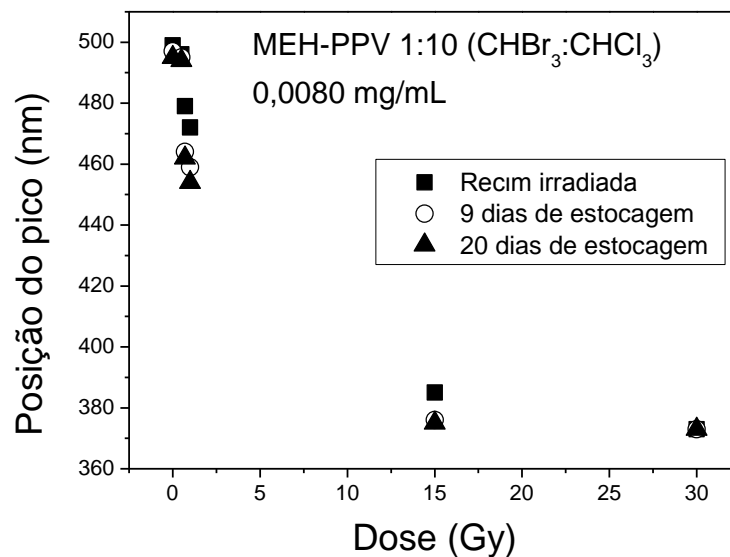


Figura 4. 45 - Posição do pico *versus* dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio e clorofórmio (1:10) com concentração de 0,0080 mg/mL estocadas por até 20 dias.

Embora as amostras com proporções de 1:10 apresentarem um bom deslocamento do pico principal quando comparado ao clorofórmio puro, elas continuaram a degradar com o tempo de estocagem, ou seja, não ocorreu a estabilização dos radicais formados no meio reacional.

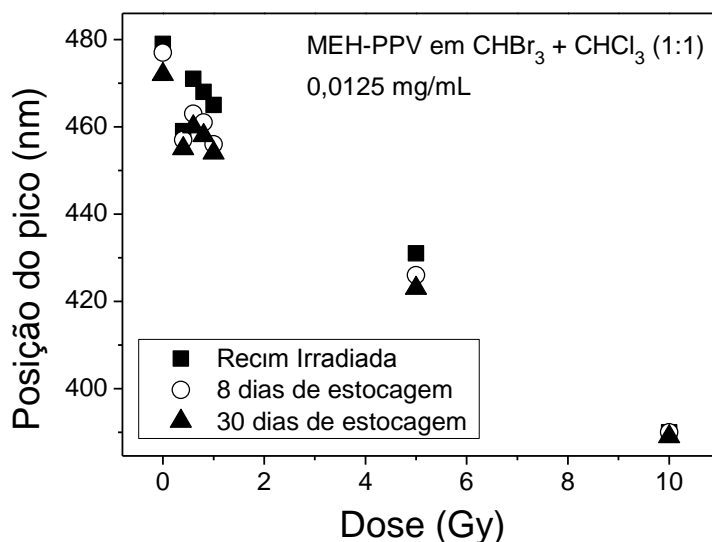


Figura 4. 46 - Posição do pico *versus* dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio e clorofórmio (1:1) com concentração de 0,0125 mg/mL estocadas por 30 dias.

As Figuras 4.45 e 4.46 evidenciam uma grande degradação das amostras com o tempo de estocagem. Observa-se que para a amostra com a proporção de 1:10 a dose de 30 Gy e para a amostra na proporção de 1:1 a dose de 10 Gy, aparentemente não degradam com o tempo de estocagem, contudo isso se deve ao pico de absorção estar muito próximo a região de absorção do bromofórmio não sendo possível observar o deslocamento verdadeiro.

Com bases nos resultados obtidos com as amostras de MEH-PPV nas misturas de bromofórmio e clorofórmio nas diferentes concentrações dos solventes, é possível observar que essas amostras não apresentaram os resultados satisfatórios apesar de apresentarem bons deslocamentos dos

espectros. Foi observado um deslocamento dos espectros com o tempo de estocagem (Figuras 4.45 e 4.46), devido a uma não estabilização dos radicais formados no meio reacional pelos raios gama causando a degradação das amostras.

### 4.3.3 – Mistura entre bromofórmio e ácido ascórbico

A fim de se aprisionar os radicais formados pelo bromofórmio e aumentar a estabilidade das amostras irradiadas, utilizou-se ácido ascórbico como aprisionador [85]. A proporção utilizada no preparo das amostras foi de 1,5 mg de MEH-PPV para 0,6 mg de ácido ascórbico. Preparou-se amostras nas concentrações de 0,008mg/mL e 0,0125 mg/mL em  $\text{CHBr}_3$  para em seguida serem irradiadas.

Antes mesmo de serem irradiadas, essas amostras foram acompanhadas e já demonstraram instabilidade, inviabilizando o estudo, conforme demonstra os figuras 4.47 e 4.48 a seguir.

