

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS
MESTRADO PROFISSIONAL

DESENVOLVIMENTO DE DOSÍMETROS DE RADIAÇÃO IONIZANTE
BASEADOS EM SOLUÇÕES POLIMÉRICAS E MATERIAIS DE BAIXO
CUSTO

SIMONE RAMOS ALVARENGA COLTURATO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto
COORIENTADOR: Prof. Dr. Higor Rogério Favarim

ARARAQUARA - SP

2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA

DESENVOLVIMENTO DE DOSÍMETROS DE RADIAÇÃO IONIZANTE
BASEADOS EM SOLUÇÕES POLIMÉRICAS E MATERIAIS DE BAIXO
CUSTO

SIMONE RAMOS ALVARENGA COLTURATO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos (Mestrado Profissional), Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

COORIENTADOR: Prof. Dr. Higor Rogério Favarim

ARARAQUARA - SP

2020

-
- B968d** Colturato, Simone Ramos Alvarenga.
Desenvolvimento de dosímetros de radiação ionizante baseados em soluções poliméricas e materiais de baixo custo / Simone Ramos Alvarenga Colturato. – Araraquara: [S.n.], 2020.
56 f. : il.
- Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Estadual Paulista. "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos. Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos.
- Orientador: Augusto Batagin Neto.
Coorientador: Higor Rogério Favarim.
1. Polímero. 2. Propriedades óticas. 3. Radiação ionizante. 4. Dosimetria. I. Batagin Neto, Augusto, orient. II. Favarim, Higor Rogério, coorient. III. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

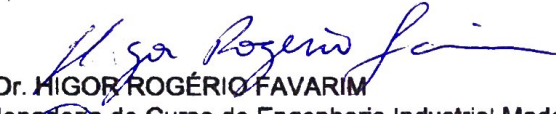
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE DOSÍMETROS DE RADIAÇÃO IONIZANTE BASEADOS EM SOLUÇÕES POLIMÉRICAS E MATERIAIS DE BAIXO CUSTO

AUTORA: SIMONE RAMOS ALVARENGA COLTURATO

ORIENTADOR: AUGUSTO BATAGIN NETO

COORIENTADOR: HIGOR ROGÉRIO FAVARIM

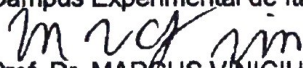
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS, área: Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. HIGOR ROGÉRIO FAVARIM

Coordenadora de Curso de Engenharia Industrial Madeireira / Câmpus de Itapeva


Profa. Dra. DANIELLE GOVEIA

Câmpus Experimental de Itapeva / UNESP


Prof. Dr. MARCUS VINÍCIUS GONÇALVES VISMARA

Departamento de Física / Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo

Araraquara, 27 de fevereiro de 2020

Ao meu esposo e meus filhos, por terem permanecido ao meu lado, sempre me incentivando a não desistir e a percorrer esse caminho, por compartilharem angústias e dúvidas estendendo uma mão amiga em momentos difíceis.

Agradecimentos

A Deus, pela vida e força, por propiciar tantas oportunidades de obter novos conhecimentos e por colocar em meu caminho pessoas preciosas e amigas.

A minha família, especialmente ao meu esposo Pedro e filhos Milena e Bruno.

Agradeço ao professor Augusto Batagin Neto, a oportunidade de tê-lo como orientador de Mestrado. Agradeço pela confiança, pela amizade, conselhos e paciência. É um exemplo de simplicidade, compreensão e competência.

Ao meu coorientador Higor Favarin um agradecimento carinhoso por todos os momentos de paciência, compreensão, competência e excelente orientação.

Ao Prof. Dr. Giovanni Gozzi do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP, Câmpus de Rio Claro e à Prof^a. Dr^a. Danielle Goveia da UNESP, Campus Experimental de Itapeva por gentilmente cederem as amostras utilizadas no presente estudo.

Agradeço a Direção da Santa Casa de Misericórdia de Itapeva pela parceria que foi fundamental para o desenvolvimento deste projeto.

A Enfermeira Fernanda Caroline de Oliveira Santos e a todos os Técnicos de Radiologia da Santa Casa de Misericórdia de Itapeva pela receptividade, colaboração e disponibilidade.

A Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos, UNESP, Câmpus de Araraquara, coordenada pelo professor Dr Rondinelli Donizetti Herculano.

Aos professores Fernando Lucas Primo, Marisa Veiga Capela, Danielle Goveia, Jorge Manuel Vieira Capela e William de Melo Silva que ministraram as disciplinas na Pós Graduação, compartilhando seus conhecimentos e auxiliando na minha formação.

Ao professor Samuel Conceição de Oliveira pelas orientações na apresentação do projeto inicial e às funcionárias Claudia Molina e Aniele Vilella, secretárias do programa, pela agilidade e prontidão em sanar minhas dúvidas.

Ao professor Dr Rondinelli Donizetti Herculano e ao aluno de Doutorado Natan Roberto de Barros pela cooperação no andamento no mestrado auxiliando nos testes realizados.

A UNESP - Câmpus Experimental de Itapeva pelo acesso à infraestrutura, cessão de materiais e equipamentos para produção e análise dos dados.

“Com mão poderosa e braço forte.
O seu amor dura para sempre”
(Salmos 136:12)

Resumo

Radiações ionizantes são atualmente empregadas em diversos setores, inclusive na área da saúde. Contudo, devido às suas características potencialmente danosas à saúde humana, faz-se necessário um monitoramento adequado e contínuo, especialmente no que tange a dosimetria pessoal. Neste contexto, materiais conjugados em solução têm sido apontados como sistemas promissores para a confecção de dosímetros. Apesar das interessantes propriedades destes sistemas, a maioria deles apresenta baixa sensibilidade, o que restringe a sua aplicação efetiva em situações reais. O presente trabalho visa o desenvolvimento de dosímetros baseados em soluções poliméricas e materiais orgânicos de baixo custo relativo. Neste estudo trabalhou-se com dois sistemas principais: i) baseado no polímero poli [(9,9-dioctilfluorenil-2,7,diil)-co-(1,4-vinilienofenileno)] (F8PV) em solução de clorofórmio; e ii) no corante Índigo-carmin (IC) diluído em água, com e sem a presença de nanopartículas de óxido de zinco ou sal inorgânico (NaCl). Amostras com diferentes concentrações foram consideradas e diferentes doses de radiação X foram empregadas. A resposta dosimétrica foi avaliada por meio da análise do espectro de absorção óptica dos sistemas na região do ultravioleta-visível e espectro de infravermelho (FTIR). Os resultados obtidos apontam o sistema F8PV/CHCl₃ como um sistema dosimétrico promissor com respostas otimizadas em relação à sistemas poliméricos similares, permitindo a aferição de doses inferiores a 5 Gy. Os resultados foram interpretados considerando possíveis interações entre radicais gerados da dissociação do solvente com as cadeias poliméricas. Respostas pouco significativas foram obtidas para sistemas baseados em Índigo-carmin o que reforça o papel essencial de halogênios nas propriedades dosimétricas de sistemas conjugados em solução.

Palavras-Chave: polímero, propriedades óticas, radiação ionizante, dosimetria

Abstract

Ionizing radiation is currently employed in a variety of areas, including in healthcare. However, due to its potentially harmful characteristics to human health, an adequate and continuous monitoring is necessary, especially regarding personal dosimetry. In this context, conjugated materials in solution have been pointed out as promising systems for the design of dosimeters. Despite the interesting properties of these systems, most of them have low sensitivity, which restricts their effective application in real situations. The present work aims the development of dosimetric systems based on solutions containing conjugated materials. Two systems were evaluated: i) based on poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-vinylidene-phenylene)] polymer in chloroform solution; and ii) aqueous solutions of Indigo-carmin dye, with and without zinc oxide nanoparticles or inorganic salt (NaCl). Samples with different concentrations were considered and different X-ray doses were employed. The dosimetric responses were evaluated by analyzing the optical absorption spectrum of the systems in the ultraviolet-visible range and the vibrational spectrum. The results point out the F8PV/CHCl₃ system as a promising dosimeter with optimized responses in relation to other similar polymeric systems, allowing the measurement of doses lower than 5 Gy. The results were interpreted considering the interaction between free radicals generated from solvent dissociation with the polymeric chains. Non-significant responses were obtained for Indigo-carmin based systems which reinforces the essential role of halogens in the dosimetric properties of conjugated materials in solutions.

Keywords: polymer, optical properties, radiation, dosimetry

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de um tubo gerador de raios X.....	15
Figura 2. Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV em diferentes solventes: a) diclorometano; b) clorofórmio; c) dibromometano; d) bromofórmio; e) diclorometano e diiodometano; e f) tolueno; antes (linha cheia) e após (linha pontilhada) irradiações com raios gama (0 e 30 Gy).....	21
Figura 3. Modelo proposto de degradação de MEH-PPV por radicais que induzem desvios para o azul (“blueshift”) nos espectros de absorção.....	22
Figura 4. Estrutura química dos materiais conjugados: a)F8PV; e b)IC.....	25
Figura 5. Amostras empregadas nas irradiações: a) F8PV/CHCl ₃ (20 µg mL ⁻¹); e b) IC+NPOZ/H ₂ O (37 µg mL ⁻¹).....	27
Figura 6. Foto ilustrativa do equipamento de RX, modelo Siemens Multix B.....	28
Figura 7. Resposta óptica do sistema F8PV/CHCl ₃ (20 µg mL ⁻¹) antes e após a exposição à 2 d ₁ e 3,5 d ₁ . As linhas pontilhadas em a) indicam as medidas em duplicata de cada dose.....	31
Figura 8. Resposta óptica do sistema F8PV/CHCl ₃ (20 µg mL ⁻¹) antes e após a exposição à 5 e 15 d ₂	33
Figura 9. Resposta óptica do sistema F8PV/CHCl ₃ (5 µg mL ⁻¹) antes e após a exposição à 5, 10, 15 e 25 d ₂	34
Figura 10. Ilustração dos ajustes obtidos na resposta óptica do sistema F8PV/CHCl ₃ (5 µg mL ⁻¹): a) sistema não irradiado; e b) sistema irradiado com 25 d ₂	35
Figura 11. Comparação entre o número de exposições do sistema F8PV/CHCl ₃ (5 µg mL ⁻¹) e a amplitude dos picos: a) P1 (A ₁); b) P2 (A ₂); c) P3 (A ₃); e d) P4 (A ₄).....	36
Figura 12. Comparação entre o número de exposições do sistema F8PV/CHCl ₃ (5 µg mL ⁻¹) e a posição dos picos: a) P1 (λ _{max} ^{P1}); b) P2 (λ _{max} ^{P2}); c) P3(λ _{max} ^{P3}); e d) P4 (λ _{max} ^{P4}).....	37
Figura 13. Comparação entre o número de exposições do sistema F8PV/CHCl ₃ (5 µg mL ⁻¹) e largura dos picos: P1 (w ₁), P2 (w ₂), P3 (w ₃) e P4 (w ₄).....	38
Figura 14. Comparação do índice de reatividade do polímero MEH-PPV (a) e um derivado do F8PV (b), conforme escala RGB.....	39

Figura 15. Modelo proposto de degradação de F8PV por radicais que induzem desvios para o azul (“blueshift”) no espectro de absorção.....	40
Figura 16. Análise comparativa entre o espectro normalizado de FTIR das amostras não irradiada e irradiada com 25 d ₂	41
Figura 17. Espectro de absorção óptica do sistema F8PV/CHCl ₃ (5 µg mL ⁻¹) não irradiado, após preparação e após estocagem por 2 e 8 semanas.....	43
Figura 18. Estabilidade da resposta óptica do sistema F8PV/CHCl ₃ (5 µg mL ⁻¹) irradiado com 25d ₂ : a) logo após a irradiação; b) 1 semana após a exposição; e c) 8 semanas após a exposição. Linhas pontilhadas indicam as duplicatas utilizadas.....	44
Figura 19. Espectro de absorção óptica dos componentes utilizados na confecção dos sistemas baseados em IC/H ₂ O.....	45
Figura 20. Resposta óptica do sistema IC+NPOZ/H ₂ O (37 µg mL ⁻¹) antes e após a exposição à 2 d ₁ e 3,5 d ₁	45
Figura 21. Resposta óptica dos sistemas IC+NPOZ/H ₂ O, IC /H ₂ O e IC+ NaCl /H ₂ O após a exposição à 10 d ₂ (5 µg mL ⁻¹): a) absorbância; e b) razão normalizada.....	47
Figura 22. Estruturas químicas e respostas ópticas dos polímeros PPP-Br e PPP antes e após a exposição à radiação gama (1 e 30 Gy). a) PPP-Br em água; e b) PPP em HCl.....	48

Lista de Tabelas

Tabela 1. Concentrações utilizadas na confecção das amostras a serem irradiadas...	27
Tabela 2. Irradiações efetuadas nas diferentes amostras.....	29
Tabela 3. Parâmetros de ajuste obtidos de cálculos teóricos para os polímeros: MEH-PPV, PPP, Poly-CyC e F8PV (Adaptado de Batagin-Neto (2013) e Galindo (2019))...	42

Lista de símbolos e abreviaturas

A_n: amplitude da *n*-ésima gaussiana

a: taxa de crescimento exponencial da posição do pico principal do espectro de absorção em função do número de unidades monoméricas - equação de Meier.

ATR: método de refletância total atenuada

CE: comprimento efetivo de conjugação

CF_n: configuração *n* do aparelho de Raio X

CHCl₃: clorofórmio

d: dose de radiação

DRI: dosímetro de radiação ionizante

F8PV: poli [(9,9-dioctilfluorenil-2,7,diil)-co-(1,4-vinilienofenileno)]

FTIR: infravermelho com transformada de Fourier (do inglês “Fourier-transform infrared”)

Gy: Gray

HOMO: orbital molecular ocupado de maior energia (do inglês “highest occupied molecular orbital”)

IC: sal sódico do ácido 5,5'-indigodissulfônico (Índigo carmim)

IOE: indivíduo ocupacionalmente exposto

kV: quilovolt

LUMO: orbital molecular desocupado de menor energia (do inglês “lowest unoccupied molecular orbital”)

mAs: miliampere-segundo

MEH-PPV: poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno)

NPOZ: nanopartículas de óxido de zinco

n_{ef}: número efetivo de unidades de repetição

nm: nanômetro

Poly-CyC: corante polimerizado 1-etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro-3,3-dimetil-2H-indol-2-ídeno)-1-propenil]-3,3-dimetil-3H-indol-1-ílio perclorato

PPP: poli {[2,5-bis(3-(N,N-dietilamino)-1-oxapropil)-1,4-fenileno]-alt-1,4-fenileno}

PPP-Br: poli {[2,5-bis(3-(N,N-dietilamônio bromo)-1-oxapropil)-1,4-fenileno]-alt-1,4-fenileno}

fenileno}

RGB: sistema de cores aditivas (Red/ Green/ Blue)

ROS: espécies reativas de oxigênio (do inglês, “reactive oxygen species”)

RX: raio X

Sv: Sievert

UV-Vis: ultravioleta-visível (região do espectro)

w_n : largura de linha da n -ésima gaussiana

$\lambda_{\max}$: posição do pico principal do espectro de absorção óptica

$\Delta\lambda$: variação da posição do pico principal de absorção óptica.

