



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DANOS DE RADIAÇÃO EM COMPONENTES QUÍMICOS
DE DETECTORES CINTILADORES ORGÂNICOS**

JOSÉ MARIA FERNANDES NETO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Aplicações.

Orientador:
Dr. Carlos Henrique de Mesquita

**São Paulo
2003**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DANOS DE RADIAÇÃO EM COMPONENTES QUÍMICOS
DE DETECTORES CINTILADORES ORGÂNICOS.**

JOSÉ MARIA FERNANDES NETO



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

**Orientador:
Dr. Carlos Henrique de Mesquita**

**São Paulo
2003**

À Mariana, Acácio Augusto e
Paulo Augusto, o meu especial
agradecimento

Ao Dr. Carlos Henrique de Mesquita,
deixo neste trabalho a minha gratidão pela
amizade demonstrada.

AGRADECIMENTOS

A Dra. Margarida Mizue Hamada, agradeço pela colaboração durante o planejamento e desenvolvimento deste trabalho.

Ao M.Sc. Wilson Aparecido Parejo Calvo, gerente do Centro de Tecnologia das Radiações pelo apoio proporcionado pela sua divisão em todas as fases do trabalho.

Ao Dr. Paulo Roberto Rela pelo apoio geral na concretização deste trabalho.

Ao M.Sc. Fábio Eduardo da Costa, pela contribuição na obtenção das medidas de altura de pulso.

À Dra. Celina Lopes Duarte, pesquisadora do CTR, por sua contribuição nas medidas efetuadas com o CGMS.

À M.Sc. Célia Marina Napolitano, do CTRD, por sua contribuição nas medidas da transmitância das amostras irradiadas.

Ao Eng. Francisco E. Sprenger e ao M.Sc. Nelson Minoru Omi, pela ajuda inestimável.

Ao Sr. Eduardo Galvão Araujo, pelo auxílio nas medidas da transmitância das amostras irradiadas.

Ao M.Sc. Valdir Malagrino, pela amizade, apoio e incentivo.

À Professora Maria Odete Besana, pela inestimável ajuda prestada na correção ortográfica do texto.

À todas as pessoas do CTR, que contribuíram, diretamente ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

Ao pessoal da CPG do IPEN, pela atenção e profissionalismo que me dispensaram.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – CNEN/SP, pela oportunidade de realizar este trabalho.

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Estado da Arte (Revisão bibliográfica)	1
1.1.1 Poder de Freamento da Radiação – LET (Transferência Linear de Energia)	4
1.1.2 Teoria do Alvo – Conceitos Gerais	5
1.1.2.1 Teoria do Alvo Simples	9
1.1.2.2 Tamanho do Alvo	14
1.1.2.3 Teoria dos Multialvos	
1.1.2.4 Teoria dos Choques Múltiplos (Multi-hits)	16
1.1.2.5 Teoria Multialvos-Multi-hits	20
1.1.2.6 Aspectos da Teoria do Alvo relacionados com os Detectores Orgânicos	21
1.1.3 Teoria dos Compartimentos	26
1.1.4 O Parâmetro G (Danos/100 eV) – Rendimento Químico da Radiação	30
1.1.5 Resenha dos Trabalhos sobre os Danos de Irradiação nos Detectores Orgânicos – O Enfoque da Contribuição do Presente Trabalho	31
2 OBJETIVOS	34
3 MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 Material	
3.2 Substâncias Químicas	36
3.3 Métodos	38
3.3.1 Exatidão do Processo de Irradiação	38
3.4 Modelos Matemáticos	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Análise das Amostras contendo (PPO)	47
4.1.1 Rendimento de Luz da Solução Cintiladora Irradiada contendo PPO	47
4.1.1.1 Análise da Altura de Pulso	48
4.1.1.2 Análise da Atenuação dos Espectros	48
4.1.1.3 Análise da Posição dos Fotopicos – O modelo Sigmoidal	48
4.1.2 Análise da Perda de Transparência da Solução Cintiladora contendo PPO	49
4.1.3 Análise da Decomposição Química do Cintilador Primário PPO	54
4.1.3.1 Modelo Compartimental para avaliar o Dano do PPO Irradiado	54
4.1.3.2 Hipótese das Reações PPO com Radiolíticos e Interações Diretas γ -PPO	59
4.1.3.3 Volume da Molécula do PPO	60
4.1.3.4 Hipótese da Existência de Dois Alvos Distintos no PPO	62
4.1.3.4.1 Alvos que se Diferenciam Fisicamente (Moléculas Excitadas)	67
4.1.3.4.2 Alvos que se Diferenciam Quimicamente (Reatividade dos Radicais)	
4.1.4 O Fator G e as Energias envolvidas nos Processos de Degradação do PPO	70
5 CONCLUSÕES	73
BIBLIOGRAFIA	75

LISTA DE FIGURAS

- | | |
|--|----|
| 1- Coeficiente de atenuação total e parcial da radiação gama no poliestireno. | 7 |
| 2- Relação entre a dose e o número de <i>hits</i> (danos) de acordo com a teoria do alvo. | 12 |
| 3- Relação entre a Dose e fração não danificada em escala (A) linear e (B) logarítmica. | 12 |
| 4- Probabilidade $P(1)$ dos alvos receberem 1 <i>hit</i> em função da dose D | 13 |
| 5- Perfil gráfico traçado a partir da Equação 11 (linha curva) e sua forma simplificada (reta tracejada). | 19 |
| 6- Exemplo de modelo compartimental para representar o decaimento de dois elementos radioativos tipo pai \rightarrow filho, mostrando os principais elementos gráficos da Teoria dos Compartimentos. | 29 |
| 7- Esquema da distribuição das amostras e dos dosímetros tipo Alanina(RPE) na câmara de irradiação do irradiador GammaCell. | 38 |
| 8- Estudo da correlação linear entre a dose prevista e medida com dosímetro de alanina. | 40 |
| 9- Esquema do sistema de medida da altura de pulso para avaliar o efeito do dano no rendimento de luz do sensor de radiação (solução cintiladora). | 42 |
| 10- Modelo da Análise Compartimental usado para explicar a degradação do cintilador PPO (di-fenil-oxazol) e seus produtos formados pelo dano da irradiação. | 44 |
| 11- Análise da altura de pulsos em função da dose. Fonte utilizada: ^{137}Cs . Pulsos produzidos num osciloscópio de 100 MHz. | 51 |
| 12- Espectros obtidos de uma fonte de ^{137}Cs posicionada na face externa do fundo da frasco de contagem. | 52 |
| 13- Análise do rendimento de produção de luz avaliada pela posição do fotopico A1 e A2 são parâmetros assintóticos superior e inferior, respectivamente. $D_{1/2}$ é o valor de dose que reduz a eficiência da produção de luz do detector à metade. P é um parâmetro exponencial associado com a inclinação da curva. | 53 |
| 14- Transmitância das amostras irradiadas nas diferentes doses. As amostras foram irradiadas contendo 1% de PPO (di-fenil-oxazol) ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$) em 10 mL de tolueno. O tolueno irradiado foi evaporado e ressuspendido com tolueno P.A. não irradiado. | 56 |

LISTA DE FIGURAS

- | | |
|--|----|
| 1- Coeficiente de atenuação total e parcial da radiação gama no poliestireno. | 7 |
| 2- Relação entre a dose e o número de <i>hits</i> (danos) de acordo com a teoria do alvo. | 12 |
| 3- Relação entre a Dose e fração não danificada em escala (A) linear e (B) logarítmica. | 12 |
| 4- Probabilidade $P(1)$ dos alvos receberem 1 <i>hit</i> em função da dose D | 13 |
| 5- Perfil gráfico traçado a partir da Equação 11 (linha curva) e sua forma simplificada (reta tracejada). | 19 |
| 6- Exemplo de modelo compartimental para representar o decaimento de dois elementos radioativos tipo pai \rightarrow filho, mostrando os principais elementos gráficos da Teoria dos Compartimentos. | 29 |
| 7- Esquema da distribuição das amostras e dos dosímetros tipo Alanina(RPE) na câmara de irradiação do irradiador GammaCell. | 38 |
| 8- Estudo da correlação linear entre a dose prevista e medida com dosímetro de alanina. | 40 |
| 9- Esquema do sistema de medida da altura de pulso para avaliar o efeito do dano no rendimento de luz do sensor de radiação (solução cintiladora). | 42 |
| 10- Modelo da Análise Compartimental usado para explicar a degradação do cintilador PPO (di-fenil-oxazol) e seus produtos formados pelo dano da irradiação. | 44 |
| 11- Análise da altura de pulsos em função da dose. Fonte utilizada: ^{137}Cs . Pulsos produzidos num osciloscópio de 100 MHz. | 51 |
| 12- Espectros obtidos de uma fonte de ^{137}Cs posicionada na face externa do fundo da frasco de contagem. | 52 |
| 13- Análise do rendimento de produção de luz avaliada pela posição do fotopico A1 e A2 são parâmetros assintóticos superior e inferior, respectivamente. $D_{1/2}$ é o valor de dose que reduz a eficiência da produção de luz do detector à metade. P é um parâmetro exponencial associado com a inclinação da curva. | 53 |
| 14- Transmitância das amostras irradiadas nas diferentes doses. As amostras foram irradiadas contendo 1% de PPO (di-fenil-oxazol) ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$) em 10 mL de tolueno. O tolueno irradiado foi evaporado e ressuspendido com tolueno P.A. não irradiado. | 56 |