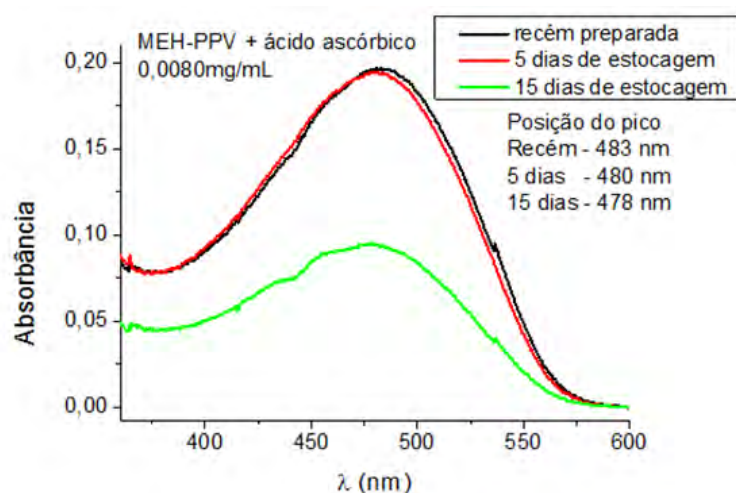


Figura 4. 47 - Espectro de absorção óptica da amostra de MEH-PPV com concentração de 0,008 mg/mL em  $\text{CHBr}_3$  com ácido ascórbico, antes de ser irradiada.

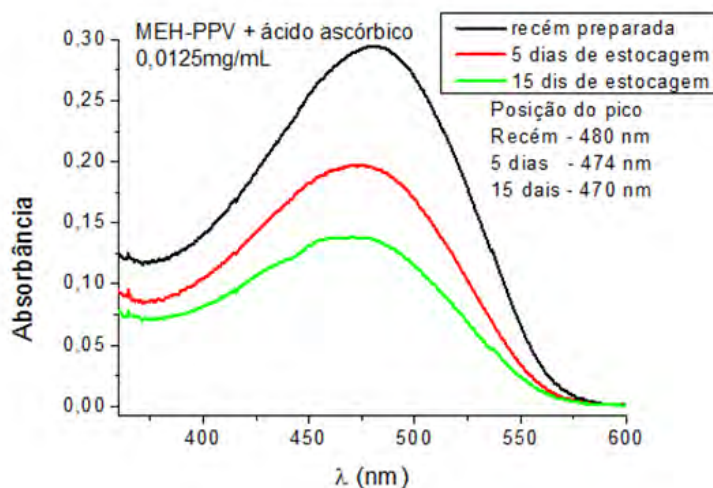


Figura 4. 48 - Espectro de absorção óptica da amostra de MEH-PPV com concentração de 0,0125 mg/mL em  $\text{CHBr}_3$  com ácido ascórbico, antes de ser irradiada.

#### 4.3.4 – Mistura entre bromofórmio e tolueno.

O tolueno foi utilizado na mistura com o bromofórmio devido a estudos realizados pelo grupo, onde as amostras não apresentaram deslocamento do pico principal de absorção após serem irradiadas com doses de até 30 Gy e não apresentaram degradação no período de até 3 anos de estocagem.

Com o intuito de que o tolueno pudesse bloquear o ataque dos radicais formados pelo bromofórmio nas cadeias poliméricas do MEH-PPV, foram preparadas amostras com proporções de 1:1 entre bromofórmio e tolueno na concentração de 0,0125 mg/mL.

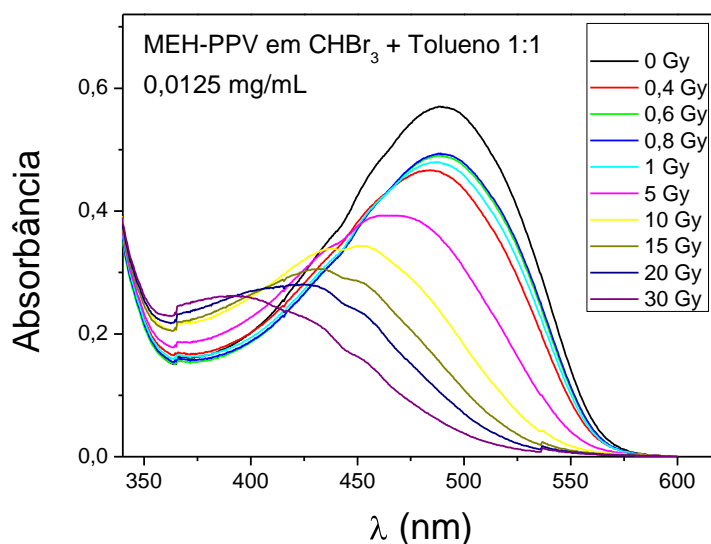


Figura 4. 49 - Espectro de absorção óptica das amostras de MEH-PPV com concentração de 0,0125 mg/mL em  $\text{CHBr}_3$  : tolueno na proporção de 1:1.

Para uma melhor comparação dos resultados com os resultados de outros solventes é apresentado um gráfico Deslocamento do pico *versus* dose para doses abaixo de 1Gy (Figura 4.50) e para doses de 1 Gy à 30 Gy (Figura 4.51).

