



Faculdade de Ciências/Campus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

ESTUDO DE PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS UTILIZANDO POLÍMERO ORGANOMETÁLICO EM SOLUÇÃO

DAVID MOREIRA FERNANDES

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 “Júlio de Mesquita Filho”.

Bauru – SP

2012

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências/Campus de Bauru

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

**ESTUDO DE PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS
UTILIZANDO POLÍMERO ORGANOMETÁLICO EM
SOLUÇÃO**

DAVID MOREIRA FERNANDES

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 “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Co-orientadora: Profa. Dra. Erika Soares Bronze-Uhle

Bauru –SP

2012

Fernandes, David Moreira.
Estudo de propriedades dosimétricas utilizando
polímeros organometálicos em solução / David Moreira
Fernandes, 2012
65 f. Il.(CDROM)

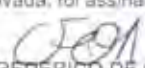
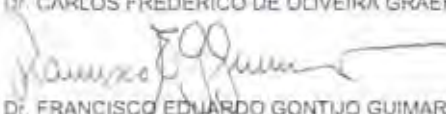
Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012.

1. Radiações ionizantes. 2. Dosimetria. 3.
Polímeros Nanoestruturados. 4. Pt-DEBP. 5.
Irradiações de soluções I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DAVID MOREIRA FERNANDES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de março do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, 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. FRANCISCO EDUARDO GONTIJO GUIMARÃES do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Ifsc / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. MARCO ANTONIO RODRIGUES FERNANDES do(a) Departamento de Dermat Radioterapia / Faculdade de Medicina de Botucatu, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DAVID MOREIRA FERNANDES, intitulado "ESTUDO DE PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS UTILIZANDO POLÍMERO ORGANOMETÁLICO EM SOLUÇÃO". Após a exposição, o discente foi arguido 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. FRANCISCO EDUARDO GONTIJO GUIMARÃES
Prof. Dr. MARCO ANTONIO RODRIGUES FERNANDES

Dedicatória

Dedico esta dissertação a minha esposa Carla, aos meus Pais: Júlio e Dilma, a minha vó Ilda, aos meus irmãos Paulo, Sarah e Marcos, ao meu sogro e minha sogra: Carlos e Sonia, as minhas cunhadas: Silvia e Talita, e aos irmãos da Igreja em Bauru, que em todos os momentos estavam comigo sempre me apoiando e incentivando e orando por mim.

A meus pais, meus irmãos, cunhadas e cunhado e minha esposa, Carla Carvalho Fernandes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar ao Senhor Jesus Cristo: por sua condução, capacitação nos meus estudos e minha manutenção, seja material ou espiritual, aqui em Bauru ao longo desses anos, dando condições de me sustentar bem como a meus pais também me ajudarem. Também estou grato ao Senhor Jesus Cristo por me dar uma nova vida, morrendo por mim na Cruz e sendo eu co-morto e co-ressurreto, me mostrando tamanho amor que só ELE pode ter, buscando-me onde estava e não se importando com nada mas apenas me amando de tal maneira e me resgatando da minha situação de morte e dando-me vida em abundância para poder servir a ELE onde estiver! Jesus é o Senhor! Obrigado Senhor Jesus!

Aos meus Pais: Júlio e Dilma por tanto carinho, dedicação, saúde que deram por mim em todos os anos de minha vida além da ajuda, suporte e condução em todos os momentos. Devo ao Senhor Jesus e a vocês tudo que alcancei e ainda alcançarei. Vocês foram e sempre serão importantes, pois me instruíram na Bíblia e é por causa dela, de Deus, O SENHOR JESUS, que tenho tido a possibilidade de galgar caminhos maiores.

A minha vó Ilda que cuidou de mim, que junto com meus pais sempre esteve ao nosso lado.

Aos meus queridos irmãos Paulo, Sarah e Marcos que eu amo demais e fazem parte da cada parte da minha vida.

Ao meu sobrinho Lucas, por me alegrar com suas risadas.

As minhas cunhadas, Talita e Sílvia, que eu amo como minhas irmãs.

Aos amigos e irmãos da Igreja em Bauru, destaco em especial: Caio, Beto, Roseli, Heloísa, Moisés, Hosiel, Patrícia, Alan, pela amizade participando ainda que não juntos. E também a Eliana Matsuno, Ronaldo, que mesmo agora distantes, participaram de momentos juntos com o Serviço de Jovens!

Em especial:

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, pela orientação, dedicação e por me auxiliar a manter o foco.

À co-orientadora e amiga Dr^a. Erika S. Bronze-Uhle pelas várias discussões e instruções e por me ajudar a manter o foco no trabalho a todo o momento, além dos momentos de risos. E, também, pela ajuda na compreensão de pontos que precisavam ser analisados e desenvolvimento desta dissertação.

Aos amigos do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos, Alejandra, Andrei, Augusto, Bruna, Marcus, Douglas, Janaina, Juliana, Oswaldo e Pedro pela amizade e pelo excelente ambiente de trabalho e pelas discussões oportunas. Em especial, ao Augusto pela ajuda e discussões que possibilitaram a melhor compreensão. Além da Marina que nos últimos dias me auxiliou com novas ideias sobre os dados de fluorescência resolvida no tempo.

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Rodrigues Fernandes – UNESP DE BOTUCATU, Departamento de Dermatologia e Radioterapia –, ao Prof. Titular Amando Suiti Ito – USP, FFCLRP, Departamento de Física e Matemática – e a Profa. Dra. Patricia Nicolucci – USP, FFCLRP, Departamento de Física – pela cooperação no andamento do mestrado auxiliando nos testes realizados.

A Profa. Dra. Maria Vitoria Russo e Profa. Dra. Ilaria Frattodi e ao grupo todo da Università di Roma “La Sapienza”, Roma, Itália – por gentilmente terem cedido as amostras do polímero utilizado para a realização desta dissertação.

A CNEN, Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelo auxílio da bolsa, dando-me oportunidade de desenvolver esta dissertação.

“Eu rogo por eles; não rogo pelo mundo, mas por aqueles que me deste, porque são teus. E eu já não estou mais no mundo, mas eles estão no mundo, e eu vou para ti. Pai santo, guarda em teu nome aqueles que me deste, para que sejam um, assim como nós. Pai, aqueles que me deste quero que, onde eu estiver, também eles estejam comigo, para que vejam a minha glória que me deste; porque tu me amaste antes da fundação do mundo.”
Jo.17:9, 11, 24.

*“Tudo posso Naquele que me fortalece” **Fp. 4:13***

Lista de Figuras

Figura 2.1: Primeira radiografia humana, durante as primeiras descobertas sobre radiação ...	3
Figura 2.2: Molécula Estrutural do Pt-DEBP .	14
Figura 2.3: Espectro da radiação eletromagnética .	14
Figura 2.4: Processo de Excitação do elétron .	15
Figura 2.5: Níveis eletrônicos de energia (a) e as suas transições (b) .	16
Figura 2.6: Esquema demonstrando a passagem de luz pela amostra .	16
Figura 2.7: Diagrama de JABLONSKI .	18
Figura 2.8: Tipos de moléculas que são afetadas pela energia no infravermelho: (a) simétrica e (b) pseudosimétricas .	22
Figura 2.9: Modos de vibração: estiramento (alongamento) e deformação angular (flexão) – (a) estiramento simétrico; (b) estiramento assimétrico; (c) cisalhamento; (d) assimétrica fora do plano; (e) simétrica fora do plano; (f) simétrica no plano .	23
Figura 2.10: Regiões do espectro infravermelho em que ocorrem a absorção de algumas ligações .	24
Figura 3.1: Fórmula Estrutural do Complexo do Pt-DEBP .	25
Figura 3.2: Unidade de Cobaltoterapia. .	27
Figura 3.3: Esquema ilustrativo do aparato experimental das irradiações. .	28
Figura 4.1: Espectros de absorção para a concentração de 0,0250 mg/mL, sendo A e B referentes às amostras realizadas em duplicata. .	32
Figura 4.2: Espectros de fluorescência não normalizados da solução de Pt-DEBP em clorofórmio (0,0250 mg/mL). .	33
Figura 4.3: Espectros de fluorescência normalizado para concentração de 0,0250 mg/mL. .	34
Figura 4.4: Espectros de absorção para o dímero nas concentrações 0,0500 e 0,0375 mg/mL comparado com o Pt-DEBP padrão. .	35
Figura 4.5: Espectros de fluorescência para o dímero nas concentrações 0,0500 e 0,0250 mg/mL comparado com o Pt-DEBP padrão, ambos diluído em clorofórmio. .	35
Figura 4.6: Espectros de fluorescência com resolução temporal o complexo Pt-DEBP (n=10) para as doses de 0, 30 e 50 Gy. .	37
Figura 4.7: Espectros de absorção para concentração de 0,0250 mg/mL em solução com tolueno. .	38
Figura 4.8: Espectros de fluorescência para concentração de 0,0500 mg/mL em solução com tolueno. .	38
Figura 4.9: Espectros de FTIR de Pt-DEBP. .	39
Figura 4.10: Relação entre dose e comprimento de onda máximo para as quatro concentrações: 0,0500; 0,0375; 0,0250 e 0,0113 mg/mL, diluídas em clorofórmio. .	40
Figura 4.11: Relação entre dose e intensidade máxima de emissão para todas concentrações 0,0500, 0,0375, 0,0250 e 0,0113 mg/mL. .	41
Figura 4.12: Espectros de absorção para as concentrações de: (a) 0,0375 mg/mL e (b) 0,0250 mg/mL, observando repetitividade entre as duplicatas irradiadas. .	42
Figura 4.13: Espectros de fluorescência sem normalizar para concentração de 0,0500 mg/mL observando repetitividade entre as duplicatas. .	43
Figura 4.14: Espectros de absorção para concentração de 0,0250 mg/mL comparando o lote antigo com o novo nas doses de 0 e 30 Gy. .	44
Figura 4.15: Relação entre dose e comprimento de onda máximo para concentrações de 0,0250 e 0,01125 mg/mL na faixa de 0 a 30 Gy. .	45
Figura 4.16: Espectros de fluorescência não normalizados para concentração de 0,0250 mg/mL comparando o lote 1 e 2 para amostras não irradiadas (0 Gy) e irradiada (30 Gy). .	46

Figura 4.17: Espectros de fluorescência normalizados para concentração de 0,0250 mg/mL comparando o lote 1 e 2 para amostras não irradiadas (0 Gy) e irradiada (30 Gy).	46
Figura 4.18: Relação entre dose e sinal de fotoluminescência para concentração 0,0250 e 0,0113 mg/mL na faixa de 0 a 30 Gy.	47
Figura 4.19: Estabilidade para a concentração de 0,0375 mg/mL de Pt-DEBP, diluído em clorofórmio, nas doses de 0 e 30 Gy em 20 dias e 3 meses.....	48
Figura 4.20: Estabilidade para a concentração de 0,0375 mg/mL de Pt-DEBP, diluído em clorofórmio, em 20 dias e 3 meses.	49
Figura 5.1: Imagem ilustrativa da orientação espacial da cadeia polimérica do Pt-DEBP	52

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Efeitos da R.I. em adultos em exposição aguda	8
Tabela 4.1: Valores de inclinação da reta para as amostras de Pt-DEBP em clorofórmio para as diferentes concentrações.	40
Tabela 4.2: Valores de inclinação da reta para as amostras de Pt-DEBP em clorofórmio para as diferentes concentrações.	41

Listas de abreviaturas e siglas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Blueshift – Deslocamento da banda de absorção óptica para menores comprimentos de onda (menores λ)

BIPM – Bureau International des Poids et Mesures

c = velocidade da luz

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

DNA – ácido desoxirribonucleico

Gy – Gray

h – constante de Planck

HOMO – highest occupied molecular orbital

IAEA – International Agency of Energy Atomic

ICRP – International Commission on Radiological Protection

ICRU – International Commission on Radiation Units and Measurement

INCA – Instituto Nacional de Câncer

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

λ - comprimento de onda

LUMO – lowest unoccupied molecular orbital

MEH-PPV – poli[2-metoxi-5-((2-etil-hexil)oxi)-p-fenileno-vinileno]

MICs – complexo metal-ligante

nm – nanômetros

Poly-CyC – policiclina C

PMMA – poli(metil)metacrilato

Pt-DEBP – “poly-[1,1-bis(ethynyl)-4,4-biphenyl(bis-tributylphosphine)Pt(II)]”

PPP – “poly{[2,5-bis(3-(*N,N*-diethylamino)-1-oxapropyl)-1,4-phenylene]- *alt*-1,4-phenylene}”

R – Roöntgen

Radiação UV – radiação ultravioleta

R.I. – radiação ionizante

UVB – região do UV entre 320 nm e 400 nm do espectro eletromagnético

UV-Vis – região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo estudar as características dosimétricas do polímero “poly-[1,1-bis(ethynyl)-4,4-biphenyl(bis-tributylphosphine)Pt(II)]” (Pt-DEBP) frente à radiação gama. Para realização dos experimentos dissolveu-se o polímero Pt-DEBP, contendo dez unidades monoméricas, em solventes orgânicos – clorofórmio e tolueno. As amostras foram irradiadas em quatro concentrações (0,0500; 0,0375; 0,0250; 0,0113 mg/mL) e em duplicatas, com doses que variaram de 1 a 90 Gy. Os resultados foram avaliados com base em técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis), fluorescência (emissão), fluorescência com resolução temporal (FRT) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para soluções de Pt-DEBP em clorofórmio, nota-se uma alteração na posição da banda principal ($\pi - \pi^*$) de absorção óptica para menores comprimentos de onda (blue-shift), aliado a uma diminuição da intensidade de absorção, à medida em que se aumenta a dose de radiação. Na espectroscopia de fluorescência, observou-se um deslocamento para maiores comprimentos de onda (red-shift) aliado a um aumento de intensidade na banda de emissão com aumento da dose de radiação. Experimentos de FRT, das amostras irradiadas em clorofórmio indicam a presença de um novo centro emissor. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) comprovam a entrada de cloro na cadeia polimérica, justificando o blue-shift observado nos espectros de absorção e o novo centro emissor responsável pela alteração nos espectros de emissão. Além disso, foi analisado o comportamento linear dos resultados obtidos nos estudos de absorção e fluorescência, tomando como base a relação entre comprimento de onda máximo de absorção com a dose e, para o segundo caso, a relação entre intensidade máxima de emissão e a dose. Observou-se, para ambos os casos, um comportamento linear dependente da concentração da amostra. Foi realizado também os testes de repetitividade e estabilidade. Para as amostras em tolueno, não foi observado deslocamento significativo do espectro de absorção/e ou fluorescência em todas as doses utilizadas. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o polímero apresentado, (Pt-DEBP) em CHCl_3 , pode ser usado como um dosímetro de raios γ na faixa de dose 1-30 Gy tomando como base as alterações nos espectros de absorção e/ou emissão. Baseado nesses resultados, o polímero foi identificado como um potencial dosímetro para baixas doses – inferiores a 1 Gy (dosimetria pessoal).

Palavras-chave: Radiações ionizantes; Dosimetria; Polímeros Nanoestruturados, Pt-DEBP, irradiações de soluções.

ABSTRACT

This work aimed to study the dosimetric characteristics of the polymer of the polymer "poly-[1,1-bis (ethynyl) -4,4-biphenyl (bis-tributylphosphine) Pt (II)]" (Pt-DEBP) compared to radiation gamma. The Pt-DEBP polymer, containing ten monomer units, was then dissolved in organic solvents as chloroform and toluene. The samples were irradiated at four concentrations (0.0500, 0.0375, 0.0250, 0.0113 mg / mL) in duplicate, with radiation doses ranging from 1 to 90 Gy. The results were evaluated based on spectroscopic techniques such as optical absorption spectroscopy (UV-Vis), fluorescence (emission), time resolved fluorescence (FRT) and Fourier transform infrared (FTIR). For DEBP-Pt solutions in chloroform, there is a shift in the position of the main optical absorption band ($\pi - \pi^*$) to lower wavelength (blue-shift), allied to a decreasing absorption intensity with increasing radiation dose. In fluorescence spectroscopy, there was a shift to longer wavelengths (red-shift) allied to an increasing emission intensity with increasing radiation dose. FRT experiments on irradiated samples dissolved in chloroform indicated the presence of a new emitter center. FTIR spectra show the incorporation of chlorine in the polymer chain, justifying the blue-shift observed in the absorption spectra and the new emission center. In addition, the behavior of linear results in the absorption and fluorescence studies was investigated based on the relationship between the wavelength of maximum absorption/emission and the radiation dose. For both cases, a linear behavior was observed in relation to the sample concentration. Repeatability and stability tests were also performed. For the samples dissolved in toluene, there was no significant shift of the spectrum of absorption or fluorescence for all doses. The results show that the Pt-DEBP polymer dissolved in chloroform can be used as a dosimeter for γ -ray doses between 1 – 30 Gy based on the changes in absorption and/or emission spectra. Based on this results the polymer has been identified as a potential dosimeter for low radiation doses – less than 1 Gy (personal dosimetry).

Key-words: Ionizing Radiation; Dosimetry; Nanostructured Polymer; Pt-DEBP, Irradiations of solutions.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 - Objetivos	2
1.2 – Estrutura e Organização do trabalho	2
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica	3
2.1 – Aspectos Históricos	3
2.2 – Radiações Ionizantes	4
2.2.1 – Aplicações das Radiações Ionizantes	5
2.2.2 – Efeitos Biológicos da Radiação Ionizante	6
2.3 – Dosimetria das Radiações	9
2.3.1 – Dosímetros	10
2.4 – Polímeros Conjugados na Dosimetria	11
2.5 – Polímeros Organometálicos aplicados em Dosimetria	13
2.6 – Princípios Fotofísicos dos métodos de análise utilizados	14
2.6.1 - Natureza das excitações eletrônicas	14
2.6.2 –Espectroscopia de Absorção Ótica	16
2.6.3 – Espectroscopia de Fluorescência	17
2.6.4 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	22
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	25
3.1 Materiais	25
3.2 – Métodos	25
3.2.1 – Preparação das Amostras	25
3.2.2 – Metodologia das Irradiações	27
3.2.3 – Caracterização das Amostras	28
3.2.4 – Avaliação das propriedades dosimétricas	31
Capítulo 4 – Resultados	32
4.1 – Caracterização das Amostras	32
4.1.1– Caracterização Ótica do Pt-DEBP quando irradiado	32
4.1.2– Fluorescência com Resolução Temporal	36
4.1.3 – Efeitos do Solvente: Pt-DEBP diluído em tolueno	37
4.1.4 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
4.2 – Avaliação das Propriedades Dosimétrica das Amostras	39
4.2.1 – Linearidade e Sensibilidade	40
4.2.2 – Repetitividade	41
4.2.3 – Estabilidade	47
Capítulo 5 – Discussão	50
Capítulo 6 – Conclusão	56
Referências Bibliográficas	58

Capítulo 1 – Introdução

A radiação ionizante (R.I.) foi descoberta no final do século XIX durante estudos com os raios catódicos [1]. Tal radiação caracteriza-se por ser altamente energética, podendo ser da ordem de keV (quilo elétron-volt) a MeV (mega elétron-volt), superior a energia de ligação dos elétrons com o núcleo, da ordem de eV (elétron-volt) [2], [3], [4], [5]. Com o avanço tecnológico, a aplicação das radiações ionizantes permitiu um grande progresso na área médica, nos agronegócios e nas indústrias, possibilitando melhorias como o aumento do tempo de vida do paciente (saúde), o controle de pragas e estocagem (agronegócio) e análise estrutural (indústrias) [2], [3].

Entretanto, quando a radiação ionizante interage com a matéria ela produz ionização de átomos e moléculas, produzindo íons e elétrons livres. Essas cargas podem ser capturadas pelo meio adjacente, causando, momentaneamente, um desequilíbrio entre as cargas positivas e negativas o que promove um rearranjo de elétrons em busca de uma configuração mais estável [6]. Esse rearranjo provoca uma remodelação tanto em termos espaciais quanto nas ligações. Tal alteração estrutural pode conduzir a perda da identidade química e, conseqüentemente, formar uma nova molécula [7]. Por exemplo, quando a R.I. interage com os tecidos e/ou órgãos podem induzir a inúmeros males que levam, até mesmo, a mutações afetando as fitas do DNA. Assim, para se ter um controle restrito e rigoroso da necessária sua quantificação, desta forma houve o desenvolvimento de uma nova área denominada dosimetria.

Com o desenvolvimento da dosimetria, surgiu a necessidade de instrumentos quantificadores e detectores de doses de R.I., os chamados dosímetros. Entre eles, pode-se mencionar: câmaras de ionização [8], detectores termoluminescentes [9], semicondutores [10], cintiladores sólidos e líquidos [11], dentre outros.

Atualmente, tem-se investido e verificado o potencial dosimétrico de muitos materiais, dentre eles, os polímeros conjugados baseando-se em suas características opto-eletrônicas [12], [13], [14], [15]. Esses materiais, em geral, são formados por uma longa cadeia de átomos de carbonos unidos por ligações covalentes podendo apresentar átomos de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e halogênios. O grande interesse neles deu-se, principalmente, devido às suas características de absorção e emissão, fácil processamento a partir de solução, baixo custo e uma boa compatibilidade com o tecido biológico devido a sua composição [16]. Na

década de 1990, filmes de polímeros conjugados foram utilizados como detectores de radiação ionizante [17], [18], sendo aplicados para doses superiores a 1 kGy. A partir disso, foi demonstrada a aplicação de polímeros condutores em solução (MEH-PPV) como dosímetros para doses inferiores a 100 Gy de radiação gama [19], [20], [21], [22].