$\lambda_{\max}^{P_n}$: posição do pico principal da n -ésima gaussiana

Sumário

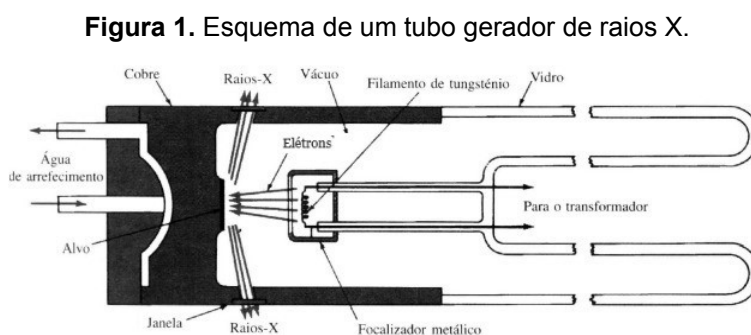
1.Introdução.....	15
1.1. Radiação X.....	15
1.2. Uso de radiação ionizante na saúde.....	15
1.3. Efeitos biológicos da radiação ionizante.....	17
1.4. Dosimetria e Dosímetros.....	18
1.5. Polímeros conjugados como dosímetros.....	19
2. Objetivos.....	24
2.1. Objetivo Geral.....	24
2.2. Objetivo Específico	24
3. Materiais e Métodos	25
3.1. Materiais.....	25
3.2. Métodos.....	26
3.2.1. Preparação das amostras.....	26
3.2.2. Irradiação das amostras.....	28
3.2.3. Caracterizações espectroscópicas e medidas de estabilidade	29
4. Resultados e Discussão	31
4.1. Sistema F8PV/CHCl ₃	31
4.1.1. Efeito da radiação X no espectro de absorção óptica no sistema F8PV/CHCl ₃	31
4.1.2. Considerações acerca do mecanismo de resposta do sistema F8PV/CHCl ₃	38
4.1.3. Estudo de estabilidade do sistema F8PV/CHCl ₃	42
4.2. Sistemas baseados em IC/H ₂ O.....	44
4.2.1. Efeito da radiação X no espectro de absorção óptica dos sistemas baseados em IC/H ₂ O.....	45
4.2.2. Considerações acerca do mecanismo de resposta dos sistemas baseados em IC/H ₂ O.....	47
5. Conclusões.....	50
Referências Bibliográficas.....	51

1. INTRODUÇÃO

1.1. Radiação X

Os raios X (RX) foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Röntgen, na Universidade de Wurzburg, Alemanha. Ao estudar descargas elétricas em gases sob baixa pressão, este cientista observou que o raio obtido tornava fluorescentes ou fosforescentes certas substâncias (BUSHONG, 2005). Diante disso, concluiu que se tratava de um tipo de radiação invisível, com poder de penetração e com capacidade de atravessar materiais opacos, denominando-a de raio X. Röntgen continuou a estudar intensamente as suas propriedades e características, contribuindo enormemente para a radiografia (AFONSO et al., 2009).

A emissão de RX acontece quando um alvo metálico é bombardeado por elétrons acelerados. Estes elétrons são emitidos a partir de um filamento metálico aquecido pela passagem de uma corrente elétrica, sendo então acelerados pela aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo (PADILHA, 1997). Em geral, cerca de 99% da energia cinética dos elétrons é perdida sob a forma de calor e somente 1% é convertida em RX (VIANA, 2012). A Figura 1 ilustra um esquema de um tubo gerador de RX.



Fonte: Adaptado de Cullity (1978).

1.2. Uso de radiação ionizante na saúde

Com a descoberta da radioatividade e dos RX ao final do século XIX, as radiações ionizantes foram utilizadas de forma indiscriminada. Em geral pode-

se definir a radiação ionizante como uma forma de radiação de alta energia, capaz de ionizar átomos ou moléculas ao interagir diretamente com a matéria. São exemplos de radiações ionizantes o decaimento radioativo de isótopos instáveis (associados à emissão de partículas alfa, beta e raios gama) e os RX (oriundos do fenômeno *Bremsstrahlung*) (EISBERG, 1963; HEWITT, 2005).

Particularmente, na área da saúde, as radiações ionizantes desempenham um importante papel no diagnóstico de enfermidades, contudo oferecem também ampla exposição em termos de doses coletivas (AZEVEDO, 2009). De fato, quando comparadas a outras fontes, do total de radiação ionizante recebida pelo ser humano, aproximadamente 14% está associado à radiologia diagnóstica (LACERDA et al., 2008).

Na área médica, a radiação é empregada nos serviços de apoio ao diagnóstico e tratamento de doenças utilizando tecnologias específicas. Dentre esses serviços que fazem uso de radiações ionizantes, estão os serviços de média e alta complexidade, tais como mamografia, radiologia convencional, tomografia computadorizada (média complexidade), hemodinâmica, medicina nuclear e ressonância magnética (alta complexidade) (MELO et al., 2015).

No Brasil, especialmente após a publicação da Portaria Ministério da Saúde nº 453/98, houve o aumento do interesse sobre o controle de riscos em radiodiagnóstico, entretanto, os estudos geralmente se restringem apenas à avaliação do desempenho de equipamentos, sem abordar as questões relacionadas às responsabilidades pessoais e aos procedimentos realizados em todo processo de trabalho (NAVARRO et al., 2010).

Segundo os princípios de proteção radiológica, nenhum trabalhador deve ser exposto à radiação sem necessidade e precisa ser treinado para exercer suas funções com segurança, além disso deve ter conhecimento dos riscos radiológicos associados ao seu trabalho (CAMARGO, 2014). Deste modo, a Norma CNEN-NN-3.01 de 13/03/2014 estabelece que as exposições dos indivíduos ocupacionalmente expostos (IOEs) e os indivíduos do público em geral não devem exceder os limites anuais de dose efetiva para o corpo inteiro de 20 mSv e 1 mSv, respectivamente. O Sievert (Sv) define uma unidade de medida utilizada para avaliar efeitos biológicos da radiação ionizante sobre os seres humanos. Esta unidade de medida (Sv) mede o impacto da radiação sob o corpo humano e o efeito que uma dose de radiação

terá nas células do corpo (CNEN, 2014). Os efeitos causados pela radiação ionizante dependem do número de células atingidas, podendo alterar o funcionamento do órgão atingido ou serem imperceptíveis (OKUNO, 2013). Diante disso, é imprescindível a compreensão e o controle dos efeitos biológicos da radiação ionizante e a prevenção dos seus efeitos deletérios no organismo do ser humano.

1.3. Efeitos biológicos da radiação ionizante

A exposição prolongada à radiação ionizante é a maior responsável pelos seus efeitos biológicos danosos. Os malefícios aparecerem em graus distintos e estão associados à ação da radiação nas células do organismo e relacionados ao limite de tolerância da célula em questão (GUIDETTI et al., 2016).

Em linhas gerais, os efeitos biológicos podem ser conceituados como respostas naturais do organismo a um agente agressor, podendo ou não ser reversíveis. No que tange à radiação ionizante a reversibilidade desses efeitos biológicos tem relação direta com a dose absorvida, a taxa de absorção envolvida, o tempo de exposição à radiação e o nível de dano.

Os efeitos agudos da radiação estão frequentemente associados às altas doses de radiação em todo o organismo, as quais levam a modificações físicas e químicas severas, principalmente em células mais sensíveis do corpo. Tais alterações podem desencadear ações deletérias no período de horas, dias ou semanas após a exposição. Os efeitos podem ser divididos em síndrome cerebral, pulmonar, gastrointestinal e hematopoiética (GUIDETTI et al., 2016).

Segundo a Comissão Internacional de Proteção Radiológica, na publicação 118 de 2012: “é considerada como dose limiar a dose estimada que causa incidência de reações teciduais em 1% dos tecidos irradiados” (OKUNO, 2013). Neste contexto, a adoção de medidas de segurança eficazes são fundamentais para monitorar as diversas variáveis associadas à exposição de tecidos humanos à radiações ionizantes, o que justifica a permanente busca por dosímetros ou sensores mais sensíveis e acessíveis (FERNANDES, 2012).

1.4. Dosimetria e Dosímetros

A dosimetria das radiações é uma área que tem progredido com o propósito de se estabelecer a dose a qual um meio ou indivíduo é exposto, decorrente da interação da radiação ionizante com a matéria (FERNANDES, 2012).

Na área médica, especialmente em radiologia diagnóstica, a dosimetria pessoal é primordial para monitorar a dose de radiação a qual estão sujeitos aos pacientes e os indivíduos ocupacionalmente expostos (IOEs), quando submetidos à exposição no ambiente de trabalho ou na realização de exames médicos eventuais (TAUHATA, 2003).

Neste contexto, o uso do dosímetro individual por parte dos IOEs torna-se o principal meio de avaliação e controle da dose individual preconizada para serviço de radiodiagnóstico (SILVA, 2011).

De forma geral, dosímetros de radiação ionizante (DRI) podem ser definidos como dispositivos que permitem detectar e quantificar doses deste tipo de radiação. Em geral, os DRI apresentam diferentes mecanismos de resposta, sensibilidades e aplicabilidade. Historicamente distintos materiais têm sido considerados na confecção destes dispositivos. Geralmente as características dosimétricas dos DRI estão associadas a alterações de propriedades mecânicas, ópticas ou elétricas, induzidas pela exposição à radiação.

Atualmente diversos tipos de dispositivos são empregados, dentre eles, câmaras de ionização, detectores termoluminescentes, semicondutores, cintiladores sólidos e líquidos, entre outros (VISMARA, 2011).

Dentre os dosímetros mais promissores destacam-se os baseados em materiais semicondutores. Neste contexto, compostos baseados em cristais inorgânicos, contendo átomos de elevado número atômico, têm sido utilizados como materiais detectores de raios gama (KNOLL, 2000). Contudo, estes materiais apresentam sérias desvantagens que limitam a sua aplicação, como a necessidade de refrigeração, modesto poder de freamento, alto custo relativo e pobre resolução em energia (VISMARA, 2011).

Visando contornar parte destes problemas, o uso de polímeros conjugados como dosímetros vem sendo pesquisado (CARMO, 2017;

SCHIMITBERGER et al., 2012; SILVA et al., 2005).

1.5. Polímeros conjugados como dosímetros

Os polímeros conjugados são materiais que apresentam propriedades elétricas e ópticas típicas de semicondutores e combinam essas características com as propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros. Possuem como característica básica uma cadeia principal com alternância de ligações químicas simples (σ) e duplas (σ e π) ao longo de sua cadeia (SCHWARTZ, 2003). Esses polímeros possuem uma estrutura que é aproximadamente planar devido a hibridização sp^2 dos orbitais atômicos dos átomos de carbono (COMPANION; GUIMARÃES, 1999). O orbital molecular π é formado pelas ligações duplas alternadas da cadeia principal, sendo essas ligações as principais responsáveis pela distribuição de elétrons ao longo da cadeia. Entretanto, dados experimentais indicam a existência de defeitos físicos aleatórios na cadeia principal, em especial torções, permitindo que o sistema π se estenda somente por algumas unidades de repetição e não pela cadeia inteira (SCHWARTZ, 2003).

Em geral orbitais moleculares π definem os orbitais de fronteira das moléculas, ou seja, os estados eletrônicos ocupados e de maior energia (HOMO, do inglês “highest occupied molecular orbital”) e os estados eletrônicos desocupados e de menor energia (LUMO, do inglês “lowest unoccupied molecular orbital”) (LEVINE, 1999). Esses orbitais de fronteira estão diretamente relacionados às propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros conjugados e é entre esses níveis de energia que frequentemente ocorrem as transições eletrônicas (BATAGIN-NETO, 2009).

Dada a profunda influência da conformação e composição química destes compostos com suas propriedades opto-eletrônicas, os polímeros conjugados têm sido considerados materiais de interesse para a aplicação em sensores. Em especial, há um crescente interesse pelo uso de polímeros para a confecção de DRI (ANDRADE, 2011).

Apesar das interessantes propriedades dos polímeros, a baixa sensibilidade alcançada para dispositivos poliméricos no estado sólido limita o seu uso na fabricação de DRI, especialmente em dosimetria pessoal e em

aplicações médicas (SILVA et al., 2005). De fato, filmes finos de materiais poliméricos permitem, tipicamente, a detecção de doses de radiação superiores à 1 kGy, as quais são muito superiores às comumente empregadas em dosimetria pessoal (tipicamente inferiores a 10 Gy). A unidade Gray (Gy) é amplamente utilizada em dosimetria e descreve a quantidade de energia depositada numa dada quantidade de matéria (1Gy = 1 Joule de energia por quilograma) (BRANS et al., 2007).