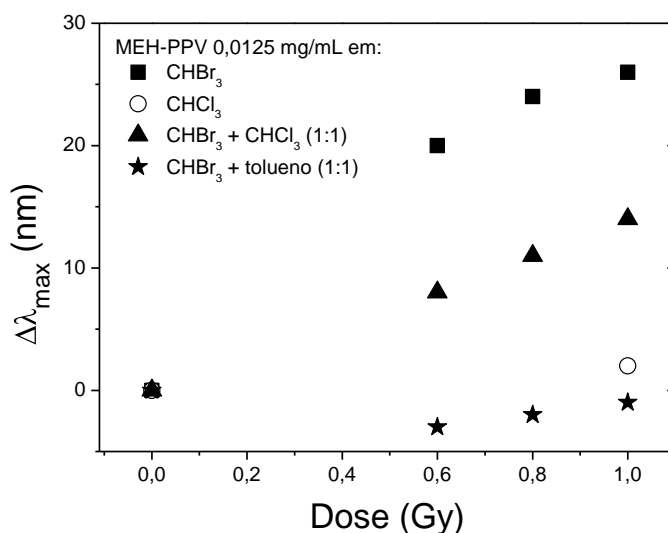


Figura 4. 50 - Deslocamento do pico *versus* dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio, MEH-PPV em clorofórmio, MEH-PPV na mistura de 1:1 entre bromofórmio e clorofórmio e 1:1 entre bromofórmio e tolueno para doses abaixo de 1 Gy



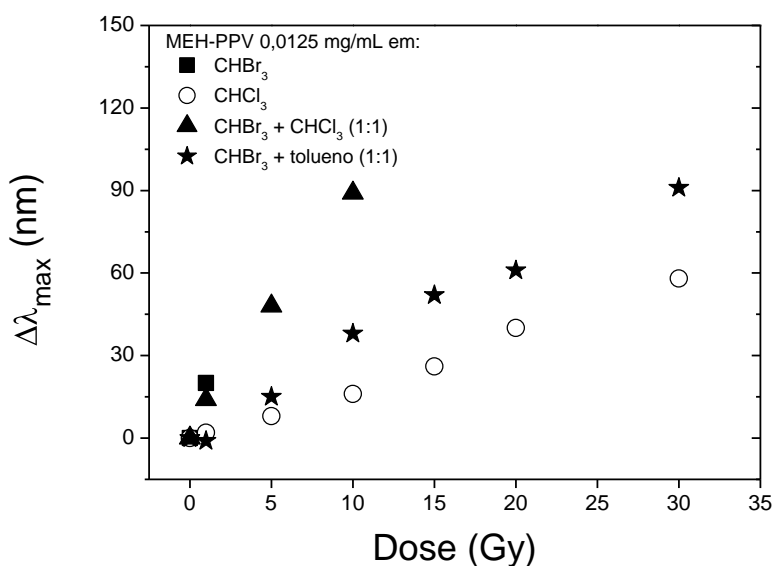


Figura 4. 51 - Deslocamento do pico *versus* dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio, MEH-PPV em clorofórmio, MEH-PPV na mistura de 1:1 entre bromofórmio e clorofórmio e 1:1 entre bromofórmio e tolueno com doses inferiores à 30 Gy

Observa-se que para doses inferiores a 1 Gy (figura 4.50) a mistura entre bromofórmio e tolueno apresenta a menor resposta à radiação gama. Entretanto, para doses acima de 1 Gy a resposta à radiação gama é maior que para a amostras em clorofórmio o que seria interessante para um dosímetro de doses inferiores a 30 Gy, por apresentar maior sensibilidade.

Foi realizado o estudo de estabilidade para essas amostras por um período de 30 dias, os resultados estão apresentados na figura 4.52 para doses de até 1 Gy e na figura 4.53 para doses de até 30 Gy.

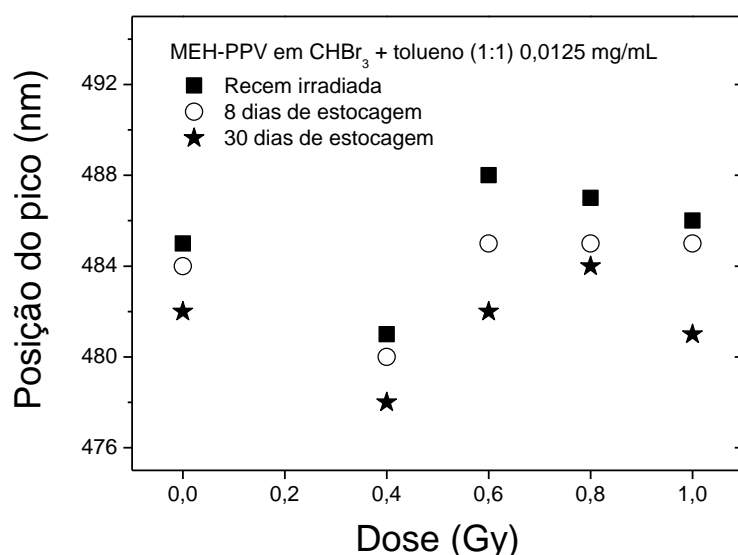


Figura 4. 52 - Posição do pico *versus* dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio e tolueno (1:1) com concentração de 0,0125 mg/mL estocadas por 30 dias irradiadas com doses inferiores à 1 Gy.