- 15- Transmitância em 360 nm das amostras irradiadas contendo 1% de PPO (di-fenil-oxazol) ($C_{15}H_{11}NO$) em 10 mL de tolueno. O tolueno irradiado foi evaporado e ressuspenso com tolueno P.A. não irradiado. 58
- 16- Comparação geométrica dos diâmetros dos volumes estimados para o PPO. 63
- 17- Concentração do PPO (di-fenil-oxazol) ($C_{15}H_{11}NO$) e de seus produtos de degradação em função da dose. As curvas contínuas foram geradas com os dados calculados a partir do modelo da figura 3 provenientes do programa AnaComp. 65
- 18- Processos fotofísicos que levam à formação de dissociação de dímeros produzidos pela excitação de moléculas do tolueno; fluorescência e fosforescência.... 69

DANO DE RADIAÇÃO EM COMPONENTES QUÍMICOS EM DETECTORES CINTILADORES ORGÂNICOS.

JOSÉ MARIA FERNANDES NETO

RESUMO

Amostras contendo PPO (1%, g/mL), diluído em tolueno, foram irradiadas em doses diferentes, usando-se um irradiador de ^{60}Co (6,46 kGy/h). A transmitância, em 360nm, decaiu exponencialmente em função da dose. A concentração do cintilador PPO decaiu bi-exponencialmente em função da dose, gerando os seguintes produtos de degradação: ácido benzóico, benzamida e álcool benzílico. O líquido cintilador foi pouco sensível ao dano de radiação até o nível de 20 kGy. A análise de altura de pulso mostrou que doses entre 30 a 40 kGy geram perda significativa de qualidade do sensor (líquido cintilador) e o rendimento de luz foi reduzido à metade com a dose de $(34,04 \pm 0,80)$ kGy. Este valor foi confirmado com o resultado da análise da posição do fotopico que resultou em $D_{1/2} = (31,7 \pm 1,4)$ kGy. A transparência da solução diminuiu mono-exponencialmente. O modelo compartimental, contendo 5 compartimentos: (PPO componente rápida, PPO componente lenta, benzamida, ácido benzóico e álcool benzílico), foi satisfatório para estimar os produtos de degradação em função da dose. O coeficiente de explicação $r^2 = 0,985636$ assegura que o modelo foi capaz de explicar 98,6% das variações experimentais. Da Teoria do Alvo concluiu-se que o PPO irradiado em solução de tolueno apresenta dois tipos de alvos e que o diâmetro da molécula do PPO foi maior que o volume verdadeiro do PPO. Os radicais químicos produzidos no solvente distam da molécula-alvo do PPO por aproximadamente quatro moléculas de tolueno. A associação da Teoria do Alvo com a Análise Compartimental permitiu estimar o parâmetro G. O primeiro alvo (decaimento rápido) resultou em $G = (418,4 \pm 54,1)$ danos/100 eV, e o segundo alvo (decaimento lento) resultou em $G = (54,5 \pm 8,9)$ danos/100 eV. As energias envolvidas nas reações de danos do PPO foram estimadas como sendo $w = (0,239 \pm 0,031)$ eV/dano (alvo da componente rápida) e $w = (1,834 \pm 0,301)$ eV/dano (alvo da componente lenta).

RADIATION DAMAGES IN CHEMICAL COMPOUNDS OF ORGANIC SCINTILLATOR DETECTORS

JOSÉ MARIA FERNANDES NETO

ABSTRACT

Samples containing PPO (1%, g/mL), diluted in toluene, they were irradiated in a ^{60}Co irradiator (6.46 kGy/h) at different doses. The PPO concentration decay bi-exponentially with the dose, generating the degradation products: benzoic acid, benzamide and benzilic alcohol. The liquid scintillator system was not sensitive to the radiation damage until 20 kGy. Otherwise, the pulse height analysis showed that dose among 30 to 40 kGy generate significant loss of quality of the sensor (liquid scintillating) and the light yield was reduced in half with the dose of (34.04 ± 0.80) kGy. This value practically was confirmed by the photo peak position analysis that resulted $D_{1/2} = (31.7 \pm 1.4)$ kGy. The transmittance, at 360nm, of the irradiated solution decreased exponentially. The compartmental model using five compartments (fast decay PPO, slow decay PPO, benzamida, benzoic acid and benzilic alcohol) it was satisfactory to explain the decay of the PPO in its degradation products in function of the dose. The explanation coefficient $r^2 = 0.985636$ assures that the model was capable to explain 98.6% of the experimental variations. The Target Theory together with the Compartmental Analysis showed that PPO irradiated in toluene solution presents two sensitive molecular diameters both of them larger than the true PPO diameter. From this analysis it showed that the radiolytics are generated, comparatively, at four toluene molecules diameter far from PPO molecules. For each one PPO-target it was calculated the G parameter (damage/100eV). For the target expressed by the fast decay the G value was (418.4 ± 54.1) damages/100 eV, and for the slow decay target the G value was (54.5 ± 8.9) damages/100 eV. The energies involved in the chemical reactions were $w = (0.239 \pm 0.031)$ eV/damage (fast decay) and $w = (1.834 \pm 0.301)$ eV/damage (slow decay).

I. - INTRODUÇÃO

Há um esforço contínuo para desenvolver detectores capazes de resistir a altas taxas de doses. Esses detectores são úteis para monitorar o ambiente dos reatores nucleares, dos aceleradores de partículas e dos irradiadores industriais.

No campo da Física de partículas de alta energia frequentemente são utilizados plásticos cintiladores construídos na base polimérica de poliestireno. Geralmente, esses detectores são submetidos a um nível de dose da ordem de 10 kGy/ano, sendo importante que a ação da radiação não deteriore as características ópticas, dentre elas o rendimento de fluorescência, pois comprometeria a calibração dos equipamentos e a resolução do detector no decorrer do tempo [33].

Vasilchenko et al. [63] descreveram que o interesse em novos cintiladores orgânicos resistentes à radiação aumentou devido ao advento de uma geração de novos aceleradores de partículas. A procura de novos detectores do tipo plástico-cintilador, resistentes à radiação, tem sido estimulada em muitos centros de pesquisas. Especialmente, detectores cintiladores produzidos com poliestireno têm sido investigados devido ao satisfatório rendimento de luz e seu baixo custo. Há um esforço dos pesquisadores que trabalham nessa área para que sejam desenvolvidos novos cintiladores que sejam mais resistentes à radiação [3,13,63].

1.1. - Estado da Arte (Revisão Bibliográfica)

Nos experimentos relacionados com os danos de radiação são levados em conta quatro aspectos, a saber:

- as substâncias presentes no processo de irradiação;
- o tipo e a qualidade da radiação ao qual o detector é submetido;
- a recuperação das propriedades após a ocorrência do dano;
- e finalmente, a composição química do detector.

Holm e col. [31] descreveram que o detector plástico SCSN38, cuja matriz é o poliestireno, quando é submetido à radiação β^- em presença de oxigênio apresenta como

efeito do dano a redução do rendimento da fluorescência (*quenching*) e a diminuição de sua transparência devido a alterações na sua cor. Entretanto, observaram que o efeito de *quenching* é reversível no decorrer do tempo e é diminuído também quando o detector é submetido ao processo de recozimento, isto é, quando recozido à temperatura semelhante à da fase de sua polimerização. Desses experimentos conclui-se haver uma correlação entre o clareamento dos centros de cor e a presença do O₂.

Estudos semelhantes sobre a recuperação do dano foram também feitos com outros tipos de detectores, por exemplo, os cristais cintiladores PbWO₄ e CdWO₄ são descritos na literatura. Kozma e col. ^[40] avaliaram o dano em cristais de tungstatos pela análise da transmitância ótica antes e após a irradiação com doses da ordem de 100 kGy. Observaram que os valores de pico de transmitância nos cristais de PbWO₄ e CdWO₄ foram reduzidos para menos de 12,5% e 8%, respectivamente. Constataram também que, decorridos 15 dias após a irradiação, há uma completa recuperação da transmitância dos cristais estudados.