Com base nesses estudos, foi proposta uma nova classe de polímeros com potencial dosimétrico. Esses polímeros, conhecidos como organometálicos, são caracterizados por um metal de transição ligado covalentemente a grupos ligantes, formados, em sua maioria, por átomos de carbonos e hidrogênios [23]. Eles são materiais que combinam o fácil processamento e excelentes propriedades mecânicas dos polímeros clássicos com as propriedades opto-eletrônicas de moléculas orgânicas funcionais [24], [25], que pela presença do metal de transição promovem uma banda de emissão (fluorescência) com maior intensidade.

Neste contexto, este trabalho visa estudar as características dosimétricas de um polímero organometálico, com os objetivos delineados a seguir.

1.1 - Objetivos

Realizar a caracterização dosimétrica do polímero organometálico *Pt-DEBP* (“poly-[1,1-bis(ethynyl)-4,4-biphenyl(bis-tributylphosphine)Pt(II)]”) avaliando seu desempenho como dosímetro em diferentes faixas de dose, através da aplicação de radiação gama (1,25MeV).

1.2 – Estrutura e Organização do trabalho

O CAPÍTULO 2 descreve alguns conceitos básicos sobre radiações ionizantes, suas aplicações e dosimetria, polímeros conjugados e compostos organometálicos. Neste capítulo são também descritas as técnicas utilizadas neste trabalho, como a espectroscopia de absorção óptica, luminescência e o infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). No CAPÍTULO 3 são descritos os métodos de preparação das soluções, métodos de irradiação e as técnicas usadas para caracterizar as amostras. O CAPÍTULO 4 apresentará os resultados da avaliação do caráter dosimétrico do polímero. Serão apresentados ainda alguns dados sobre a estabilidade das amostras com o tempo de estocagem. No CAPÍTULO 5 serão discutidos os resultados deste trabalho. No CAPÍTULO 6 serão apresentadas as principais conclusões e as perspectivas futuras.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

2.1 – *Aspectos Históricos*

A radiação ionizante tem sua história confundida com a da radioatividade, remontando ao final do século XIX. Em 1894 há a primeira publicação, realizada pelo médico N. Finsen, demonstrando a utilização da radiação ultravioleta para fins terapêuticos (tratamento de doença de pele) [26]. Em março de 1895 o alemão Wilhelm Conrad Röntgen faz a descoberta dos raios X e durante seus estudos com os tubos de raios catódicos, observou as consequências de seu uso (aparecimento de inflamações na pele e nas mãos dos que o manuseavam, semelhantes às marcas provocadas pelo sol). Isso fez com que novos campos de pesquisa surgissem a fim de estudar as propriedades radiobiológicas, bem como, a possibilidade do uso dos Raios X para fins terapêuticos [27]. A Figura 2.1 ilustra a imagem de uma mão radiografada, considerada a primeira radiografia do corpo humano [27].



Figura 2.1: Primeira radiografia humana, durante as primeiras descobertas sobre radiação [27].

No ano seguinte, em 1896, na França, Henri Becquerel descobriu a radioatividade natural, por meio da observação de que um sal de urânio emitia radiação capaz de atravessar obstáculos gerando manchas em uma chapa fotográfica [26], [28]. Ainda nesse ano, estudos utilizando os raios X com a finalidade de diagnóstico e tratamento começavam a dar seus primeiros passos, tendo Emil A. Grubbe como pioneiro [27], [28]. Nesta época, iniciou-se a utilização das radiações para fins terapêuticos em casos de câncer, mas, por falta de

conhecimento, controle e cuidado com o manuseio de fontes radiativas, acabaram por cair em descrédito [26], [27]. Em 1898, o casal Pierre e Marie Curie descobre o elemento Rádio como uma fonte natural de fótons de alta energia, além de isolar o polônio [27]. Ainda no mesmo ano, Ernest Rutherford, após estudar os “raios de Bequerel” e desvendar a sua natureza, relatou a existência das radiações corpusculares provenientes da radiação do urânio, hoje denominadas partículas alfa e beta. Já em 1900 é relatada a descoberta dos raios gama pelo cientista Paul Ulrich Villard [26].

2.2 – Radiações Ionizantes

A radiação é uma forma de energia, emitida por uma fonte, que se propaga sob a forma de partícula (carregada ou não), ou de ondas eletromagnéticas [26]. Quando essa radiação possui energia capaz de arrancar um elétron do orbital de átomos neutros, diz-se que ela é uma radiação ionizante (R.I.). Isso denota que tal energia é superior à energia de ligação dos elétrons com o núcleo do átomo neutro [26].

Tomando como base a definição de R.I. e observando a interação com um átomo ou moléculas neutras, vê-se que há diferença no modo de interação da radiação dependendo da sua forma de propagação. Considerando a forma de partículas carregadas (prótons, elétrons) estas sofrem interações Coulombianas promovendo a deposição da energia durante a sua interação [1] por isso é dita interação direta. Por outro lado, quando se tratam de partículas sem cargas (nêutrons) e ondas eletromagnéticas (radiação X, gama) nota-se que estas interagem com átomos do meio promovendo a criação de partículas carregadas, como íons ou radicais livres, que ionizarão outros átomos do meio. Tal tipo de interação é dita indireta [26].

Os tipos mais empregados de radiação são as radiações X, gama, beta e alfa. A radiação X é uma radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas (usualmente, elétrons) na mudança de níveis de energia atômicos ou na diminuição do campo de força Coulombiana. Os raios gama são radiações eletromagnéticas emitidas pelo núcleo ou pelas formação de pares emitidas pelo núcleo. Assim, para uma mesma energia, os raios-X e gama possuem os mesmos efeitos a radiação. Quanto a penetração, essas radiações possuem algumas características (caráter ondulatório, ausência de carga e massa de repouso) que lhe permitem penetrar o material e percorrer grandes distâncias antes de interagir pela primeira vez. Os raios X e gama por serem radiações de alta energia, e sem massa de repouso, tem poder de penetração elevado, podendo ser barrados por diferentes materiais, dependendo da

energia da radiação e espessura do material. Para os raios X, a energia se encontra na faixa de alguns keV até dezenas de MeV já para a radiação gama estão na ordem de keV até a MeV [29],[30]. A diferença reside no fato de para os raios X atingirem a energia de MeV é necessário um acelerador linear.

As partículas beta são provenientes de decaimentos de núcleos. Se ele estiver com excesso de prótons, tenderá a emitir partículas beta positivas (pósitrons) enquanto que se estiver com excesso de nêutrons, poderá emitir partículas beta negativas (elétrons). Como as partículas beta possuem massa desprezível e carga, elas podem ser mais facilmente detidas por materiais do que as radiações X e gama. Podem atingir energias da ordem de MeV, mas por terem massa, ainda que desprezível, penetra alguns centímetros no tecido humano [1], [29], [30].

As partículas alfa são originárias do decaimento de núcleos instáveis de elevada massa atômica (urânio, tório, polônio e rádio) [29]. Elas possuem o menor poder de penetração, pois possuem maior massa e carga elétrica quando comparadas às outras radiações, sendo barradas com facilidade. A energia dessas partículas podem chegar até na ordem de MeV [1], [30].

Conforme já mencionado, neste trabalho será empregada radiação eletromagnética do tipo gama para realização dos estudos dosimétricos.

2.2.1 – Aplicações das Radiações Ionizantes

As descobertas relatadas na seção 2.1 conduziram a um grande desenvolvimento em diversas áreas, tendo como referência o uso e o cuidado adequado das radiações ionizantes (R.I.). Tudo isso contribuiu para melhorar o estudo anatômico e fisiológico na área da saúde a fim de possibilitar uma maior qualidade de vida para a população em geral. Essas melhorias levaram a aplicações e desenvolvimento em outras áreas. Hoje em dia, é possível observá-las, além da área da saúde, também, nas áreas da agricultura e indústria.

As características da R.I. têm sido muito utilizadas no setor agrícola. Nesse ramo, a R.I. é aplicada para aumentar a qualidade do alimentos e conservá-los por mais tempo [5]. Esse é o efeito mais apreciado, pois promove um controle de pragas mais eficaz, estendendo seu tempo de estocagem [3]. Para tanto, é regulamentado o conceito de dose máxima permitida para cada tipo de alimento [31], [32]. Por tal regulamentação, é creditada como dose mínima aquela necessária para promover a finalidade desejada, já a máxima seria aquela

inferior a dose que causaria alterações funcionais e/ou mesmo sensoriais no alimento. Todo o alimento fica livre para irradiação desde que avisado no rótulo sobre esta característica de forma legível e clara [33].

Outra aplicação das radiações ionizantes é na indústria farmacêutica e estética, que passou a utilizá-la para obter alguns efeitos em alimentos, como a esterilização e desinfestação, mas aqui utilizada em fármacos e cosméticos a fim de se prevenir possíveis danos ao homem [4], [34]. Além dessa área, no setor industrial a RI é utilizada a fim de se melhorar a qualidade de equipamentos operacionais. As aplicações mais importantes são notadas na área de verificação, análise e correção de defeitos estruturais (aviões), ou mesmo, em controle de qualidade de peças metálicas utilizadas como junções para confecções de outros maquinários [2], [35].

Além do uso na indústria e agricultura, a R.I. também é amplamente utilizada na área da saúde, destacando-se o uso nas terapias e diagnósticos. Isso possibilitou observar os efeitos benéficos da radiação como um todo. Por exemplo, a indução da produção da vitamina D na pele por meio da exposição controlada à radiação ultravioleta (UVB – 320 a 400nm) [36]. No campo terapêutico, a R.I. é muito utilizada por técnicas de radioterapia e medicina nuclear a fim de tratar câncer e outras doenças. Já na área de diagnósticos, a radiação ionizante é empregada na imagenologia de órgãos internos, no caso de radiagnóstico (raios X, tomografia computadorizada, mamografia) e, também, na medicina nuclear. Ainda nesse campo a radiação UV também tem sido aplicada para tratar doenças como: lúpus, vitiligo, psoríase e Osteomalácia [37]. A radiação ionizante é cada vez mais estudada e empregada a fim de trazer mais qualidade de vida para os pacientes na área médica. Com isso, é necessário o melhor controle e entendimento dos efeitos biológicos da R.I., a fim de evitar e prevenir efeitos danosos em seres humanos.

2.2.2 – Efeitos Biológicos da Radiação Ionizante

Os efeitos químicos e biológicos causados pela radiação dependem do tipo de radiação e da distribuição da energia absorvida. Quando um material é exposto a uma determinada radiação, esta pode depositar uma quantidade de energia em um determinado volume, que é denominada dose absorvida ou dose (D). A absorção do material depende da forma de interação entre a radiação e matéria e da natureza do absorvedor [38]. Atualmente, usa-se o Gray (Gy) como unidade de medida, embora seja comum encontrar na literatura a antiga

unidade, o rad, que corresponde a 0,01Gy (1cGy) [39]. Para fins de medição, existe uma forma adotada para essa grandeza que é conhecida como taxa de dose absorvida. Ela é a medida da dose absorvida por unidade de tempo (Gy/h) [39].

Para regulamentação de conceitos e padrões de doses, seguem-se as normas da Comissão Internacional de Unidades e Medidas de Radiação (ICRU) que determinam a dose pela equação 2.1 [40].

$$D = \frac{\overline{dE}}{dm} \quad \text{e} \quad \dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (2.1)$$

Onde: $\overline{dE}$ a energia média depositada pela radiação ionizante em um elemento de volume com massa dm ; $\dot{D}$ é a taxa de dose absorvida por um elemento de volume em uma dada variação de tempo (dt).

Além da dose e da taxa de dose absorvida, os efeitos biológicos dependem também da exposição à radiação. Quanto maior a densidade de ionização do meio, gerada pela radiação, maior o seu dano. Quando a radiação interage com os átomos de um meio produzem elétrons ou pares de elétron-pósitron. A grandeza física que mede a capacidade da radiação ionizar o material dessa forma é denominada exposição (X) [38]. Costuma-se falar em taxa de exposição, levando em consideração o tempo a que o material foi exposto (C/Kg.h ou C/Kg.s). Ela é definida pela equação 2.2 [38]:

$$X = \frac{dQ}{dm} \quad \text{e} \quad \dot{X} = \frac{dX}{dt} \quad (2.2)$$

Onde: dQ é a carga total dos íons de mesmo sinal produzidos no meio; dm = elemento de volume da massa de ar em que houve a ionização; $\dot{X}$ é a taxa de exposição de um meio por um elemento de volume em um dado variação de tempo dt. Antigamente era usada como unidade de exposição o Röentgen (R). Sua unidade atual é C/Kg. O Röentgen tem uma equivalência com a unidade atual expressa:

$$1R \equiv 2,58 \times 10^{-4} \text{ C/Kg.}$$

Todo tipo de radiação ionizante ao interagir com o material – no caso tecido ou órgão– produz um dano à saúde do indivíduo. Essa interação pode ocorrer de duas formas: direta ou indireta. Pode-se dizer que o primeiro tipo de dano atinge diretamente os componentes celulares como DNA, proteínas e lipídeos provocando mudanças estruturais. Esse mecanismo compõe cerca de 30% de efeitos biológicos gerados pela R.I. [41]. Já para os danos indiretos a radiação, primeiramente, interage com o meio (água), em que os constituintes celulares e as

próprias células estão suspensos, produzindo radicais livres. Esses efeitos correspondem aos 70% restantes. A maior probabilidade de ocorrência do efeito indireto deve-se ao fato de a grande parte da composição celular ser água. Além disso, os radicais livres podem ser produzidos devido à ionização de outros constituintes celulares, particularmente os lipídios [41].

A resposta do tecido à radiação incidente depende de um fator próprio de cada tipo de estrutura afetada, sendo denominada resposta radiobiológica. Há tecidos que têm respostas mais rápidas quando em contato com a radiação [41]. A resposta está relacionada com a capacidade da célula reparar ou não lesões radioinduzidas.

A taxa de exposição (crônica ou aguda) e a área dessa exposição (corpo inteiro ou localizado) são fatores importantes quando um indivíduo é exposto à R.I. Por exemplo, os sintomas da exposição aguda trazem consequências como as demonstradas na Tabela 2.1, onde os sintomas são provocados por exposições de corpo inteiro [42]. É interessante citar que a dose média de radiação natural absorvida pela população mundial é de 2,6 mGy por ano.

Tabela 2.1: Efeitos da R.I. em adultos em exposição aguda [42].

Grau de Exposição	Dose Absorvida	Sintomatologia
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.
DL50	4 - 4,5 Gy	Morte de 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

Com base nesses efeitos, é muito importante que se tenham medidas de seguranças confiáveis a fim de se controlar o tempo de exposição nos diversos tipos de radiação. Assim, a dosimetria de radiações tem se voltado cada vez mais para o desenvolvimento de novos dosímetros ou sensores capazes de responder nas mesmas condições (geometria, energia de feixe e tipo de radiação) dos tecidos humanos se irradiados.

2.3 – Dosimetria das Radiações

Tendo em vista os efeitos biológicos aliados ao aumento da aplicação da R.I. uma nova área tem se desenvolvido a fim de se determinar a dose absorvida a que um meio ou indivíduo é exposto, resultante da interação da radiação ionizante com a matéria. Tal área é denominada dosimetria das radiações.

Há várias frentes de atuação da dosimetria que correspondem a diferentes faixas de dose. Os ramos de atuação da dosimetria vão desde a dosimetria pessoal até dosimetria ambiental e, ainda, análise dosimétrica por datação. Logo, as frentes de pesquisas para estudo e desenvolvimento de novos materiais podem corroborar com todos que trabalham com radioproteção [30].

Quando a dosimetria atua no controle do impacto causado por usinas nucleares e outras fontes de radiação, que de alguma maneira causem danos no meio ambiente, é denominada dosimetria ambiental. Já a dosimetria de altas doses são usualmente realizadas no interior de reatores nucleares e para controle das doses de esterilização de alimentos, da ordem de kGy. Além dessas, há ainda a chamada dosimetria de datação muito utilizada para determinar a idade de determinado material em que a propriedade termoluminescente natural acumula-se ao longo dos anos [30].

A área dosimetria pessoal é também importante no sentido de monitorar a dose que tanto o público quanto os indivíduos ocupacionalmente expostos (trabalhadores) são submetidos à exposição em seus trabalhos (hospitais ou reatores nucleares), exames ou tratamentos eventuais a serem exigidos por médicos [30]. Na área médica, destacam-se os setores de radiodiagnóstico, radioterapia, medicina nuclear. Em todos esses setores da medicina, tanto o trabalhador quanto o paciente se expõem a radiação, já que o método se utiliza das propriedades da radiação para ajudar na melhoria de vida dos pacientes. Nessas áreas as doses variam de alguns centigrays (mGy), caso de radiodiagnósticos, até a ordem de dezenas de grays (Gy), quando se tem a finalidade terapêutica (sendo doses de 30 a 70 Gy fracionadas em várias sessões de centenas de centigrays) [43].

Tanto a dosimetria de radiações como a proteção radiológica são assuntos vastos e, essencialmente, interdisciplinares. Nas últimas décadas a área de dosimetria de radiações se desenvolve de forma consistente com a introdução de novos detectores, que possam inferir a dose de radiação utilizada de um modo mais eficiente e barato [17], [44], [45].

2.3.1 – Dosímetros

Dosímetros são definidos como um dispositivo que permite a leitura de um parâmetro qualquer (r) que mede a dose absorvida (D) depositada em um volume sensível (V), pela R.I. Se a dose não está distribuída homogeneamente no volume sensível, então r é uma medida de um valor médio ($\bar{D}$). De forma ideal, o valor de r deve ser proporcional à dose absorvida e cada elemento de volume V tem igual influência em r , assim, a dose média é a média das doses em todo o volume V . Na prática, nem sempre esta idealização ocorre. Por isso, a maioria dos dosímetros apresenta alguma não linearidade, $r \propto D$, pelo menos em certa faixa de dose [29]. Os dosímetros devem seguir algumas características fundamentais para obedecer a esse padrão [30]:

- Os seus resultados devem ser em dose absorvida ou dose equivalente (ou ainda taxa);
- Ser construído com material que se equivalha ao tecido humano (Biocompatível);
- Ter fator de calibração bem definido;
- Ter leituras e calibrações rastreadas por um laboratório nacional e pela rede do BIPM (Bureau International des Poids et Mesures);
- Incertezas bem estabelecidas e adequadas para o uso desejado;
- Ter um modelo adequado a cada uso e feixe em que for utilizado.

Há duas categorias de materiais mais usados como detectores de radiação: semicondutores e cintiladores, devido a suas vantagens. O primeiro apresenta como principal vantagem para sua aplicação em dosimetria de radiações o alto “stopping power”, dado pela presença de elementos químicos pesados (massa molar variando de 30 – 90) [46]. Isso é importante, pois permite produzir detectores mais precisos e com maior tolerância à radiação. Já os para os cintiladores, o seu rendimento luminoso é o que se destaca pois quanto maior for essa propriedade maior é a sensibilidade à radiação e resolução energética do detector. Como todos materiais, estes também apresentam desvantagens como dificuldade de operação, temperaturas elevadas, entre outros [47].

Na detecção de raios gama, compostos baseados em cristais inorgânicos contendo átomos-Z (Z =número atômico) de elevado número atômico tem sido utilizados [9]. Contudo, a aplicação desses semicondutores tem graves inconvenientes, tais como a necessidade de sistemas de refrigeração auxiliar, alto custo, intolerância contra as radiações e pobre resolução

em energia. Detectores de CZT (telureto de cádmio zinco) pode ser operado à temperatura ambiente, mas é muito complicado obter cristais de tamanho adequado para utilização como dosímetro [47], [48]. Cintiladores baseados em $\text{LuI}_3(\text{Ce})$ tem sido uma nova alternativa por possuírem resolução de energia e sensibilidade maior que o $\text{NaI}(\text{Tl})$, mas assim como $\text{NaI}(\text{Tl})$, o material utilizado é muito higroscópico e existe a dificuldade de crescimento de cristais em larga escala [46].

A maioria dos sistemas de dosimetria ou detecção de radiações ionizantes disponíveis no mercado tem, geralmente, uma ou várias das seguintes desvantagens: a incapacidade para produzir um sinal em tempo real [49], caro e/ou fabricação complicado [46], a necessidade de funcionamento a baixas temperaturas [50], baixa sensibilidade [15] ou se tratam de dispositivos volumosos [9]. Portanto há a necessidade de um estudo dos sensores de radiação a fim de melhorar os dispositivos existentes.

Polímeros conjugados, por outro lado, tem sido extensivamente estudados como uma categoria de materiais de baixo custo, fácil processabilidade, e flexibilidade além de propriedades ópticas e elétricas ajustáveis [51], [52], [53]. Eles têm, potencialmente, levado a uma nova classe de materiais de detecção de radiação com características bem definidas quando comparados aos os detectores tradicionais.