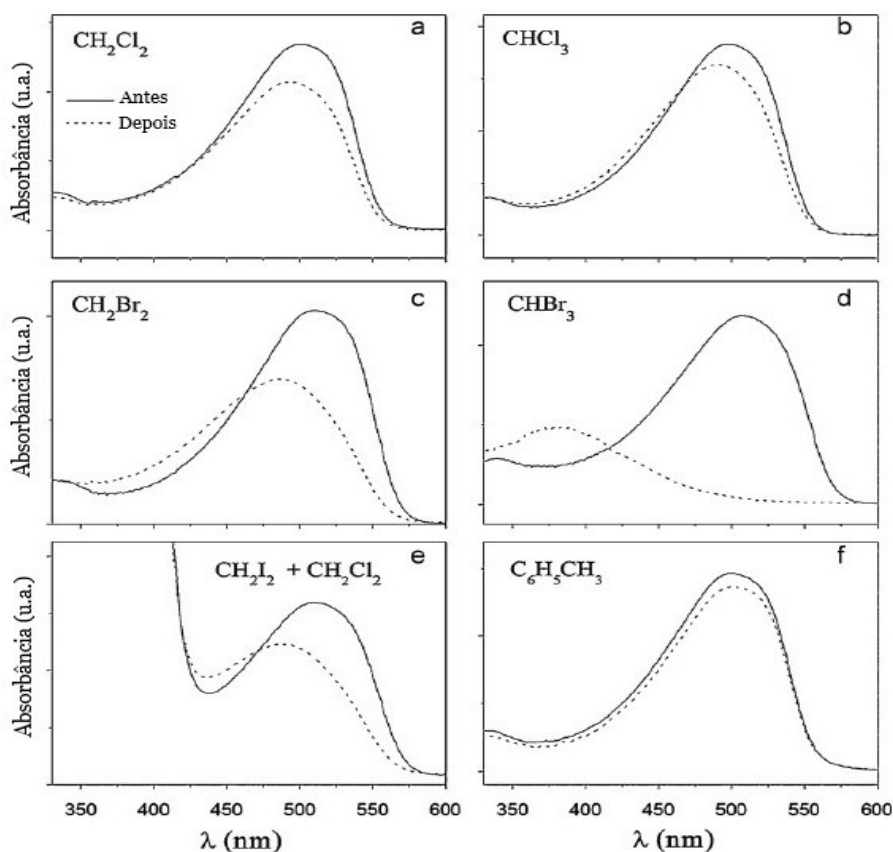
Apesar da baixa sensibilidade de filmes poliméricos, pesquisas relativamente recentes indicam que dosímetros de ampla faixa de sensibilidade podem ser obtidos a partir soluções e compósitos baseados nestes materiais (LEE et al., 2007; SCHIMITBERGER et al., 2012; SILVA et al., 2005; ZHONG et al., 2008a). Em particular, dados oriundos da irradiação de diferentes polímeros na presença de solventes halogenados sugerem que DRI de alta sensibilidade podem ser confeccionados a partir destes compostos (BATAGIN-NETO et al., 2011; BATAGIN-NETO et al., 2013; BRONZE-UHLE et al., 2011; SILVA et al., 2005). Para fins de exemplificação, a Figura 2 ilustra a resposta óptica do polímero poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV) em diferentes soluções reportada por Bronze-Uhle et al. (2012).

Em geral, nota-se um deslocamento na posição do pico principal do espectro de absorção óptica após exposição à radiação ionizante. Como se pode notar, diferentes níveis de respostas são observados em função dos diferentes solventes utilizados. Em especial, deslocamentos mais expressivos estão associados a sistemas contendo solventes halogenados, sendo a resposta proporcional ao número de halogênios presentes nas moléculas do solvente. Solventes com ausência de halogênios, como é o caso do tolueno (Figura 2(f)), não provocam deslocamentos significativos do espectro de absorção e indicam possíveis efeitos protetores deste solvente sobre a cadeia polimérica (BRONZE-UHLE et al., 2012). Tais observações sugerem que o efeito da radiação é indireto e que o solvente tem um papel fundamental no mecanismo.

Efeitos similares têm sido obtidos para diferentes polímeros. Por exemplo, variações tanto em amplitude do sinal, como na posição do pico principal do espectro de absorção é relatada para o corante polimerizado 1-etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro-3,3-dimetil-2H-indol-2-ylideno)-1-propenil]-3,3-

dimetil-3H-indolio perclorato (Poly-CyC) (BATAGIN-NETO et al., 2013). Efeitos no espectro de absorção e emissão do polímero organometálico baseado em 1,1'-bis(etinil)-4,4'-bifenil com centros de platina (Pt-II) (Pt-DEBP) foram também reportados (BATAGIN-NETO et al., 2011).

Figura 2. Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV em diferentes solventes: a) diclorometano; b) clorofórmio; c) dibromometano; d) bromofórmio; e) diclorometano e diiodometano; e f) tolueno; antes (linha cheia) e após (linha pontilhada) irradiações com raios gama (0 e 30 Gy).



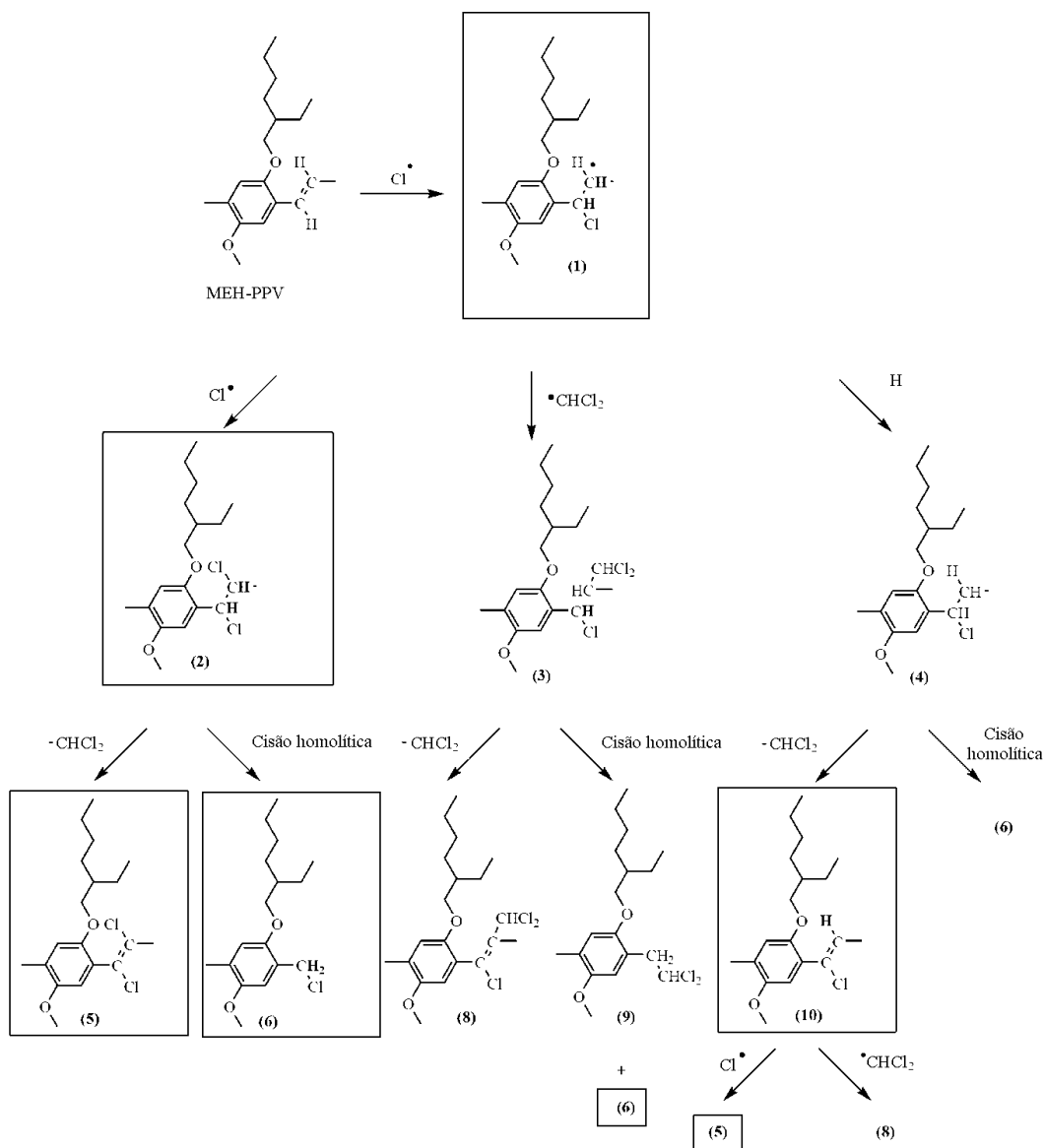
Fonte: Adaptado de Bronze-Uhle et al. (2012).

Acredita-se que dois aspectos básicos definem a resposta (óptica) dosimétrica dos sistemas (BATAGIN-NETO et al., 2013): i) a natureza do solvente, associada a presença de halogênios na estrutura molecular e ii) características intrínsecas de reatividade dos polímeros, associado à presença de sítios reativos sobre a cadeia polimérica. A Figura 3 ilustra o modelo que tem sido proposto para a explicação do fenômeno.

De modo geral propõe-se que a interação da radiação com o polímero é indireta, sendo mediada pela dissociação de moléculas do solvente. Tal

dissociação leva a formação de espécies reativas na solução (especialmente radicais $\text{Cl}^\bullet$, no caso do CHCl_3), as quais interagem com centros reativos presentes na cadeia polimérica, reduzindo o seu comprimento efetivo de conjugação e o seu sistema π . Dada a influência do sistema π nas propriedades optoeletrônicas dos polímeros, a formação de subestruturas menores promove o deslocamento do pico principal de absorção óptica para menores comprimentos de onda, efeito conhecido como deslocamento hipsocrômico ou deslocamento para o azul (“blueshift”) (BRONZE-UHLE et al., 2011).

Figura 3. Modelo proposto de degradação de MEH-PPV por radicais que induzem desvios para o azul (“blueshift”) nos espectros de absorção.



Fonte: Bronze-Uhle et al. (2011).

Estudos teóricos indicam que as propriedades dosimétricas dos polímeros podem ser estimadas *a priori* pela análise do comprimento de conjugação efetivo dos polímeros empregados (BATAGIN-NETO, 2013). Neste sentido, considerando cálculos reportados para o F8PV (GALINDO, 2019) em comparação com dados estimados para outros sistemas já experimentalmente avaliados (BATAGIN-NETO, 2013), respostas significativas podem ser esperadas no que tange o uso deste polímero na confecção de DRI de alta sensibilidade, o que motivou o estudo deste polímero.

Por outro lado, estudos realizados considerando os polímeros solúveis em água: poli {[2,5-bis(3-(N,N-dietilamino)-1-oxapropil)-1,4-fenileno]-alt-1,4-fenileno} (PPP) e poli {[2,5-bis(3-(N,N-dietilamônio bromo)-1-oxapropil)-1,4-fenileno]-alt-1,4-fenileno} (PPP-Br) evidenciaram a ausência de efeitos significativos na resposta óptica dos sistemas (BATAGIN-NETO et al., 2013; VISMARA, 2011), a qual, segundo o modelo apresentado na Figura 3, poderia estar associada a dois fatores principais: i) ausência de efetiva formação de radicais na solução e/ou ii) ausência de sítios reativos acessíveis na cadeia polimérica, uma vez que tais materiais apresentam anéis conectados unicamente por ligações simples, ou seja, possuem uma cadeia principal muito estável. Estudos teóricos apontaram a relevância do segundo fator no efeito (BATAGIN-NETO et al., 2013), o que motivou o estudo de soluções aquosas de Índigo Carmim no presente trabalho. De fato, o IC apresenta forte coloração e um sistema conjugado bastante efetivo em sua estrutura o que poderia facilitar a interação de radicais, levando a significativas alterações cromáticas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente estudo é o desenvolvimento de um dosímetro individual a base de soluções contendo compostos conjugados para quantificação da radiação ionizante em unidades de radiologia diagnóstica.

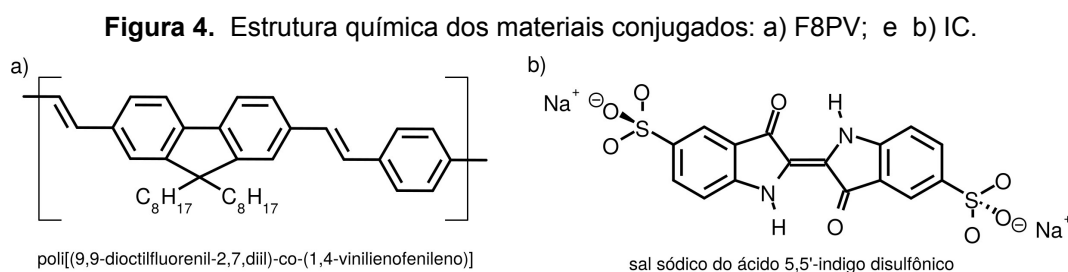
2.2. Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização dosimétrica de diferentes soluções contendo materiais conjugados por meio da análise comparativa de suas propriedades ópticas antes e após a exposição a diferentes doses de radiação X.
- Caracterizar e investigar as propriedades mecânicas, estruturais, absorção óptica no UV-Vis e infravermelho de um sistema à base do polímero F8PV.
- Caracterizar e investigar as propriedades mecânicas, estruturais, absorção óptica no UV-Vis de um sistema à base do polímero Índigo carmim.
- Avaliar a interação de solventes halogenados e a água com a radiação X.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

A Figura 4 ilustra a estrutura química dos materiais conjugados considerados no presente estudo: a) poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7,diil)-co-(1,4-vinilfenileno)] (F8PV) e b) sal sódico do ácido 5,5'-indigo disulfônico, Índigo Carmim (IC). As amostras de F8PV (peso molecular entre 50000 e 300000 g/mol), foram adquiridas na forma de pó, sendo armazenadas protegidas da luz, em temperatura ambiente e utilizadas como recebidas. As amostras de Índigo Carmim, foram adquiridas na forma de pó da Empresa Dinâmica e utilizadas como recebidas.



Fonte: A autora.

O F8PV é um polímero orgânico conjugado derivado do PPV, é solúvel em solventes orgânicos e apresenta potencial para a confecção de dispositivos devido às suas propriedades ópticas e semicondutoras promissoras (GALINDO, 2019). Em especial, dado a mecanismo de ação dosimétrica proposto para polímeros similares como o MEH-PPV (BRONZE-UHLE et al., 2011), espera-se uma relevante resposta dosimétrica deste sistema, dada a sua maior planaridade em solução.

O IC é um corante sintético de cor azul que tem a fórmula química $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$. É usualmente empregado como indicador de pH e tem como característica principal uma estrutura química estável que proporciona uma resistência a diferentes meios (GUARALDO et al., 2011). Conforme anteriormente exposto, o estudo de soluções baseadas em IC foi motivado por resultados negativos advindos de análises anteriores empregando sistemas solúveis em água (BATAGIN-NETO et al., 2013). Dada a presença de ligações

duplas sobre a cadeia polimérica, espera-se uma resposta melhorada em relação aos sistemas já estudados, os quais, apesar de serem solúveis em água não apresentavam sítios reativos (ligações duplas) sobre a cadeia principal, característica provavelmente associada à sua baixa resposta (BATAGIN-NETO et al., 2013).