Torrisi ^[61] estudou o dano da irradiação no poliviniltolueno (PVT), utilizando feixe de prótons e íons de argônio com 300 keV de energia. O PVT é um polímero orgânico que é luminescente quando é irradiado por radiação ionizante. É utilizado como a matriz polimérica de vários detectores como NE-110, NE-102a, BC400, BC404 e BC408 ^[54]. Torrisi ^[61] observou que o rendimento da luminescência é proporcional ao poder de freamento (LET) e da dose absorvida. Radiações com grande poder de freamento, por exemplo, os feixes de íons são capazes de provocar danos na base polimérica do PVT. A radiação é capaz de quebrar as ligações C-H produzindo de-hidrogenação e radicais livres com a subsequente geração de subprodutos de reação. Observou que o rendimento da luminescência é reduzido como consequência do dano produzido pela radiação. Reduções da luminescência de aproximadamente 50% foram obtidas com a irradiação com prótons e íons de argônio com energia de 300 keV e fluxo de 10¹⁴ e 10¹³ íons/cm², respectivamente.

O efeito do dano da radiação é aumentado com o poder de freamento da partícula incidente e com a dose. Torrisi ^[61] observou que nas irradiações com prótons de 60 MeV (poder de freamento de 1,1 keV/μm), a redução da luminescência foi de aproximadamente 15% no nível de dose de 1 kGy. O mesmo decréscimo foi obtido com prótons de 300 keV (poder de freamento de 65,8 keV/μm) no nível de dose de 60 kGy e com íons de argônio

de 300 keV (poder de freamento de 705 keV/ μm) no nível de dose de 500 kGy. Em síntese, o PVT irradiado com íons induz modificações drásticas no polímero. Os danos de radiação aparecem a partir de irradiações com fluxos da ordem de 10^{13} íons/ cm^2 e é verificada a produção de radicais hidrogenados e de grupos CxHy.

Toraban et al.^[60] destacaram a importância de que os macrorradicais como, por exemplo, os dímeros, exercem sobre os danos nos detectores plásticos. A explicação atualmente aceita para a formação de macrorradicais é que esses são estruturas químicas com níveis eletrônicos em estado excitado, que apresentam propriedades paramagnéticas e que atuam como *quencher*s. Esses autores levantam a possibilidade de se desenvolverem novos detectores orgânicos mais resistentes à radiação.

Golovkin et al.^[24] estudaram a resistência à radiação em 28 sistemas cintiladores orgânicos mostrando que alguns se degradavam com doses relativamente pequenas enquanto outros mostravam, no mesmo intervalo de dose, menor efeito de dano. Dentre os sistemas estudados o 1-metilnaftaleno (1MN) contendo pirazoline (R6) apresentou melhor rendimento de luz associado à maior resistência de dano às radiações do ^{137}Cs (taxa de dose de 0,06 Gy/s) e ^{60}Co (taxa de dose de 6Gy/s).

Kryshkin et al.^[42] estudaram a dependência do rendimento de luz do detector plástico constituído de poliestireno contendo 1,5% de p-terfenil (pTf) e 0,05% de POPOP (1,4-bis(2-(5-feniloxazol))-benzeno) utilizando a técnica do laser pulsante com comprimento de onda de 337 nm e uma fonte de ^{90}Sr . O plástico detector foi estudado à temperatura ambiente e submetido a diferentes doses utilizando-se uma fonte de ^{137}Cs com taxa de dose de 0,06 Gy/s. A análise do rendimento de luz mostrou um comportamento praticamente inalterado (plateau) até o nível de 0,1 kGy. A partir dessa dose observaram uma queda acentuada no rendimento de luz em função do aumento da dose. A altura de pulso (I/I_0) praticamente cai no nível de 0,1 (10%) para a dose de 10 kGy. Resultados semelhantes foram descritos por Protopopov e Vail'chenko^[54] ao estudar o detector plástico com matriz polimérica de poliestireno granulado, contendo 1,5% de p-terfenil (pTp) e 0,03% de POPOP (1,4-bis-[2-(5-feniloxazolil)]-benzeno). Do mesmo modo, Karyukhin et al.^[36] relataram o efeito do dano de radiação em vários sistemas contendo, por exemplo, o p-terfenil, o PPO, o BO (2-(4'-dimetilaminofenil)-benzoxazol). Em todos os casos mostraram que o efeito da dose em função do rendimento de luz obedece

experimentalmente a uma função gráfica contendo um platô até o nível aproximado de um kGy seguido de um decaimento a partir daquele valor.

1.1.1 - Poder de Freamento da Radiação - LET* (Transferência Linear de Energia)

Para compreender os fenômenos da danificação dos detectores pelas radiações, é necessário conhecer os processos de interação da radiação com a matéria. No caso particular dos detectores orgânicos, o dano da radiação pode ser avaliado pelas transformações químicas (danos) ocorridas no sistema detector (solventes, cintiladores, deslocadores de comprimento de onda ou *shifters*). As transformações químicas que provocam os danos são geradas pela energia que a radiação incidente transfere para os compostos do detector. Conhecer os mecanismos da transferência da energia da radiação incidente nos componentes do detector é útil para explicar a origem dos danos.

A radiação gama interage com a matéria principalmente por três processos, a saber^[15, 41]:

- a) Efeito fotoelétrico.
- b) Efeito Compton.
- c) Formação de pares.

Em qualquer um desses processos, o fóton gama ioniza o meio material do detector arrancando elétrons dos orbitais eletrônicos. Parte da energia da radiação incidente é transferida, na forma de energia cinética, aos elétrons, os quais podem ter energia suficiente para criar novas ionizações secundárias ou levar os elétrons dos componentes químicos do detector para níveis energéticos mais elevados (excitação). A energia cinética dos elétrons ejetados vai sendo reduzida ao longo do percurso à medida que o elétron interage com o meio. A perda da energia cinética dos elétrons, ao passar pelo meio material é tratada na Física como “poder de freamento (*stopping power*)” e esse mesmo assunto é tratado pelos radiobiologistas como “transferência linear de energia” ou abreviadamente *LET*^[8] o qual é definido pela razão:

$$LET = \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (1)$$

* LET é um acrônimo proveniente da locução da língua inglesa “*Linear Energy Transfer*”

sendo ΔE a perda de energia no espaço percorrido Δx . No limite, quando $\Delta x \rightarrow 0$ o LET é definido pela equação diferencial:

$$LET = \frac{dE}{dx} \quad (2)$$

Esse assunto é extensivamente tratado em compêndios de Física, Proteção Radiológica e Radiobiologia ^[11, 62].

Como se infere da TAB. 1, os elétrons livres providos de energia cinética e as radiações X e gama apresentam uma relação inversa entre o valor do LET e a energia. Em outros termos, radiações com alta energia possuem valores de LET menores.

A ionização específica exprime a quantidade de íons produzida por unidade de trajetória da radiação (íons/ μm) e é um parâmetro derivado do LET, conforme a TAB. 1.

Como se pode inferir da TAB. 2, em termos relativos, os elétrons acelerados e a radiação beta são mais eficientes para produzir íons, enquanto as radiações eletromagnéticas de baixa energia (raios X) são aproximadamente 10 vezes mais potentes, comparativamente aos fótons de maior energia (raios γ).

1.1.2 - Teoria do Alvo – Conceitos Gerais

Nos primórdios da Radiobiologia foi observado que havia uma relação direta entre a dose e o número microorganismos mortos pela exposição à radiação. A fim de expressar essa relação em termos matemáticos, foi elaborada a Teoria do Alvo. Embora a teoria tenha sido inicialmente proposta por Crowther ^[10] ela foi desenvolvida e expandida por D. E. Lea ^[10, 45] e é usualmente associada este último.

A Teoria do Alvo é estritamente um modelo aplicável quando os efeitos da irradiação satisfazem certos critérios relacionados com a dose. Esta teoria utiliza dois conceitos básicos: (1°) o **alvo**, por exemplo, uma célula inteira, parte da célula ou uma molécula química e (2°) o **hit**, definido como um evento capaz de causar um dano.

TABELA 1 – LET de vários tipos de radiação

TIPO DE RADIAÇÃO	LET (keV/μm) ⁽¹⁾
Raios X de 25 MV	0,2
Raios X de equipamentos de diagnósticos (60-120 kV)	3
Raios X de 250 kV _p	2,6 ⁽²⁾
Fótons gama do ⁶⁰ Co	0,3 ⁽³⁾
Elétrons de 1 MeV	0,3
Prótons de 10 MeV	4
Nêutrons Rápidos	50
Partículas Alfa de 5 MeV	100
Núcleos Pesados	1000

⁽¹⁾Valores compilados da referência [8]

⁽²⁾Dados extraídos da referência [1]

⁽³⁾Radiação utilizada no presente trabalho.