2.4 – Polímeros Conjugados na Dosimetria

Na literatura, os primeiros relatos da exposição de polímeros conjugados à R.I. datam de, aproximadamente, 50 anos. A partir disso, os efeitos da R.I. sobre os polímeros tornou-se um assunto de grande interesse e importância, não só na dosimetria, mas também em outros meios, devido ao aumento do uso dos mesmos em ambientes tais como reatores nucleares [55], naves espaciais [2], irradiadores para esterilização [5] e aceleradores de partículas [54], [55], [56]. Os polímeros conjugados são formados por unidades monoméricas (n), que tem alternâncias de ligações duplas e simples sem interrupções ao longo da molécula [16]. O tamanho do seguimento conjugado está relacionado com o grau de deslocalização do elétron na cadeia [57], [58]. Assim, quanto maior o comprimento de conjugação, maior a deslocalização e menor a energia do *gap* entre HOMO e LUMO [6].

Com base em suas características optoeletrônicas, os estudos com polímeros conjugados têm aumentado consideravelmente. Tais estudos, primeiramente, tiveram como

foco principal a detecção de radiação de partículas carregadas, como elétrons [12], prótons [13] e partícula α [14]. O uso de polímeros conjugados na detecção de raios X e raios γ somente era realizado na forma de filmes ou pastilhas [20], [21], [22] e era limitada por diversos fatores, sendo que o principal era a resposta a radiação somente em altas doses (>1 kGy) [14], [15]. Nesses primeiros trabalhos, os defeitos permanentes criados pelas radiações ionizantes, que resultavam em mudança de cor e aumento na condutividade elétrica, foram o foco do trabalho.

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 [20], [21], [22]. Nesse estudo percebeu-se que solventes com elevado número atômico Z aumentavam a sensibilidade do polímero frente a irradiações com raios gama. Graeff et al [20] observaram 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. A técnica empregada por este grupo consiste na obtenção do espectro de absorção na região do visível e ultravioleta (UV-Vis) da amostra e determinação do deslocamento da banda principal do espectro da amostra irradiada quando comparada com a amostra não irradiada. Esse deslocamento é proporcional à dose aplicada na solução [20]. O dosímetro proposto, que já foi patenteado pelo grupo, tem uma leitura de dose rápida, fácil produção e manipulação, além de ser barato. Cada dose poderia ser armazenada por no máximo 6 meses, mas, para leitura, haveria a necessidade um espectrofotômetro comercial [6].

A partir de então, diversos trabalhos têm sido publicados com base nos estudos realizados pelo grupo [57], [58], [59], [60], [61]. Por exemplo, Nisha S. Panicke *et al* estudou filmes finos de “vanadyl naphthalocyanine” (VONc) irradiados com diferentes doses tendo como base as alterações no UV-Vis [62]. Santos Silva et al [63] estão analisando a influência da radiação gama nas propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais do derivado polimérico poli (2,5 – tiofeno - 1,4 - diacoxifenileno) através de absorção óptica e fotoluminescência.

Baseados nesses trabalhos e pesquisas, uma nova classe de polímeros conjugados foi proposta. Tais polímeros são denominados organometálicos e são caracterizados pela presença de metais em meio à cadeia polimérica a fim de se aumentar a sensibilidade à radiação ionizante, no caso, radiação gama. Eles terão suas características discutidas a seguir.

2.5 – *Polímeros Organometálicos aplicados em Dosimetria*

Com a crescente preocupação pela busca de materiais mais sensíveis à radiação, os polímeros organometálicos tem tido grande interesse prático, em particular, aqueles que são altamente conjugados contendo metais de transição em sua cadeia principal ou nos seus grupos ligantes [24], [64]. Isso por que a introdução de um centro metálico pode acrescentar uma gama de propriedades (redox, magnéticas, ópticas, e as eletrônicas) [65], [66] que diferem dos polímeros orgânicos convencionais, capacitando-os a serem excelentes candidatos para o desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos utilizados em diversas áreas, [24], [25]. A aplicabilidade de tais polímeros como dispositivos eletrônicos e opto-elétricos inclui sensores químicos [67], dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [68] e células fotovoltaicas [69].

Apesar da diversidade de propriedades e aplicações citadas [70], não há nenhum estudo sobre o comportamento de tais materiais sob irradiação de raios- γ . Acredita-se que por apresentarem metais, que possuem números atômicos elevados, devem absorver fortemente radiação ionizante, sendo, portanto, interessantes para a dosimetria [71].

A presença de metais de transição pode induzir a interações do tipo transferência de carga metal-ligante (TCML). A compreensão de tais interações permite entender o comportamento óptico dessa classe de polímeros. Tal processo consiste na transferência de carga (elétrons) do metal para o ligante promovendo, assim, a oxidação do metal e redução do ligante (parte orgânica do composto) [72]. Essa transferência ocorre em complexos com ligantes que possuem orbital π^* semipreenchido, que é o caso de um organometálico [72]. Aqueles dois processos não podem ser separados. Quando a redução do ligante ocorre, ela origina a reatividade do estado TCML. Essas reatividades são fotoreações que incluem: substituição dissociativa do ligante, isomerização do ligante, fragmentação do ligante, ataque eletrofílico e reações radiculares no ligante reduzido. Além disso, a redução de ligante pode também resultar em uma adição oxidativa no metal. Os estados TCML $d \rightarrow \pi^*$ bem como do tipo $d\sigma^*$ podem induzir a reações como a redox intramolecular [73].

Além dessas interações, quando os complexos metálicos (organometálicos) são produzidos em solução apresentam ainda as ligações do tipo metal-metal ($Pt \cdots Pt$), levando à formação de agregados ou excímeros em solução. Essas associações ocorrem com a presença de várias espécies emissoras, alterando fortemente as propriedades de UV-Vis e fluorescência destes compostos, exceto em soluções muito diluídas. Uma vez que as espécies diferem, os

seus estados excitados também diferem de tal modo que os agregados emitem a partir de um estado tripleto do ligante centrado que é perturbado pelo centro de platina [74].

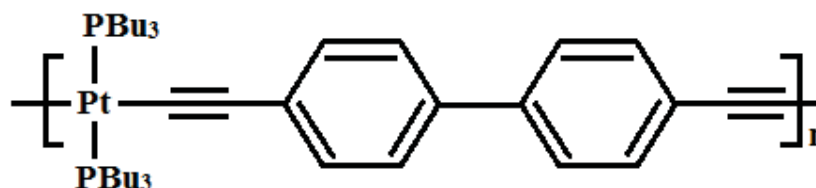


Figura 2.2: Molécula Estrutural do Pt-DEBP [75].

A Figura 2.2 [82] ilustrada demonstra a estrutura molecular do polímero organometálico Pt-DEBP (“poly - [1,1- bis(ethynyl) - 4,4 - biphenyl (bis-tributylphosphine) Pt(II)]”), utilizado neste estudo. Motivados pelas características de maior sensibilidade a radiação gama dos compostos organometálicos, soluções do polímero Pt-DEBP foram submetidas à diferentes doses de R.I., a fim de se analisar suas propriedades dosimétricas. Para tanto, a parte do polímero que alteraria seria referente ao valor do n , atribuindo-se o valor de $n \approx 10$ para complexo polimérico e $n \approx 2$ para o dímero. Para caracterização da sensibilidade a radiação gama, foi utilizada a espectroscopia de absorção (UV-Vis) e de fluorescência.

2.6 – Princípios Fotofísicos dos métodos de análise utilizados

2.6.1 - Natureza das excitações eletrônicas

Para melhor entendimento dos princípios fotofísicos é importante ter-se uma noção geral da natureza das excitações. A maioria das moléculas orgânicas é transparente nas regiões ultravioleta (UV) e visível (Vis) do espectro eletromagnético [76], [77]. A Figura 2.3 demonstra essa faixa, bem como, todo o espectro eletromagnético.

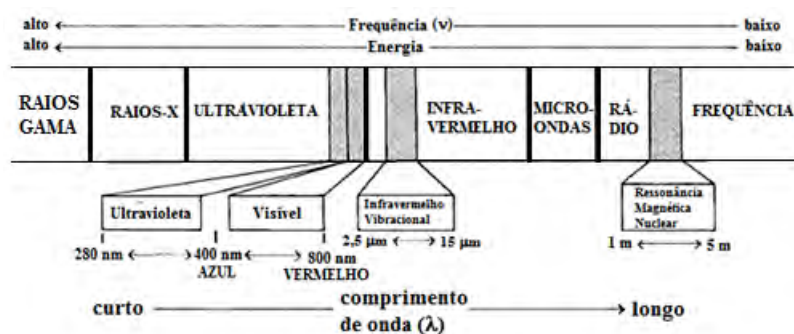


Figura 2.3: Espectro da radiação eletromagnética adaptado [76].

Quando a radiação passa por um material, parte dela pode ser absorvida. Caso isso ocorra, a radiação residual é transmitida e gera um espectro de energia, chamado espectro de absorção [76]. Assim, para ocorrer à absorção de tal radiação, na região do visível e ultravioleta, é necessário haver transições entre os níveis de energia eletrônicos. Para tanto, quando a molécula absorve energia, o elétron é promovido de um orbital ocupado para um desocupado por meio de uma grande energia potencial [76]. Tal energia absorvida deve ser igual à diferença existente entre o estado fundamental e excitado, o que é ilustrado na Figura 2.4 [76].

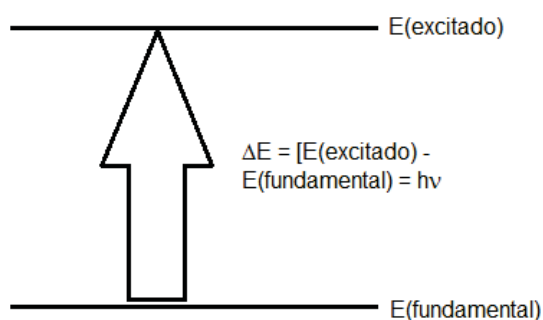


Figura 2.4: Processo de Excitação do elétron [76].

Essas transições eletrônicas acontecem, geralmente, do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) [76]. A diferença de energias entre o HOMO e LUMO, denominada “band gap” [78]. Para a maioria das moléculas, os orbitais moleculares ocupados de menor energia são os orbitais σ correspondendo a ligações σ . Já os níveis de maior energia são caracterizados pelos orbitais π que, por sua vez, formam ligações π . Contudo, há, ainda, orbitais para níveis mais energéticos, denominados orbitais não ligantes (n). Quando se tratam de níveis de energia superiores a esses orbitais, tais níveis são formados pelos chamados antiligantes (π^* e σ^*) [76]. Esses tipos de transições e níveis energéticos estão esquematizados, de forma geral, na Figura 2.5.

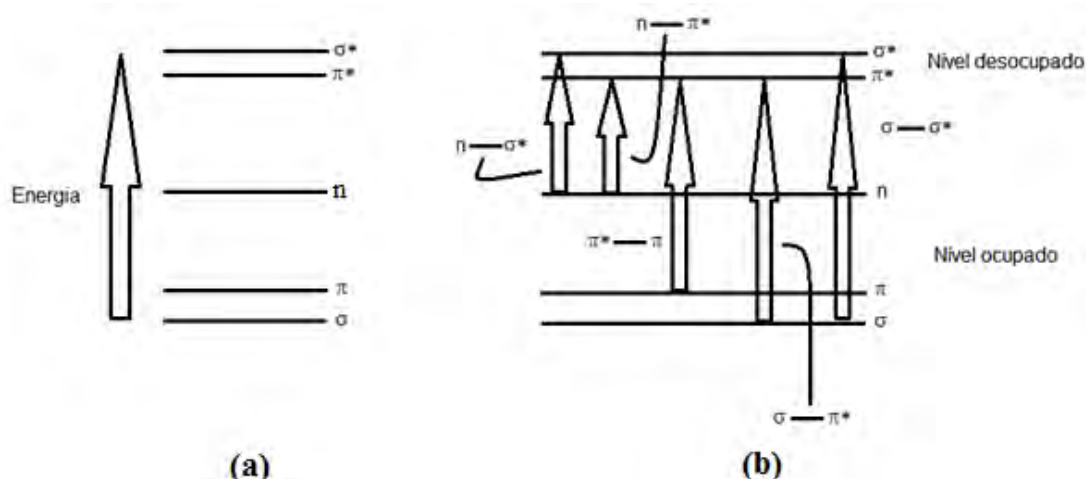


Figura 2.5: Níveis eletrônicos de energia (a) e as suas transições (b) [76].

Nem todas essas transições esquematizadas são possíveis. Assim, para determinar quais delas são ou não permitidas há necessidade de obedecer a regras de seleção [76].

Dentre essas regras, a mais importante é a primeira, pois se houver uma variação de número de spin a transição torna-se uma transição proibida. Geralmente, tais transições não são observadas. No entanto, quando elas conseguem ser visualizadas, a intensidade de absorção é bem menor que as que não proibidas [76].

2.6.2 –Espectroscopia de Absorção Ótica

Para se medir a absorção de uma amostra é utilizado o equipamento denominado espectrofotômetro de absorção ótica. Esse equipamento permite obter um espectro que é a log da diferença entre as intensidades das radiações incidente e emergente no material [77]. A figura a seguir mostra a passagem da luz pela amostra.

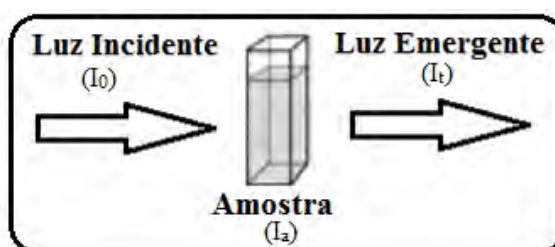


Figura 2.6: Esquema demonstrando a passagem de luz pela amostra [76].

Na espectroscopia de absorção ótica a luz incide sobre o meio e pode ser, além de absorvida, refletida, transmitida ou espalhada, de maneira que a soma dessas intensidades corresponde à intensidade da luz incidente (equação 2.3) [79]:

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

Onde: I_0 = intensidade da luz incidente; I_r = intensidade da luz refletida; I_a = intensidade da luz absorvida; I_t = intensidade da luz transmitida ou emergente; I_e = intensidade da luz espalhada.

Grupos moleculares que absorvem luz em comprimentos de ondas característicos são conhecidos como cromóforos. Eles são grupos de moléculas que possuem a capacidade de serem promovidos a níveis de maior energia quando absorvem luz na faixa do UV ou visível. Muitos destes compostos possuem um metal de transição ou várias ligações insaturadas entre carbonos em sua estrutura apresentando banda de absorção com comprimentos de onda bem definidos [76], [77], [79], [80].

O espectro de absorção é obtido através da medida de absorbância versus comprimento de onda (λ). A concentração (c) de um material absorvedor, geralmente, tem uma relação linear com a absorbância (A), demonstrada pela lei de Lambert-Beer [79], [80].

$$A = \ln \frac{I_t}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (2.4)$$

Onde:

A = absorbância;

ε = coeficiente de absorção molar ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$);

c = concentração (M);

l = comprimento do caminho óptico;

2.6.3 – Espectroscopia de Fluorescência

Quando ocorre a absorção o elétron é excitado a um nível de maior energia, este precisa retornar ao seu estado fundamental. Para que isso ocorra há o processo de luminescência, que é a maneira em que se dá a emissão de luz a partir de estados eletronicamente excitados. Esse processo é dividido em duas categorias: fluorescência e fosforescência. Tal divisão se caracteriza pela natureza do estado excitado em que o elétron se encontra.

Entre a absorção e a emissão de luz no processo de fluorescência ocorrem inúmeros processos que, normalmente, são ilustrados pelo diagrama de Jablonski [81]. Um diagrama de Jablonski típico é mostrado na Figura 2.7. O estado fundamental e o primeiro e segundo

estados singletos são descritos, respectivamente, por S_0 , S_1 , S_2 . Em cada um desses níveis de energia eletrônicos do fluoróforo estão associados a vários níveis de energia vibracional, representados por 0, 1, 2, etc. As transições entre os estados são representadas como linhas verticais para ilustrar a natureza de absorção e emissão da luz [81].

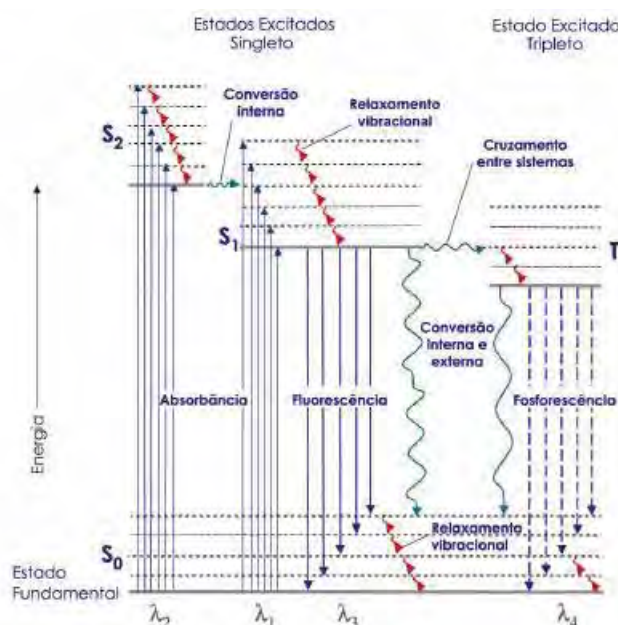


Figura 2.7: Diagrama de JABLONSKI, mostrando processos físicos que podem ocorrer quando um fóton absorve radiação ultravioleta ou visível [82].

No estado excitado singlete, o elétron não se encontra emparelhado com o segundo elétron no estado fundamental (por spin oposto). Geralmente, os estados excitados relaxam rapidamente para o menor estado de vibração de S_1 . Este processo é chamado conversão interna e, normalmente, se sucede dentro de 10^{-12} s. Como o tempo de vida de fluorescência é tipicamente próximo de 10^{-8} s, a conversão interna é completada antes da emissão [81]. Assim, o retorno do spin ao estado fundamental é rápido, permitido e acontece por meio de emissão de um fóton [81]. Tal processo de emissão é denominado fluorescência [81].

A fosforescência corresponde à transição ótica entre os estados tripletos excitados e singletos (S_0). Durante essa emissão, o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação do spin do elétron no estado fundamental. Por isso as transições para o estado fundamental são menos prováveis e as taxas de emissão são lentas, da ordem de 10^{-3} s a 1 s [81]. A fosforescência, geralmente, não é observada em soluções de líquidos à temperatura ambiente. Isso sucede porque existem muitos processos de desativação, que competem com a emissão,

tais como decaimentos não-radiativos (que compreendem relaxação vibracional, conversão interna e conversão externa de energia) [81].

Tipicamente, a fluorescência ocorre a partir de moléculas que contém anéis [81]. Sendo assim, em moléculas orgânicas as transições ocorrem são do tipo $\pi - \pi^*$ [83]. Para avaliar essas transições, é interessante conceituar o rendimento quântico, ou eficiência quântica (Φ_f), que é a fração incidente da luz absorvida que é reenviada como fluorescência.

$$\Phi_f (\leq 1) = \frac{\text{Números de fótons emitidos}}{\text{Números de fótons absorvidos}} \quad (2.7)$$

A eficiência quântica não será maior que a unidade, podendo ser extremamente pequena. O valor do rendimento quântico, calculado pela equação 2.7, é intrínseco a cada molécula. Moléculas com um grande número de sistema de duplas ligações conjugadas, em sua maioria, estão associadas a um valor elevado de Φ_f . Tais moléculas possuem uma estrutura mais rígida devido à formação do anel. Isso pode ser ilustrado por moléculas orgânicas, que possuem anéis aromáticos condensados, demonstrarem uma intensidade de fluorescência elevada [79], [80].

Por isso, torna-se importante saber como encontrar a intensidade total da fluorescência (F). Para isso, é necessário conhecer-se a eficiência quântica e a intensidade de luz absorvida, conforme a equação a seguir:

$$F = I_a \Phi_f \quad (2.6)$$

Onde: I_a a intensidade da luz absorvida e Φ_f a eficiência quântica da fluorescência.

Como visto é interessante evitar as possíveis perdas por reflexão, espalhamento e absorção pelas paredes do recipiente e pode dizer-se que:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2.7)$$

Onde: I_0 = Intensidade da luz que incide sobre a amostra; I_t = Intensidade da luz transmitida pela amostra [80]. Por isso, faz-se a linha de base apenas com solvente utilizado para a dissolução da amostra [6]. A partir disso, substituindo-se a equação 2.7 em 2.6, se obtém:

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

Modificando-se a Lei de Lambert- Beer apresentada, mostrada na equação 2.4, onde: $I_t = I_0 e^{-\epsilon c l}$, tem-se:

$$F = I_0(1 - e^{-\varepsilon cl})\Phi_f \quad (2.9)$$

A partir da equação 2.9 utilizando-se dos conhecimentos matemáticos sobre expansão, pode-se usar a série de Maclaurin na parte exponencial [80]:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(0)}{k!} x^k = f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n + \dots \Rightarrow$$

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

Para concentrações baixas o valor da expansão é de $2,303\varepsilon cl$, assim os termos que estão entre parênteses tornam-se extremamente pequenos, fazendo com que sobre somente o primeiro termo, logo [80]:

$$F = I_0 \cdot 2,303 \cdot \varepsilon cl \cdot \Phi_f \quad (2.11)$$

Para analisar o efeito da concentração sobre os espectros de emissão é necessário um arsenal diferente de conhecimento em relação ao espectro de absorção, para o qual há dependência direta da absorção com o crescimento da concentração. No processo de emissão vários fenômenos podem acontecer pela influência da concentração. Para discussão desses fatores deve-se considerar que quando a solução é bastante diluída, a emissão é aquela que é característica da molécula que se encontra isolada [79], [80].