Buscou-se também avaliar a influência da presença de elementos de maior seção de choque na formação de espécies reativas nas soluções de IC/H₂O. Neste sentido, foram desenvolvidos dois sistemas: i) o sistema IC+NPOZ/H₂O com nanopartículas de óxido de zinco (NPOZ) e ii) o sistema IC+NaCl/H₂O com um sal inorgânico (NaCl). As NPOZ foram sintetizadas pelo método sol-gel, seguindo rota reportada na literatura (FAVARIM; LEITE, 2018). O NaCl utilizado foi o sal de cozinha de uso comercial, sem nenhum tratamento prévio, e obtido no laboratório do Câmpus Experimental de Itapeva.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação das amostras

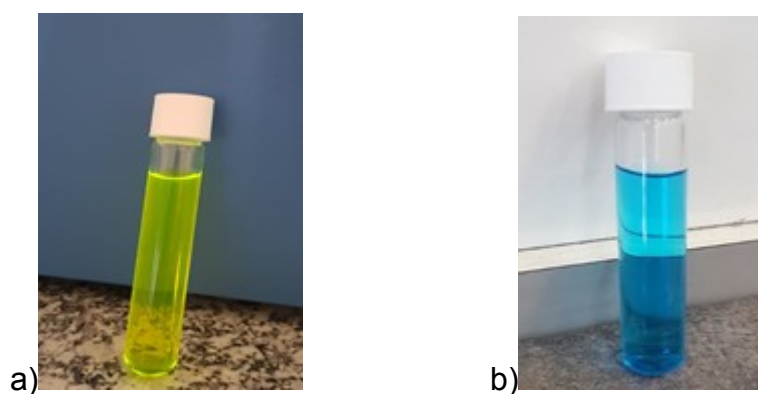
As soluções baseadas em F8PV foram preparadas dissolvendo-se o polímero em solvente orgânico a temperatura ambiente. Durante o processo, as luzes do laboratório foram mantidas apagadas no sentido de se evitar possíveis processos de foto-reação do polímero com o solvente. O solvente utilizado foi o clorofórmio (CHCl₃), cuja escolha foi baseada em resultados positivos reportados para o MEH-PPV (ALVES, 2008; BRONZE-UHLE et al., 2011; BRONZE-UHLE et al., 2012; SILVA et al., 2005). As concentrações utilizadas para a dissolução do F8PV em clorofórmio foram de 20 µg mL⁻¹ e 5 µg mL⁻¹.

Soluções estoque de alta concentração foram utilizadas para a preparação das soluções baseadas em IC (IC/H₂O). As soluções foram obtidas diluindo-se o material (previamente pesado) em água na concentração de 37 µg mL⁻¹ e posteriormente na concentração de 5 µg mL⁻¹, sendo estas concentrações ajustadas em função da intensidade da absorbância no UV-Vis. Sistemas contendo NPOZ, foram obtidos adicionando-se nanopartículas de óxido de zinco às soluções IC/H₂O, de modo a manter uma concentração de 1

mg de nanopartículas por mL de solução. Sistemas contendo NaCl foram utilizados apenas na concentração de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e foram obtidos adicionando-se sal às soluções de IC/H₂O, mantendo uma concentração de 1 mg NaCl por mL de solução.

A Figura 5 ilustra as soluções tipicamente obtidas acomodadas em tubetes com um volume de 10 mL, as quais foram empregadas nas irradiações. A Tabela 1 apresenta as concentrações utilizadas para cada sistema.

Figura 5. Amostras empregadas nas irradiações: a) F8PV/CHCl₃ ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$); e b) IC+NPOZ/H₂O ($37 \mu\text{g mL}^{-1}$).



Fonte: A autora.

Tabela 1. Concentrações utilizadas na confecção das amostras a serem irradiadas.

Sistema	Concentração
F8PV/CHCl ₃	$20 \mu\text{g mL}^{-1}$
	$5 \mu\text{g mL}^{-1}$
IC/H ₂ O	$37 \mu\text{g mL}^{-1}$
	$5 \mu\text{g mL}^{-1}$
IC+NPOZ/H ₂ O	$37 \mu\text{g mL}^{-1}$
	(1 mg NPOZ/ mL de IC/H ₂ O)
	$5 \mu\text{g mL}^{-1}$
	(1 mg NPOZ/ mL de IC/H ₂ O)
IC+NaCl/H ₂ O	$5 \mu\text{g mL}^{-1}$
	(1 mg NaCl/ mL de IC/H ₂ O)

As amostras foram preparadas em duplicatas. Amostras baseadas em F8PV foram mantidas envolvidas em papel alumínio a fim de evitar degradação do polímero. Estudos preliminares de fotodegradação dos sistemas baseados

em IC demonstraram a ausência de degradação significativa induzida pela iluminação ambiente, mesmo após 30 dias de exposição à luz ambiente.

3.2.2. Irradiação das amostras

As amostras foram irradiadas usando-se uma fonte de RX (Figura 6), pertencente a Unidade de Raios X da Santa Casa de Misericórdia de Itapeva, localizada no município de Itapeva, SP.

Duas configurações distintas foram empregadas nas irradiações: i) configuração 1 (CF₁): empregando os parâmetros de 129 kV e 320 mAs (condição limite do equipamento) e ii) configuração 2 (CF₂): empregando os parâmetros de 77 kV e 110 mAs (condição típica de uso na Unidade). Os parâmetros kV e mAs indicam a voltagem do tubo, e número de elétrons envolvidos (corrente elétrica em miliampere multiplicada pelo tempo de exposição em segundos), estando associados à quantidade de radiação emitida (AZEVEDO et al., 2005). A fim de intensificar as doses efetivas depositadas sobre as amostras, as mesmas foram colocadas diretamente sobre a mesa de exames e mantidas a uma distância de aproximadamente 28 cm do tubo gerador de RX do equipamento.

Figura 6. Foto ilustrativa do equipamento de RX, modelo Siemens Multix B.



Fonte: <https://www.siemens-healthineers.com/br/radiography/analog-x-ray/multix-b/features-benefits>

Dadas as configurações acima apresentadas duas distintas doses puderam ser estimadas para cada acionamento do equipamento: $d_1 \sim 0,885$ Gy (associado a CF_1) e $d_2 \sim 0,13$ Gy (associado a CF_2). Para a estimativa da dose de radiação depositada utilizou-se o software Rad Pro Calculator (RAD PRO CALCULATOR, 2009) com as especificações do equipamento utilizado. Seguidos acionamentos (aqui denominados exposições) foram realizados a fim de se variar a dose depositada sobre cada amostra. A Tabela 2 sumariza o procedimento realizado para as diferentes amostras.

Cada irradiação foi realizada em duplicata. Durante o transporte, após as irradiações e durante a estocagem, as amostras contendo o polímero F8PV foram mantidas sempre protegidas da luz com o auxílio de papel alumínio.

Tabela 2. Irradiações efetuadas nas diferentes amostras.

Amostra	Concentração	Exposições e configuração	Doses estimadas (Gy)
F8PV/ $CHCl_3$	20 $\mu g\ mL^{-1}$	0; 2 d_1 e 3,5 d_1	0; 1,77 e 3,10
	20 $\mu g\ mL^{-1}$	0; 05 d_2 e 15 d_2	0; 0,65 e 1,95
	5 $\mu g\ mL^{-1}$	0; 5 d_2 ; 10 d_2 ; 15 d_2 e 25 d_2	0; 0,65; 1,30; 1,95 e 3,25
IC/ H_2O	37 $\mu g\ mL^{-1}$	0; 2 d_1 e 3,5 d_1	0; 1,77 e 3,10
	5 $\mu g\ mL^{-1}$	0; 5 d_2 ; 10 d_2 ; 15 d_2 e 25 d_2	0; 0,65; 1,30; 1,95 e 3,25
IC+NPOZ/ H_2O	37 $\mu g\ mL^{-1}$ (1 mg NPOZ/ mL IC/ H_2O)	0; 2 d_1 e 3,5 d_1	0; 1,77 e 3,10
	5 $\mu g\ mL^{-1}$ (1 mg NPOZ/ mL IC/ H_2O)	0; 10 d_2	0; 1,30
	5 $\mu g\ mL^{-1}$ (1 mg NaCl/ mL IC/ H_2O)	0; 10 d_2	0; 1,30

3.2.3. Caracterizações espectroscópicas e medidas de estabilidade

Medidas espectrofotométricas foram conduzidas com a finalidade de se avaliar a potencialidade dos sistemas F8PV/ $CHCl_3$, IC/ H_2O , IC+NPOZ/ H_2O e IC+NaCl/ H_2O como dosímetros de radiação ionizante. Para tanto, as amostras

foram caracterizadas via espectroscopia de absorção óptica no UV-Vis (espectrofotômetro modelo Specord 50 - AnalytikJena), antes e após as irradiações. Varreduras cobrindo entre 190 nm a 800 nm foram inicialmente realizadas. Para a espectroscopia de absorção, foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm e capacidade de 1 mL.

As amostras irradiadas foram periodicamente acompanhadas no sentido de identificar a estabilidade dos efeitos induzidos pelas irradiações. Entre as medições as amostras do sistema F8PV/ CHCl_3 foram sempre mantidas protegidas da luz.

Com o intuito de identificar grupos funcionais, os espectros absorção no infravermelho das amostras do F8PV em clorofórmio foram avaliados. As medidas foram realizadas com o auxílio do espectrômetro TENSOR 27 (Bruker) localizado no Grupo de Bioengenharia e Biomateriais da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP/Campus de Araraquara. O equipamento opera mediante a técnica de transformada em Fourier com o método de refletância total atenuada (ATR) empregando uma fonte de laser HeNe e detector DLaTGS com resolução de 4 cm^{-1} . As leituras foram realizadas empregando-se pastilhas de KBr confeccionadas com as amostras obtidas após a evaporação do solvente. O espectro vibracional foi registrado na região compreendida entre 4000 a 400 cm^{-1} , empregando-se 32 varreduras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

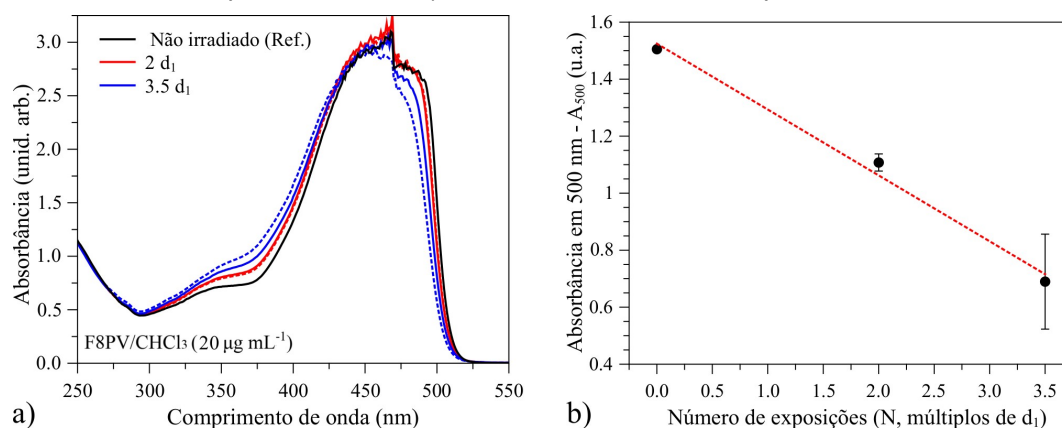
4.1. Sistema F8PV/CHCl₃

4.1.1. Efeito da radiação X no espectro de absorção óptica no sistema F8PV/CHCl₃

A Figura 7 apresenta o espectro de absorção do polímero F8PV em solução de clorofórmio ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$) antes e após a exposição a múltiplos de d_1 . É importante mencionar que nesta configuração (CF_1) o aparelho opera em seu limite de funcionamento, de modo que um aquecimento significativo era observado após cada exposição. De fato, após poucos disparos o sistema acusou um superaquecimento, sendo desligado por seu sistema de proteção, o que nos levou a estimar a segunda dose de exposição como sendo apenas 3,5 d_1 . Por se tratar de uma primeira medida, ainda exploratória, optou-se por se avaliar os resultados obtidos, ao menos de forma qualitativa.

Inicialmente é importante salientar as características básicas do espectro de absorção do F8PV. De modo geral nota-se que o pico principal do espectro de absorção do polímero não irradiado situa-se em 450 nm sendo composto aparentemente por duas bandas próximas, nota-se também a presença de um pico secundário ao redor de 350 nm. Tal resultado é semelhante ao reportado para polímeros com estruturas similares (WU; CHIU, 2013; WU et al., 2006; WU et al., 2008).

Figura 7. Resposta óptica do sistema F8PV/CHCl₃ ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$) antes e após a exposição à 2 d_1 e 3,5 d_1 . As linhas pontilhadas em a) indicam as medidas em duplicata de cada dose.



Fonte: A autora.

A análise qualitativa do resultado da irradiação sugere um comportamento dosimétrico do F8PV/CHCl₃ similar ao reportado para o MEH-PPV/CHCl₃, sendo observado o deslocamento do pico principal para menores comprimentos de onda (“blueshift”) com a redução de sua amplitude (“quenching” do sinal).

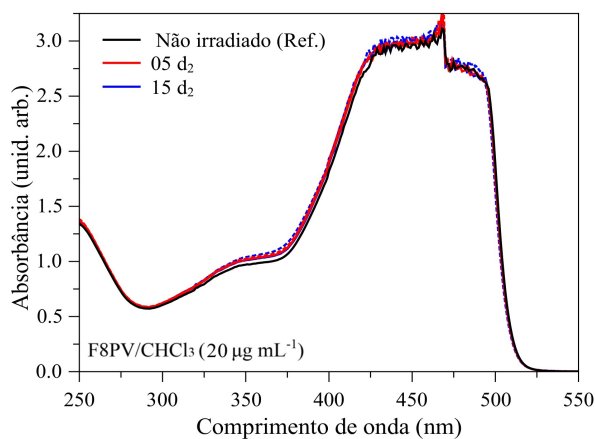
Tal resultado é de fato compatível com o modelo de degradação polimérica proposto por Bronze-Uhle e colaboradores (2011). Os resultados destes trabalhos mostram a incorporação de cloro na estrutura do polímero e/ou a cisão da cadeia principal após a exposição à radiação. O espectro de absorção óptica do polímero é composto pela sobreposição das respostas ópticas associadas às suas subunidades, as quais possuem diferentes comprimentos de conjugação. Em geral, subestruturas menores absorvem em menores comprimentos de onda enquanto que estruturas mais estendidas absorvem em maiores comprimentos de onda. O espectro do polímero é dominado pelas estruturas maiores, dado o maior número de elétrons (os quais sofrem as transições ópticas) presentes nestas subunidades. A incorporação de radicais e/ou cisão das cadeias poliméricas induzida pela radiação tende a aumentar a população de estruturas menores no sistema, deslocando o espectro de absorção para menores comprimentos de onda, efeito conhecido como “blueshift” do espectro.