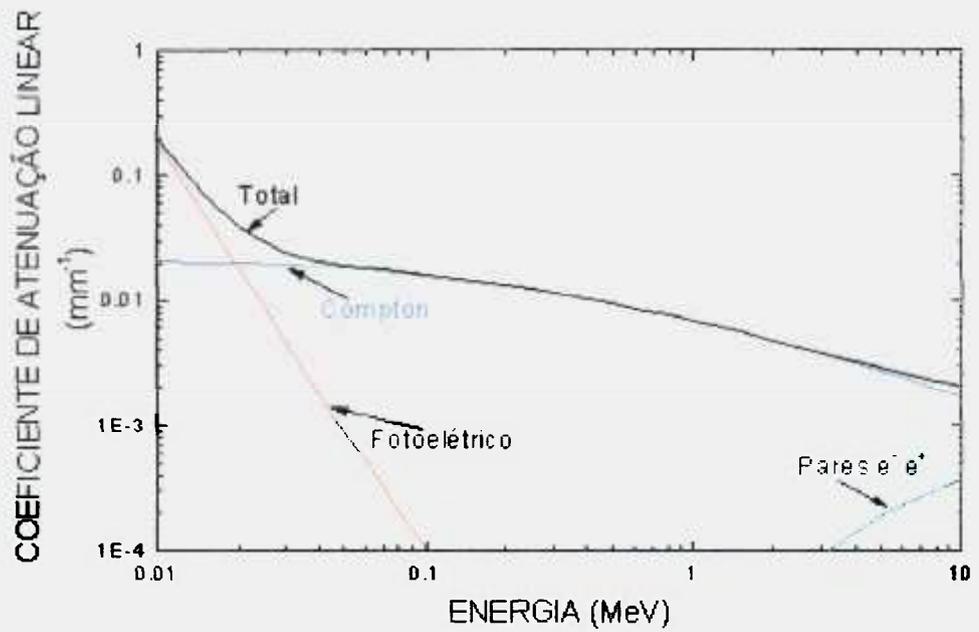


FIGURA 1 – Coeficiente de atenuação total e parcial da radiação gama no poliestireno (C₈H₈O₂)_n. Dados extraídos de Hubbell ^[34].

TABELA 2 – Ionização específica e algumas propriedades para radiações de interesse do trabalho. Dados extraídos de ^[12].

RADIAÇÃO	CARGA	ENERGIA	ALCANCE		IONIZAÇÃO ESPECÍFICA RELATIVA
			Ar	Água	
Alfa	+2	3-9 MeV	2-8 cm	20-40 μm	2500
Elétrons* e β	-1 (+1 β ⁺)	0 a 3 MeV	0-10m	0-1mm	100
X	0	eV a 100keV	mm a 10m	μ a cm	10
γ	0	10 keV a 10MeV	cm a 10 m	mm a 10 cm	1

*Elétrons acelerados.

Na Teoria do Alvo é adotado que fenômenos físico-químicos, por exemplo,

- a produção de ions,
- a excitação dos níveis eletrônicos das moléculas,
- a formação de radicais solvatados,

ao serem produzidos no próprio alvo ou nas suas vizinhanças são os responsáveis pelo efeito da radiação. Geralmente, o sistema estudado é uma população de células ou moléculas onde o efeito se manifesta. O efeito do *hit* no alvo pode provocar, por exemplo, (a) a morte da célula ou uma transformação química na molécula estudada (reação química) ou (b) a incapacidade de a célula crescer ou se dividir ou inativar uma estrutura química, por exemplo, uma enzima.

Existem algumas variantes da Teoria do Alvo que se fundamentam (a) no número *m* de alvos na estrutura estudada (células, moléculas) que necessitam ser atingidos para produzir o dano e (b) do número *n* de vezes que um mesmo alvo precisa ser atingido para que o dano se manifeste. Com base nesses elementos foram descritas na literatura três variantes da Teoria do Alvo, a saber:



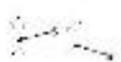
$$n = 1 \quad m = 1$$

Teoria do Alvo simples.



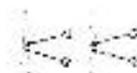
$$n > 1 \quad m = 1$$

Teoria do Alvo multi-hits.



$$n = 1 \quad m > 1$$

teoria dos multialvos.



$$n > 1 \quad m > 1$$

teoria dos multialvos-multi-hits.

A seguir será descrita a fundamentação teórica de cada uma dessas variantes da Teoria do Alvo.

1.1.2.1 - Teoria do Alvo Simples.

O princípio básico dessa teoria é que basta um *hit* em um único alvo para que o dano se manifeste.

Numa primeira aproximação, o fundamento da Teoria do Alvo pressupõe que cada evento ocorre randomicamente na estrutura irradiada, isto é, o dano produzido pelo *hit* obedece às leis da probabilidade. Há, portanto, uma chance estatística de o alvo ser ou não atingido.

O número de alvos A atingidos por unidade de dose é proporcional à quantidade de alvos íntegros na amostra, isto é:

$$A = k \cdot N \quad (3)$$

É provável que alvos já danificados sejam novamente atingidos e conseqüentemente a taxa de “destruição” dos alvos tende a diminuir com o aumento da dose, conforme mostra a FIG. 2. Nesta figura, o número de alvos atingidos cresce em função da dose. Se ao contrário, for considerada a fração de alvos (moléculas, células, etc.) que não sofrem danos, então o traçado da curva (FIG. 3) tem o aspecto inverso daquele mostrado na FIG. 2.

O número de estruturas não danificadas, ou sobreviventes, N_s , diminui segundo uma função exponencial. Se a fração N_s/N_0 dos alvos que não sofrem danos é plotada em escala logarítmica (Fig. 3 (B)) obtém-se uma linha reta.

A relação numérica dos alvos sobreviventes previstos pela Teoria do Alvo simplificada (1 hit → um dano) é expressa por uma relação exponencial descrita pela equação (4).

$$N_s = N_0 \cdot e^{-kD} \quad (4)$$

sendo N_0 o número total de alvos antes do processo de irradiação, N_s o número de alvos não atingidos ou sobreviventes, remanescentes após a aplicação da dose D , e k a constante de proporcionalidade determinada pela inclinação da reta da FIG. 3 (B).

Na equação (4), quando o produto exponencial kD for igual a 1, o termo exponencial será igual a $0,3678 \cong 0,37$, ou seja, $N_s/N_0 = 0,37$, isto é, 63% dos alvos irradiados são danificados. A dose que causa esse efeito é denominada de D_{37} .

A probabilidade $P(n)$ de ocorrer n hits no alvo é um fenômeno que pode ser calculado pela distribuição estatística de Poisson, isto é:

$$P(n) = \frac{e^{-\mu} \cdot (\mu)^n}{n!} = \frac{e^{-kD} \cdot (kD)^n}{n!} \quad (5)$$

sendo n o número esperado de *hits* no alvo. A constante k é o coeficiente angular da reta $\log(\text{dano})$ versus D e é chamada de:

- (a) “constante de inativação” ^[1] ou
- (b) sensibilidade à radiação ^[10].

Na Teoria do Alvo simplificada, tem-se o interesse particular de calcular $P(1)$, ou seja, a probabilidade de o alvo ser atingido somente uma vez ou $n = 1$. Posteriormente, serão descritos aspectos mais gerais desta teoria, a saber: a teoria dos alvos-múltiplos; a teoria dos choques múltiplos e, finalmente, a teoria dos multialvos e multi-*hits*.

O produto $kD = \mu$ representa o número médio de *hits* recebidos por cada alvo. Quando ocorrer a média de um *hit* por molécula, isto é, $\mu = kD = 1$, então D_{37} é a dose que causa, em média, 1 *hit* por alvo da população da amostra ^[10].

Para doses baixas a probabilidade de os alvos receberem um *hit* é relativamente pequena, pois os alvos, na sua maioria, não são atingidos. Para as doses altas, muitos alvos acabam recebendo vários *hits* e, portanto, a probabilidade de os alvos receberem somente um *hit* será pequena. A dose D_{37} implica que o produto $k \cdot D_{37} = 1$, isto é, os alvos recebem 1 *hit* em média. Em termos gráficos, a probabilidade de os alvos receberem somente 1 *hit* em função da dose D apresenta o perfil mostrado na FIG. 4, na qual é realçada a relação entre a dose, μ , kD , n e $P(1)$.