Assim, quando se aumenta a concentração da solução, há possibilidade de acontecer vários processos:

- Formação de exciplex, no estado fundamental;
- Formação de excímeros, no estado excitado;
- Transferência não radioativa de energia;
- Transferência radioativa de energia;

Além da concentração há alguns outros fatores que afetam a fluorescência, são eles: o pH da solução, a natureza do solvente e a temperatura. Tais fatores podem modificar a intensidade total da banda ou, ainda, a intensidade relativa às bandas vibracionais do espectro ou, mesmo, dar origem a outras bandas que não são característica da molécula isolada [79], [80], [84].

Para se analisar esses processos com sua dependência temporal é realizado a fluorescência com resolução temporal. Este último tipo de fluorescência será elucidado a seguir.

2.6.3.2 – *Fluorescência com Resolução Temporal*

Como visto, os processos que ocorrem a partir da emissão acontecem entre diferentes níveis energéticos, bem como, diferentes orientações de spin. Com isso, há uma diferença em termos de tempos para completar esses processos. Assim, frequentemente, o tempo médio em que o fluoróforo permanece no estado excitado antes de retornar para o estado fundamental é representado pelo tempo de vida de uma substância na fluorescência. Na espectroscopia de fluorescência, geralmente, faz-se necessário medidas do tempo de vida. Com essa técnica, os dados revelam a taxa de transferência de energia e a taxa de reações que ocorrem no estado excitado. A descrição mais rigorosa do decaimento fluorescente pode esclarecer detalhes sobre as possíveis interações dos fluoróforos com sua vizinhança [81], [85].

Normalmente, por tais tempos de vida analisados em fluorescência serem da ordem de nano-segundos, essas medições são muito difíceis, tornando imprescindível a utilização de dispositivos eletrônicos de alta velocidade e detectores adequados. Para isso, são usados três métodos: o método estroboscópico, o método de pulsos, e o método harmônico ou de modulação de fases. O método de pulsos, que será utilizado em medidas posteriores, consiste na excitação da amostra com um breve pulso de luz. Em seguida, mede-se o intervalo de tempo transcorrido entre a absorção e a emissão do pulso de fluorescência [81], [85].

É importante ressaltar que em moléculas fluorescentes, parte da energia luminosa absorvida é liberada através da emissão de fótons. Por causa disso, alguns processos, que ocorrem no espaço de tempo entre a absorção e a emissão, podem alterar o espectro de fluorescência. Um destes processos é conhecido como transferência de energia. Nesse processo, a energia que é absorvida por um cromóforo (doador) é transferida para outro (aceitador), sem que ocorra emissão de fótons. Quando o doador e aceitador são independentes, o fenômeno é intermolecular. Enquanto que, se houver um grupo separador entre eles, será transferência intramolecular [81], [85].

2.6.4 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Quase todos os compostos que possuem ligações covalentes, quer sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem várias frequências da radiação eletromagnética na região do infravermelho [76], [80]. Esta região possui comprimentos de onda na faixa de 400 a 800 nm, maiores do que aqueles comprimentos associados à região do visível [76].

Tendo entendido os processos envolvidos na absorção e fluorescência, é importante conhecer as possíveis alterações químicas que promovem o aparecimento de tais interações. Por isso, a espectroscopia no Infravermelho é muito utilizada na caracterização da estrutura química das moléculas, cuja região de interesse é a porção vibracional [76]. Para a análise de informações nessas moléculas é utilizado o chamado número de onda ($\bar{\nu}$), que é o inverso do comprimento de onda, e é dado em cm^{-1} . O range utilizado nessa faixa de energia, infravermelho vibracional, é de 4000 a 400 cm^{-1} [76].

2.6.4.1 – Processo de absorção na região do infravermelho

Como em outros tipos de métodos, a energia incidente excita a molécula, então, o elétron salta para um nível de energia superior quando há absorção da radiação no infravermelho [76]. A molécula absorve somente frequências selecionadas da radiação infravermelha. Quando ocorre de a frequência do infravermelho equivaler com a frequência natural de vibração da molécula, acontece a absorção. Essa energia (frequência) absorvida serve para aumentar a amplitude de vibração das ligações da molécula [76]. Somente as ligações que possuem momento dipolar dependente do tempo é que podem absorver na radiação infravermelha [72]. Em virtude disto, alguns tipos de moléculas são mais facilmente afetados nessa energia. Tais moléculas são os alcenos e alcinos, que podem ser simétricas ou pseudosimétricas, conforme mostrado na Figura 2.8 [76].

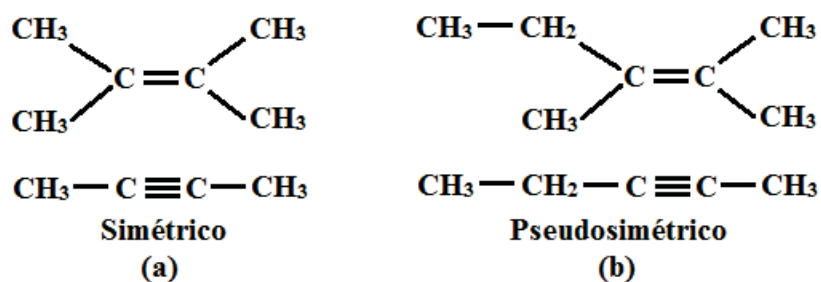


Figura 2.8: Tipos de moléculas que são afetadas pela energia no infravermelho: (a) simétrica e (b) pseudosimétricas [76].

2.6.4.2 – Modos vibracionais apresentados pelas ligações no infravermelho.

Os tipos mais simples de vibração na molécula, denominados modos vibracionais, que estão presentes no infravermelho são o estiramento e flexão (deformação angular). Há, também, outros mais complexos, mas estiramento e deformação angular são os mais observados [76]. A Figura 2.9 mostra os modos vibracionais mais comuns, bem como, as bandas de cisalhamento (assimétrica no plano), rotação no plano (simétrica no plano), rotação fora do plano (assimétrica fora do plano) e torção (assimétrica no plano) [76].

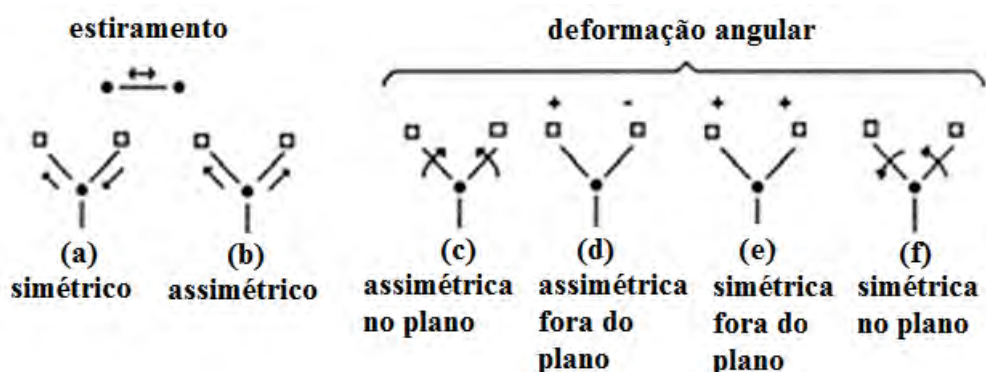


Figura 2.9: Modos de vibração: estiramento (alongamento) e deformação angular (flexão) – (a) estiramento simétrico; (b) estiramento assimétrico; (c) cisalhamento; (d) assimétrica fora do plano; (e) simétrica fora do plano; (f) simétrica no plano [76].

2.6.4.3 – Aplicações do Espectro Infravermelho.

Como todo tipo de ligação tem uma frequência natural de vibração diferente e dois compostos, ainda que apresentem o mesmo tipo de ligação, são dois meios diferentes, não há duas moléculas diferentes com a mesma faixa de absorção no infravermelho [76]. Logo, pode-se dizer que o espectro infravermelho é uma impressão digital da molécula, pois em nenhum caso haverá o mesmo sinal no infravermelho para duas moléculas diferentes.

Como cada tipo de molécula e ligação tem uma absorção característica, o aspecto mais importante do espectro infravermelho é a informação estrutural que fornece. Assim, cada tipo de ligação aparece, caracteristicamente, em determinada região do espectro [76]. A Figura 2.10 mostra as regiões de algumas ligações.

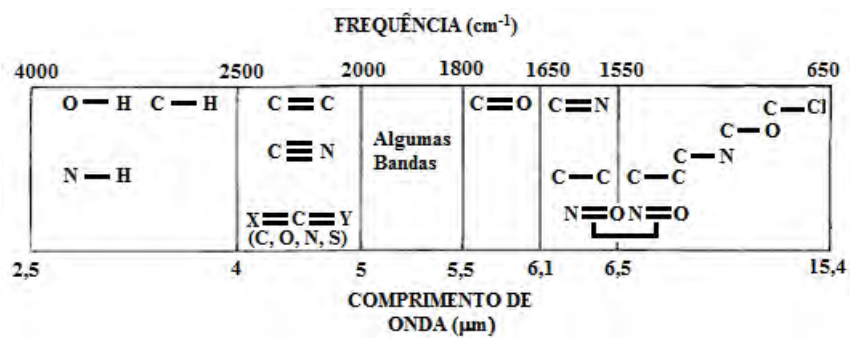


Figura 2.10: Regiões do espectro infravermelho em que ocorrem a absorção de algumas ligações [76].

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Para realização destes estudos foi utilizado o polímero “poly-[1,1-bis(ethynyl)-4,4'-biphenyl(bis-tributylphosphine)Pt(II)]” (Pt-DEBP), que foi gentilmente cedido pelo grupo da Prof^a Dr^a Maria Vitoria Russo da Università di Sapienza, Roma, Itália. Tal polímero foi produzido de acordo com os métodos descritos na literatura [86], [87], [88]. A estrutura química do polímero Pt-DEBP complexo é mostrado na Figura 3.1. Foi realizado experimentos com o dímero que possui o valor de $n \approx 2$.

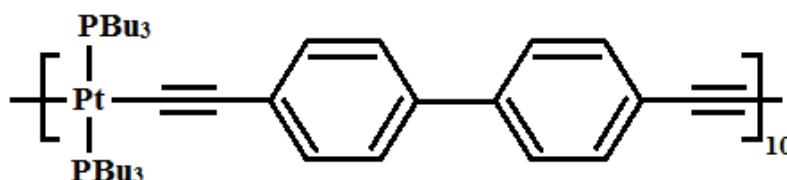


Figura 3.1: Fórmula Estrutural do Complexo do Pt-DEBP [86].

As amostras do polímero Pt-DEBP foram cedidas na forma de pó. Sendo assim, o polímero foi dissolvido nos solventes apropriados a fim de se realizar os testes com R.I. Para tanto, utilizou-se como solvente o clorofórmio e tolueno da marca Synth como solvente padrão.

Foram feitas soluções de Pt-DEBP em concentrações variadas (0,0500 mg/mL, 0,0375mg/mL, 0,0250 mg/mL e 0,0113 mg/mL), com um volume de 4 mL dispostas em de tubos de vidro (WHEATON VIAL SAMPLE 15x45mm – 4 mL com tampa rosqueável e septo de PTFE/Silicone). Durante a preparação as amostras foram protegidas da luz, a fim de evitar a foto-reação do polímero, sendo também envoltas em papel alumínio e acondicionadas na geladeira à temperatura de 10°C.

3.2 – Métodos

3.2.1 – Preparação das Amostras

3.2.1.1 – PREPARO DAS AMOSTRAS EM CLOROFÓRMIO.

Inicialmente, preparou-se a solução estoque a fim de, a partir dela, se produzirem as amostras submetidas a análises, pois foi verificado que este método daria maior segurança na

reprodução das concentrações desejadas. Isso é necessário, pois tem que levar em conta os seguintes fatores: erros de pesagem, erros de diluição e custo do polímero e dos solventes.

Para tanto, a solução estoque padrão foi produzida com 23,3 mL de solvente orgânico clorofórmio a partir de 7 mg do polímero Pt-DEBP, devidamente pesados em uma balança analítica eletrônica, marca Shimadzu e modelo AY220, de precisão de 0,1 mg, obtendo uma concentração de estoque de 0,3 mg/mL. Tal pesagem foi realizada em vidrarias, frasco béquér, devidamente tarados a fim de se eliminar o peso do frasco.

Com esta solução estoque, realizaram-se diluições com o propósito de se obter as concentrações utilizadas. São estas: 0,0113 mg/mL; 0,0250 mg/mL; 0,0375 mg/mL e 0,0500 mg/mL. Elas foram preparadas em temperatura ambiente com condições de baixa iluminação e envoltas em papel alumínio com o intuito de se evitar foto-reações indesejáveis e foram armazenadas em geladeira ($T=10^{\circ}\text{C}$).

Para cada uma dessas concentrações foram preparadas cinco amostras. Dessas cinco, manteve-se uma como referência e as outras quatro seriam irradiadas em pares para testar a reprodutibilidade das análises. As amostras nessas quatro concentrações foram analisadas por meio de UV-Vis e fluorescência. A realização desses experimentos conduziu a uma nova necessidade: ver a dependência do polímero em relação aos solventes halogenados. Tais resultados serão comentados em seções posteriores.

3.2.1.2 – PREPARO DAS AMOSTRAS EM TOLUENO

Durante a condução desses experimentos, foi visto a necessidade de se diluir o polímero em um solvente não halogenado a fim de se analisar a dependência do solvente. Para tal, utilizou-se o solvente tolueno. Antes do preparo das amostras foi realizado um estudo e observou-se que a concentração mais baixa até então utilizada, 0,0113 mg/mL, obtinha uma curva com muito ruído. Logo as amostras em tolueno foram analisadas em três concentrações: 0,0500 mg/mL; 0,0375 mg/mL; 0,0250 mg/mL. Inicialmente, tentou-se realizar a diluição da amostra seguindo o mesmo procedimento adotado para clorofórmio. Entretanto, verificou-se que a solubilidade em tolueno não era boa. Assim, as amostras em tolueno foram preparadas na mesma concentração de solução de estoque. Porém, para conseguir tal diluição, foi necessário deixar a solução de tolueno/Pt-DEBP sob agitação por aproximadamente 12 horas durante a noite devidamente tampadas. Tais amostras também foram analisadas em UV-Vis e fluorescência a fim de ver suas respostas, que serão comentadas em capítulos posteriores.

3.2.2 – Metodologia das Irradiações

As irradiações, de todas as amostras estudadas neste período, foram realizadas no Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina de Botucatu (HCFMB - Unesp), em parceria com pesquisador Prof. Dr. Marco Antônio Rodrigues Fernandes (FMB-UNESP, Departamento de Radioterapia), em uma unidade de cobaltoterapia – Marca CGR – Modelo Alcyon II, (Figura 3.2).



Figura 3.2: Unidade de Cobaltoterapia utilizada durante o processo de irradiação das amostras de Pt-DEBP.

As amostras foram irradiadas a temperatura ambiente e no escuro a fim de se evitar quaisquer reações indesejáveis da luz com o polímero. Uma placa de PMMA (poli(metil)metacrilato) (Figura 3.3) foi colocada sob as amostras. Além disso, para garantir o equilíbrio eletrônico (homogeneidade na distribuição da dose nas amostras) dos fótons de raios gama com energia de 1,25 MeV, gerados pelo aparelho, foi colocado sobre elas uma placa de build'up de 0,5 cm (garantir que a dose máxima seja liberada no volume da amostra – característica inerente aos raios gama de cobalto) [89].

Para uma irradiação mais eficaz é necessário garantir o não retroespalhamento, o que poderia contribuir para a dose no analito. Para isso, as amostras foram posicionadas sobre um bloco de PMMA de 10 cm de espessura. Então, foi aberto um campo de radiação de 30 x 30 cm², mantendo a superfície das amostras a uma distância de 80 cm da fonte (isso é denominado Distância Foco-Superfície (DFS), padrão para o cobalto – 80 cm). O equipamento de cobaltoterapia utilizado possuía um rendimento de 168,50 cGy/min. Tal rendimento permite o controle do tempo de exposição por meio da dose que se deseja

depositar e foi calculado considerando esse fator (rendimento) na ocasião da irradiação. Essas características são esquematizadas no desenho a seguir, Figura 3.3.

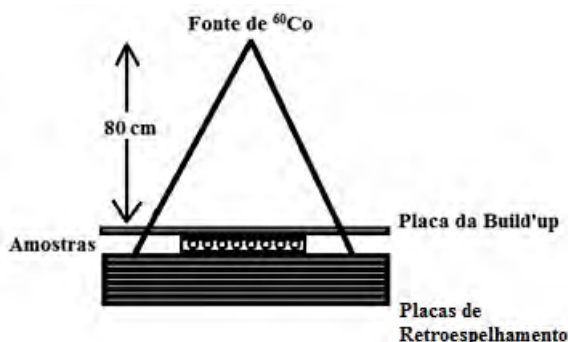


Figura 3.3: Esquema ilustrativo do aparato experimental das irradiações.

As amostras foram irradiadas na faixa de 1 Gy a 90 Gy. Os resultados dessas irradiações serão mostrados no capítulo a seguir.

3.2.3 – Caracterização das Amostras

As amostras foram caracterizadas através de espectroscopia de absorção, UV-Vis, e de fluorescência.

3.2.3.1 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS:

Espectros de UV-Vis foram obtidos para as amostras antes e depois das irradiações utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UVmini 1240. Para essas medidas, as amostras para análise foram colocadas em uma cubeta de quartzo. Depois da irradiação, os deslocamentos ou alterações da banda principal de absorção foram medidos para amostras, utilizando as 4 concentrações (clorofórmio) ou 3 concentrações (tolueno) anteriormente mencionadas, contendo soluções de polímeros conjugados. Todos os espectros foram corrigidos, tomando-se como linha de base, a absorção óptica dos solventes utilizados. Tais espectros eram tomados em toda a faixa de comprimento de onda (λ) do aparelho – 190 a 1200 nm. As alterações foram analisadas visualmente e, também, localizando-se a banda principal de absorção, utilizando o Software Origin 8.0.

3.2.3.2 – ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA:

Os espectros de emissão foram obtidos para as amostras, antes e após as irradiações, utilizando um espectrofluorímetro Cary Eclipse da marca Varian. Esse equipamento possui no seu programa aplicativo uma ferramenta denominada Scan 3D, que possibilita encontrar as diferentes bandas de emissão e/ou excitação ao longo de uma faixa de comprimento de onda. O equipamento também admite ajuste do tamanho das fendas e intensidade de excitação. Os espectros antes e após a irradiação foram analisados quanto à banda de emissão (excitação).

Utilizou-se este instrumento para determinação da banda de excitação de maior intensidade, para durante a análise utilizar-se tal padrão. Feito isso, iniciava-se o programa para as amostras dentro do padrão encontrado para o polímero Pt-DEBP dissolvido em clorofórmio. Para tanto, foi usado os seguintes padrões: as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 390 nm e analisou-se a emissão na faixa de 392 a 600 nm, fora dessa faixa não se encontrava sinal. Para isso se utilizou o Software Origin 8.0. Todos os espectros encontrados foram corrigidos tirando-se os dados referentes ao solvente. Para fins de análises os gráficos foram estudados com e sem normalização com relação à intensidade máxima.

Além do método estacionário, foi realizada a fluorescência com resolução temporal. Para tanto, essas medidas foram feitas em um espectrofluorímetro com resolução temporal, baseado no método de correlação temporal de fótons únicos (TCSPC). Tal método baseia-se na excitação da amostra com pulsos de luz, em que os fótons da excitação são correlacionados, temporalmente, com os fótons emitidos pela amostra. O sistema utilizado para excitação consiste em um conjunto de lasers: no início do processo, um laser de diodos, com dois feixes emitindo em 809 nm, cada qual com 24 W de potência, bombeia um laser de estado sólido (Nd:YVO₄ - Millennia Xs - Spectra Physics) que emite em 1064 nm; o feixe passa por um cristal que dobra as frequências e o feixe final, com potência podendo chegar a 10 W e comprimento de onda igual a 532 nm, bombeia um laser de titânio-safira (Tsunami - Spectra Physics); o cristal de titânio-safira produz pulsos de laser (com largura de 5 ps), cuja banda varia de 840 até 1080 nm, com frequência máxima de repetição dos pulsos igual a 82 MHz. Um filtro birrefringente seleciona o comprimento de onda desejado para o feixe de saída. Então, passa por um sistema selecionador de frequências, em que ondas eletromagnéticas estacionárias em um cristal atuam como uma rede de difração, esses pulsos de laser podem dividir sua frequência em até 8000 vezes, permitindo a operação na faixa de frequências entre 0,01 e 8 MHz, sendo mais adequados ao método de contagem de fótons únicos. Então, o feixe passa por um gerador de segundos e terceiros harmônicos, cujos comprimentos de onda do

feixe na saída, se encontram na faixa utilizada para excitação de nossas amostras, variando de 280 até 330 nm. O sinal detectado como pulso de excitação, chamado IRF (instrument response function), tem largura total a meia altura de 120 ps [85].

3.2.3.3 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR):

Em geral o espectro de infravermelho é muito distinto de um composto para outro. Devido a este fato, é muito interessante se fazer uso dele quando há necessidade de se entender o que está acontecendo com a estrutura do material, principalmente em compostos orgânicos em que há maiores efeitos em sua estrutura. A região do infravermelho se situa entre o visível e microondas, correspondendo a faixa de 750 nm a 200.000 nm (0,75 μm a 200 μm). Porém, o espectro total coberto é de 250 nm a 5000 nm (0,25 μm a 50 μm) dando informações sobre os modos vibracionais de um determinado conjunto de átomos e suas ligações. Geralmente no espectro é dado por número de onda que é o inverso do comprimento de onda.