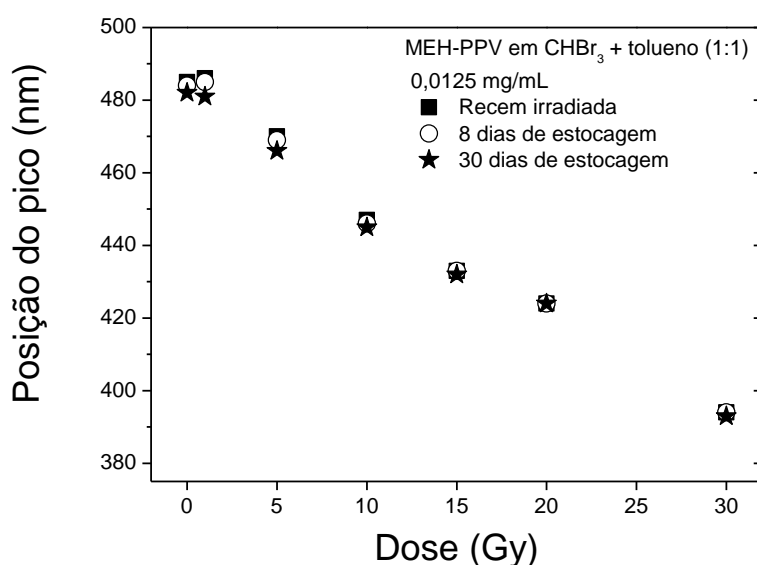


Figura 4. 53 - Posição do pico *versus* dose para a amostra de MEH-PPV em bromofórmio e tolueno (1:1) com concentração de 0,0125 mg/mL estocadas por 30 dias irradiadas com doses entre 1 Gy e 30 Gy.

Observa-se que tanto para doses abaixo de 1Gy quanto para doses entre 1 Gy e 30 Gy, o deslocamento da posição do pico principal de absorção é bem pequena, ficando bem próximo ao erro do equipamento para quase todas

as doses. A inclinação da reta para as amostras de MEH-PPV em bromofórmio e clorofórmio é de  $3,112 \pm 0,166$  e coeficiente de correlação de 0,983, evidenciando que a sua sensibilidade à radiação gama é maior que para o MEH-PPV em clorofórmio e tem potencial para ser aplicado como dosímetro de radiação gama.

Mais experimentos seriam necessários para verificar qual a melhor proporção entre bromofórmio e tolueno apresentam melhor resposta tanto para doses abaixo quanto acima de 1 Gy. Também seria interessante encontrar misturas de polímeros e solventes, onde o solvente utilizado apresente menor toxicidade que os solventes halogenados utilizados neste trabalho, e que as amostras apresentem grande sensibilidade á radiação gama do mesmo modo que a apresentada pelas amostras de MEH-PPV em bromofórmio.

## Capítulo 5: Conclusões

A partir de análises dosimétricas de amostras preparadas com os polímeros PPP, PPP-Br e MEH-PPV, obteve-se as seguintes conclusões:

Foram estudadas a aplicabilidade dos polímeros PPP e PPP-Br solúveis em água a fim de diminuir a toxicidade quando comparada os solventes halogenados utilizados nas amostras de MEH-PPV. Para esses polímeros, os resultados não foram satisfatórios para a finalidade dosimétrica de doses baixas. A absorvância para todas as amostras não apresentaram ou tiveram deslocamento da posição do pico principal de absorção ( $\lambda_{max}$ ) muito sutil, ficando dentro do erro do equipamento que é de  $\pm 1$  nm. Foram avaliados os espectros de fluorescência a fim de se encontrar alguma alteração significativa devido aos efeitos da radiação nas amostras. No entanto não foram observados deslocamentos dos picos de emissão.

Para as amostras de MEH-PPV em bromofórmio foi observado um deslocamento do pico principal ( $\lambda_{max}$ ) grande e uma certa linearidade, que é um fator importante para a aplicação dosimétrica [86,87]. A inclinação da reta está diretamente relacionada com a sensibilidade do dosímetro à radiação recebida, quanto maior a inclinação da reta, maior a sensibilidade. Contudo, as amostras apresentaram-se instáveis, ocorrendo uma degradação com o período de 30 dias mesmo para as amostras não irradiadas e armazenadas em condições específicas.

Para as amostras de MEH-PPV em clorofórmio não foi observada boa sensibilidade para doses inferiores a 1 Gy. Já para doses entre 1 Gy e 90 Gy, as amostras apresentaram boa resposta à radiação gama. O comportamento observado pode ser descrito por duas regiões lineares: uma na faixa entre 1 Gy e 30 Gy com maior sensibilidade à radiação gama, e outra faixa de 30 Gy a 90 Gy com menor sensibilidade à radiação gama [86,87]. Essas amostras apresentam grande estabilidade conseguindo manter suas características por períodos de pelo menos 6 meses de estocagem em condições específicas.

As misturas entre bromofórmio e clorofórmio na proporção de 1:100 logo foi descartada por apresentar pouca alteração espectral para doses inferiores a

1 Gy. As amostras nas proporções de 1:1 e 1:10 tiveram bons resultados com relação ao deslocamento espectral, no entanto, as amostras continuaram a degradar com o tempo de estocagem de até 30 dias [86,87].

Foi utilizada então, uma mistura entre bromofórmio e ácido ascórbico, que é um aprisionador de radicais formados pelo bromofórmio. Antes mesmo de serem irradiadas, essas amostras foram acompanhadas e demonstraram instabilidade, inviabilizando o estudo.