Nos estudos de danos de radiação, deseja-se conhecer a fração de moléculas não danificadas, isto é, a razão entre as moléculas não danificadas N_s e o número total N_0 de moléculas presentes na amostra antes de serem irradiadas (FIG. 3). Neste caso, na equação (5), para $n = 0$, a probabilidade de ocorrer zero *hit* por alvo é estimada por:

$$P(0) = \frac{N_s}{N_0} = e^{-kD} \quad (6)$$

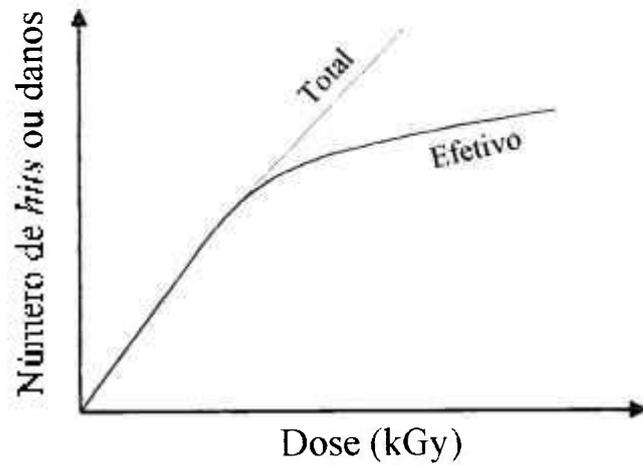


FIGURA 2 – Relação entre a dose e o número de *hits* (danos) de acordo com a Teoria do Alvo.

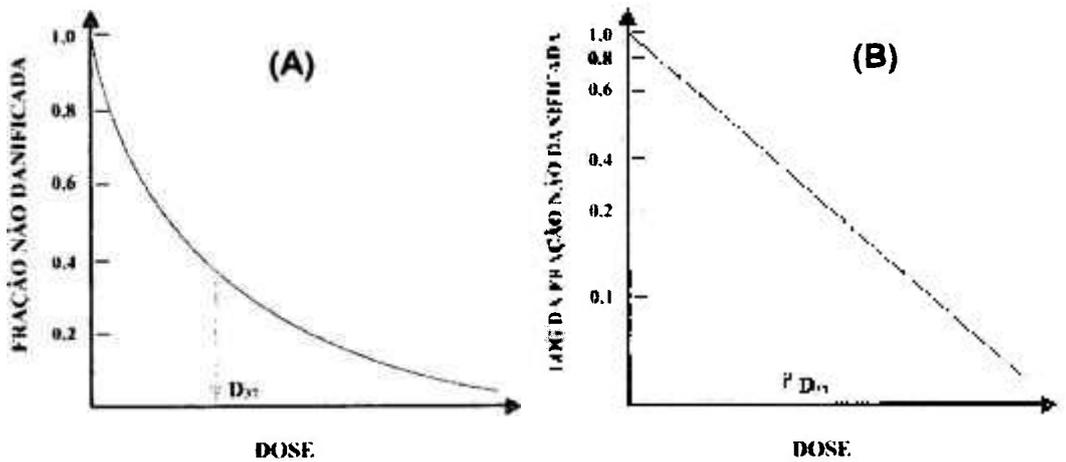


FIGURA 3 - Relação entre a dose e a fração não danificada em escala (A) linear e (B) logarítmica

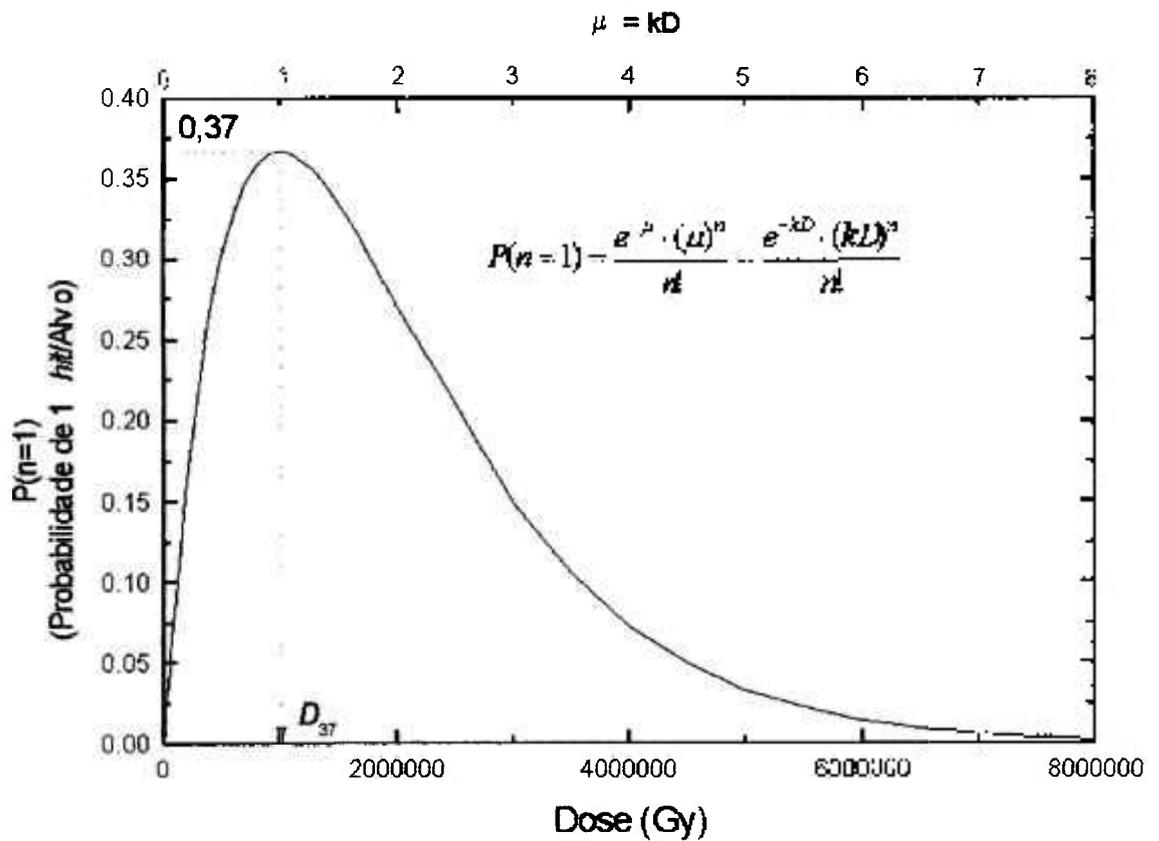


FIGURA 4 – Probabilidade $P(1)$ de os alvos receberem 1 *hit* em função da dose D . Neste esquema $k=1 \times 10^{-6} \text{ Gy}^{-1}$; μ é a média de *hits* recebidos por cada alvo (átomo, molécula, célula).

Na equação (6), se o produto $kD = 1$, significa que $N_S/N_0 \cong 0,37$, portanto a dose D que causa $N_S/N_0 = e^{-kD_{37}} = e^{-1} \cong 0,37$ é denominada dose D_{37} . A constante k e a dose D_{37} se relacionam de modo inverso, pois: $k \cdot D_{37} = 1$, portanto $k = 1/D_{37}$, e assim a equação (6) pode ser reescrita na forma:

$$P(0) = \frac{N}{N_0} = e^{-\frac{D}{D_{37}}} \quad (7)$$

Várias hipóteses ou assertivas da Teoria do Alvo constituem simplificações dos fenômenos complexos envolvidos na interação da radiação com a molécula estudada. Por exemplo, considera-se que a taxa de dose e as condições experimentais, pré e pós-irradiação não têm importância no resultado final. Entretanto, em muitas situações experimentais, estas suposições não são completamente constatadas [10, 25].

1.1.2.2 - Tamanho do Alvo

Uma das aplicações da Teoria do Alvo é o seu emprego para estimar o volume do alvo. Para este objetivo, utilizam-se os valores de D_{37} (ou k) e da constante I que representa o número de moléculas danificadas/cm³ quando irradiadas com a dose de um Gy. O tamanho do alvo irradiado é calculado obedecendo a seguinte consideração: ao expor um material à dose de D_{37} grays isto implica na geração de $D_{37}I$ moléculas danificadas por cm³. O produto $D_{37}I$ é também o recíproco do volume do alvo em cm³ [10], isto é:

$$D_{37}(\text{Gy}) \times I(\text{danos} / \text{cm}^3 / \text{Gy}) = \frac{1}{\text{Volume do Alvo}(\text{cm}^3)} \quad (8)$$

Outra forma de representar a equação (8) é:

$$V(\text{cm}^3) \times I(\text{eventos} / \text{cm}^3 / \text{Gy}) = \frac{1}{D_{37}(\text{Gy})} = k(\text{Gy}^{-1}) \quad (9)$$

sendo $V(\text{cm}^3)$ o volume da molécula-alvo.