As amostras foram preparadas em solução na concentração de 0,0375 mg/mL, mas para análise no espectrofotômetro era necessário ser sólido, assim tais amostras foram evaporadas. Tais espectros foram utilizados a fim de se compreender se está havendo alterações nos modos vibracionais por meio da diminuição da intensidade das ligações triplas e aumento das ligações C-Cl e duplas quando comparadas as medidas antes e depois de irradiadas. As primeiras medidas demonstraram uma redução da quantidade de ligações triplas sugerindo um ataque a elas pelos radicais gerados.

O espectro de FTIR foi feito em um espectrofotômetro modelo VERTEX 70 da marca BRUKER. Utilizou-se para obter as medidas a região na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} no método ATR (Reflectância Total Atenuada) em janelas de KBr. Tais medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Supercondutores com o auxílio da aluna de doutorado Larisa Baldo orientada pelo Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho na Unesp de Bauru.

3.2.4 – Avaliação das propriedades dosimétricas

Os resultados das irradiações foram utilizados para realizar três procedimentos: repetitividade, linearidade/sensibilidade e estabilidade. Eles serão usados a fim de se analisar características dosimétricas.

A linearidade é a capacidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração (ou outro fator) do analito, em uma dada faixa de concentração (ou outro fator) [90]. A sensibilidade é a resposta do parâmetro utilizado, no caso, absorção e emissão frente à radiação gama. Ela é dada pela inclinação da reta, quanto maior a inclinação maior a sensibilidade. Para tanto segue a equação da reta:

$$y = ax + b \quad (3.1)$$

Onde:

y = resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.);

x = concentração;

a = inclinação da curva de calibração = sensibilidade;

b = interseção com o eixo y, quando x=0.

A repetitividade refere-se à condição de repetir a medida, para tanto basta apenas uma repetição a fim de se verificar se é reprodutível em outros laboratórios ou no mesmo laboratório. Já a estabilidade consiste em um estudo de comportamento de propriedades físicas e químicas ao longo de um período para determinar a validade de um material ou produto [90].

Capítulo 4 – Resultados

Neste capítulo apresentar-se-ão os resultados obtidos ao longo do estudo aqui descrito. Para tanto, serão demonstrados dados de absorção, fluorescência, convencional e resolvida no tempo, e FTIR. Em adição é apresentado o estudo de linearidade/sensibilidade, repetitividade e estabilidade de sistemas baseados em Pt-DEBP para fins dosimétricos.

4.1 – Caracterização das Amostras

4.1.1– Caracterização Ótica do Pt-DEBP quando irradiado

Numa primeira etapa dos estudos avaliou-se soluções de Pt-DEBP ($n \approx 10$) em clorofórmio seguindo-se o procedimento descrito na metodologia. A Figura 4.1 apresenta o espectro de absorção óptica para amostras com concentração de 0,0250 mg/mL, antes e após irradiação com diferentes doses. A banda entre 340 e 390 nm é atribuída a transições do tipo $\pi-\pi^*$ entre os segmentos orgânicos do polímero.

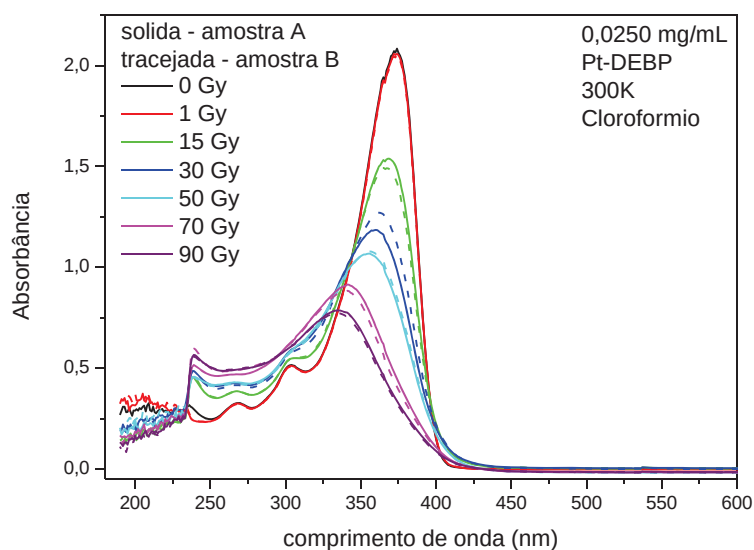


Figura 4.1: Espectros de absorção do Pt-DEBP em clorofórmio para a concentração de 0,0250 mg/mL, sendo A e B referentes às amostras realizadas em duplicata.

Pode-se observar um claro deslocamento do pico principal para menores comprimentos de onda (blue-shift) proporcional à dose empregada. Concomitantemente, pode-se notar uma redução da intensidade de absorção dos espectros das amostras irradiadas em relação à dose. O mesmo comportamento foi observado nas demais concentrações estudadas (0,05, 0,0375 e 0,0113 mg/mL) diferindo apenas na intensidade de absorção.

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam respectivamente os espectros de fluorescência, não normalizado e normalizado (em intensidade), das amostras na concentração de 0,0250 mg/mL antes e após a irradiação. A banda entre 400 e 450 nm da amostra não irradiada é atribuída à emissão de estados singlete do composto, bandas de fosforescência, em ~ 550 nm, (melhor observadas na Figura 4.3) são atribuídas à emissão de estados tripleto. Observa-se, também, um “ombro” formado entre 415 a 440 nm, que pode ser referente a estados vibrônicos do composto [91]. A normalização foi realizada visando melhor avaliar os deslocamentos observados na Figura 4.2.

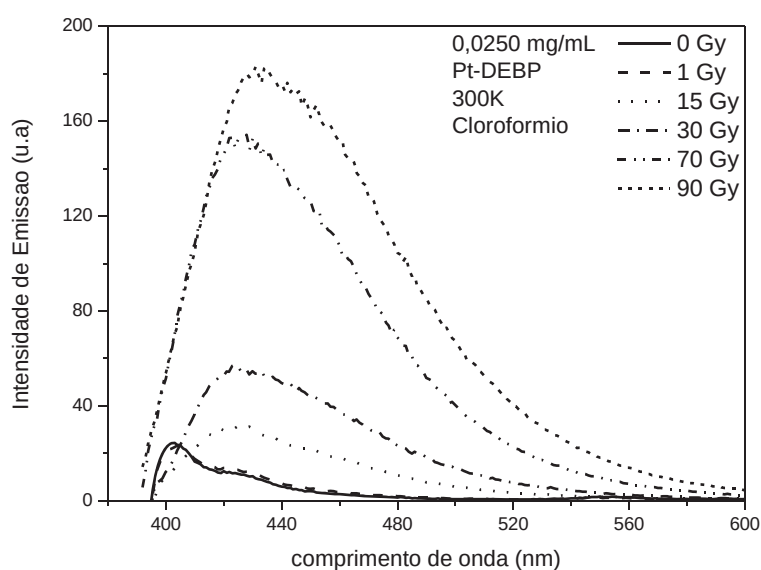


Figura 4.2 Espectros de fluorescência não normalizado da solução de Pt-DEBP em clorofórmio (0,0250 mg/mL), para diferentes doses.

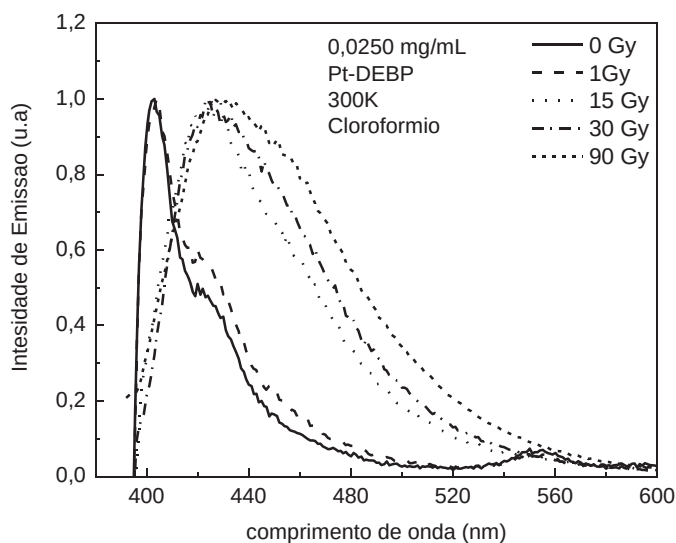


Figura 4.3: Espectros de fluorescência normalizado para concentração de 0,0250 mg/mL, para diferentes doses.

Após a irradiação, nota-se um deslocamento do espectro de emissão para comprimentos de onda maiores (red-shift) proporcional à dose empregada, aliado a um aumento significativo da intensidade de emissão. Um maior deslocamento pode ser observado entre as doses de 1 e 15 Gy. O mesmo comportamento foi observado nas outras concentrações com diferente intensidade.

Considerando a possibilidade do efeito induzido pela radiação gama acima delineado estar associado com a cisão física da cadeia polimérica, optou-se por se realizar um estudo comparativo entre os espectros de absorção e emissão de diferentes oligômeros do Pt-DEBP. As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam a comparação entre os espectros de absorção e emissão em clorofórmio (excitação em 390 nm) do dímero ($n \approx 2$) e do decâmero ($n \approx 10$) do polímero.

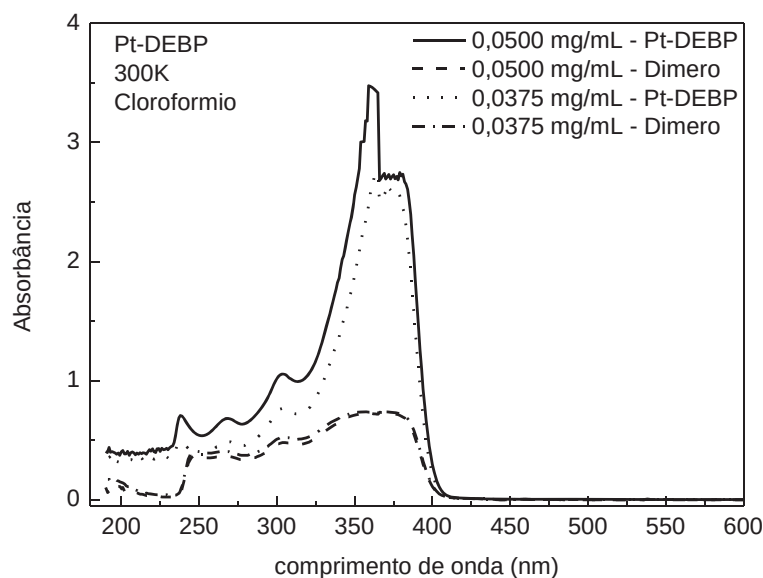


Figura 4.4: Espectros de absorção para o dímero nas concentrações 0,0500 e 0,0375 mg/mL comparado com o Pt-DEBP ($n \approx 10$), ambos diluído em clorofórmio e sem irradiar (0 Gy).

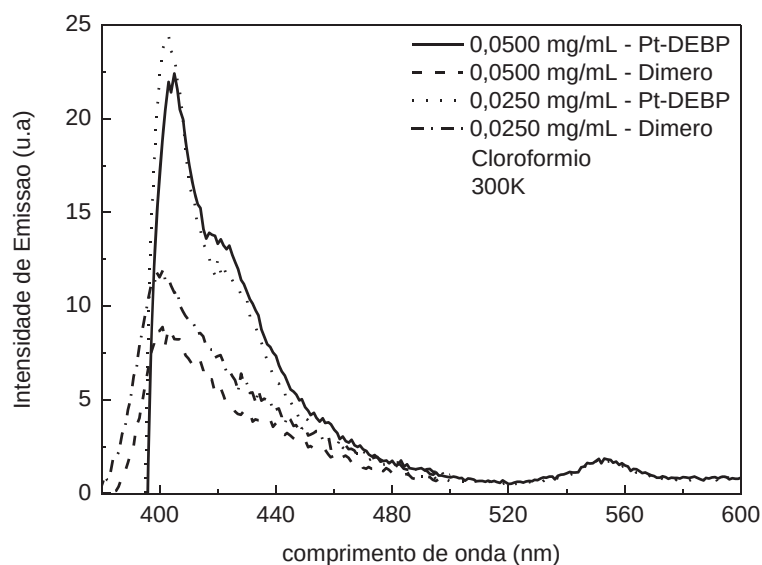


Figura 4.5: Espectros de fluorescência para o dímero nas concentrações 0,0500 e 0,0250 mg/mL comparado com o Pt-DEBP ($n \approx 10$), ambos diluído em clorofórmio e sem irradiar (0 Gy).

A comparação entre os espectros de absorção dos oligômeros sugere que o polímero não apresenta um grande comprimento de conjugação, uma vez que não se pode observar uma grande dependência da posição do pico principal com o número de unidades monoméricas do

composto. No espectro de emissão nota-se a ausência de deslocamento significativo do pico principal do dímero em relação ao decâmero, sendo observada uma maior intensidade de emissão nas estruturas maiores. Observa-se a presença da banda referente à emissão de estados singletos (400 – 450 nm) e de estados tripletos (fosforescência – 550nm) para ambos os oligômeros e uma menor resolução dos estados vibrônicos é observada para o dímero. Semelhança entre os espectros sugere, num primeiro momento, que as alterações observadas não estão diretamente associadas à cisão da cadeia polimérica.

4.1.2– Fluorescência com Resolução Temporal

Com o aumento da intensidade de emissão observado nos estudos realizados, cogitou-se a hipótese de haver a formação de um novo centro emissor. Visando detectar a presença de novos centros emissores nas amostras irradiadas, realizou-se um experimento de fluorescência resolvida no tempo.

A Figura 4.6 apresenta o espectro de fluorescência resolvida no tempo para amostras com 0,0113 mg/mL antes e após a irradiação com 30 e 50 Gy. Nota-se que o decaimento observado para a amostra não irradiada (0 Gy) é tão rápido que o efeito do laser pode ser observado na faixa de 2 a 3 ns. Ainda com relação à amostra à 0 Gy, um artefato próximo a 6 ns associado ao laser pode também ser resolvido. Por outro lado, nos espectros das amostras irradiadas, é possível notar 3 decaimentos distintos: i) entre 0 e 0,3 ns; ii) entre 0,3 e 1 ns e iii) entre 1 e 4 ns, os quais podem ser observados na Tabela 4.1.

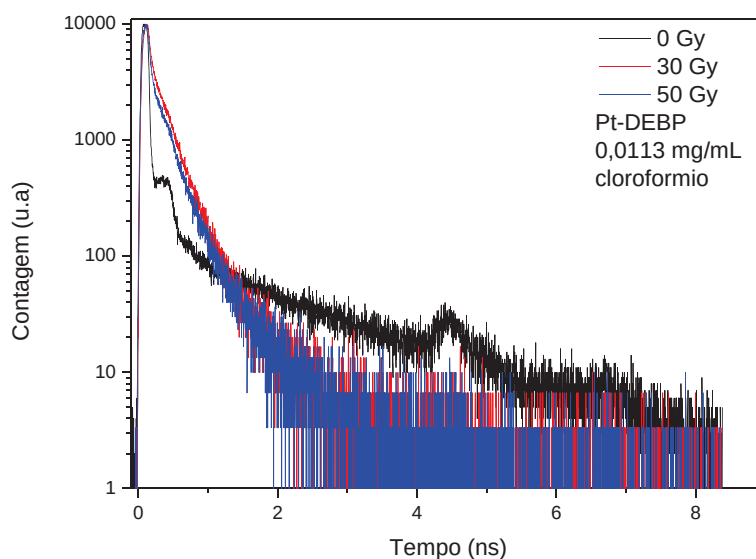


Figura 4.6: Espectros de fluorescência com resolução temporal o complexo Pt-DEBP ($n \approx 10$) para as doses de 0, 30 e 50 Gy.

4.1.3 – Efeitos do Solvente: Pt-DEBP diluído em tolueno

Com o propósito de avaliar o efeito do solvente na resposta frente à diferentes doses de irradiação, foi realizada a análise de soluções de Pt-DEBP em tolueno. Tal caracterização foi importante para mostrar o efeito do solvente frente aos deslocamentos da posição do pico principal, verificando-se, assim, se o efeito seria observado em um solvente não halogenado.

As Figuras 4.7 e 4.8 demonstram, respectivamente, o espectro de absorção e fluorescência dessas soluções. Na Figura 4.8 foi necessário um tratamento de suavização, uma vez que o sinal apresentava-se bastante ruidoso.

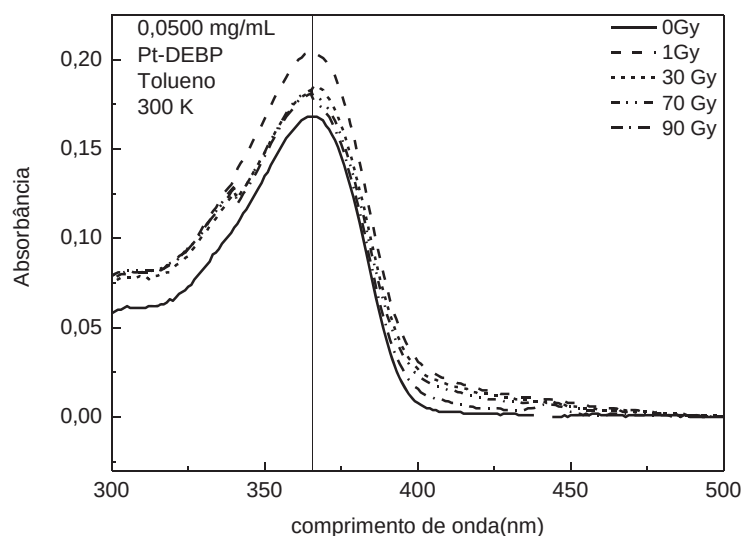


Figura 4.7: Espectros de absorção do Pt-DEBP para concentração de 0,0250 mg/mL em solução com tolueno, para diferentes doses.

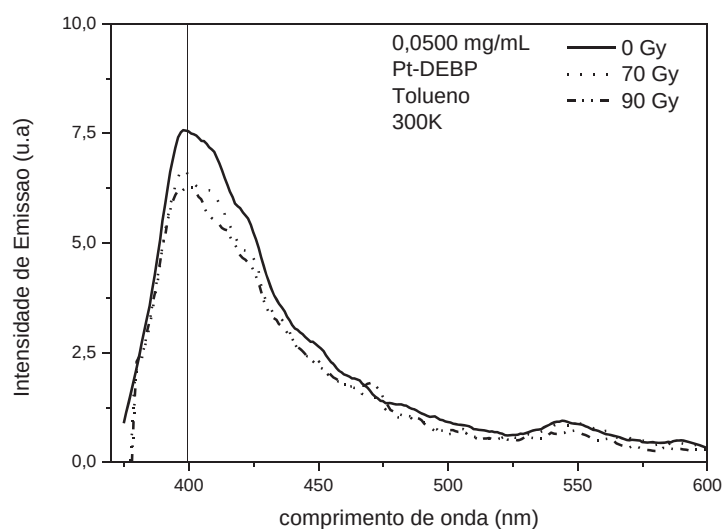


Figura 4.8: Espectros de fluorescência do Pt-DEBP para concentração de 0,0500 mg/mL em solução com tolueno, para diferentes doses.

Pode-se notar que, mesmo para doses elevadas, não ocorreu nenhuma alteração no padrão espectral das bandas, tanto de absorção quanto de emissão, quando comparadas com as amostras não irradiadas. Para as demais concentrações, 0,0500 e 0,0375 mg/mL, também não houve deslocamento ou alterações em ambos os estudos. Tal resultado sugere que, de forma

similar à sistemas baseados em outros polímeros orgânicos, o efeito apresenta uma forte dependência com o solvente empregado.

4.1.4 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para entender que tipos de alterações químicas e estruturais conduzem às modificações encontradas nos espectros de absorção e fluorescência, realizou-se estudos utilizando a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A Figura 4.9 apresenta o espectros de FTIR para amostras com concentração de 0,0375 mg/mL antes e após a irradiação com doses entre 1 e 90 Gy.

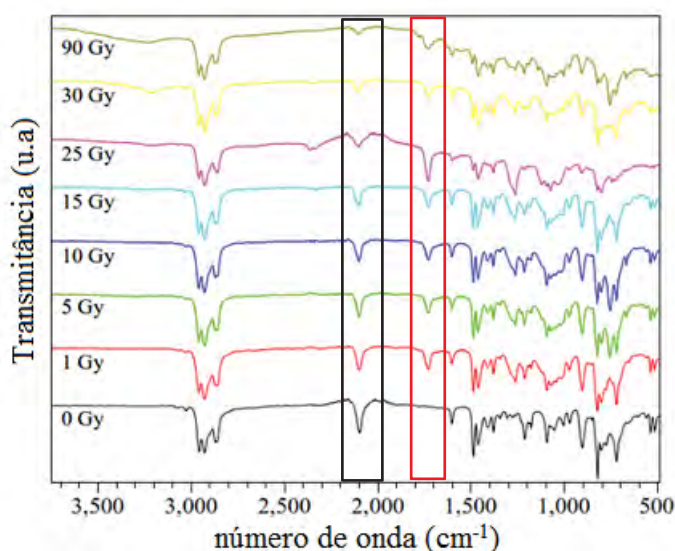


Figura 4.9: Espectros de FTIR de Pt-DEBP.