As misturas entre bromofórmio e tolueno para doses inferiores à 1 Gy não foi observado um deslocamento espectral muito grande, nem um comportamento linear. Já para doses acima de 1 Gy o sistema mostrou-se estável com o período de até 30 dias e apresentou um comportamento linear para doses de até 30 Gy. A sensibilidade desse sistema para doses até 30 Gy foi maior que para o MEH-PPV em clorofórmio, contudo mais experimentos seriam necessários para verificar qual a melhor proporção entre bromofórmio e tolueno apresentam melhor resposta tanto para doses abaixo quanto acima de 1 Gy [86,87].

Por fim chega-se em uma relação entre solvente e sensibilidade para as amostras de MEH-PPV.

#### Sensibilidade

Bromofórmio > (bromofórmio + clorofórmio) > (bromofórmio + tolueno) > clorofórmio

#### Estabilidade

Bromofórmio < (bromofórmio + clorofórmio) < (bromofórmio + tolueno) < clorofórmio

Os resultados deste trabalho são importantes para o desenvolvimento de novos dispositivos capazes de detectar radiação gama, com a facilidade de preparo e do baixo custo de produção.

Estes resultados também abrem caminho para investigações futuras:

- Compreender o mecanismo de degradação das amostras em água;
- Melhorar a estabilidade das amostras em bromofórmio;
- Aperfeiçoar a sensibilidade para doses inferiores a 1 Gy;
- Encontrar outros polímeros com propriedades dosimétricas elevadas para baixas doses (principalmente inferiores à 1 Gy) e solúveis em solventes menos tóxicos aos utilizados nesse estudo.

## Referências

- 1 – DONADUSSI, M.; *Vitiligo*. Disponível em: <<http://www.abcdasaude.com.br/artigo.php?456>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2011.
- 2 – ROCHA, M. A. A.; SOUSA, Q. F.; VASQUES, M. V.; *O uso de alimentos irradiados no tratamento de pacientes com baixa imunidade*, Disponível em: <<http://www.crtr01.org.br/html/pdf/irradiacao.pdf>> Acesso em: 10 de fevereiro de 2011.
- 3 - VILLAVICENCIO, A.L.C.H. *Avaliação dos efeitos da radiação ionizante de <sup>60</sup>Co em propriedades físicas, químicas e nutricionais dos feijões Phaseolus vulgaris L. e Vigna unguiculata (L.) Walp* . São Paulo, 1998. 138p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.
- 4 - GUIDOLIN, R. et al., *Esterilização de soros e vacinas por radiação gama de cobalto*. *Rev. Saúde Pública* [online]. 1988, vol.22, n.2, pp. 113-117.
- 5 – ANDREUCCI, R.; *A radiologia industrial*. ABENDE/SP 6ª. Ed. 2003, 6ª ed.
- 6 - SOUKA, N., FARAG, A.N., *Dosimetric studies based on radiation induced bleaching of sudan red and sudan blue dyes in organic solutions*, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* **41** (8), 739 (1990).
- 7 – FERNANDES, M. A. R.; KANEZAWA, J. S.; *Conceitos do controle de qualidade de equipamentos de raios-X para a proteção radiológica em serviços de saúde*. *UNIVERSITAS: Revista do Centro Universitário Católico Salesiano Auxilium.*, **3**,169 (2010).
- 8 – Secretaria de Estado da Saúde do Estado de São Paulo. Centro de Vigilância Sanitária. Resolução SS 625. Aprova Norma Técnica que dispõe sobre o uso, posse e armazenamento de fontes de radiação ionizante, no âmbito do Estado de São Paulo. Publicada no D.O.E. Seção I (14/12/94). São Paulo. 1994.

- 9 – Secretaria da Vigilância Sanitária (SVS) do Ministério da Saúde. Portaria n.º. 453 de 01 de junho de 1998 – Diretrizes de Proteção Radiológica em Radiodiagnóstico Médico e Odontológico. Publicada no D.O.U. n. 103-E. Brasília-DF. 1998.
- 10 – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)- Ministério da Saúde. Radiodiagnóstico Médico: Desempenho de Equipamentos e Segurança. Brasília-DF. Editora Anvisa. 2005.
- 11 - FERNANDES, M. A. R.; NAGAMATSU, R. Y.; CASTELLI, N.C.; NASCIMENTO, M.V.; *Análise quantitativa da implantação de programa de garantia da qualidade em equipamentos de raios-X instalados na região de Araçatuba – SP*; VI CONFIAM - Congresso de Física Aplicada à Medicina, 2010, Botucatu. Anais do VI CONFIAM. , 2010. v.1. p.43 – 47.
- 12 – MAIA, A. F.; CALDAS, L. V. E.; *Calibração das câmaras de ionização para feixes de tomografia computadorizada no Brasil: a realidade atual*. Radiol. Bras., vol.39 no.3 São Paulo May/June 2006.
- 13 – MCKEEVER S. ET AL, *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing – 1995.
- 14 – JONES, A.R., *The Application of Some Direct Current Properties of Silicon Junction Detectors to  $\gamma$ -ray Dosimetry*, Phys. Med. Biol. **8**, 451 (1963).
- 15 – Marketech-international, *Scintillators*, disponível em: <<http://www.marketech-scintillators.com/index.html>>. Acesso em 16 de janeiro de 2011.
- 16 – CAMPBELL, I.H.; CRONE, B.K., *Quantum-Dot/Organic Semiconductor Composites for Radiation Detection*, Adv. Mater., **18**, 77 (2006).
- 17 – LEE, K.W.; MO, K.H.; JANG, J.W.; LEE, C.E., *Photoluminescence Study of the Proton-Irradiated MEH-PPV Conjugated Polymer*, J. Korean Phys. Soc. **47** (1), 130 (2005).
- 18- BECKERLE P, STROBELE H. *Charged particle detection In organic semiconductor*. Nucl Instrum Methods Phys Res. **449**, 302 (2000).