De forma geral, os resultados apresentados na Figura 7 sugerem uma relação linear entre a dose empregada e a resposta óptica do sistema (considerando a redução da absorbância em 500 nm, região que apresentou uma variação mais apreciável). A dose estimada (d_1) é aproximadamente 0,885 Gy, portanto, considerando o maior número de exposições obtidas (3,5 d_1), estima-se que este sistema seja sensível a doses inferiores a 5 Gy, o que já define um aumento de sensibilidade em relação ao sistema MEH-PPV/CHCl₃ (BRONZE-UHLE et al., 2011; BRONZE-UHLE et al., 2012; SILVA et al., 2005). Contudo, devido ao problema de aquecimento do equipamento encontrado durante as exposições em CF₁, uma análise sistemática (e confiável) não pode ser realizada. Neste sentido, os experimentos foram reconduzidos considerando-se exposições em CF₂, em soluções com a mesma concentração (20 µg mL⁻¹).

Na configuração CF₂, sucessivas exposições das amostras puderam ser

realizadas sem aquecimento significativo do equipamento. A Figura 8 apresenta as respostas ópticas obtidas para os sistemas antes e após a exposição a múltiplos de d_2 . Doses similares a d_2 ($\sim 0,13$ Gy) são tipicamente empregadas em Raio X de coluna lombar.

Figura 8. Resposta óptica do sistema F8PV/ CHCl_3 ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$) antes e após a exposição à 5 e 15 d_2 .



Fonte: A autora.

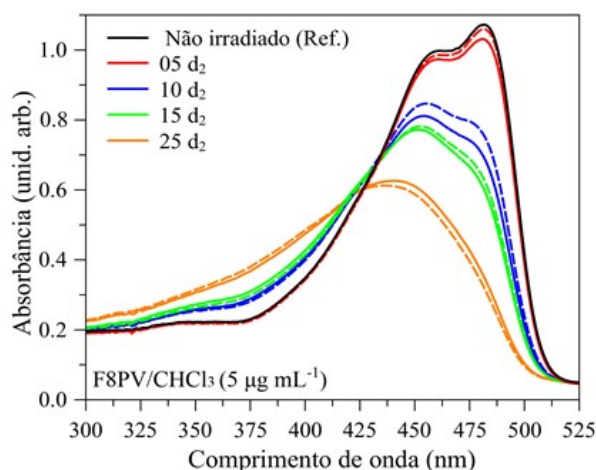
Após a irradiação observa-se uma pequena variação entre os espectros de absorção na região entre 350 e 480 nm, contudo, não se pode determinar um padrão de variação. Uma análise preliminar sugere que as doses 5 d_2 e 15 d_2 correspondem, respectivamente, a 0,65 e 1,95 Gy (RAD PRO CALCULATOR, 2009). É importante salientar que poucos sistemas apresentam sensibilidade a doses inferiores a 2 Gy, o que evidencia a potencialidade do sistema avaliado para a confecção de dosímetros pessoais (BRONZE-UHLE et al., 2013). Contudo as baixas alterações apresentadas indicam que o sistema F8PV/ CHCl_3 ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$) apresenta um limite de detecção que ainda é incompatível com dosimetria pessoal.

Dada a ausência de alterações/deslocamentos expressivos notada na Figura 8, buscou-se uma forma de se otimizar o sistema F8PV/ CHCl_3 modificando a concentração da solução empregada. De fato, de acordo com o modelo proposto por Bronze-Uhle et al. (2011), uma vez que o efeito do solvente sobre a cadeia polimérica é indireto, soluções mais concentradas tenderiam a apresentar uma resposta menos efetiva, uma vez que possíveis interações polímero-polímero poderiam impedir/dificultar a ação efetiva dos

radicais sobre as cadeias, o que de fato é observado experimentalmente (VISMARA, 2011). Espera-se que tal efeito seja ainda mais evidenciado nos sistemas baseados no F8PV, principalmente devido a presença de uma estrutura planar mais rígida, associada aos segmentos de fluoreno, que poderiam facilitar interações entre os sistemas π de cadeias adjacentes presentes na solução. Além disso, o formato observado no espectro de absorção das amostras com concentração de $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ indica que uma maior diluição é necessária para se evidenciar a posição do pico principal.

Dadas estas considerações, soluções menos concentradas ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) foram preparadas e irradiadas sob CF_2 . A Figura 9 ilustra os resultados obtidos.

Figura 9. Resposta óptica do sistema F8PV/ CHCl_3 ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) antes e após a exposição à 5, 10, 15 e 25 d_2 .



Fonte: A autora.

Como se pode notar o efeito em soluções menos concentradas é expressivo e define o sistema F8PV/ CHCl_3 como um material promissor para aplicação em dosimetria. Em especial, estimativas preliminares sugerem que os deslocamentos obtidos são observados para doses entre 0,65 e 3,25 Gy (5 e 25 exposições da dose d_2), o que é de extrema relevância para a dosimetria pessoal e não é observado em sistemas similares.

No sentido de melhor avaliar os resultados obtidos, os espectros resultantes foram ajustados considerando uma sobreposição de gaussianas. A fim de viabilizar as avaliações, uma linha de base retilínea foi subtraída dos espectros ($A(\lambda) = 0.39 - 6.51 \times 10^{-4} \cdot \lambda$). Inicialmente, um número crescente de

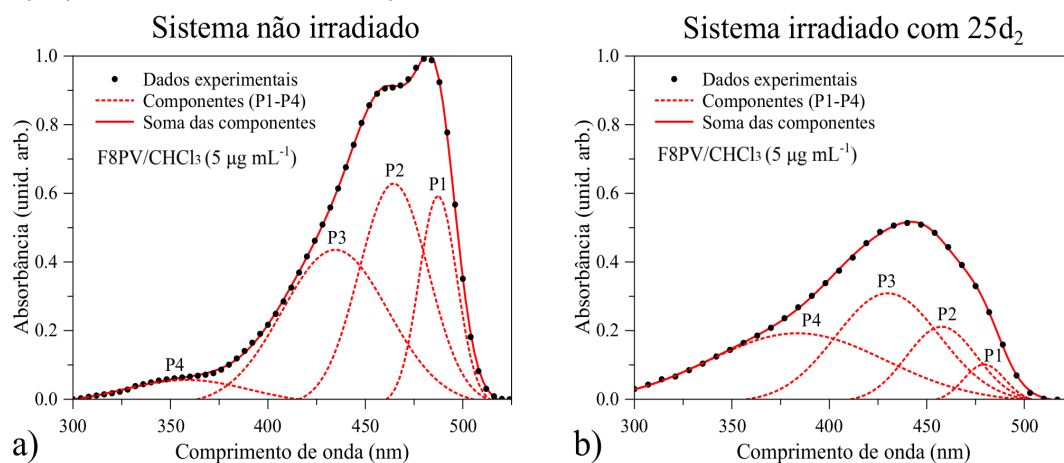
gaussianas foi considerado para o ajuste do espectro de absorção do sistema não irradiado, contudo os melhores resultados foram obtidos considerando um número mínimo de 4 gaussianas. Foram denominados P1 a P4 as componentes (gaussianas) sobrepostas para a reprodução dos espectros. Deste modo, as absorbâncias dos sistemas antes e após as irradiações foram modeladas pela Equação 1 (combinação linear de quatro gaussianas, P1-P4).

$$Abs(\lambda) = A_1 \frac{\sqrt{2/\pi}}{w_1} e^{-2[(\lambda-\lambda_{max}^{P1})/w_1]^2} + A_2 \frac{\sqrt{2/\pi}}{w_2} e^{-2[(\lambda-\lambda_{max}^{P2})/w_2]^2} + A_3 \frac{\sqrt{2/\pi}}{w_3} e^{-2[(\lambda-\lambda_{max}^{P3})/w_3]^2} + A_4 \frac{\sqrt{2/\pi}}{w_4} e^{-2[(\lambda-\lambda_{max}^{P4})/w_4]^2} \quad (1)$$

sendo que: A_n , w_n e λ_{max}^{Pn} representam, respectivamente, a amplitude, largura e a posição do pico da n -ésima gaussiana considerada. Os ajustes foram realizados com o auxílio do pacote computacional QtiPlot (VASILEF, 2011), permitindo a otimização de todos os parâmetros; tendo como ponto de partida os dados obtidos para do sistema não irradiado. Outras metodologias de ajuste foram também empregadas, mantendo-se constantes alguns dos parâmetros, contudo os melhores resultados foram obtidos mantendo-se todos os parâmetros livres, os quais são aqui apresentados.

A Figura 10 exemplifica como os ajustes foram obtidos para os sistemas não irradiado e submetido a 25 d₂, bem como as componentes associadas (P1-P4).

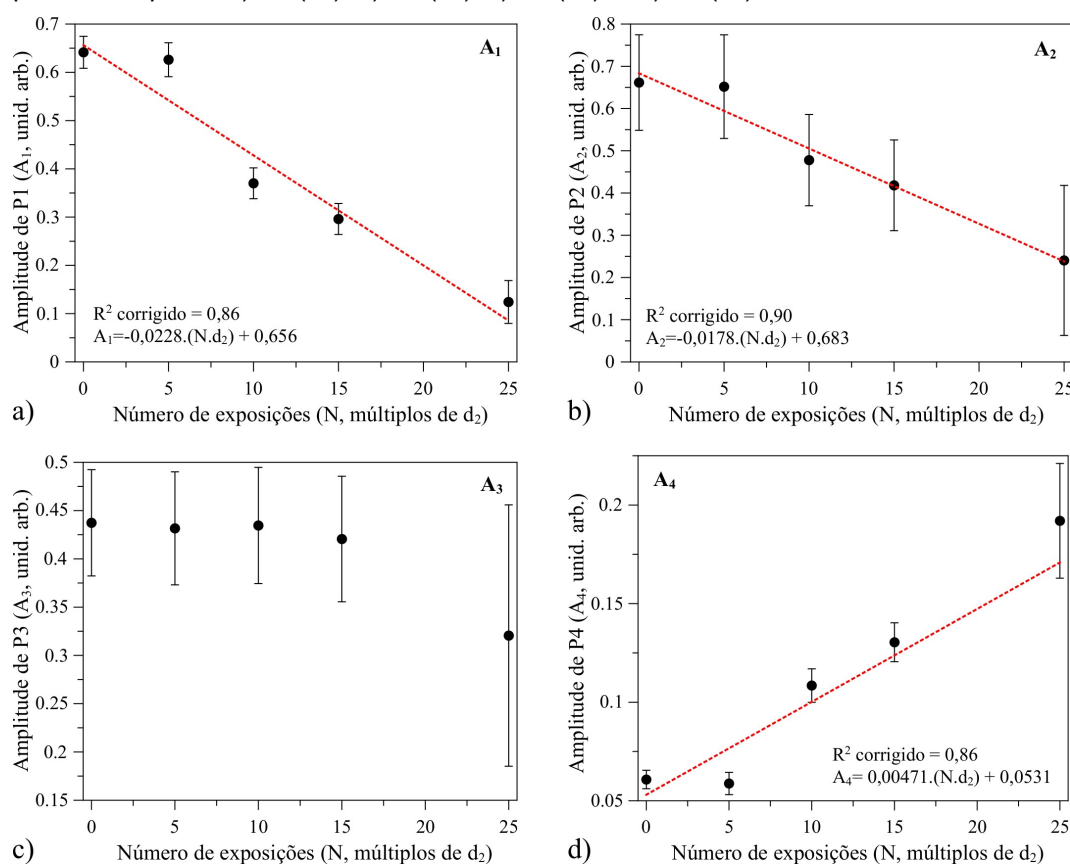
Figura 10. Ilustração dos ajustes obtidos na resposta óptica do sistema F8PV/CHCl₃ (5 µg mL⁻¹): a) sistema não irradiado; e b) sistema irradiado com 25 d₂.



Fonte: A autora.

As Figuras 11, 12 e 13 ilustram como a exposição a diferentes doses de RX promove a alteração dos parâmetros associados às componentes P1-P4. Em casos onde se nota uma relação linear entre as alterações observadas e as doses empregadas, também são apresentados dados de regressão linear. Como se pode observar nas Figuras 11 e 12, nota-se um comportamento predominantemente linear tanto para as amplitudes como para a posição dos picos P1-P4 em função das doses (exposições) para o sistema menos concentrado ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$), evidenciado por coeficientes de regressão R^2 (corrigidos) acima de 0,80.

Figura 11. Comparação entre o número de exposições do sistema F8PV/ CHCl_3 ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) e a amplitude dos picos: a) P1 (A_1); b) P2 (A_2); c) P3 (A_3); e d) P4 (A_4).

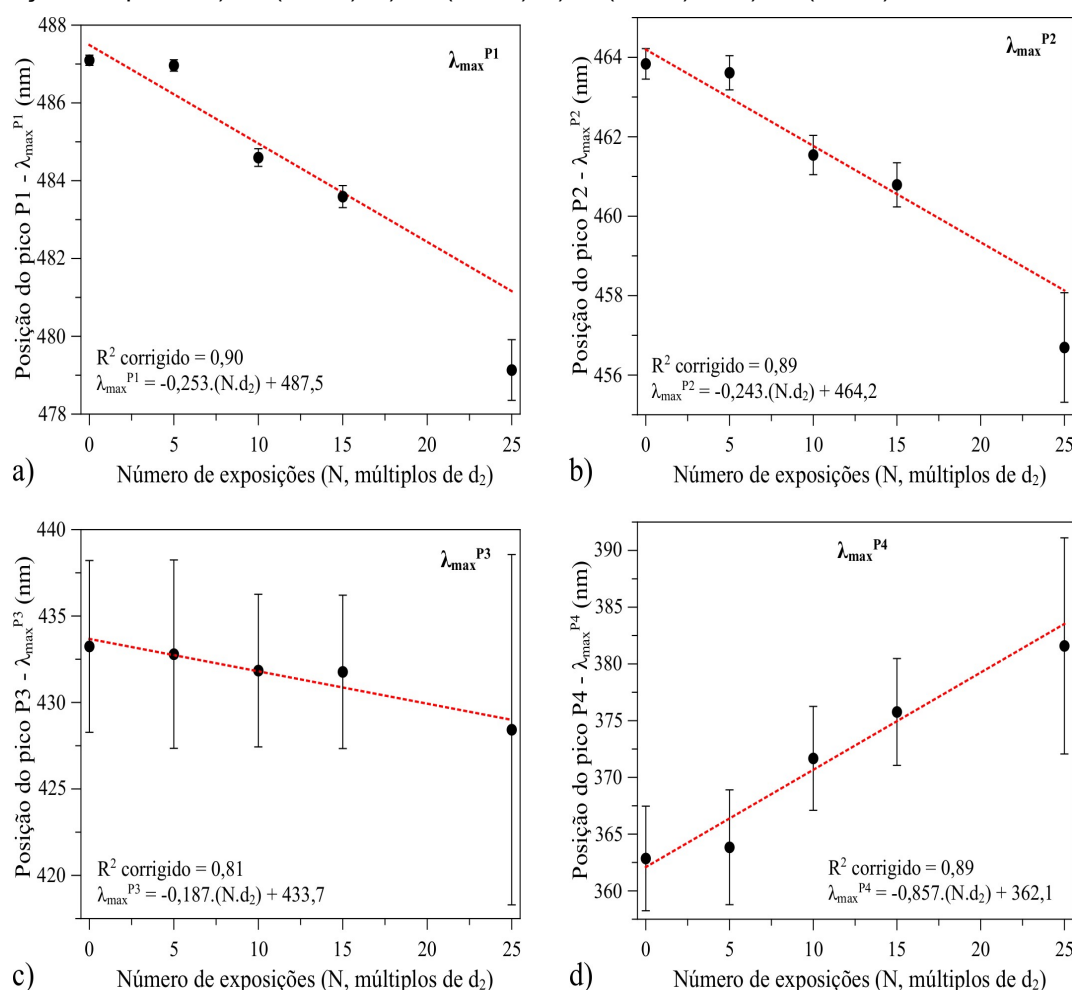


Fonte: A autora.