Se o alvo for considerado esférico, seu diâmetro $d(\text{cm})$ é estimado pela equação (10).

$$d(\text{cm}) = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot k(\text{Gy}^{-1})}{\pi \cdot I\left(\frac{\text{danos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right)}} = \sqrt[3]{\frac{16}{\pi \cdot D_{37}(\text{Gy}) \cdot I\left(\frac{\text{danos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right)}} \quad (10)$$

A TAB. 3 mostra os diâmetros do bacteriófago S13 e do vírus Vaccinia estimados pela Teoria do Alvo. Como se observa na TAB. 3, algumas estruturas apresentam exatidão entre o valor da Teoria do Alvo e o valor esperado, enquanto outras mostram discrepâncias.

No tocante ao bacteriófago S13, os valores para as três radiações usadas são todos próximos de 160 Å, sendo este é o valor obtido por outras técnicas. A concordância entre os referidos valores sugere que a fage inteira é o próprio alvo da radiação e que um simples evento de *hit* na fage inativa o bacteriófago.

A Teoria do Alvo mostra discrepância na determinação do diâmetro para vírus conforme TAB. 3. Uma provável explicação para estes casos é que o volume não coincide com a estrutura vital ou sensível do alvo. Por exemplo, na TAB. 3, os diâmetros do vírus Vaccinia obtidos pela Teoria do Alvo e utilizando três tipos de radiação não mostra concordância com o valor esperado de 2000 Å. Neste caso, o diâmetro do alvo é somente uma pequena porção do vírus como um todo, equivalendo a aproximadamente 2% do volume total.

Dados de sobrevivência à radiação de grandes células com as bactérias ou fungos (fermentos, leveduras) fornecem volumes de alvo muitos menores do que o volume real dessas células. Em adição, as curvas de sobrevivência obtidas dos experimentos com radiação sobre esses grandes organismos não são freqüentemente curvas exponenciais puras. A fim de explicar diferenças nas formas (tipos) de curvas de sobrevivência, foram introduzidas modificações na Teoria do Alvo que consideram um único *hit* suficiente para

criar o dano e, assim, extensões da Teoria do Alvo têm sido formuladas; dentre elas se destacam a teoria dos multialvos e dos multi-*hits*.

1.1.2.3 - Teoria dos Multialvos.

Certas moléculas para sofrerem transformações estruturais pela radiação requerem ser atingidas (*hits*) em n regiões distintas (alvos) de sua estrutura e assim a Teoria do Alvo único deve ser estendida para atender esse caso. O fundamento para deduzir o modelo matemático da teoria dos alvos múltiplos deve considerar que a probabilidade de cada um dos n alvos não ser atingido é igual à fração das moléculas sobreviventes e é estimada pela equação (6). Por outro lado, a probabilidade de um dos alvos ser atingido é igual a $(1 - e^{-kD})$. Se a probabilidade for homogênea para todos os alvos, a probabilidade de que todos os n alvos, da mesma molécula, sejam atingidos é igual a $(1 - e^{-kD})^n$.

A condição para a molécula sobreviver é que pelo menos um dos seus alvos não seja atingido, ou seja:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - (1 - e^{-k \times D})^n \quad (11)$$

Particularmente, quando a dose D é alta a equação acima se reduz a:

$$\frac{N}{N_0} = n \cdot e^{-k \times D} \quad (12)$$

A equação (12) pode ser reescrita na forma logarítmica:

$$\log_e \left(\frac{N}{N_0} \right) = \log_e (n) - kD \quad (13)$$

TABELA 3 – Valores do diâmetro do Bacteriófago S13 e do vírus Vaccinia estimados pela Teoria do Alvo comparativamente aos seus diâmetros esperados.

		TIPO DE RADIAÇÃO		
		GAMA	X ($\lambda = 1,5 \text{ \AA}$)	ALFA (4 MeV)
$D_{37} \rightarrow$		($5,8 \cdot 10^{-7} \text{ Gy}$)	($9,9 \cdot 10^{-7} \text{ Gy}$)	($35 \cdot 10^{-7} \text{ Gy}$)
Bacteriófago S13	Teoria do Alvo	155 \AA	159 \AA	163 \AA
	Esperado		160 \AA	
		GAMA	X ($\lambda = 1,5 \text{ \AA}$)	ALFA (5 MeV)
$D_{37} \rightarrow$		($8 \cdot 10^{-10} \text{ Gy}$)	($10,4 \cdot 10^{-10} \text{ Gy}$)	($21,1 \cdot 10^{-10} \text{ Gy}$)
Vírus Vaccinia	Teoria do Alvo	310 \AA	410 \AA	700 \AA
	Esperado		2000 \AA	

Tabela modificada de [10]. $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$. Conforme indicação da referência que deu origem à presente tabela, os diâmetros do bacteriófago foram corrigidos levando em conta a contribuição dos raios delta.

O perfil gráfico da equação (13) é mostrado na FIG. 5. Para as doses altas, critério que serviu de base para a simplificação da equação (11), o resultado é uma linha reta. O coeficiente angular da reta é igual a $-k$ e é interpretado como a constante de sensibilidade à radiação da molécula. A intersecção da reta extrapolada com o eixo y representa o número n de alvos existentes na molécula.

1.1.2.4 - Teoria dos Choques Múltiplos (Multi-hits)

Esta teoria postula que algumas moléculas possuem um único alvo, mas esse deverá ser atingido m vezes a fim de transformar a molécula.

As moléculas que sobrevivem à radiação recebem $m-1$ ou menor quantidade de *hits*. Pode ser demonstrada pela distribuição de Poisson que a probabilidade de o alvo receber m *hits* obedece à seguinte seqüência de equações:

$$\begin{array}{rcl}
 0 \text{ hit} & \rightarrow & e^{-kD} \\
 1 \text{ hit} & \rightarrow & k \cdot D \cdot e^{-kD} \\
 2 \text{ hits} & \rightarrow & \frac{(k \cdot D)^2}{2!} \\
 & & \vdots \\
 & & \vdots \\
 & & \vdots \\
 (m-1) \text{ hits} & \rightarrow & \frac{(k \cdot D)^{m-1}}{(m-1)!} \cdot e^{-kD}
 \end{array}$$

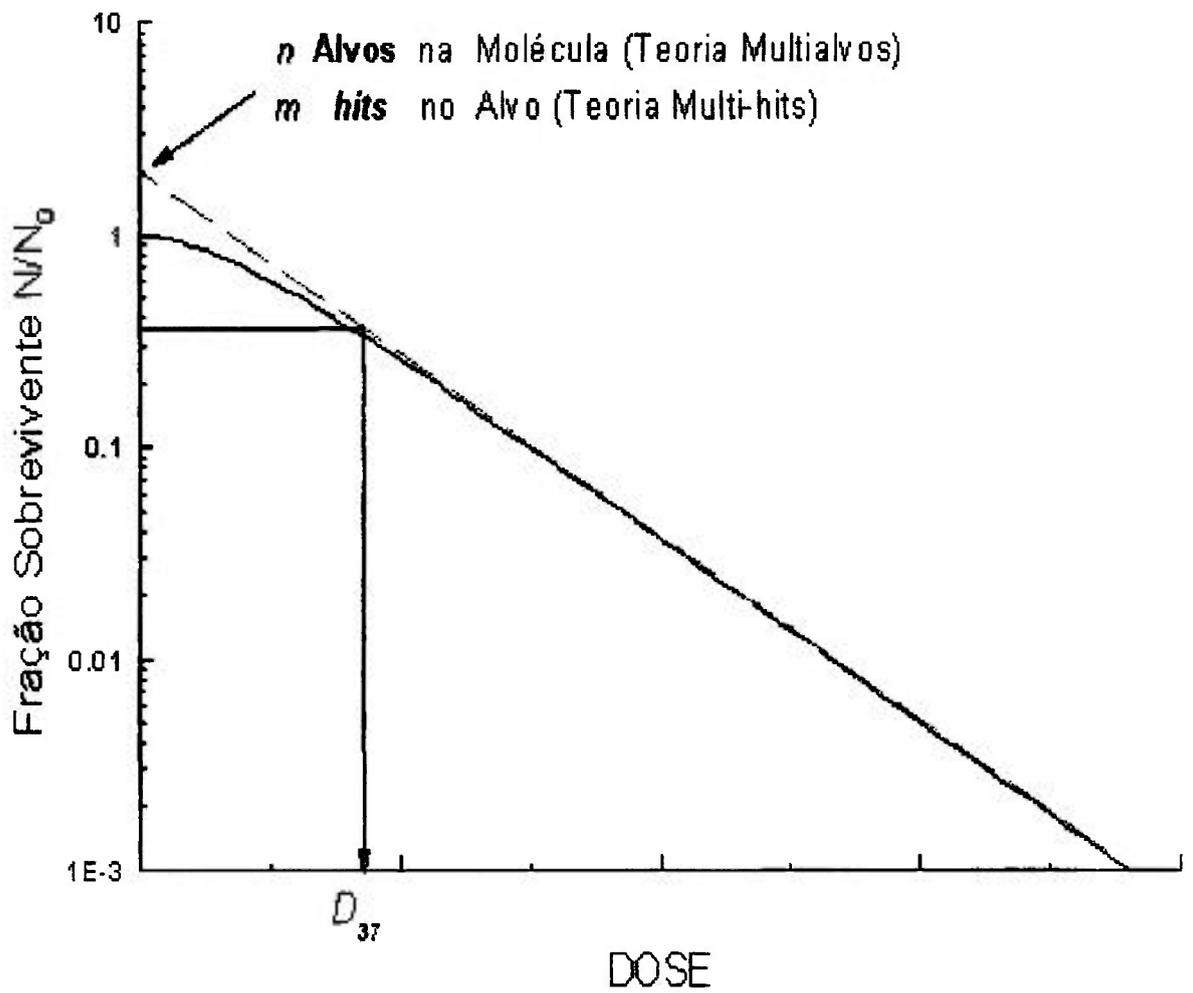


FIGURA- 5 Perfil gráfico traçado a partir da Equação (13) (curva) e sua forma simplificada (reta tracejada).