- 19 – GRAHAM, S.C.; FRIEND, R.H.; FUNG, S.; MORATTI, S.C., *The effect of X-ray irradiation on poly(p-phenylene vinylene) and derivatives*, Synth. Metals. **84**, 903 (1997).
- 20 – ATREYA M., Li S., KANG E.T., NEOH K.G., MA Z.H., TAN K.L., Huang W., *Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-p-(phenylene vinylene) [MEH-PPV]*. Polym Degrad Stabil. **65**, 287 (1999).
- 21 – SILVA, E.A.B.; BORIN, J.F.; NICOLUCCI, P.; GRAEFF, C.F.O.; GHILARDI NETTO T.; BIANCHI, R.F., *Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers*, Appl. Phys. Lett. **86**, 131902 (2005)
- 22 – Traiphol, R.; Sanguansat, P.; Srihirin, T.; Kerdcharoen, T.; Osotchan, T.; *Spectroscopic study of photophysical change in collapsed coils of conjugated polymers: Effects of solvent and temperature*. Macromolecules. **39**, 1165 (2006).
- 23 – Traiphol, R.; Charoenthai. N.; Srihirin, T.; Kerdcharoen, T.; Osotchan, T.; Maturos, T.; *Chain organization and photophysics of conjugated polymer in poor solvents: Aggregates, agglomerates and collapsed coils*. Polymer. **48**, 813 (2007).
- 24 – OKUNO, E.; VILELA, M. A C.; *Radiação ultravioleta: características e efeitos*. São Paulo: Editora Livraria da Física. p.78, 2005.
- 25 – Roentgen, Wilhelm Conrad. Biography. Nobelprize. org. Disponível em: <[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1901/rontgen-bio.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1901/rontgen-bio.html)>. Acesso em 9 de janeiro de 2011.
- 26 – Becquerel, Antoine Henri. Biography. Nobelprize. org. Disponível em: <[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1903/becquerel-bio.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1903/becquerel-bio.html)>. Acesso em 9 de janeiro de 2011.
- 27 – Curie, Pierre. Biography. Nobelprize. org. Disponível em: <[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1903/pierre-curie-bio.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1903/pierre-curie-bio.html)>. Acesso em 9 de janeiro de 2011.
- 28 – Curie, Marie. Biography. Nobelprize. org. Disponível em: <[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1903/marie-curie-bio.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1903/marie-curie-bio.html)>. Acesso em 9 de janeiro de 2011.

- 29 - Rutherford, Ernest. Biography. Nobelprize. org. Disponível em: <[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1908/rutherford-bio.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1908/rutherford-bio.html)>. Acesso em 9 de janeiro de 2011.
- 30 – TAUHATA, L.; SALATI, I.P.A.; PRINZIO, R. Di; PRINZIO, M.A.R.R.Di; *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*, 5ª revisão agosto/2003 – Rio de Janeiro – IRD/CNEN
- 31 – CUTRUBINIS, M.; CHIRITA, D.; SAVU, D.; ELISABETA SECU, C.; MIHAI, R.; SECU M.; PONTA, C.; *Preliminary study on detection of irradiated foodstuffs from the Romanian market*, Radiat. Phys. and Chem., **76**, 1450 (2007).
- 32 – KOVACS, A.; BARANYAI, M.; WOJNAROVITS, L.; MILLER, S.; MURPHY, M.; MCLAUGHLIN, W.L.; SLEZSAK, I.; KOVACS, A.I., *Applicability of the Sunna dosimeter for food irradiation control*, Radiat. Phys. Chem. **63**, 777 (2002).
- 33 – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, Resolução - RDC nº 21, de 26 de janeiro de 2001.
- 34 – SILVA, K.D.; BRAGA, V. O.; QUINTAES, K. D.; HAJ-ISA, N.M.A.; NASCIMENTO, E. S.. *Conhecimento e atitudes sobre alimentos irradiados de nutricionistas que atuam na docência*. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, **30**, 645 (2010).
- 35 – RAMOS, A.C.O., “*Aplicação da radiação gama na desinfestação de rações à base de grãos para alimentação de animais domésticos*”. Dissertação de mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo (2009).
- 36 – *The Use of Ionizing Radiation in the Manufacture of Medicinal Products*, Diretrizes para produtos medicinais 3AQ4a, 1991, disponível em: <<http://www.tga.gov.au/docs/pdf/euguide/vol3a/3aq4aen.pdf>>. Acessado em 9 de janeiro de 2011.
- 37 – Brasil. Ministério da Saúde. Instituto Nacional do Câncer. Serviço de qualidade em radiações ionizantes: Relatório – Resumo 2008. Instituto Nacional do Câncer. Rio de Janeiro: INCA. 2009.