Na Figura 11 nota-se que as amplitudes A_1 e A_2 apresentam uma redução, enquanto que em A_4 um aumento em função das doses empregadas é observado. A_3 não apresenta linearidade. Na Figura 12 observa-se uma variação da posição dos picos principais com doses crescentes de RX, sendo:

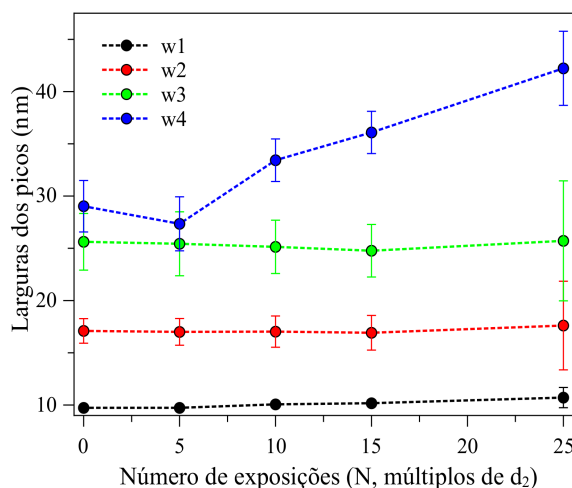
i) um decréscimo de $\lambda_{\max}$ associados a P1, P2 e P3 (blue-shift) e ii) um aumento de $\lambda_{\max}$ para P4. Considerando que o espectro de absorção do polímero é principalmente composto da sobreposição das transições de subestruturas de distintos tamanhos, e sabendo que estruturas mais estendidas tendem a apresentar um menor “gap” eletrônico absorvendo em maiores comprimentos de onda, os resultados indicam um crescimento da população de subestruturas menores em detrimento das estrutura maiores, compatível com o modelo proposto para o MEH-PPV (BRONZE-UHLE et al., 2012), conforme demonstrado na Figura 3.

Figura 12. Comparação entre o número de exposições do sistema F8PV/ CHCl_3 ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) e a posição dos picos: a) P1 ($\lambda_{\max}^{\text{P1}}$); b) P2 ($\lambda_{\max}^{\text{P2}}$); c) P3 ($\lambda_{\max}^{\text{P3}}$); e d) P4 ($\lambda_{\max}^{\text{P4}}$).



Fonte: A autora.

Figura 13. Comparação entre o número de exposições do sistema F8PV/ CHCl_3 ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) e largura dos picos: P1 (w_1), P2 (w_2), P3 (w_3) e P4 (w_4).



Fonte: A autora.

A Figura 13 indica que apenas a largura de P4 (w_4) apresenta variações significativas em função do número de doses. As demais larguras se mantêm relativamente constantes. Tal resultado é de fato esperado, uma vez que o aumento da população de subestruturas menores tenderia a promover o aparecimento de estruturas de diferentes extensões, trazendo maior incerteza a posição do pico P4, levando ao seu alargamento.

Além dos dados obtidos, a proposta de análise por meio de ajustes gaussianos aqui apresentada permite uma maior precisão na determinação dos deslocamentos obtidos (e outras variações), bem como possíveis erros associados às medidas.

Apesar das simplificações associadas às interpretações acima apresentadas os resultados obtidos são compatíveis com modelos já propostos para sistemas similares. De fato, dada a similaridade estrutural como MEH-PPV, pode-se supor que o mecanismo de resposta do sistema F8PV/ CHCl_3 seja similar ao reportado para o MEH-PPV/ CHCl_3 (BRONZE-UHLE et al., 2011).

4.1.2. Considerações acerca do mecanismo de resposta do sistema F8PV/ CHCl_3

Estudos realizados por Bronze-Uhle et al. (2011), com o polímero MEH-PPV em clorofórmio sob ação do raio gama, indicam que átomos de cloro são

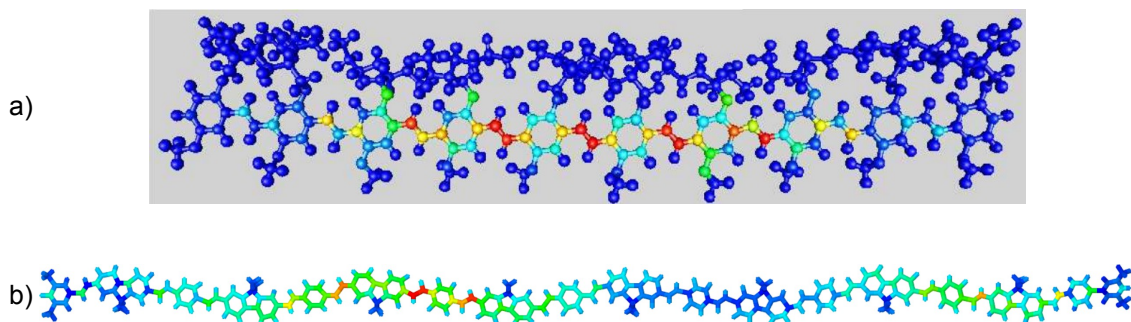
incorporados no grupo vinílico central de sub-estruturas planares do polímero. Deste modo, a irradiação promove um aumento na população de estruturas de menor conjugação em detrimento das mais estendidas, resultando em “blueshift” do pico principal.

Ao realizar uma análise comparativa entre o polímero MEH-PPV e F8PV em clorofórmio é possível observar resultados similares entre os dois sistemas, entretanto, o sistema avaliado neste estudo indica a possibilidade de ter maior sensibilidade a baixas doses de radiação ionizante, particularmente, aos RX.

Dada a similaridade com o sistema baseado em MEH-PPV, a fim de se propor um possível mecanismo de alteração cromática o F8PV/ CHCl_3 , é interessante revisitar algumas considerações básicas associadas ao primeiro sistema.

A Figura 14 ilustra dados advindos de estudos de reatividade teóricos reportados por Batagin-Neto (2009) e Galindo (2019) para o MEH-PPV e um derivado do F8PV. As cores em vermelho e azul representam, respectivamente, regiões de alta e baixa reatividades em relação a radicais livres. Outras cores representam sítios de reatividade intermediária (segundo uma escala RGB).

Figura 14. Comparação do índice de reatividade do polímero MEH-PPV (a) e um derivado do F8PV (b), conforme escala RGB.

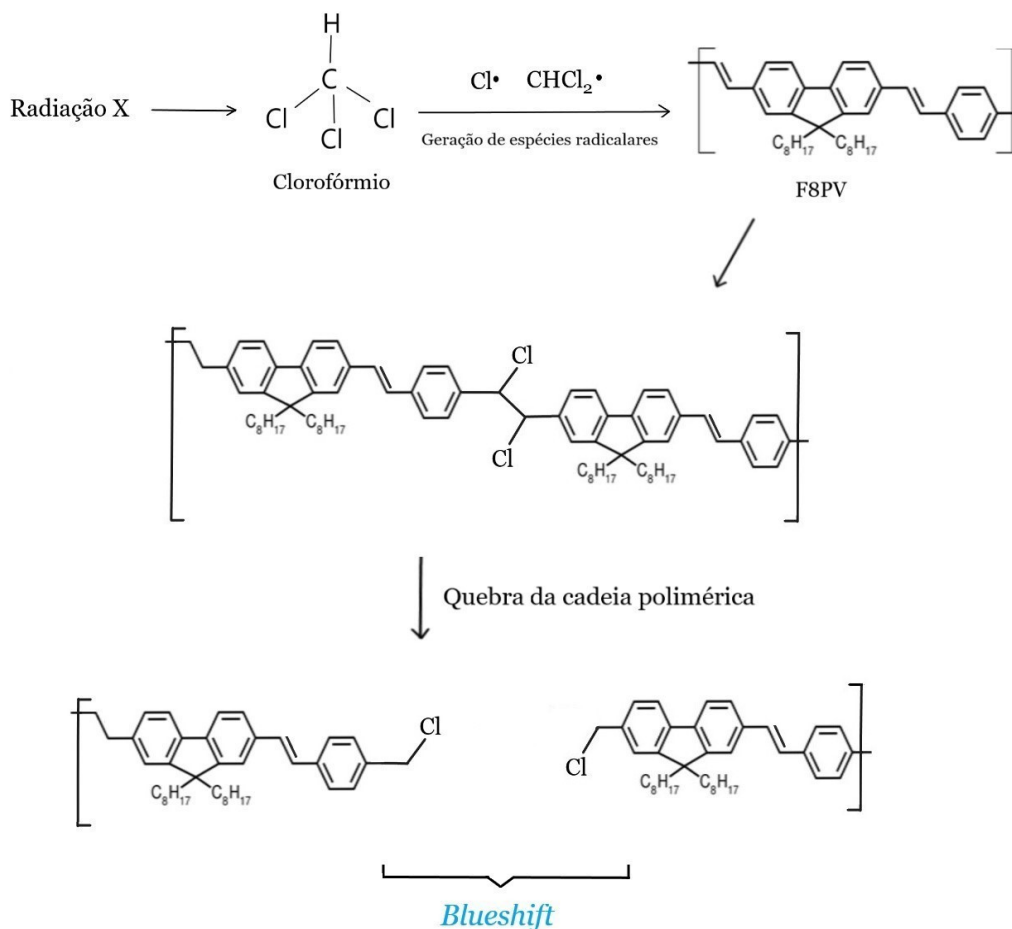


Fonte: a) Batagin-Neto (2009); b) Adaptado de Galindo (2019).

De forma geral, em ambas as estruturas nota-se uma alta reatividade sobre os grupos vinílicos da cadeia principal, o que reforça a hipótese de que estes materiais apresentam um mecanismo semelhante de interação com radicais livres, o qual pode ser sumariado conforme ilustrado na Figura 15.

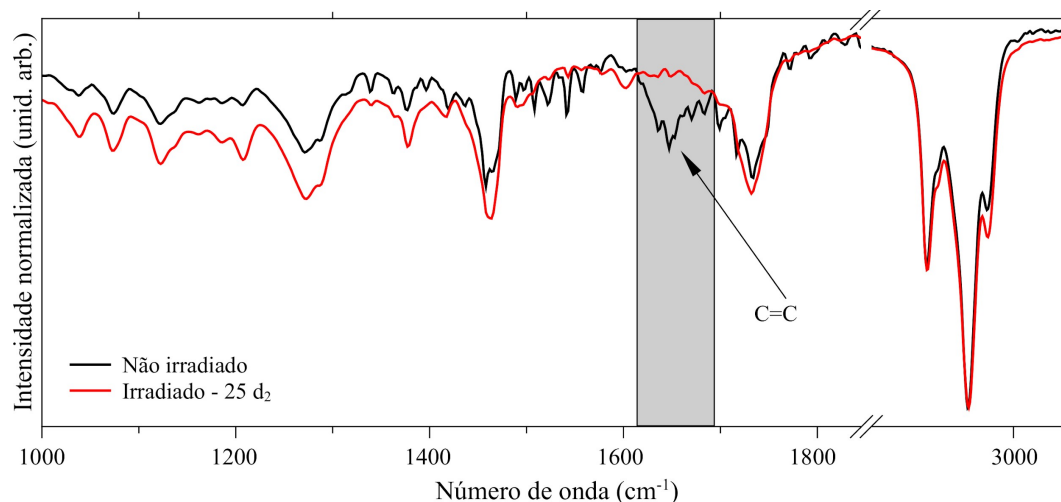
A fim de se avaliar a plausibilidade do mecanismo acima apresentado, análises comparativas dos espectro de FTIR das amostras não irradiada e irradiada à 25 d₂ foram realizadas, conforme ilustra a Figura 16. Como se pode observar após a irradiação há uma significativa redução de intensidade da banda entre 1600-1680 cm⁻¹, a qual pode ser atribuída ao estiramento de ligações do tipo C=C (MERCK KgaA, 2020; PAVIA et al., 2010), presentes inicialmente na estrutura do F8PV. Conforme ilustrado na Figura 14, tais ligações estão associadas aos sítios de maior reatividade da estrutura do F8PV em relação à grupos radiculares, reforçando o mecanismo acima proposto.

Figura 15. Modelo proposto de degradação de F8PV por radicais que induzem desvios para o azul (“blueshift”) no espectro de absorção.



Fonte: A autora.

Figura 16. Análise comparativa entre o espectro normalizado de FTIR das amostras não irradiada e irradiada com 25 d₂.



Fonte: A autora.

Dado o mecanismo da Figura 15, a fim de se avaliar a potencialidade do sistema F8PV/CHCl₃ como um DRI em relação a outros sistemas poliméricos, é interessante avaliar como a estrutura conjugada deste material está associada às suas propriedades ópticas. Neste sentido, estudos de previsão da potencialidade de materiais orgânicos conjugados para a aplicação em DRI foram reportados por Batagin-Neto (2013). Neste trabalho, o autor avalia características estruturais, eletrônicas, ópticas e de reatividade relativas a diferentes polímeros, cujas atividades dosimétricas já haviam sido exploradas. Em particular foi proposto que as propriedades dosimétricas de materiais conjugados poderiam ser previstas conhecendo-se a relação entre o número de unidades e a posição do pico principal do espectro de absorção dos materiais, em especial obtidas por meio de cálculos teóricos e extrapolação exponencial (MEIER et al., 1997). Dada a similaridade entre os mecanismos associados à resposta dosimétrica do F8PV, tal análise poderia ser também extrapolada ao nosso sistema.