De uma população de N_0 moléculas, as N s moléculas sobreviventes são todas aquelas que recebem menos que m *hits* e, portanto, a fração N/N_0 das moléculas que não sofrem alteração será igual a:

$$\frac{N}{N_0} = \left(1 + \frac{k \cdot D}{1!} + \frac{(k \cdot D)^2}{2!} + \dots + \frac{(k \cdot D)^{m-1}}{(m-1)!}\right) \cdot e^{-k \cdot D} \quad (14)$$

ou

$$\frac{N}{N_0} = e^{-k \cdot D} \cdot \sum_{i=0}^{m-1} \frac{(k \cdot D)^i}{i!} \quad (15)$$

Esta expressão não representa uma relação exponencial pura, entretanto o seu traçado gráfico é semelhante ao da FIG. 5, sendo que o valor extrapolado da parte reta pode ser interpretado como o número m de *hits* requeridos para provocar a transformação química da molécula irradiada. O coeficiente angular da parte reta é o valor k que pode ser usado como uma medida relativa da radiosensibilidade da molécula à radiação.

Nos estudos experimentais do dano molecular produzido pela radiação, é aconselhável elucidar a adequação da aplicação da teoria de multialvos ou de multi-*hits* aplicando-se os dois modelos ao conjunto de dados obtidos. Entretanto, isso se tem mostrado raramente possível [10].

1.1.2.5 - Teoria Multialvos-Multi-*hits*

Uma combinação das teorias dos multialvos e dos multi-*hits* é também formulada. Neste caso, pressupõe-se que a molécula irradiada contenha n alvos e individualmente eles devem ser atingidos por m eventos para produzir o dano na molécula.

O modelo matemático para determinar a fração das moléculas que sobrevivem à ação da radiação, de acordo com esta teoria, é:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - (1 - e^{-k \cdot D} \cdot \sum_{i=0}^{m-1} \frac{(k \cdot D)^i}{i!})^n \quad (16)$$

Embora esta teoria tenha sentido lógico-matemático, a perspectiva efetiva de sua aplicação é remota por ser demasiadamente complexa para a interpretação dos dados.

1.1.2.6 - Aspectos da Teoria do Alvo Relacionados com os Detectores Orgânicos

Os detectores orgânicos são constituídos por elementos químicos leves possuindo número atômico baixo. Os seus componentes básicos são: o hidrogênio, o carbono e o oxigênio, como, por exemplo, o detector plástico na base de poliestireno $(C_8H_8O_2)_n$. Nesses detectores o efeito Compton é o principal tipo de interação a partir de energia de 0,1 MeV, como se infere da FIG. 1. No efeito Compton, o fóton gama ou X interage principalmente com os elétrons orbitais das camadas mais externas ejetando-os e transferindo para esse elétron parte da energia do fóton γ incidente. Deste processo resulta:

- 1º) um elétron ejetado com energia cinética suficiente para ionizar o meio e
- 2º) um fóton espalhado com energia inferior à energia do fóton γ inicial e que, na seqüência, poderá sofrer novas interações: Compton ou fotoelétrico dependendo probabilisticamente de sua energia remanescente (FIG. 1).

Na transferência de energia do fóton γ incidente para o meio absorvedor, é transferida energia suficiente para ionizar ou fragmentar várias moléculas do meio. O elétron que recebe a energia do fóton incidente pelo efeito Compton é impelido imediatamente para fora de sua molécula com energia cinética suficiente para formar vários íons:

- 1º) a molécula desprovida do elétron (ion positivo) e

2º) o elétron ejetado (íon negativo).

Nesse processo, a molécula ionizada e o elétron ejetado caracterizam a ionização primária. Pelo fato de o elétron ejetado possuir energia cinética suficiente para continuar a ionizar e a excitar várias moléculas no seu trajeto, os novos íons são denominados de íons secundários. Os íons e⁻ secundários são também chamados de raios delta.

Os raios delta são freados durante o seu percurso por vários processos, dentre os quais, os mais importantes são: (a) ionização, (b) excitação e (c) radiação de freamento (bremsstrahlung). Os raios delta, por sua vez, são capazes de gerar várias novas ionizações. O número de ionizações ou excitações é proporcional ao LET. Apesar dos elétrons possuírem LET (~0,3 keV/μm) semelhantes aos fótons (γ ou X), apresentam, entretanto, poder de ionização cerca de 100 vezes maior do que os fótons, conforme TAB. 1 e 2. Praticamente, a maioria dos íons produzidos ocorre num espaço muito pequeno, da ordem de alguns nanômetros, ao redor da ionização primária. Este pequeno espaço é também chamado de evento de transformação química (reação), dano ou inativação*.

No material irradiado, a distribuição dos danos moleculares é aleatória, isto é, não há nenhum modo de prever o local exato no qual o evento ocorrerá. O número de eventos I produzidos no meio é diretamente proporcional à dose D , sendo $c(\text{eventos}/\text{Gy}/\text{cm}^3)$ o fator de proporcionalidade, isto é:

$$I\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3}\right) = c\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right) \cdot D(\text{Gy}) \quad (17)$$

sendo D a dose em Gy. No ar, o evento “produção de íons” tem como constante o valor

$c=1,65 \cdot 10^{14} \left(\frac{\text{ions}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right)$. Mais genericamente, para outros eventos e outros materiais, além

do ar, a constante $c\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right)$ pode ser calculada pela equação a seguir:

* O termo inativação é mais usado na temática biológica para se referir às células dos tecidos biológicos.

$$c\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right) = \left(\frac{d}{dD} (No \cdot e^{-k \cdot D})\right)_{D=0} = k(\text{Gy}^{-1}) \cdot No\left(\frac{\text{Moléculas Iniciais}}{\text{cm}^3}\right) \quad (18)$$

Considerando que os eventos causadores dos danos químicos sejam distribuídos aleatoriamente no volume do detector, então é possível usar a distribuição de Poisson para determinar a probabilidade de as moléculas receberem $n = 0, 1, 2,$ ou mais eventos. Isto não informa quantas moléculas serão danificadas, pois muitos dos eventos ocorrem em regiões da molécula que não são capazes de produzir danos químico, ou porque:

- a) não alcançam o nível energético da barreira de potencial da reação química que causa o dano ou
- b) apesar de ocorrer um dano químico esse é regenerado.

No segundo caso, item (b), tem-se como exemplo a formação de dímeros instáveis D^* , formados às custas de energia de excitação dos elétrons- π , fenômeno típico que ocorre nas moléculas X de solventes orgânicos aromáticos, por exemplo, nas moléculas X de tolueno que são elevadas ao estado excitado X^* . O dímero D^* retorna à forma monomérica quase que instantaneamente ($\sim 10^{-12}$ s), conforme esquema abaixo: [7, 47].



A probabilidade P para ocorrer um dano em função do número n de *hits* pode ser prevista pela fórmula da distribuição de Poisson, a saber:

$$P(n) = \frac{e^{-V \cdot I} \cdot (V \cdot I)^n}{n!} \quad (20)$$

sendo V o volume da molécula e $V \cdot I$ o número médio de eventos causadores de danos por molécula [25].