- 38 – ICRU - International Commission on Radiation Units and Measurement. *Determination of absorbed dose in patient irradiated by beams of X or gamma rays in radiotherapy procedures*. Report 24. Washington, D C, USA: ICRU Publications; 1976.
- 39 – IAEA - TRS-357. *Dosimetry in Diagnostic Radiology: An International Code of Practice*. Vienna: IAEA; 2007.
- 40 – ICRU - International Commission on Radiation Units and Measurement. *Physical aspect of irradiation*. Report 10b. Washington D C. USA: ICRU Publications; 1964.
- 41 – SMITH, D.J.; *Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation*. International Commission on Radiation Units and Measurement, Bethesda, 1998. (ICRU Report 60).
- 42 – NOUAILHETAS, Y.; *Radiações Ionizantes e a vida*. Apostila educativa. Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro. Disponível em: <[http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/rad\\_ion.pdf](http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/rad_ion.pdf)>. Acesso em 3 de fevereiro de 2011.
- 43 – SPASIC-JOKIC, V.M.; *Actual metrological conditions for ionizing chamber calibration in radiotherapy*. Arch. Oncol. **12**, 100 (2004).
- 44 – JONES, A.R., *The Application of Some Direct Current Properties of Silicon Junction Detectors to  $\gamma$ -ray Dosimetry*, Phys. Med. Biol. **8**, 451 (1963).
- 45 – KNOLL, G.F.; *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley and Sons, New York, 3rd edn, 2000.
- 46 – PERSYK, D.E.; SCHARDT, M.A.; MOI, T.E.; RITTER, K.A.; MUEHLLEHNER, G.; *Research on pure sodium iodide as a practical scintillator*. IEEE Trans. Nucl. Sci., **27**, 168 (1980).
- 47 – OWENS, A.; *Semiconductor materials and radiation detection*. J. Synchrotron Radiat., **13**, 143 (2006).
- 48 – BERNINGER, W.H., *Monolithic Gamma Detector Arrays and Position Sensitive Detectors in High Purity Germanium*, IEEE Trans. Nucl. Sci., **21**, 374 (1974).

- 49 – FRIEND, R.H.; *et al. Electroluminescence in Conjugated Polymers*. Nature. **397**, 121 (1999).
- 50 – MCQUADE, D.T.; PULLEN, A.E.; SWAGER, T.M.; *Conjugated polymer-based chemical sensors*. Chem. Rev. **100**, 2537 (2000).
- 51 – KREBS, F. C.; *Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques*. Sol. Energy Mater. Sol. Cell. **93**, 394 (2009).
- 52 - CASTRO, F.A., “*Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante*”, Tese de Doutorado – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Universidade de São Paulo (2007).
- 53 – GREENHAM, N.C.; FRIEND, R.H., *Semiconductor device physics of conjugated polymers*, Sol. Stat. Phys. **49**, 1 (1995).
- 54 – SANTOS, D. A.. “*Estrutura eletrônica de polímeros conjugados: a influência da desordem*”. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1992).
- 55 – MALLIARAS, G.; FRIEND, R.; *An organic electronics primer*, Physics Today, **58**, 53 (2005).
- 56 – CLOSS, G.L.; JOHNSON, M.D.; MILLER, J.R.; PIOTROWIAK, P., *A connection between intramolecular long-range electron, hole, and triplet energy transfers*, J. Am. Chem. Soc. **111**, 3751 (1989).
- 57 - KRASOVITSKII B.M., BOLOTIN B.M., *Organic luminescent materials*, VCH Pub. (1998).
- 58 – OBERSKI, J.M.; GREINER, A.; BASSLER, H., *Absorption-spectra of the anions of phenylenevinylene oligomers and polymer*, Chem. Phys. Lett. **184**, 391 (1991).
- 59 – CHANG, R.; HSU, J.H.; FANN, W.S.; LIANG, K.K.; CHANG, C.H.; HAYASHI, M.; YU, Y.; LIN, S.H.; CHANG, E.C.; CHUANG, K.R.; CHEN, S.A., *Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution*, Chem. Phys. Lett. **317**, 142 (2000).

- 60 – MARLETTA, A., *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz*, Tese de doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2001).
- 61 – MARLETTA, A.; CASTRO, F.A.; BORGES, C.A.M.; OLIVEIRA JR., O.N.; FARIA, R.M.; GUIMARAES, F.E.G., *Enhanced optical properties of layer-by-layer films of poly(p-phenylenevinylene) alternated with a long chain conterion and converted at low temperatures*, *Macromolecules* **35**, 9105 (2002).
- 62 – DE OLIVEIRA, H.P.M.; COSSIELLO, R.F.; ATVARIS, T.D.Z.; AKCELRUD, L., *Dispositivos poliméricos eletroluminescentes*, *Quim. Nova* **29** (2), 277 (2006).
- 63 – RATHNAYAKE, H.P.; CIRPAN, A.; DELEN, Z.; LAHTI, P.M.; KARASZ, F.E., *Effects of Varying Conjugation Length and Periphery Alkyl Substitution Upon OLED Efficacy of 2,7-Diconjugated 9,9-Dialkylfluorenes*. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 15 (2007).
- 64 – SIRRINGHAUS, H.; *Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistor*. *Adv. Mater.* **17**, 2411 (2005).
- 65 – TANG, W.; CHELLAPPAN, V.; LIU, M.; CHEN ZK.; KE, L.; *Hole Transport in Poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)-alt-bithiophene] and High-Efficiency Polymer Solar Cells from Its Blends with PCBM*. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **1**, 1467 (2009).
- 66 – POTJE-KAMLOTH, K.; *Semiconductor junction gas sensors*. *Chem. Rev.* **108**, 367 (2008).
- 67 – ZHAO, Y.S.; ZHONG, H.; PEI, Q.; *Fluorescence resonance energy transfer in conjugated polymer composites for radiation detection*. *Phys.Chem. Chem. Phys.* **10**, 1848 (2008).
- 68 – LOBEZ, J.M.; SWAGER, T.M.; *Radiation Detection: Resistivity Responses in Functional Poly (Olefin Sulfone)/Carbon Nanotube Composites*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 95 (2010).
- 69 – ZHONG, H.; ZHAO, Y.S.; LI, Y.; PEI, Q.; *Photoluminescence quenching of conjugated polymer nanocomposites for gamma ray detection*. *Nanotechnology.* **19**, 1 (2008).