Observa-se a redução do pico referente à tripla ligação localizado em 2100 cm^{-1} e alterações nas regiões $754, 1261\text{ cm}^{-1}$. Além disso o aumento do pico de estiramento em 1728 cm^{-1} , referente à formação de ligações duplas, é observado para doses até 30 Gy, diminuindo para dose de 90Gy.

4.2 – Avaliação das Propriedades Dosimétrica das Amostras

Conforme estipulado pelo comportamento da absorção e emissão, é importante avaliar esses parâmetros com a variação da dose. Assim, para avaliação das características dosimétricas de um material, três parâmetros são importantes: linearidade e sensibilidade, repetitividade e estabilidade. Neste sentido, visando avaliar o potencial dosimétrico do material em estudo, cada um desses parâmetros será analisado.

4.2.1 – Linearidade e Sensibilidade

A Figura 4.10 mostra o caráter de linearidade para as quatro concentrações analisadas (0,0500, 0,0375, 0,0250 e 0,0113 mg/mL) e a sensibilidade referente à inclinação da reta (dose x comprimento de onda máximo). A barra de erro foi obtida da média entre as duplicatas. Através da regressão linear observa-se que a inclinação da reta aumenta com a diminuição da concentração, fato que é comprovado com a análise da Tabela 4.1, tomando-se o valor absoluto da inclinação.

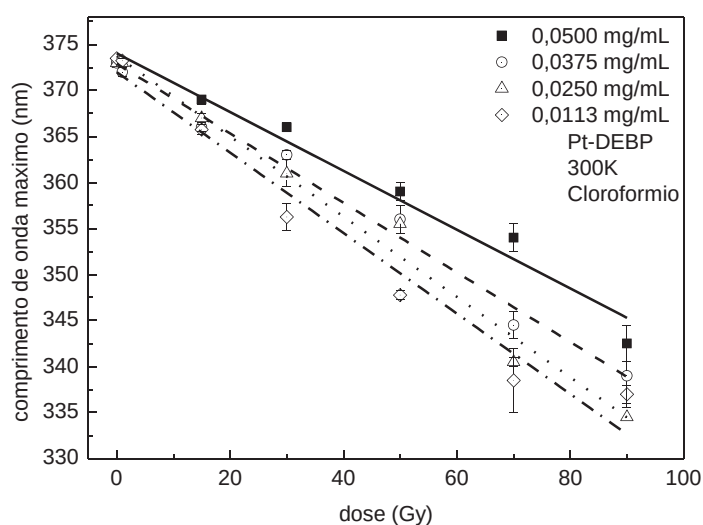


Figura 4.10: Relação entre dose e comprimento de onda máximo para as quatro concentrações: 0,0500; 0,0375; 0,0250 e 0,0113 mg/mL, diluídas em clorofórmio.

Tabela 4.1: Valores de inclinação da reta para as amostras de Pt-DEBP em clorofórmio para as diferentes concentrações.

Concentração (mg/mL)	Coefficiente de Correlação (R)	Inclinação	Coefficiente Linear
0,0500	0,98802	-0,32±0,02	374
0,0375	0,99443	-0,38±0,02	373
0,0250	0,99254	-0,44±0,02	374
0,0113	0,98414	-0,44±0,04	372

A Figura 4.11 apresenta a relação entre dose e intensidade de emissão para as amostras nas diferentes concentrações (0,0500, 0,0375, 0,0250 e 0,0113 mg/mL) a fim de se avaliar o comportamento linear e a sensibilidade dada pela inclinação da reta. O erro foi novamente

calculado como base na média entre as duplicatas e aumenta para concentrações e doses mais elevadas. Neste caso específico, observa-se que a sensibilidade aumenta com a diminuição da concentração até a amostra 0,0250 mg/mL e diminui quando a concentração passa a ser 0,0113 mg/mL (Tabela 4.2).

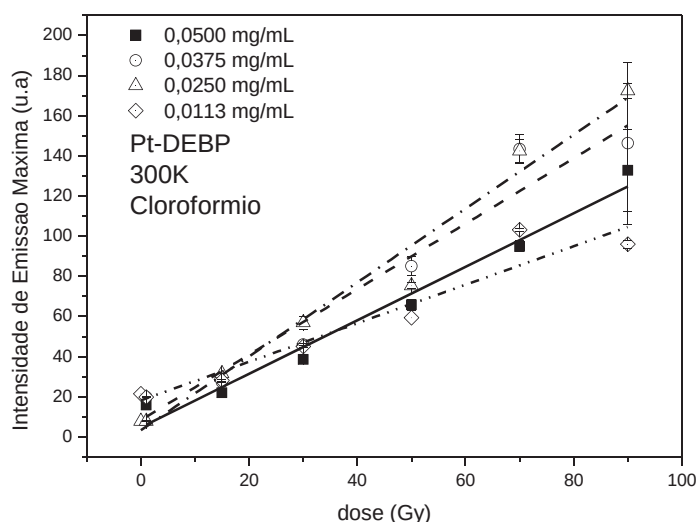


Figura 4.11: Relação entre dose e intensidade máxima de emissão para todas concentrações 0,0500, 0,0375, 0,0250 e 0,0113 mg/mL.

Tabela 4.2: Valores de inclinação da reta para as amostras de Pt-DEBP em clorofórmio para as diferentes concentrações.

Concentração (mg/mL)	Coefficiente de Correlação (R)	Inclinação	Coefficiente Linear
0,0500	0,98801	1,3±0,1	4,8
0,0375	0,97488	1,6±0,2	8,4
0,0250	0,98904	1,8±0,1	3,3
0,0113	0,96675	0,9±0,1	18

4.2.2 – Repetitividade

Para se avaliar a capacidade de repetitividade entre as amostras de Pt-DEBP foi realizado um estudo sistemático utilizando-se doses de 1 a 30 Gy, em incrementos de 5 Gy. Os resultados foram analisados comparando-se os espectros de absorção e fluorescência das amostras, com concentrações de 0,0250 mg/mL e 0,0113 mg/mL, que apresentaram melhores resultados na relação dose x comprimento de onda máximo.

4.2.2.1 – Repetitividade em duplicatas

A Figura 4.12 apresenta o espectro de absorção para as amostras analisadas em duplicata, ou seja, amostras do mesmo lote (lote 1) preparadas e irradiadas sob as mesmas condições. Observa-se repetitividade entre os resultados para amostras irradiadas com doses inferiores à 30 Gy. A partir dessa dose a diferença de intensidade entre as bandas de absorção das duplicatas aumenta, com o aumento da concentração e com o aumento da dose. Para concentrações mais baixas (0,0113 mg/mL) nota-se uma repetitividade das duplicatas até 30 Gy mas em doses superiores, 70 Gy, volta a diminuir, isso foi observado para concentrações mais baixas, figura 4.12 (b). Já para concentrações mais altas figura 4.12 (a), vê-se que até 30 Gy não há muita distinção, mas a partir dessa dose começa a haver uma maior diferença entre as duplicatas.

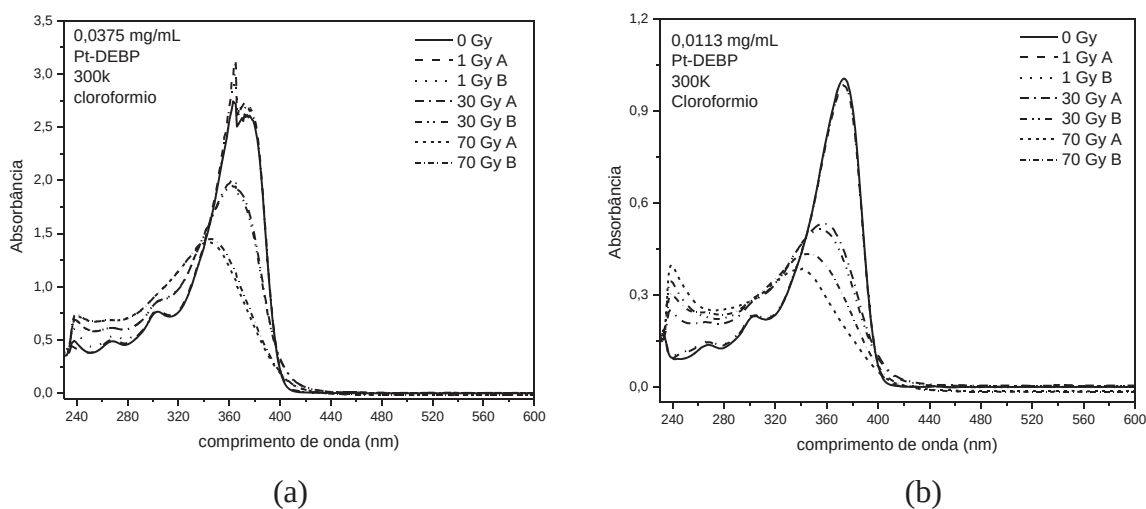


Figura 4.12: Espectros de absorção para as concentrações de: (a) 0,0375 mg/mL e (b) 0,0250 mg/mL, observando repetitividade entre as duplicatas irradiadas.

A Figura 4.13 demonstra o estudo de repetitividade para os espectros de emissão da amostra de Pt-DEBP com concentração de 0,050 mg/mL.

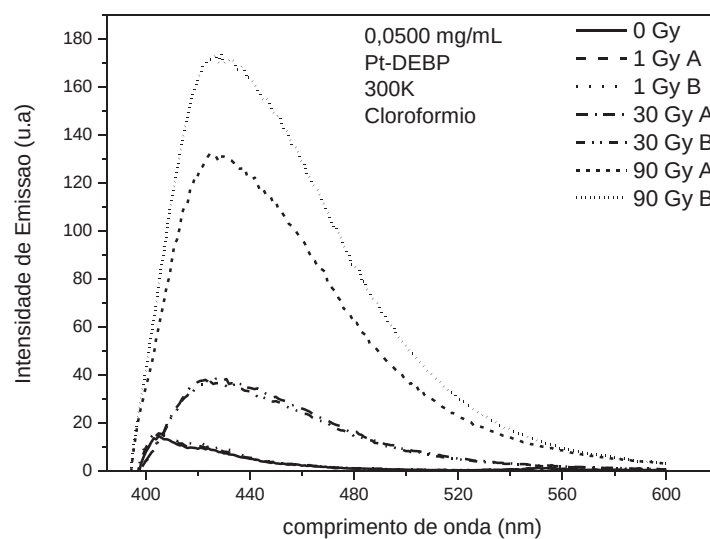


Figura 4.13: Espectros de fluorescência sem normalizar para concentração de 0,0500 mg/mL observando repetitividade entre as duplicatas.

Nota-se a repetitividade entre as bandas (intensidade e posição) para doses até 30 Gy. A partir dessa dose ocorre uma variação dos resultados obtidos, sendo bem acentuada a diferença de intensidade para doses de 90 Gy.

4.2.2.2 – Repetitividade entre dois lotes (lote 1 e lote 2) do polímero

A Figura 4.14 apresenta o espectro de absorção para as amostras de Pt-DEBP em clorofórmio (0,0250 mg/mL) preparadas sob as mesmas condições, mas utilizando dois lotes (lote 1 e lote 2) do material polimérico contendo 10 unidades monoméricas.

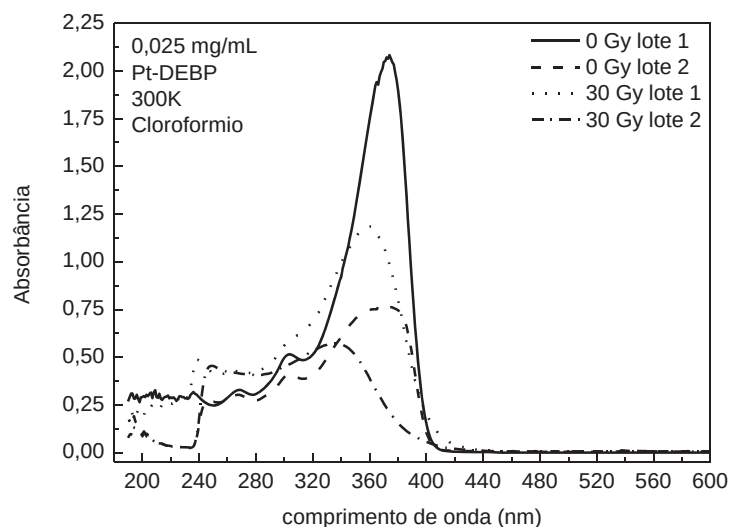


Figura 4.14: Espectros de absorção para concentração de 0,0250 mg/mL comparando o lote antigo com o novo nas doses de 0 e 30 Gy.

Observa-se que os dois lotes não apresentam espectros idênticos, mesmo antes da irradiação. Após a irradiação, um maior deslocamento do espectro de amostras do lote 2 é observado quando comparado às amostras do lote 1. Tal comportamento também é observado na concentração de 0,0113 mg/mL. Tal fato sugere uma diferença entre lotes, possivelmente, em sua rota sintética.

A Figura 4.15, a seguir, mostra o resultado da análise dose x posição do pico máximo de absorção para os dois lotes de polímeros analisados, permitindo analisar a repetitividade do material frente a diferentes doses de irradiação.

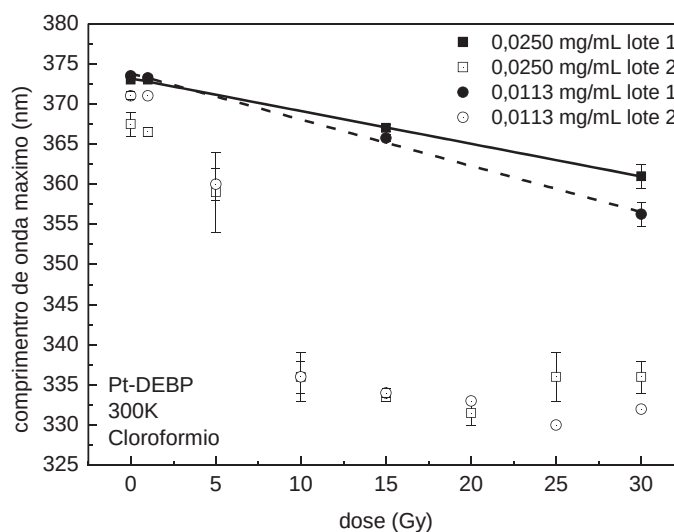


Figura 4.15: Relação entre dose e comprimento de onda máximo para concentrações de 0,0250 e 0,0113 mg/mL na faixa de 0 a 30 Gy.

Como se pode notar os dois lotes apresentam comportamentos bastante para as diferentes doses. Enquanto que amostras do lote 1 apresentam uma relação linear para todas as doses, amostras do lote 2 apresentam linearidade apenas para doses até 15 Gy, mostrando sinais de saturação da resposta para doses superiores. Apesar da possível saturação observada o segundo lote aparentemente apresenta forte resposta na região entre 1 e 15 Gy. A mesma tendência foi observada nas outras concentrações estudadas.

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os espectros de fluorescência não normalizado e normalizado (excitação em 390 nm) de amostras referentes aos dois lotes na concentração de 0,025 mg/mL.

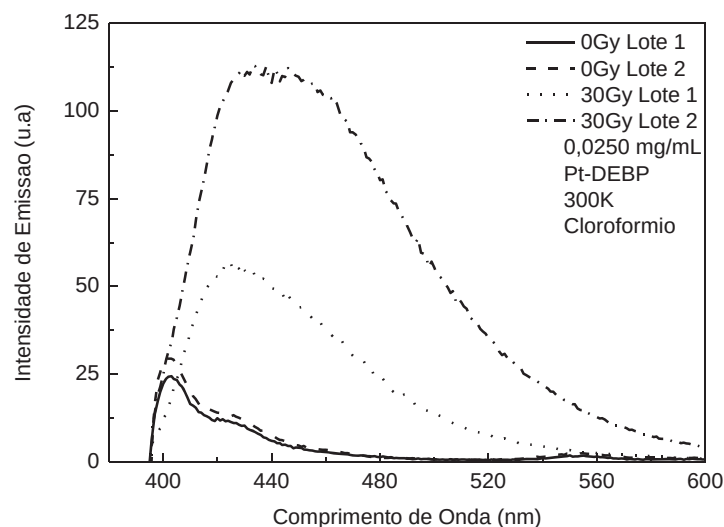


Figura 4.16: Espectros de fluorescência não normalizado para concentração de 0,0250 mg/mL comparando o lote 1 e 2 para amostras não irradiadas (0 Gy) e irradiada (30 Gy).

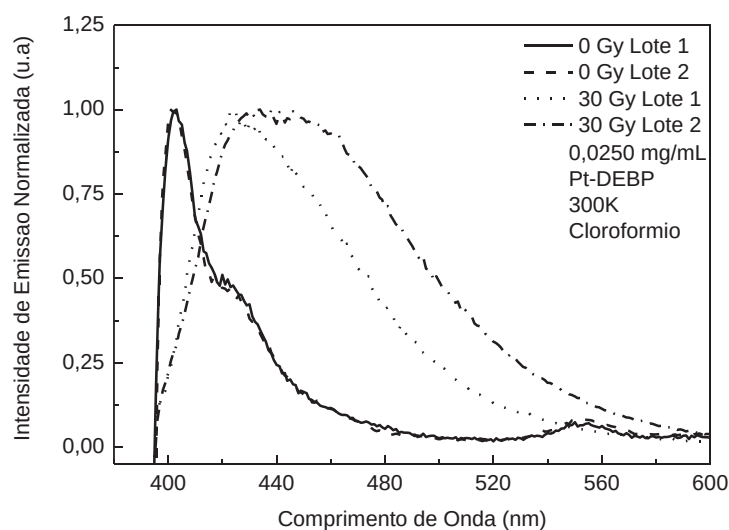


Figura 4.17: Espectros de fluorescência normalizado para concentração de 0,0250 mg/mL comparando o lote 1 e 2 para amostras não irradiadas (0 Gy) e irradiada (30 Gy).

Verifica-se que as amostras do lote 2 apresentam um maior deslocamento que amostras do lote 1, assim como uma maior aumento da intensidade. O maior deslocamento (red shift) para a amostra do lote 2 após a irradiação, sugere uma maior sensibilidade desta amostra à irradiação.

A Figura 4.18 ilustra o comportamento da intensidade máxima de emissão x dose para amostras dos dois lotes de polímero, nas duas concentrações avaliadas.

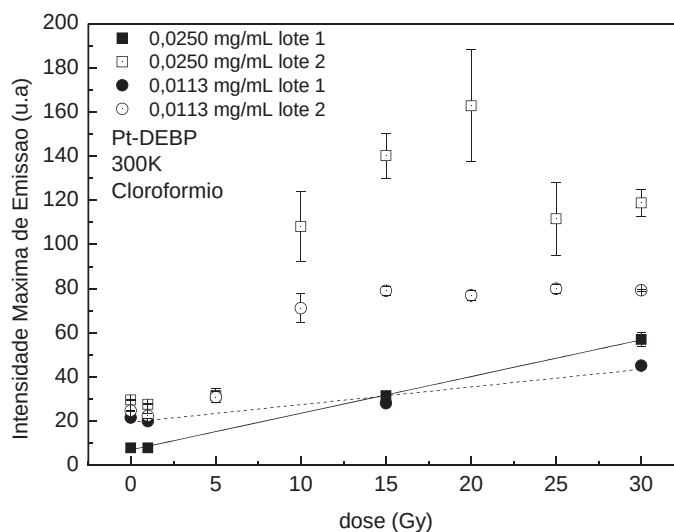


Figura 4.18: Relação entre dose e intensidade máxima de emissão para concentração 0,0250 e 0,0113 mg/mL na faixa de 0 a 30 Gy.

Como se pode perceber, nota-se que para doses abaixo de 1 Gy houve repetitividade em termos de intensidade de emissão, principalmente para menores concentrações, mas para doses superiores começa a ocorrer forte variação na intensidade. Além disso, observa-se uma grande alteração na propriedade de linearidade. Acima de 10 Gy há um aumento acentuado da intensidade de emissão para o lote 2 em relação ao lote 1, indicando uma maior sensibilidade e eficiência do lote 2 como material dosimétrico.

4.2.3 – Estabilidade:

O objetivo desta seção é analisar da estabilidade das soluções de Pt-DEBP em clorofórmio com o tempo de estocagem (3 meses aproximadamente), a fim de avaliar a possibilidade de utilização dessas soluções como dosímetros em diferentes aplicações.

Após as irradiações, as amostras foram estocadas à temperatura de 10°C e envoltas em papel alumínio para evitar a foto-reação. O procedimento empregado nas medidas de estabilidade segue as mesmas etapas utilizadas anteriormente, ou seja, as amostras foram novamente caracterizadas através de UV-Vis e fluorescência.

A Figura 4.19 mostra o espectro de absorção das amostras com concentração de 0,0375 mg/mL, estocadas e analisadas após períodos de 20 dias e 3 meses.