A Tabela 3 sumariza os resultados obtidos por Batagin-Neto (2013) para os polímeros MEH-PPV, PPP e Poly-CyC, bem como dados recentemente reportados por Galindo (2019) para o F8PV.

Tabela 3. Parâmetros de ajuste obtidos de cálculos teóricos para os polímeros: MEH-PPV, PPP, Poly-CyC e F8PV (Adaptado de Batagin-Neto (2013) e Galindo (2019)).

Equação exponencial de Meier: $\lambda_{max}(n) = \lambda_{\infty} - \Delta\lambda e^{-a(n-1)}$				
Parâmetros	Polímeros			
	MEH-PPV	PPP	Poly-CyC	F8PV
a	0,464	0,642	0,452	0,740
$\Delta\lambda$ (nm)	166,931	47,126	143,089	123,200
n_{ef}	12,0	7,0	12,0	8,0
Comprimento efetivo (CE) (Å)	75,039	61,555	169,939	117,600*

* valor estimado considerando-se n_{ef} e comprimentos de ligação médios de 1,4Å entre átomos de carbono na unidade básica do F8PV (Figura 4a).

Batagin-Neto (2013) propõe que os parâmetros descritos na Tabela 3 permitem estimar como o espectro de absorção dos polímeros é alterado em função da modificação do comprimento efetivo de conjugação do polímero, o qual, segundo o modelo apresentado na Figura 15, é reduzido pelo ataque dos radicais às cadeias principais. Em geral, o parâmetro a está associado à “velocidade de resposta”, ou seja, altos valores de a indicam uma variação mais efetiva da posição do pico em função do número de ataques. O parâmetro $\Delta\lambda$ carrega informações acerca da extensão do efeito, ou seja, qual a variação máxima a ser observada na posição do pico após um grande número de ataques. O parâmetro n_{ef} corresponde ao número efetivo de unidades de repetição. Por fim o comprimento efetivo de conjugação, CE , descreve quão sensível é um dado sistema (BATAGIN-NETO, 2013). Considerando-se que a inclusão de espécies radicalares advindas do solvente promove a torção ou cisão da cadeia principal, maiores efeitos são esperados em sistemas com altos valores de CE .

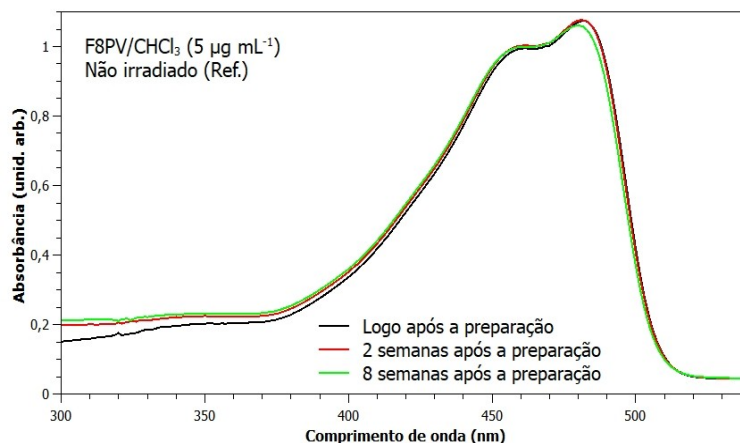
Com base nestas informações nota-se que F8PV configura-se, de fato, como um material otimizado no que tange a resposta dosimétrica, pois alia altos valores de a , $\Delta\lambda$ e CE . O que é compatível com os resultados experimentais aqui reportados.

4.1.3. Estudo de estabilidade do sistema F8PV/CHCl₃

A fim de se avaliar a plausibilidade da utilização efetiva do sistema

F8PV/ CHCl_3 como um DRI, estudos de estabilidade da resposta óptica foram realizados. A Figura 17 ilustra o espectro de absorção óptica do sistema F8PV/ CHCl_3 ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) não irradiado, logo após a preparação da solução, após 2 e 8 semanas de estocagem.

Figura 17. Espectro de absorção óptica do sistema F8PV/ CHCl_3 ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) não irradiado, após preparação e após estocagem por 2 e 8 semanas.



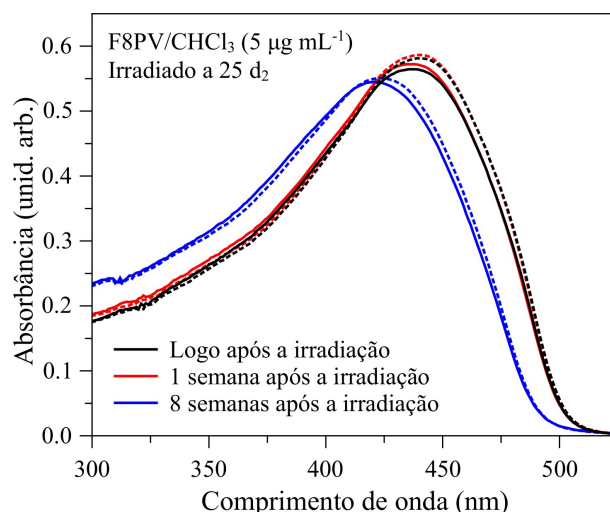
Fonte: A autora.

Como se pode notar, o sistema não irradiado se mantém estável após o período avaliado, não apresentando alterações significativas no espectro de absorção óptica. Tal resultado sugere que não há degradação espontânea do polímero ao entrar em contato com o solvente, ou seja, é necessária a exposição ao RX para que a degradação do polímero ocorra. Tal fato é relevante, uma vez que tem sido relatada a possibilidade de degradação do polímero MEH-PPV em bromofórmio, mesmo na ausência de radiação ionizante (VISMARA, 2011).

Visando identificar a estabilidade dos sistemas após as irradiações, as amostras irradiadas com RX foram mantidas estocadas e envoltas em papel alumínio. A Figura 18 ilustra os espectros de absorção da amostra exposta a 25 d_2 logo após, uma e oito semanas após o processo de irradiação.

Os resultados sugerem que o sistema F8PV/ CHCl_3 após o processo de exposição ao RX não apresenta degradação apreciável após 1 semana de estocagem, mantendo suas características. Este resultado evidencia uma estabilidade razoável deste sistema, a qual viabiliza o seu uso como um possível DRI.

Figura 18. Estabilidade da resposta óptica do sistema F8PV/ CHCl_3 ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) irradiado com 25d_2 : a) logo após a irradiação; b) 1 semana após a exposição; e c) 8 semanas após a exposição. Linhas pontilhadas indicam as duplicatas utilizadas.



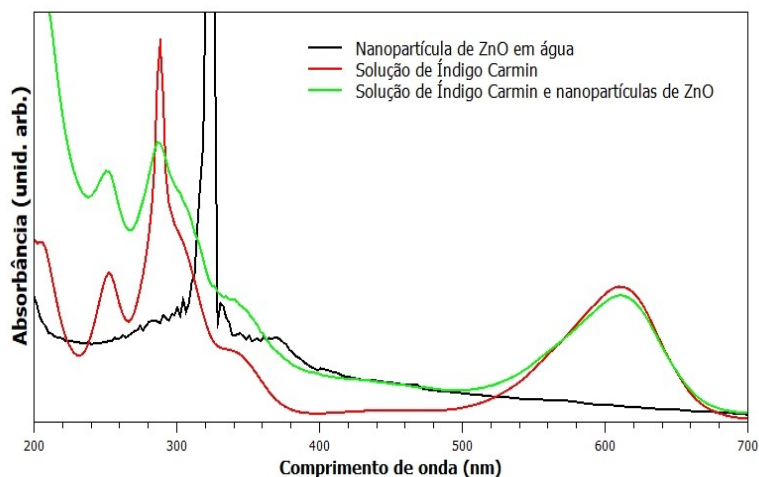
Fonte: A autora.

Após 8 semanas de estocagem, no entanto, pode-se observar um deslocamento do pico principal de aproximadamente 16,6 nm, o qual pode ser atribuído a fatores como um lento processo de degradação fotoinduzida ou a formação de agregados durante o processo de estocagem.

4.2. Sistemas baseados em IC/ H_2O

O espectro de absorção dos componentes utilizados para o sistema baseado no IC podem ser visualizados na Figura 19. Observa-se a curva característica do IC em pH neutro, apresentando coloração azulada e a presença marcante de 2 bandas, uma por volta de 290 nm e outra centrada em 611 nm. As nanopartículas de ZnO apresentam absorção óptica apreciável na região do UV, com saturação ao redor de 300 nm e baixa absorção na região do visível. O espectro do sistema formado pelo IC+NPOZ apresenta a sobreposição dos dois sistemas, com poucas alterações na região do visível. Cabe ressaltar que devido às concentrações de NPOZ utilizadas nos experimentos não se observa a saturação do pico na faixa dos 300 nm, sendo apenas notado um alargamento do pico principal.

Figura 19. Espectro de absorção óptica dos componentes utilizados na confecção dos sistemas baseados em IC/H₂O.

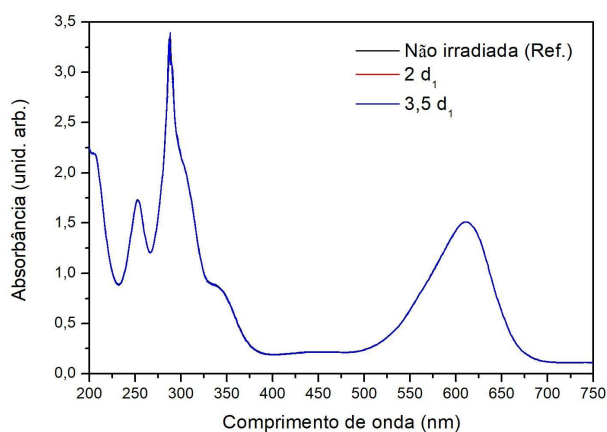


Fonte: A autora.

4.2.1. Efeito da radiação X no espectro de absorção óptica dos sistemas baseados em IC/H₂O

A Figura 20 apresenta a resposta obtida para o sistema IC+NPOZ/H₂O a uma concentração de 37 $\mu\text{g mL}^{-1}$ antes e após a exposição à 2 d₁ e 3,5 d₁.

Figura 20. Resposta óptica do sistema IC+NPOZ/H₂O (37 $\mu\text{g mL}^{-1}$) antes e após a exposição à 2 d₁ e 3,5 d₁.



Fonte: A autora.

Como se pode observar, a exposição do sistema IC+NPOZ/H₂O (37 $\mu\text{g mL}^{-1}$) ao RX não leva a mudanças significativas no espectro de absorção nas doses aplicadas (2 d₁ e 3,5 d₁). Resultados similares e igualmente negativos foram obtidos para o sistema sem a presença de NPOZ (IC/H₂O), os quais não

são apresentados por simplicidade.

Dada a ausência de respostas em ambos os sistemas, IC/H₂O e IC+NPOZ/H₂O (37 µg mL⁻¹), pode-se inferir que a adição de nanopartículas não influencia apreciavelmente na seção de choque do sistema em relação ao RX, mesmo na condição CF₁, a qual configura o limite máximo de funcionamento do aparelho.

Visando avaliar a influência da concentração das soluções na resposta dosimétrica dos sistemas, estudos adicionais foram conduzidos reduzindo-se a concentração das amostras inicialmente a 37 µg mL⁻¹ para 5 µg mL⁻¹. A redução da concentração das amostras visa reduzir a possibilidade de formação de agregados, favorecendo a interação mais efetiva do solvente com o corante e possivelmente sua resposta dosimétrica.

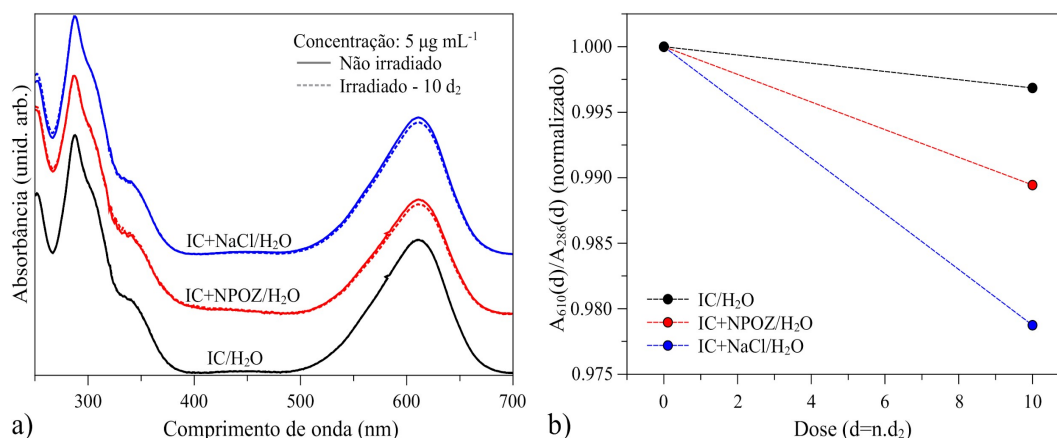
A princípio, a inexistência de deslocamentos expressivos nos espectros das amostras baseadas em IC sugere que a presença de sítios reativos sobre as cadeias não é uma condição suficiente para promover a alteração cromática observada em soluções halogenadas de sistemas poliméricos. Dado o mecanismo proposto para estes sistemas, uma hipótese plausível é que as espécies radicalares formadas no solvente (espécies reativas de oxigênio, ROS, neste caso) não são capazes de promover um ataque efetivo às espécies moleculares. Neste sentido, além de se reduzir a concentração das amostras, visando avaliar se a inclusão de espécies halogenadas poderiam interferir no processo, sistemas contendo sal de cozinha (NaCl) foram também avaliados. A adição de NaCl visa inserir espécies Cl⁻ no sistema, a quais poderiam potencializar a quebra das ligações duplas após a irradiação.

A Figura 21a ilustra a resposta obtida para os sistemas IC+NPOZ/H₂O, IC/H₂O e IC+NaCl /H₂O antes e após a exposição à 10 d₂. Uma concentração de 5 µg mL⁻¹ de IC foi utilizada em todas as amostras.

Observa-se que, apesar de serem utilizadas soluções menos concentradas e realizada a exposição de um novo sistema (IC+NaCl/H₂O), aparentemente não se pode observar alterações significativas nos sistemas baseados em IC e água. A Figura 21b ilustra a razão normalizada entre a amplitude dos picos em 610 e 286 nm. Apesar de se notar uma redução desta razão após a irradiação, nota-se que se trata de uma variação muito pouco expressiva, a qual pode ser associada a outros fatores, possivelmente ligados

ao estado de agregação das moléculas ou mesmo de espalhamento.