- 70 – ZHAO, Y.S.; YU, Z.; DOURAGHY, A.; CHATZIOANNOU, A.F.; MOC, Y.; PEI, Q.; *A facile route to bulk high-Z polymer composites for gamma ray scintillation*. Chem. Commun. 6008 (2008).
- 71 – INTANIWET, A.; MILLS, C.A.; SELLIN, P.J.; SHKUNOV, M.; KEDDIE, J.L.; *Achieving a stable time response in polymeric radiation sensors under charge injection by X-rays*. ACS Appl. Mater. Interfaces. **2**, 1692 (2010).
- 72 – PARKER, I.D.; CAO, Y.; YANG, C.Y.; *Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes*, J. App. Phys. **85**, 2441 (1999).
- 73 – OLIVATI, C.A.; FERREIRA, M.; BIANCHI, R.F.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA Jr. O.N.; BALOGH, D.T.; *The influence of preparation method of OC10C6-PPV films on the photo-oxidation process*. Polym. Degrad. Stabil. **91**, 2342 (2006).
- 74 – BERNIUS, M.T.; INBASEKARAN, M.; O'BRIEN, J.; WU, W.; *Progress with Light-Emitting Polymers*. Adv. Mater. **12**, 1737 (2000).
- 75 – BUTLER, J.; LAND, E.J.; SHALLOW, A.J.; *Chemical mechanism of the effects of high energy radiation on biological systems*. Radiat. Phys. Chem. **24**, 273 (1982).
- 76 – SILVERSTEIN, ROBERT M. (Robert Milton), 1916 – *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. ROBERT M. SILVERSTEIN; FRANCIS X. WEBSTER; DAVID J. KIEME; tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- 77 – MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K.; *Vogel's Quantitative Chemical Analysis*, 6th Ed. Prentice Hall; 2000.
- 78 – HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R.; *Principios de análise instrumental*. 6ª Ed. Porto Alegre: Bookman 2009.
- 79 – BALANDA P.B., RAMEY M.B., REYNOLDS J.R., *Water-Soluble and Blue Luminescent Cationic Polyelectrolytes Based on Poly(p-phenylene)*. Macromolecules. **32**, 3970 (1999).
- 80 – CUMPSTON, B.H.; JENSEN, K.F.; *Photooxidative stability of substituted poly(phenylene vinylene) (PPV) and poly(phenylene acetylene) (PPA)* J. Appl. Polymer Science, **69**, 2451(1998).

- 81 - RUSTGI, A. K.; SAMUELS, M. A.; RUSTGI, S. N.; *Influence of air inhomogeneities in radiosurgical beams*. Medical Dosimetry. **22**, 95 (1997).
- 82 – MARLETTA, A.; GONÇALVES, V. C.; BALOGH, D. T.; Effect of temperature on emission of MEH-PPV/PS solid-state solution, J. Luminescence, **116**, 87 (2006).
- 83 - WERNER, H.R.; FIRESTONE, R.F.; *Kinetics of the  $\gamma$ -Ray-Induced Decomposition of Chloroform*. J Phys Chem, **69**, 8401965.
- 84 - Secretaria de Estado da Saúde do Estado de São Paulo. Centro de Vigilância Sanitária. Resolução SS 625. Aprova Norma Técnica que dispõe sobre o uso, posse e armazenamento de fontes de radiação ionizante, no âmbito do Estado de São Paulo. Publicada no D.O.E. Seção I (14/12/94). São Paulo. (1994)
- 85 – BENDICH, A.; MACHLIN, L. J.; SCANDURRA, O.; et all; *The antioxidant role of vitamin C*. Adv. Free Radic. Biol. **2**, 419 (1986).
- 86 – VISMARA, M.V.G., BRONZE-UHLE, E.S., FRENANDES, M.A.R., GRAEFF, C.F.O., *Gamma radiation dosimetry of low doses using MEH-PPV in solution*. IX SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, CD Rom de Resumos do IX Encontro da SBPMat, 2010.
- 87 – VI SMARA, M.V.G., GRAEFF, C.F.O., *Gamma radiation dosimetry using nonstructured polymer*. XXXIII ENFMC – Encontro Nacional de Física da Matéria condensada. CD Rom de Resumos do XXXIII ENFMC, 2010.

*Artigo submetido.*

CASTRO, F.A., **VISMARA, M.V.G.**, GRAEFF, C.F.O., *Polymerized-dye for gamma-ray dosimetry*. submetido para a Synthetic Metals.