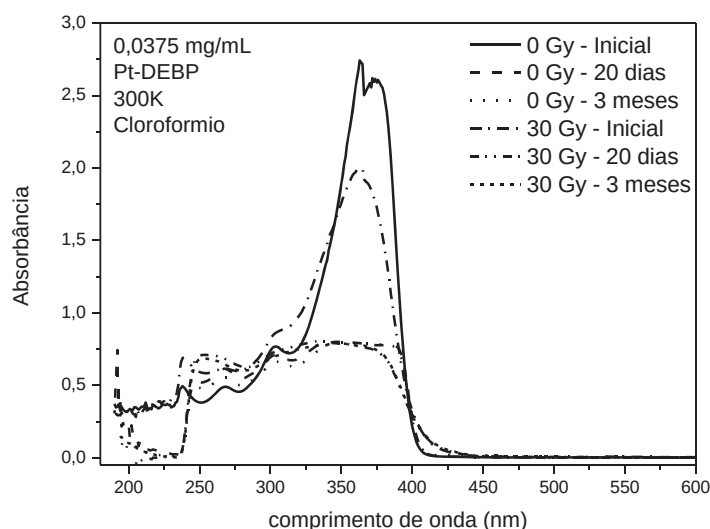


Figura 4.19: Estabilidade para a concentração de 0,0375 mg/mL de Pt-DEBP, diluído em clorofórmio, nas doses de 0 e 30 Gy em 20 dias e 3 meses.

Verifica-se uma grande diminuição da intensidade de absorção após o tempo de estocagem de 20 dias. O mesmo estudo foi realizado para amostras irradiadas em outras concentrações e observou-se que com o aumento da concentração, os efeitos de queda de absorção ocorrem mais rapidamente. Tal resultado sugere que a formação de agregados, característicos de complexos metálicos.

Estudos de fluorescência foram também realizados a fim de se avaliar a estabilidade dos resultados de emissão obtidos para as amostras recém-irradiadas. A Figura 4.20 apresenta o efeito observado para a amostra na concentração de 0,0375 mg/mL por um período de 20 dias e 3 meses, irradiadas com doses de 1 e 30 Gy.

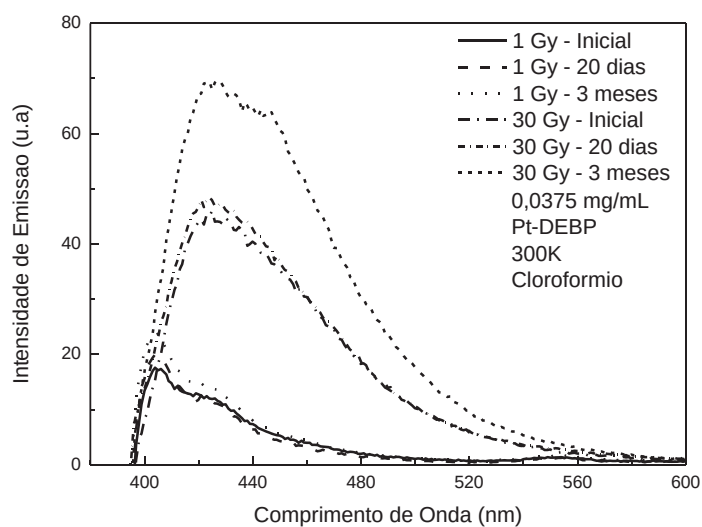


Figura 4.20: Estabilidade para a concentração de 0,0375 mg/mL de Pt-DEBP, diluído em clorofórmio, em 20 dias e 3 meses.

Após um período de 20 dias ainda há certa estabilidade, principalmente, para doses baixas. De forma geral, nota-se um aumento da intensidade do espectro de emissão após estocagem sem deslocamento apreciável. Tal resultado reforça a hipótese da formação de agregados.

Capítulo 5 – Discussão

Na primeira etapa do trabalho realizou-se a caracterização óptica das amostras antes e após a irradiação. Dados de absorção óptica do espectro de soluções de Pt-DEBP em clorofórmio (Figura 4.1) evidenciam um deslocamento para menores comprimentos de onda (blue-shift) após a irradiação. Entretanto, as soluções Pt-DEBP apresentam menor sensibilidade quando comparadas ao MEH-PPV. Nota-se que na variação de dose de 0 a 30 Gy, o MEH-PPV sofre um deslocamento ($\Delta\lambda$) de, aproximadamente, 30 nm enquanto para o Pt-DEBP seria de 15 nm. Tal efeito é acompanhado pela diminuição da intensidade de absorção. O deslocamento mostra-se proporcional à dose empregada, apresentando também uma dependência com a concentração utilizada. De forma geral, maiores deslocamentos são observados em soluções menos concentradas. Por outro lado, nenhum efeito pode ser observado em soluções de tolueno.

Resultados similares a estes têm sido observadas em soluções de polímeros conjugados, como MEH-PPV. Nestes sistemas foram propostos que as mudanças observadas são promovidas pelo ataque dos radicais, a partir da radiólise do solvente, na cadeia principal do polímero [20], [89]. Estes ataques reduziriam o comprimento de conjugação do material polimérico por meio da quebra ou torção da cadeia principal, acarretando deslocamento da banda principal do espectro de absorção para comprimentos de ondas menores (blue-shift).

A ausência do deslocamento em soluções de tolueno (Figura 4.7) pode ser compreendida considerando-se que compostos aromáticos, frequentemente, apresentam menores mudanças químicas, sob irradiação ionizante, em comparação a compostos alifáticos, como o clorofórmio. Deste modo, uma menor quantidade de radicais seria esperada da irradiação de tolueno, o que, sendo o modelo proposto para o MEH-PPV/clorofórmio, promoveria a redução (ou extinção) do efeito. Efeitos de proteção da cadeia principal pela solvatação do tolueno também tem sido sugeridos [89] e estão de acordo com os resultados obtidos. A dependência do efeito com o solvente e a concentração reforça a hipótese de ataque radicalar.

Bronze-Uhle et al [89] sugere que o efeito apresenta uma dependência com a secção de choque, em especial, com os halogênios presentes na estrutura molecular dos solventes. No caso, das soluções de Pt-DEBP, o átomo de Pt apresenta a maior secção de choque do sistema e uma interação direta das cadeias de polímero com a radiação seria esperada. No entanto, a

ausência do efeito no sistema Pt-DEBP/tolueno e a dependência observada com a concentração das soluções indica que o solvente possui um papel crucial neste efeito.

Supondo a possibilidade de ataque radicalar na cadeia polimérica, é razoável considerar que a incorporação de radicais ocorra, preferencialmente, na ligação tripla e nas proximidades do átomo do Pt, dada a estabilidade promovida pela ressonância nos anéis aromáticos. A diminuição da intensidade do modo de estiramento das triplas ligações em 2100 cm^{-1} e o aumento das duplas ligações em 1728 cm^{-1} observados nos espectros de FTIR (Figura 4.9) reforçam a hipótese de saturação da ligação tripla, possivelmente, por átomos de cloro advindos da radiólise do clorofórmio. Esse resultado também está de acordo com os dados do UV-Vis, pois as transições $\pi - \pi^*$ não são afetados pela clivagem das ligações Pt – C $\equiv$, o que permite compreender o pequeno deslocamento observado na absorção. De fato, a adição radicalar não promove uma mudança significativa do espectro, como observado para baixas doses de irradiação. Por outro lado, para doses mais elevadas, um aumento da formação de radicais é esperado e, assim, ataques ao anel aromático tornam-se mais prováveis, ocasionando maiores alterações. Em contrapartida, os dados de FTIR deste trabalho não permitiram observar qualquer evidência da incorporação de radicais próximos ao átomo de Pt.

A baixa sensibilidade do Pt-DEBP para a absorção com relação aos deslocamentos e doses, quando comparado com o MEH-PPV, pode ser melhor compreendida pelos dados com o estudo do dímero ($n \approx 2$) (Figura 4.4). Nota-se uma grande diminuição da intensidade do espectro de absorção do dímero em relação ao polímero ($n \approx 10$), contudo não há variação do comprimento de conjugação efetivo com a diminuição do número de unidades monoméricas, atestando que o polímero não deve apresentar grande sensibilidade à quebra de conjugação. Esse fato é reforçado por cálculos computacionais preliminares realizados pelo aluno de doutorado Augusto Batagin Neto [71] que sugere que o polímero apresenta uma conformação torcida na qual os anéis benzênicos exibem um ângulo de, aproximadamente, 40° (Figura 5.1). Deste modo, a deslocalização dos elétrons fica confinada a um pequeno comprimento de conjugação, atribuindo baixa sensibilidade ao sistema. A menor intensidade de absorção do dímero pode estar associado a interações Pt-Pt entre as cadeias menores, levando a formação de agregados que suprimem a absorção [74], [92].

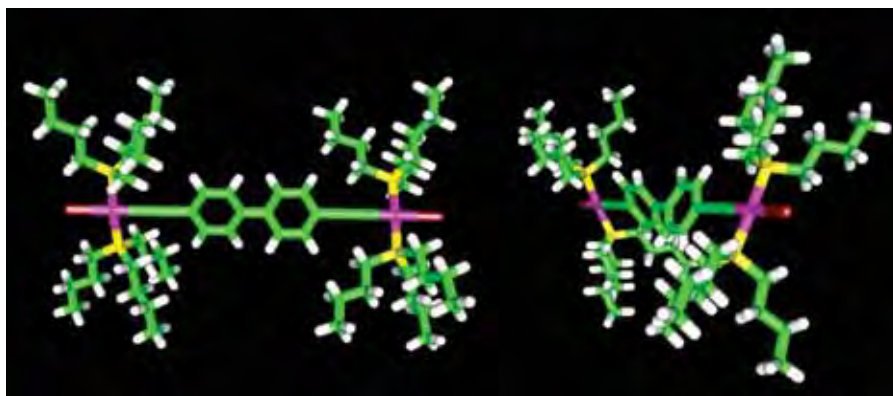


Figura 5.1: Imagem ilustrativa da orientação espacial da cadeia polimérica do Pt-DEBP [71].

Os dados de espectros de emissão de amostras de Pt-DEBP em solução de clorofórmio mostram um deslocamento para maiores comprimentos de onda (red-shift) após irradiação. Tal efeito é acompanhado pelo aumento de intensidade do espectro (Figura 4.2) e se mostra proporcional à dose empregada. Por outro lado, nenhum efeito pode ser observado em soluções de tolueno (Figura 4.8).

As propriedades de fotoluminescência de sistemas poliméricos contendo metais pesados, como o Pt, em sua estrutura têm sido extensivamente estudadas [93], [94], [95], [96]. De forma geral, nota-se a presença de dois componentes no espectro de emissão: fluorescência, devido aos estados singleto (400 a 450 nm) e fosforescência, devido à emissão do estado tripleto desencadeado pelo átomo metálico (550 nm). Contudo, as bandas de fosforescência podem não ser facilmente detectáveis a menos que a amostra analisada esteja à temperatura baixa em presença de nitrogênio líquido (próximo a sua temperatura de ebulição - 77K (-196°C)) o que explica as baixas intensidades de emissão em 550 nm do material não irradiado (Figura 4.3).

Dados da irradiação de outros polímeros orgânicos, como o MEH-PPV, PPP e Poly-CyC [6], [16], [97], evidenciam um “quenching” do espectro de emissão após a irradiação, o qual é atribuído à redução do comprimento de conjugação dos polímeros. Por outro lado, sabe-se que o aumento da intensidade de emissão em polímeros organometálicos pode estar associada ao aumento do comprimento das cadeias laterais [91] e/ou presença de grupos retiradores de elétrons capazes de alterar as interações com átomos Pt [98]. De fato, medidas preliminares de cromatografia de permeação em gel (GPC), realizados pelo grupo da profa. Dra. Maria Vitória Russo da Università di Sapienza – Roma, sugerem um aumento do peso molecular das amostras irradiadas, contudo os dados de absorção indicam que não há o

aumento do comprimento de conjugação do polímero. Isso pode sugerir a ocorrência de cross-link entre as cadeias.

Além disso, o “red-shift” observado e a deformação (aumento da intensidade) do espectro de emissão nas soluções de Pt-DEBP/clorofórmio sugerem a formação de novos centros emissores nas amostras irradiadas. Tal hipótese é reforçada pelo estudo da fluorescência com resolução temporal, a qual mostra a presença de centros emissores com diferentes tempos de decaimentos nas soluções irradiadas a partir de 15 Gy os quais dominam o espectro do sistema em doses superiores. O novo centro emissor formado apresenta um menor tempo de decaimento e, assim, uma maior eficiência quântica. O aumento observado na intensidade do sistema Pt-DEBP/clorofórmio sugere que a presença do centro metálico está associada à formação do novo centro emissor após irradiação. Dados do FTIR (Figura 4.9) sugerem a entrada de cloro na cadeia polimérica que é compatível com a formação de centros emissores mais eficientes [98].

Esses resultados, que sugerem alterações químicas na cadeia do polímero, também são reforçados pela comparação da emissão do dímero ($n \approx 2$) com estruturas maiores ($n \approx 10$) (Figura 4.5), uma vez que nenhum deslocamento é observado no espectro.

Apesar das hipóteses de entrada de cloro na cadeia e formação de cross-link serem compatíveis com o efeito observado, dada a complexidade do mecanismo envolvido, maiores estudos são necessários a fim de se melhor compreender a natureza das alterações químicas induzidas pela radiação neste sistema.

A segunda parte dos resultados consistiu em avaliar as propriedades dosimétricas do sistema. Para tanto, o primeiro teste realizado foi de linearidade/sensibilidade. Este teste visa estimar a resposta linear do material ao ser exposto à radiação ionizante, nesse caso avaliaram-se as alterações dos espectros de absorção e fluorescência. Como pode se observar, há um deslocamento linear da posição do comprimento de onda máximo com a dose, independentemente da concentração empregada (Figura 4.10). Esse comportamento é melhor demonstrado pelos coeficientes de correlação, apresentados na Tabela 4.1, com valores muito próximos de 1. Observe que para as doses mais altas e menores concentrações, sinais de saturação no efeito começaram a ser observados. Além disso, é mostrado que com a diminuição da concentração há um aumento da inclinação, o que está relacionado com o aumento da sensibilidade.

O mesmo comportamento linear é observado na Figura 4.11 para fluorescência. Um coeficiente de correlação muito próximo a 1 também é obtido entre a intensidade de emissão máxima e a dose (Tabela 4.2). Outro fato importante de se ressaltar é que conforme se aumenta a dose (juntamente com a concentração) verifica-se um aumento da barra de erro ao passo que para doses baixas, ou mesmo, concentrações menores, é possível notar uma maior semelhança. A inclinação da reta evidencia que o polímero é mais sensível à emissão do que à absorção. Para concentrações mais baixas há um aumento da sensibilidade (inclinação da reta) uma vez que a formação de aglomerados ou agregados é reduzida em soluções menos concentradas [74]. Observou-se uma concentração ótima seria de 0,0250 mg/mL.

No estudo de repetitividade do efeito na absorção (Figura 4.12), nota-se que houve pouca ou nenhuma variação denotando que há repetitividade entre as duplicatas (até 30 Gy - <3%). Observando-se com mais cuidado nota-se que para doses mais elevadas há uma menor repetitividade, devido a um aumento da diferença de intensidade de absorção entre amostras (A e B). Já para a fluorescência (Figura 4.13) observa-se uma repetitividade para doses até 30 Gy ($\leq 5\%$), contudo diferenças significativas começam a ser observadas a partir dessa dose. Deste modo, para doses superiores a 50 Gy não há repetitividade significativa no polímero. Tal pode ser atribuído às alterações estruturais promovidas por doses mais elevadas na cadeia polimérica.

O estudo de repetitividade também foi realizado com dois lotes. Para absorção (Figura 4.14) observa-se que houve um deslocamento do pico de absorção (blue-shift) referente à transição $\pi - \pi^*$ associado a uma redução da absorção, além disso, há uma diferença entre as absorções, para a dose de 0 e 30 Gy. Aliado a isso, quando se observa o comportamento linear dos dois lotes (Figura 4.15) é possível ver que para doses inferiores (entre 0 e 1 Gy), a variação que ocorre entre os dois lotes é pequena, relatando repetitividade, mas para doses mais altas não se observa o mesmo.

Para a fluorescência (Figura 4.16 e 4.17), a repetitividade foi realizada nas mesmas concentrações. Na comparação dos lotes 1 e 2, nota-se boa repetitividade em baixas doses ($\leq 19\%$) enquanto que em maiores doses uma maior discrepância é observada. Na comparação da linearidade da resposta dos dois lotes (Figura 4.18), nota-se uma alteração do comportamento, de modo que nenhuma linearidade pode ser observada para o lote 2. Foi notado um aumento acentuado da intensidade do lote 2 em relação ao 1. Assim, o lote 2 mostrou-se mais sensível, contudo com nenhuma repetitividade. A diferença de resposta entre

os lotes sugere possíveis diferenças estruturais e/ou impurezas provenientes da rota sintética utilizada.

A Figura 4.19 mostram um estudo de estabilidade do composto em um período de 3 meses para os resultados de absorção, na concentração de 0,0375 mg/mL. Pode-se observar que há uma grande diminuição da intensidade de absorção nas amostras estocadas. O que sugere, a priori, que o composto não é estável perante estocagem nestes períodos considerados (20 dias e 3 meses).

O mesmo procedimento foi realizado para emissão a fim de se identificar se o comportamento observado na absorção também seria obtido na fluorescência. Na Figura 4.20, nota-se que houve uma elevação da intensidade de emissão após estocagem. Maiores alterações foram obtidas para doses mais elevadas. É possível notar uma estabilidade até 30 Gy no período de 20 dias de estocagem (< 12%). Tal resultado sugere a formação de agregados, que é muito comum em complexos metálicos produzidos em solução, por causa de interações do tipo metal – metal (no caso, Pt•••Pt) e transições do tipo transferência de carga metal-ligante (TCML) [74]. O processo de agregação aparenta ser o responsável pela forte supressão da absorção e pelo aumento da intensidade de emissão. Esse processo é intensificado com o aumento da concentração e diminuição da temperatura [74], fato comprovado no estudo com as outras concentrações estudadas neste trabalho.

Capítulo 6 – Conclusão

A dosimetria é um ramo recente, mas que tem crescido muito em virtude do aumento, cada vez maior, do uso de radiação ionizante em diversas áreas da atividade humana: a área médica, indústria de alimentos e indústria farmacêutica e estética. Contudo, devido a sua natureza potencialmente danosa, faz-se então necessário quantificar e controlar as exposições a doses de radiação.

Esse trabalho teve como objetivo estudar a característica dosimétrica de um novo material, Pt-DEBP, que faz parte da classe de organometálicos. Para isso, foi realizado a avaliação de respostas nos espectros de absorção (UV-Vis) e emissão na fluorescência, analisando possíveis alterações óticas desses compostos quando expostos à radiação gama.

Os resultados indicam que o Pt-DEBP em clorofórmio apresenta características de um dosímetro de raios γ para doses superiores a 1 Gy utilizando as alterações nos espectros de absorção (blue-shift). Mudanças na posição da banda principal do espectro de absorção das soluções tiveram uma relação linear com a dose utilizada. Essa linearidade com a dose depende da concentração. As soluções menos concentradas apresentam maior sensibilidade à dose empregada.

Os espectros de fluorescência apresentaram aumento de intensidade de emissão proporcional à dose aplicada. Esse aumento sugere que a presença do centro metálico está associada à formação de um novo centro emissor após irradiação, reforçado com o estudo de fluorescência com resolução temporal, mostrando que o novo centro tem um tempo de decaimento maior.

Os resultados de FTIR confirmam a entrada de radicais cloro na tripla ligação, presente nos ligantes associados ao átomo de Pt, justificando o “blue-shifit” na absorção e a formação de centros emissores mais eficientes, responsáveis pelo aumento da intensidade da banda de emissão.

Para avaliação de características dosimétricas foi realizado os testes de repetitividade e estabilidade. Dos resultados de repetitividade pode-se concluir que amostras de lotes diferentes não são reprodutíveis para os dados de absorção e fluorescência, podendo este estar associado a mudanças na cadeia polimérica durante o processo de síntese do material. Quando compara-se amostras do mesmo lote (duplicatas), conclui-se que há repetitividade, com relação à absorção no UV-Vis, para menores doses e concentrações. Na fluorescência, essa

dependência com a dose e concentração mostra que há distintos comportamentos entre as duplicatas para doses superiores a 30 Gy. Esse padrão sugere que o polímero poderia ser utilizado como dosímetro para doses até 40 Gy, aproximadamente.

Estudos prévios de estabilidade foram também realizados considerando um período de estocagem de 3 meses. Durante esse tempo, observou-se que não há estabilidade para os espectros de absorção com relação a intensidade. Já para o espectro de emissão nota-se que há estabilidade para doses até 30 Gy.

Dos resultados obtidos, conclui-se que o polímero utilizado, Pt-DEBP, pode ser usado como dosímetro de raios gama com base nas alterações no espectro de emissão até doses de 40 Gy. A presença do centro metálico permitiu notar uma maior sensibilidade do polímero à emissão, em que se obtiveram resultados importantes, quando comparados aos resultados obtidos para o MEH-PPV frente à radiação ionizante.