Figura 21. Resposta óptica dos sistemas IC+NPOZ/H₂O, IC /H₂O e IC+ NaCl /H₂O após a exposição à 10 d₂ (5 µg mL⁻¹): a) absorvância; e b) razão normalizada.



Fonte: A autora.

Tais resultados indicam que de fato, o mecanismo de resposta do sistema é fortemente dependente da formação de radicais (especialmente halogênios) na solução, reforçando que o solvente possui um papel essencial no efeito.

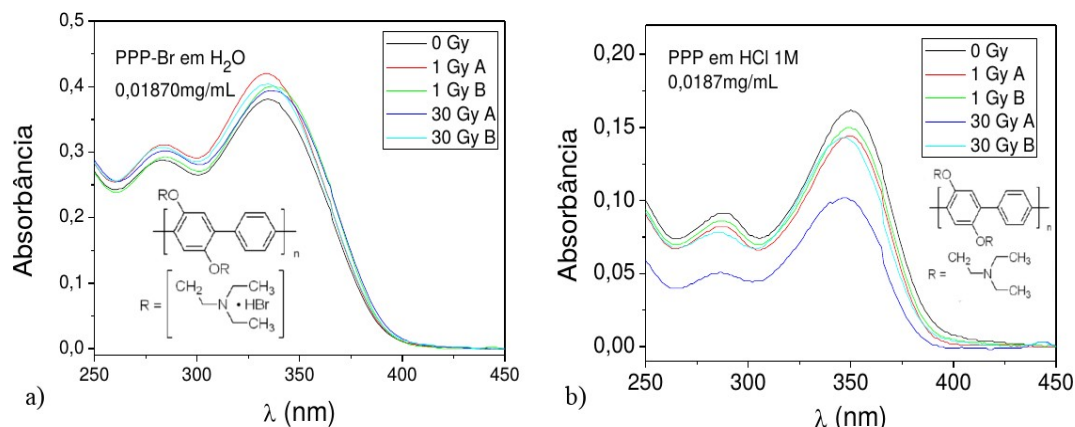
4.2.2. Considerações acerca do mecanismo de resposta dos sistemas baseados em IC/H₂O

Apesar da ausência de respostas dosimétricas significativas nos sistemas baseados em IC/H₂O descartá-lo como um possível DRI, ela permite compreender detalhes relevantes acerca do mecanismo de alteração cromática induzido por radiações ionizantes em soluções de materiais conjugados.

Conforme reportado por Vismara (2011), sistemas poliméricos solúveis em água e soluções aquosas como PPP e PPP-Br não apresentam alterações cromáticas significativas após a exposição à diferentes doses de radiação ionizante.

A Figura 22 ilustra a estrutura química destes compostos, bem como as respostas ópticas obtidas.

Figura 22. Estruturas químicas e respostas ópticas dos polímeros PPP-Br e PPP antes e após a exposição à radiação gama (1 e 30 Gy). a) PPP-Br em água; e b) PPP em HCl.



Fonte: Adaptado de Vismara (2011).

A ausência de deslocamentos significativos nestes sistemas foi atribuída a dois fatores principais: i) inexistência de sítios de alta reatividade ao longo das cadeias poliméricas e ii) ao baixo comprimento de conjugação destes polímeros (BATAGIN-NETO, 2013; BATAGIN-NETO et al., 2013). De fato, uma vez que respostas negativas foram obtidas mesmo em solventes contendo halogênios (CHCl_3 e soluções aquosas de HCl), características intrínsecas estruturais e de reatividade devem ser decisivos na ausência de respostas nestes sistemas.

Um dos maiores problemas do uso de DRI baseados em soluções situa-se necessariamente no uso de solventes tóxicos, como o clorofórmio, neste sentido há um crescente interesse no desenvolvimento de dispositivos baseados em soluções menos agressivas.

Neste sentido, a análise dos sistemas baseados em soluções aquosas de IC visou avaliar se utilização de materiais conjugados, com maior reatividade, poderia contornar a dificuldade identificada nos sistemas PPP e PPP-Br. Permitindo também avaliar o papel efetivo da presença de halogênios nas soluções.

Com base no modelo de degradação proposto para os sistemas poliméricos em soluções halogenadas, considerando a existência de sítios de alta reatividade sobre a cadeia do IC, os resultados negativos obtidos para o sistema IC/ H_2O sugerem que as espécies formadas da interação dos RX com a água não são capazes de promover um ataque efetivo ao composto orgânico.

O processo de radiólise da água induzido por radiações ionizantes é geralmente associado à formação das espécies $\text{HO}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, H_3O^+ , OH^- , H_2O_2 e H_2 em diferentes proporções, as quais dependem de fatores como o tipo de radiação e quantidade de energia depositada ao longo do caminho percorrido dentro do material (LE CAËR, 2011). Em especial é sabido que em se tratando de irradiações com baixo dE/dx , como os RX, é esperada uma rápida recomposição da água após sua irradiação (ALLEN, 1948), o que pode estar associado à baixa resposta dosimétrica observada em nossos experimentos.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se avaliar as propriedades dosimétricas de soluções contendo sistemas conjugados expostos à raios X. Dois sistemas básicos foram avaliados: i) o polímero conjugado F8PV em soluções de clorofórmio e ii) o corante IC em solução aquosa com e sem a presença de nanopartículas de zinco ou sal inorgânico (NaCl).

Resultados significativos foram obtidos para o sistema F8PV/CHCl₃. Em geral observa-se o deslocamento do espectro para menores comprimentos de onda (efeito hipsocrômico) seguido de redução de amplitude, os quais podem ser associados à degradação do polímero induzida por radicais gerados na solução após a exposição aos RX. De forma geral, o deslocamento observado é proporcional à dose empregada e depende fortemente da concentração das soluções. Estudos de espectroscopia no infravermelho indicam uma redução significativa do número de ligações duplas no sistema, a qual é compatível com a incorporação de radicais nas cadeias poliméricas e corroboram resultados teóricos e experimentais obtidos para sistemas similares.

Análises preliminares sugerem que o F8PV/CHCl₃ apresenta sensibilidade a doses inferiores a 5 Gy, o que o define como sistema promissor para aplicações em dosimetria pessoal, principalmente em Unidades de radiologia diagnóstica. Além disso as alterações observadas se mantêm estáveis por um período mínimo de 1 semana.

Nenhuma resposta significativa pode ser observada em soluções aquosas contendo o corante IC, o que reforça a importância do solvente no efeito.

Em sumário os resultados indicam os sistemas baseados em soluções de F8PV/CHCl₃ como materiais promissores para a aplicação em dosímetros de RX. Dadas as baixas concentrações utilizadas na confecção das soluções mais sensíveis acredita-se que seja possível a obtenção de dispositivos de baixo baseados neste material. Por outro lado os dados apresentados evidenciam a dificuldade de obtenção de dosímetros sensíveis baseados em soluções aquosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J.C. et al. Raios-X: fascinação, medo e ciência. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009.

ALLEN, A. O. Radiation Chemistry of Aqueous Solutions. *The Journal Of Physical And Colloid Chemistry*, v. 52, n. 3, p. 479-490, 1948.

ALVES, M. C. O. *Estudo de soluções de MEH-PPV em dosimetria de radiação gama*. Tese (Doutorado em Ciências- área Física Aplicada à Medicina e Biologia)—USP, Ribeirão Preto/SP, 2008.

ANDRADE, W. *Uso da radiação ionizante em polímeros de embalagens: Conhecimento social: Uma análise qualitativa*. São Paulo, 2011.

AZEVEDO, A. C. P. D. *Radioproteção em Serviços de Saúde*. FIOCRUZ. Escola Nacional de Saúde Pública-CESTEH. Rio de Janeiro, 2009.

AZEVEDO, A. C.P. et al. Estudo comparativo das técnicas radiográficas e doses entre o Brasil e a Austrália. *Radiologia Brasileira*, v. 38, n. 5, 2005.

BATAGIN-NETO, A. *Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em solução sob radiação ionizante*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) — UNESP, Bauru/ SP, 2009.

BATAGIN-NETO, A. *Simulação de propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos para a aplicação em dispositivos*. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologias de Materiais) — UNESP, Bauru/SP, 2013.

BATAGIN-NETO, A. et al. Gamma-ray dosimetric properties of conjugated polymers in solution. *Current Physical Chemistry*, v. 3, n. 4, p. 431-440, 2013.

BATAGIN-NETO, A. et al. Optical Behavior of Conjugated Pt-Containing Polymetallaynes Exposed to Gamma-Ray Radiation Doses. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 25, p. 8047-8053, 2011.

BRANS, B. et al. Clinical radionuclide therapy dosimetry: the quest for the “Holy gray”. *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*, v. 34, n. 5, p. 772–786, 2007.

BRONZE-UHLE, E. S. et al. Ionizing radiation induced degradation of poly (2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene) in solution. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 7, p. 073510, 2011.

BRONZE-UHLE, E. S. et al. MEH-PPV hypsochromic shifts in halogenated solvents induced by γ -rays. *Materials Chemistry and Physics*, v. 115, n. 25, p. 8047–8053, 2012.

BRONZE-UHLE, E. S. et al. Poly[1,1'-bis(ethynyl)-4,4'-bi-phenyl(bis-tributyl phosphine) Pt(II)] solutions used as low dose ionizing radiation dosimeter. *Applied Physics Letters*, v. 102, n. 24, 2013.

BUSHONG, S.C. *Manual de radiologia para técnicos*. 8. ed. Madri: Elsevier Espanha, 2005.

CAMARGO, R.F. *Avaliação da dose de radiação absorvida em exames radiodiagnósticos durante o planejamento radioterápico*. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento-Biotecnologia Médica) — UNESP, Botucatu/ SP, 2014.

CNEN. Normas NN-3.01 – *Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica*, 2014.

COMPANION, A. L.; GUIMARÃES, L. C. *Ligação química*. São Paulo: Blücher, 1999.

CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. 2. ed. Addison-Wesley, Reading, Mass, 1978.

EISBERG, R. M. *Fundamentals of Modern Physics*. 3rd. ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1963.

FAVARIM, H. R.; LEITE, L. O. Performance of ZnO nanoparticles for fire retardant and UV protection of pine wood. *BioResources*, v. 13, p. 6963-6969, 2018.

FERNANDES, D. M. *Estudo de propriedades dosimétricas utilizando polímero organometálico em solução*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) — UNESP, Bauru/ SP, 2012.

GALINDO, L. A. *Estrutura eletrônica de materiais para a camada ativa de*

células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) — UNESP, Bauru/ SP, 2019.

GUARALDO, T. T. et al. Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO₂ thin film electrodes, and enhanced photoelectrocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 217, p. 259-266, 2011.

GUIDETTI, A. M. et al. O impacto da exposição à radiação nos exames de imagem para o paciente: Revisão de literatura. *Conexão Line*, n. 15, 2016.

HEWITT, P. G. *Conceptual Physics*. 10. ed. Pearson Prentice Hall, 2005.

KNOLL, G.F. *Radiation Detection and Measurement*. 3rd. ed. New York, N.Y.: John Wiley and Sons, 2000.

LACERDA, M. A. S. et al. Riscos de exames radiográficos em recém-nascidos internados em um hospital público em Belo Horizonte-MG. *Radiologia Brasileira*, v. 41, n. 5, p. 325-329, 2008.

LE CAËR, S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation. *Water*, v. 3, n. 1, p. 235-253, 2011.

LEE, K. et al. Proton-irradiation effect on the luminescence of the MEH-PPV conjugated polymer. *Solid State Communications*, v. 141, p. 57–60, 2007.

LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 5th. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.

MEIER, H. et al. Effective conjugation length and UV/Vis spectra of oligomers. *Acta Polymerica*, v. 48, n. 9, p. 379–384, 1997.

MELO, J.A.C. et al. Processo de trabalho na enfermagem radiológica: a invisibilidade da radiação ionizante. *Texto Contexto Enfermagem*, v. 24, n. 3, p. 801-8, 2015.

MERCK KgaA. *IR Spectrum Table & Chart*. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>>. Acesso em: 30 jan. 2020.

NAVARRO, M. V. T. et al. Controle de riscos em radiodiagnóstico: uma

abordagem de vigilância sanitária. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 15, p. 3477-3486, 2010.

OKUNO, E. Efeitos biológicos das radiações ionizantes: acidente radiológico de Goiânia. *Estudos avançados*, v. 27, n. 77, p. 185-200, 2013.

PADILHA, A. F. *Materiais de engenharia – microestrutura, propriedades*. 3. ed. São Paulo: Hemus, 1997.

PAVIA, D.L. et al. *Introdução a espectroscopia*. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

RAD PRO CALCULATOR for Desktop PCs. Version 3.26. 2009. Disponível em: <http://www.radprocalculator.com/RadProDownloads.aspx>. Acesso em: 16 de julho de 2019.

SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 54, n. 1, p. 141–172, 2003.

SILVA, E. A. B. et al. Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 13, p. 131902–131903, 2005.

SILVA, A. J. *Avaliação da dose ocupacional oriunda dos procedimentos especiais guiados por fluoroscopia: cateterismo cardíaco*. Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares (IPEN). São Paulo, 2011.

SCHIMITBERGER, T. et al. Detector de radiação orgânico e inteligente para raios x de uso em radioterapia clínica. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 9, p. 48-52, 2012.

TAUHATA, L. *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*. 5. rev. Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2003.

VASILEF, I. *QtiPlot - Data Analysis and Scientific Visualisation*. Universiteit Utrecht: Utrecht, Netherlands, 2011.

VIANA, V. *Caracterização de um dispositivo de ensaio para determinação da camada semiredutora e da filtração com equivalência de qualidade de acordo*

como a norma ABNT NBR IEC 60604-1-3. Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). São Paulo, 2012.

VISMARA, M. V. G. *Estudo das propriedades dosimétricas de polímeros conjugados*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) — UNESP, Bauru/ SP, 2011.

WU, C.; CHIU, D. T. Highly Fluorescent Semiconducting Polymer Dots for Biology and Medicine. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 11, p. 3086–3109, 2013.

WU, C. et al. Multicolor Conjugated Polymer Dots for Biological Fluorescence Imaging. *ACS Nano*, v. 2, n. 11, p. 2415–2423, 2008.

WU, C. et.al. Preparation and Encapsulation of Highly Fluorescent Conjugated Polymer Nanoparticles. *Langmuir*, v. 22, n. 7, p. 2956–2960, 2006.

ZHONG, H. et al. Photoluminescence quenching of conjugated polymer nanocomposites for gamma ray detection. *Nanotechnology*, v. 19, p. 505503, 2008.