Os resultados aqui apresentados abrem caminho para diferentes trabalhos futuros:

- Exploração do potencial dosimétrico do Pt-DEBP para doses inferiores a 1 Gy, que podem ser empregados na dosimetria pessoal.
- Estudos de Estabilidade: com amostragem maior, acompanhar as amostras no decorrer do tempo desde dias até meses de estocagem, principalmente na absorção, a fim de se observar o início da queda da intensidade de absorção.
- Estudos de Linearidade: Reproduzir os testes de linearidade com mais acurácia e amostragem a fim de se garantir esse fator.
- Estudos de Repetitividade: Fazer uma grande amostragem para garantir, em termos estatísticos, a precisão da reprodução dos resultados, com seus possíveis erros.
- Estudos de Reprodutibilidade: Realizar uma maior amostragem para garantir padrões estatísticos na análise dos erros.
- Estudos de mecanismos da interação da radiação ionizante com as cadeias poliméricas a fim de se compreender melhor as alterações observadas nos espectros de emissão e absorção.
- Estudos do Pt-DEBP irradiados com energias e feixes diferentes.
- Estudos dos processos fotofísicos envolvidos no processo de irradiação.

Referências Bibliográficas

- [1] OKUNO, E. **RADIAÇÃO - EFEITOS, RISCOS E BENEFÍCIOS**. [S.l.]: HARBRA, 2007.
- [2] ANDREUCCI, R. **A Radiologia Industrial**. 6^a. ed. [S.l.]: ABENDE/SP, 2003.
- [3] VILLAVICENCIO, A. L. C. H. **Avaliação dos efeitos da radiação ionizante de ⁶⁰Co em propriedades físicas, químicas e nutricionais dos feijões *Phaseolus vulgaris* L. e *Vigna unguiculata* (L.) Walp.** São Paulo: Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- [4] GUIDOLIN, R.; CORRÊA, A.; CICARELLI, R. M. B. *et al.* Esterilização de soros e vacinas por radiação gama de cobalto. **Revista de Saúde Pública**, v. 22, p. 113–117, abr 1988.
- [5] ROCHA, M. A. A.; SOUSA, Q.-H. F. **O USO DE ALIMENTOS IRRADIADOS NO TRATAMENTO**. Brasília: UNIP - Universidade Paulista, 2007.
- [6] VISMARA, M. V. G. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS**. Bauru - SP: Unesp - Bauru - FC, 2011.
- [7] SOUKA, N.; FARAG, A. N. Dosimetric studies based on the radiation-induced bleaching of Sudan red and Sudan blue dyes in organic solutions. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes**, v. 41, p. 739–744, 1990.
- [8] MAIA, A. F.; CALDAS, L. V. E. Calibração das câmaras de ionização para feixes de tomografia computadorizada no Brasil: a realidade atual. **Radiologia Brasileira**, v. 39, p. 209–213, jun 2006.
- [9] KNOLL, G. **Radiation detection and measurement**. 3rd ed. ed. New York: Wiley, 2000.
- [10] JONES, A. R. The Application of Some Direct Current Properties of Silicon Junction Detectors to gamma-ray Dosimetry. **Physics in Medicine and Biology**, v. 8, p. 451–459, 1 nov 1963.
- [11] PEREIRA, M. C. C. **Desenvolvimento e Caracterização do Cristal Cintilador de CsI (Tl) utilizado como Dectector de Radiação**. São Paulo: IPEN - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 1997.
- [12] CAMPBELL, I. H.; CRONE, B. K. Quantum-Dot/Organic Semiconductor Composites for Radiation Detection. **Advanced Materials**, v. 18, p. 77–79, 5 jan 2006.
- [13] LEE, K. W.; MO, K. H.; JANG, J. W.; LEE, C. E. Photoluminescence Study of the Proton-Irradiated MEH-PPV Conjugated Polymer. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 47, p. 130–132, jul 2005.
- [14] BECKERLE, P.; STROBELE, H. Charged particle detection in organic semiconductors. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 449, p. 302–310, 11 jul 2000.
- [15] GRAHAM, S.; FRIEND, R.; FUNG, S.; MORATTI, S. The effect of X-ray irradiation on poly(p-phenylene vinylene) and derivatives. **Synthetic Metals**, v. 84, p. 903–904, jan 1997.

- [16] CASTRO, F. A. “**Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante**”. Ribeirão Preto - SP: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA “, 2007.
- [17] BURROUGHERS, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R. *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 11 out 1990.
- [18] BERNIUS, M. T.; INBASEKARAN, M.; O'BRIEN, J.; WU, W. Progress with Light-Emitting Polymers. **Advanced Materials**, p. 14, 23 dez 2000.
- [19] ATREYA, M. Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-p- (phenylene vinylene) [MEH-PPV]. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, p. 287–296, ago 1999.
- [20] SILVA, E. A. B.; BORIN, J. F.; NICOLUCCI, P. *et al.* Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 131902, 2005.
- [21] TRAIPHOL, R.; SANGUANSAT, P.; SRIKHIRIN, T.; KERDCHAROEN, T.; OSOTCHAN, T. Spectroscopic Study of Photophysical Change in Collapsed Coils of Conjugated Polymers: Effects of Solvent and Temperature. **Macromolecules**, v. 39, p. 1165–1172, fev 2006.
- [22] TRAIPHOL, R.; CHAROENTHAI, N.; SRIKHIRIN, T. *et al.* Chain organization and photophysics of conjugated polymer in poor solvents: Aggregates, agglomerates and collapsed coils. **Polymer**, v. 48, p. 813–826, jan 2007.
- [23] BATTOCCHIO, C.; FRATODDI, I.; VITTORIA RUSSO, M.; POLZONETTI, G. H. S Gas Interaction with Pt(II)-Containing Polymetallaynes of Selected Chain Length: An XPS and EXAFS Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 7365–7373, ago 2008.
- [24] TOUR, J. M. Molecular Electronics. Synthesis and Testing of Components. **Accounts of Chemical Research**, v. 33, n. 11, p. 791–804, nov 2000.
- [25] NGUYEN, P.; GÓMEZ-ELIPE, P.; MANNERS, I. Organometallic Polymers with Transition Metals in the Main Chain. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 6, p. 1515–1548, jun 1999.
- [26] OKUNO, E. **Radiação ultravioleta características e efeitos**. São Paulo: Editora Livraria da Física; Sociedade Brasileira de Física, 2005.
- [27] CHASSOT, A. Raios-X e Radioatividade. **Química Nova na Escola**. [S.l: s.n.], 1995. p. 19–22.
- [28] FERNANDES, D. M. **Método de Pontos Interiores no Planejamento Ótimo do Tratamento de Câncer por Radioterapia**. Botucatu: UNESP - BOTUCATU - IBB, 2009.
- [29] ATTIX, F. **Introduction to radiological physics and radiation dosimetry**. New York: Wiley, 1986.
- [30] TAUHATA, L. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2003.
- [31] CUTRUBINIS, M.; CHIRITA, D.; SAVU, D. *et al.* Preliminary study on detection of irradiated foodstuffs from the Romanian market. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, p. 1450–1454, ago 2007.
- [32] KOVÁCS, A.; BARANYAI, M.; WOJNÁROVITS, L. *et al.* Applicability of the Sunna

dosimeter for food irradiation control. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, p. 777–780, mar 2002.

[33] LIMA, L. C. W. Resolução - RDC nº 21, de 26 de janeiro de 2001. **Resolução - RDC 21- D.O de 29/1/2001 - ANVISA**, p. 3, 26 jan 2001.

[34] EUROPEAN MEDICINES AGENCY. THE USE OF IONISING RADIATION IN THE MANUFACTURE OF MEDICINAL PRODUCTS. **Diretrizes para produtos medicinais 3AQ4a.**, p. 23–30, jul 1992.

[35] MARTINS, M. M. **O SERVIÇO DE RADIOGRAFIA INDUSTRIAL NO BRASIL SOB O ASPECTO DA PROTEÇÃO RADIOLÓGICA**. RIO DE JANEIRO: UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO - CENTRO BIOMÉDICO - INSTITUTO DE BIOLOGIA, 1994.

[36] SANTOS, J. C. **RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA: ESTUDO DOS ÍNDICES DE RADIAÇÃO, CONHECIMENTO E PRÁTICA DE PREVENÇÃO A EXPOSIÇÃO NA REGIÃO ILHÉUS/ITABUNA-BAHIA**. Ilheus Bahia: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, 2010.

[37] HEALTH, C. FOR D. AND R. **Tanning - Ultraviolet (UV) Radiation**. WebContent. Disponível em: <<http://www.fda.gov/Radiation-EmittingProducts/RadiationEmittingProductsandProcedures/Tanning/ucm116425.htm#5>>. Acesso em: 4 nov. 2011.

[38] OKUNO, E.; CALDAS, I. L.; CHOW, C. **FISICA PARA CIENCIAS BIOLOGICAS E BIOMEDICAS**. [S.l.]: HARBRA, 1982.

[39] MAZZILLI, B. P.; FILHO, C. R. R.; KODAMA, Y. *et al.* **Noções Básicas de Proteção Radiológica - IPEN**. RIO DE JANEIRO: IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia ligada a USP - Diretoria de Segurança Nuclear Divisão de Desenvolvimento de Recursos Humanos, 2002.

[40] CASTRO, R. C. **Cálculo de Dose Equivalente em Órgãos de pacientes devido a Fotonêutrons gerados em Aceleradores Lineares Clínicos**. RIO DE JANEIRO: Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2005.

[41] BITELLI, T. **FISICA E DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES**. [S.l.]: ATHENEU EDITORA, [S.d.].

[42] NOUAILHETAS, Y. **Radiações Ionizantes e a vida**. RIO DE JANEIRO: CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear, [S.d.].

[43] INCA - INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Serviço de Qualidade em Radiações Ionizantes: Resumo 2008 - Instituto Nacional de Câncer**. RIO DE JANEIRO: Brasil - Ministério da Saúde - Instituto Nacional de Câncer (INCA), 2009.

[44] YOSHINO, K.; HAYASHI, S.; INUISHI, Y. Effects of Electron Irradiation on Electrical Conductivity of Polyacetylene. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 21, n. Part 2, No. 9, p. L569–L570, 20 set 1982.

[45] KUDOH, H.; SASUGA, T.; SEGUCHI, T.; KATSUMURA, Y. High-energy-ion-irradiation effects on polymer materials: 3. The sensitivity of cellulose triacetate and poly(methyl methacrylate). **Polymer**, v. 37, n. 14, p. 2903–2908, jul 1996.

[46] OWENS, A. Semiconductor materials and radiation detection. **Journal of Synchrotron**

Radiation, v. 13, p. 143–150, 17 fev 2006.

[47] CHEN, Q.; HAJAGOS, T.; PEI, Q. Conjugated polymers for radiation detection. **Annual Reports Section “C” (Physical Chemistry)**, v. 107, p. 298, 2011.

[48] PERSYK, D. E.; SCHARDT, M. A.; MOI, T. E.; RITTER, K. A.; MUEHLLEHNER, G. Research on Pure Sodium Iodide as a Practical Scintillator. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 27, p. 167–171, 1980.

[49] HERZ, R. H. **The photographic action of ionizing radiations in dosimetry and medical, industrial, neutron, auto- and microradiography**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1969.

[50] WEBSTER, J. G. **The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook (Electrical Engineering Handbook)2 volume set**. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 1998.

[51] FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B. *et al.* Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, v. 397, n. 6715, p. 121–128, 14 jan 1999.

[52] MCQUADE, D. T.; PULLEN, A. E.; SWAGER, T. M. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 7, p. 2537–2574, jul 2000.

[53] KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 394–412, abr 2009.

[54] SOUZA, C. N. DE; MONTI, C. R. Dosimetria dos cones radiocirúrgicos Radionicos de diâmetros de 5 mm a 50 mm para um feixe de 6 MV de um acelerador linear Mevatron MD digital. **Radiologia Brasileira**, v. 34, abr 2001.

[55] CARDOSO, E. D. M. **Aplicações da Energia Nuclear**. Rio de Janeiro: CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear, [S.d.].

[56] BORRELY, S. I. **TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO COM O USO DE ACELERADOR DE ELÉTRONS**. São Paulo: IPEN - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 1995.

[57] ZHAO, Y. S.; YU, Z.; DOURAGHY, A. *et al.* A facile route to bulk high-Z polymer composites for gamma ray scintillation. **Chemical Communications**, p. 6008, 2008.

[58] 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 Applied Materials & Interfaces**, v. 2, p. 1692–1699, 23 jun 2010.

[59] ZHAO, Y. S.; ZHONG, H.; PEI, Q. Fluorescence resonance energy transfer in conjugated polymer composites for radiation detection. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 1848, 2008.

[60] LOBEZ, J. M.; SWAGER, T. M. Radiation detection: resistivity responses in functional poly(olefin sulfone)/carbon nanotube composites. **Angewandte Chemie (International Ed. in English)**, v. 49, n. 1, p. 95–98, 2010.

[61] ZHONG, H.; ZHAO, Y.; LI, Y.; PEI, Q. Photoluminescence quenching of conjugated polymer nanocomposites for gamma ray detection. **Nanotechnology**, v. 19, p. 505503, 17 dez 2008.

[62] PANICKER, N. S.; MENON, C. S. Effects of γ -ray irradiation and thermal annealing on structural, optical and electrical properties of vacuum deposited vanadyl 2,3-naphthalocyanine

thin films. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 13, p. 4479–4486, 12 fev 2011.

[63] SILVA, H. S.; NOGUEIRA, S. L.; MANZOLI, J. E. *et al.* Controlling Bandgap Energy and Multivibronic Modes of a Poly(2,5-thiophene-1,4-dialkoxyphenylene) Derivative by Gamma Photons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 8288–8294, 28 jul 2011.

[64] HUBER, C.; BANGERTER, F.; CASERI, W. R.; WEDER, C. Complexation of Unsaturated Carbon–Carbon Bonds in π -Conjugated Polymers with Transition Metals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 3857–3863, maio 2001.

[65] LONG, N. J.; WILLIAMS, C. K. Metal Alkynyl σ Complexes: Synthesis and Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 23, p. 2586–2617, 16 jun 2003.

[66] WONG, W.-Y.; LIU, L.; POON, S.-Y. *et al.* Harvesting of Organic Triplet Emissions in Metal Diynes and Polyynes of Group 10–12 Transition Elements Containing the Conjugation-Interrupting Diphenylfluorene Unit. **Macromolecules**, v. 37, p. 4496–4504, jun 2004.

[67] CALIENDO, C.; FRATODDI, I.; RUSSO, M. V.; STERZO, C. LO. Response of a Pt-polyne membrane in surface acoustic wave sensors: Experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 10071, 2003.

[68] WONG, W.; ZHOU, G.; HE, Z. *et al.* Organometallic Polymer Light-Emitting Diodes Derived from a Platinum(II) Polyne Containing the Bithiazole Ring. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, n. 13, p. 1319–1332, 3 jul 2008.

[69] WONG, W.-Y.; HO, C.-L. Organometallic Photovoltaics: A New and Versatile Approach for Harvesting Solar Energy Using Conjugated Polymetallaynes. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, p. 1246–1256, 21 set 2010.

[70] ELOI, J.; CHABANNE, L.; WHITTELL, G.; MANNERS, I. Metallopolymers with emerging applications. **Materials Today**, v. 11, p. 28–36, abr 2008.

[71] BATAGIN-NETO, A.; BRONZE-UHLE, E. S.; FERNANDES, D. M. *et al.* Optical Behavior of Conjugated Pt-Containing Polymetallaynes Exposed to Gamma-Ray Radiation Doses. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 8047–8053, 30 jun 2011.

[72] SHRIVER, D. **Shriver and Atkins Inorganic Chemistry**. 4Rev Ed ed. [S.l.]: OXFORD UNIVERSITY PR, 2006.

[73] VOGLER, A.; KUNKELY, H. Photochemistry induced by metal-to-ligand charge transfer excitation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 208, n. 1, p. 321–329, out 2000.

[74] ZHENG, G. Y.; RILLEMA, D. P. Comparison of Solid-State and Solution Photophysical Properties of a Platinum(II) Biphenyl Dicarbonyl Complex: A Multiple-State Emission Study. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 6, p. 1392–1397, 23 mar 1998.

[75] BATTOCCHIO, C.; D'ACAPITO, F.; SMOLENTSEV, G. *et al.* XAS study of a Pt-containing rod-like organometallic polymer. **Chemical Physics**, v. 325, p. 422–428, jun 2006.

[76] PAVIA, D. L. **Introduction to spectroscopy**. [S.l.]: Cengage Learning, 2009.

[77] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 2000.

[78] LACERDA JÚNIOR, V.; OLIVEIRA, K. T. DE; SILVA, R. C. E; CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J. DA. Reatividade em reações de Diels-Alder: uma prática computacional. **Química Nova**, v. 30, p. 727–730, jun 2007.

- [79] MENDHAM, J.; AFONSO, J. C.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **VOGEL - ANALISE QUIMICA QUANTITATIVA**. [S.l.]: LTC, [S.d.].
- [80] HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; SKOOG, D. A.; PASQUINI, C.; UNICAMP, E. D. **PRINCIPIOS DE ANALISE INSTRUMENTAL**. [S.l.]: Bookman Companhia Ed, 2009.
- [81] LAKOWICZ, J. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. ed. New York: Springer, 2006.
- [82] SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L. T.; LANZA, M. R. V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1755–1774, 2008.
- [83] KIERDASZUK, B. EMISSION SPECTROSCOPY IN BIOPHYSICAL MACROMOLECULAR RESEARCH. In: TSAKANOV, V.; WIEDEMANN, H. (Eds.). **Brilliant Light in Life and Material Sciences**. Dordrecht: Springer Netherlands, [S.d.]. p. 185–197.
- [84] EWING, G. W. **METODOS INSTRUMENTAIS DE ANALISE QUIMICA**. [S.l.]: EDGARD BLUCHER, 1972.
- [85] MARQUEZIN, C. A. **Técnicas de fluorescência no monitoramento de membranas modelo**. Ribeirão Preto - SP: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, 2008.
- [86] FRATODDI, I.; BATTOCCHIO, CHIARA; GROIA, A. L.; RUSSO, MARIA V. Nanostructured polymetallaynes of controlled length: Synthesis and characterization of oligomers and polymers from 1,1'-bis-(ethynyl)4,4'-biphenyl bridging Pt(II) or Pd(II) centers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 45, p. 3311–3329, 1 ago 2007.
- [87] BATTOCCHIO, CHIARA; D'ACAPITO, FRANCESCO; FRATODDI, I. *et al.* Platinum (II) dialkynyl bridged binuclear complex and related multinuclear oligomer: Comparison of EXAFS and X-ray crystal structure studies. **Chemical Physics**, v. 328, p. 269–274, set 2006.
- [88] TAKAHASHI, S.; KUROYAMA, Y.; SONOGASHIRA, K.; HAGIHARA, N. A Convenient Synthesis of Ethynylarenes and Diethynylarenes. **Synthesis**, v. 1980, p. 627–630, 1980.
- [89] BRONZE-UHLE, E. S.; BORIN, JOÃO F.; BATAGIN-NETO, A.; ALVES, M. C. O.; GRAEFF, C. F. O. MEH-PPV hypsochromic shifts in halogenated solvents induced by γ -rays. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2-3, p. 846–851, fev 2012.
- [90] ALLEN, A. O. Radiation Chemistry. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 3, p. 57–80, out 1952.
- [91] LIU, Y.; JIANG, S.; GLUSAC, K. *et al.* Photophysics of Monodisperse Platinum-Acetylide Oligomers: Delocalization in the Singlet and Triplet Excited States. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 42, p. 12412–12413, out 2002.
- [92] FUERTES, S.; BRAYSHAW, S. K.; RAITHBY, P. R.; SCHIFFERS, S.; WARREN, M. R. New C Λ N Λ C Bis-Cyclometalated Platinum(II) Complexes: Synthesis, Structures, and Photophysical Properties. **Organometallics**, v. 31, n. 1, p. 105–119, 9 jan 2012.
- [93] KÖHLER, A.; WILSON, J. S.; FRIEND, R. H. *et al.* The singlet–triplet energy gap in organic and Pt-containing phenylene ethynylene polymers and monomers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 21, p. 9457, 2002.

- [94] LIU, L.; WONG, W.-Y.; SHI, J.-X.; CHEAH, K.-W. Exploring 9-arylcarbazole moiety as the building block for the synthesis of photoluminescent group 10–12 heavy metal diynes and polyynes with high-energy triplet states. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, n. 19, p. 5588–5607, 1 out 2006.
- [95] GLUSAC, K.; KÖSE, M. E.; JIANG, H.; SCHANZE, K. S. Triplet Excited State in Platinum–Acetylide Oligomers: Triplet Localization and Effects of Conformation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 5, p. 929–940, fev 2007.
- [96] GOUDREAULT, T.; HE, Z.; GUO, Y. *et al.* Synthesis, Light-Emitting, and Two-Photon Absorption Properties of Platinum-Containing Poly(arylene-ethynylene)s Linked by 1,3,4-Oxadiazole Units. **Macromolecules**, v. 43, n. 19, p. 7936–7949, 12 out 2010.
- [97] ALVES, MARCELO CAETANO OLIVEIRA. **Estudo de soluções de MEH-PPV em dosimetria de radiação gama**. Ribeirão Preto - SP: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP, 2008.
- [98] HALEY, J. E.; KREIN, D. M.; MONAHAN, J. L. *et al.* Photophysical Properties of a Series of Electron-Donating and -Withdrawing Platinum Acetylide Two-Photon Chromophores. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 3, p. 265–273, 27 jan 2011.

Artigo publicado.

BATAGIN-NETO, A.; BRONZE-UHLE, E. S.; FERNANDES, D. M. *et al.* Optical Behavior of Conjugated Pt-Containing Polymetallaynes Exposed to Gamma-Ray Radiation Doses. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 8047–8053, 30 jun 2011.