As equações (5) e (20) têm a mesma fundamentação teórica e, portanto, conclui-se que:

$$V(\text{cm}^3) \times I\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3}\right) = k\left(\frac{1}{\text{Gy}}\right) \times D(\text{Gy}) \quad (21)$$

A probabilidade, calculada pelas equações (5) ou (20), permite determinar a fração de moléculas que recebem n hits, mas não fornece informações sobre a fração de moléculas que seria danificada pela dose D . A equação (21) é útil para inferir o volume sensível V_s da molécula que, ao ser atingida por um *hit*, produz o dano. Neste caso, a premissa básica é que, se o volume sensível V_s da molécula for atingido, ela será danificada, caso contrário, não será afetada. O volume sensível V_s pode ser muito menor (ou maior) do que o volume real da molécula; por exemplo, no contexto de uma célula, o volume sensível é o do DNA e não o volume da célula toda. Se cada molécula contiver um volume sensível V_s , então a probabilidade $P(0)^*$ representa a fração das moléculas que não tiveram seus V_s atingidos pela radiação. Se N_0 é o número total de moléculas e N é o número de moléculas não danificadas pela radiação, a probabilidade de sobrevivência é N/N_0 ou:

$$P(0) = \frac{N}{N_0} = e^{-V_s \cdot I} \equiv e^{-k \cdot D} \quad (22)$$

Esta equação é representada graficamente pela curva de sobrevivência mostrada na FIG. 3. Uma das aplicações desta equação é a determinação do volume sensível de uma molécula.

Na equação (22), o produto $V_s \cdot I = k \cdot D$ e quando $D = 1$ Gy tem-se $V = k / I$. Mas, pela equação (20) $I = k \cdot N_0$ e, portanto, o volume sensível de uma molécula pode ser estimado por:

$$V_s\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{Molécula}}\right) = \frac{1}{N_0\left(\frac{\text{Moléculas}}{\text{cm}^3}\right)} \quad (23)$$

As equações (23) e o recíproco da equação (8) são equivalentes.

* $P(0)$ é probabilidade de as moléculas sofrerem zero *hit*, isto é, não sofrerem a ação (danos) da radiação.

O uso da Teoria do Alvo tem sido também utilizada para estimar o peso molecular como, por exemplo, na determinação da massa molecular de enzimas^[10,25,45]. Se uma molécula irradiada tem densidade ρ (g/cm^3), então a massa molecular da molécula é calculada pela equação:

$$M\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = V_s (\text{cm}^3) \times \rho\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \times N_A (\text{mol}^{-1}) \quad (24)$$

sendo N_A o número de Avogadro $\cong 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

A Teoria do Alvo é um modelo que foi inicialmente usado para explicar a morte de células pela radiação. Este modelo foi estendido a outros campos de interesse, especialmente o das moléculas orgânicas^[37,38,48,51,55,56].

Uma das limitações da Teoria do Alvo é que ela falha quando a amostra é irradiada em solução líquida. Neste caso, os radicais livres produzidos na solução reagem com a amostra. Por exemplo, na irradiação de moléculas em solução aquosa são gerados H^+ , OH^- , peróxidos e outros produtos de radiólise que se difundem por distâncias apreciáveis e reagem com os compostos químicos da amostra.

Kempner e Schlegel^[38] usaram a Teoria do Alvo para determinar o peso molecular de enzimas. Observaram que as enzimas em solução líquida foram pelo menos, duas ordens de magnitude mais sensíveis à radiação comparativamente à irradiação da molécula seca. Por isso, até o momento, quando se utiliza a Teoria do Alvo com o único interesse de determinar o volume molecular, a irradiação deve ser conduzida com a molécula seca. O volume da molécula calculado por essa teoria pode não coincidir com o volume esperado, mas este fato não invalida o uso da Teoria do Alvo. O volume por ela estimado dá uma informação fundamental: se o volume sensível V_s for menor do que o verdadeiro, a Teoria do Alvo presta a informação de que existe um volume especial na molécula, que é a região funcional ou ativa para a ocorrência do dano. Ao contrário, se o volume V_s é maior do que aquele esperado tem-se a informação da ação de radicais que são gerados no meio e que, mesmo gerados a distância, são capazes de danificar a molécula. A distância da formação desses radicais, inferida pela diferença entre os diâmetros de V_s e da molécula, pode dar informações sobre a natureza dos radicais formados. Radicais pequenos são capazes migrar

com maior velocidade podendo ser gerados a distâncias maiores da molécula teste, mas assim mesmo atingi-la.

1.1.3 - Teoria dos Compartimentos

A ação da radioatividade em moléculas complexas ou em meios contendo outras moléculas pode produzir vários subprodutos. Esse é o caso de irradiação de cintiladores como o PPO em solução de tolueno. Em consequência, a curva de degradação das moléculas irradiadas reflete também a complexidade das reações químicas produzidas. Nesses casos a determinação dos parâmetros de regressão não é trivial, como aquele mostrado na FIG. 5 e descrito pela Teoria do Alvo e a curva de sobrevivência não será constituída de um único termo exponencial.

Uma solução para abordar esses fenômenos complexos é fazer uso da Teoria dos Compartimentos. Nesta abordagem, cada composto é representado por um compartimento para representar a concentração da molécula irradiada, e outros compartimentos estão relacionados a cada um dos subprodutos gerados os quais estão também sofrendo transformações em consequência da ação de danos por parte da radiação incidente.

A Teoria dos Compartimentos, também conhecida como Análise Compartmental, tem como origem os estudos cinéticos com traçadores radioativos naturais, divulgados desde a década de 20 [2].

O mérito da primeira abordagem da Teoria dos Compartimentos, incluindo definições e terminologias, se deveu ao clássico trabalho de Zilversmit et al.^[68] de 1943. Em seguida, surgiram importantes contribuições que aprimoraram e complementaram a terminologia e o tratamento matemático da teoria compartmental. Destacam-se nessa fase os trabalhos de Sheppard^[58], Shepard e Householder^[57] e Berman e Shoenfeld^[4]. Os mais recentes avanços da análise compartmental se devem à utilização dos recursos dos computadores. O advento dessas máquinas, junto com a disponibilidade de instrumentação mais sensível, tem permitido alcançar um aprofundamento substancial na interpretação dos dados, principalmente naqueles de natureza cinética^[5].

A Teoria dos Compartimentos, estruturada em equações diferenciais, não é a única opção de análise. Outras alternativas estão presentes na literatura, como, por exemplo: (a) equações integrais ^[23]; (b) análise de redes; (c) abordagens probabilísticas ou estocásticas (método de Monte Carlo) e (d) inteligência artificial (rede neural). Entretanto, nenhuma dessas alternativas alcançou, até o momento, a popularidade da teoria da análise compartimental ^[2].

A Teoria dos Compartimentos é um poderoso instrumento para a interpretação de dados cinéticos sendo aplicada aos estudos da Biologia, Fisiologia, Farmacologia, Física e Engenharia. A análise compartimental é uma ferramenta matemática útil para explicar os mecanismos envolvidos no sistema em estudo. As equações matemáticas geradas do modelo proposto são utilizadas para elaborar previsões sobre o fenômeno estudado. A validação do modelo é confirmada pela exatidão entre os dados experimentais e aqueles gerados pelas equações do modelo. Se os valores teóricos discordarem dos dados experimentais o modelo deverá ser reavaliado e redesenhado. Esse processo de análise é praticado há séculos pelas ciências físicas e tem sido, mais recentemente, utilizado pelas ciências biológicas.

O programa AnaComp (Análise Compartimental)^[46] é um código computacional projetado para a análise de dados cinéticos em termos de modelos. Ele permite a simulação e o ajuste de dados fazendo uso de uma "linguagem" que traduz a simbologia da análise compartimental. O programa AnaComp é um software de múltiplas aplicações, projetado para ajustar dados experimentais, a modelos matemáticos definidos pelo usuário. Por modelo matemático é entendido um conjunto de equações diferenciais, contendo parâmetros conhecidos ou que se deseja conhecer a partir dos dados experimentais.

No programa AnaComp^[46], a entrada dos dados deverá conter (a) os valores "X", que no presente estudo representam a dose de irradiação, (b) as constantes "k" de associação entre os compartimentos ou componentes químicos, (c) os parâmetros "SIGMAS" e (d) as condições iniciais de concentração de cada compartimento. Os parâmetros SIGMAS relacionam as medidas "X" com os diversos compartimentos. Na entrada de dados cada conjunto deve ser antecedido por uma palavra-chave que caracteriza os dados e assim é usado:

“TEXTO” para identificar o ensaio;

“DADOS” para preceder a entrada dos pares de valores “X” da dose e “Y” da concentração;

“KS” para introduzir as estimativas das constantes de transformação do compartimento “i” para o compartimento “j”;

“CONdições iniciais” para introduzir os valores de concentrações iniciais de cada compartimento e

“SIGMAS” para introduzir os coeficientes de proporcionalidade que a medida experimental representa ou “vê” em cada compartimento.

Ao utilizar a Teoria dos Compartimentos, a primeira etapa dessa análise é desenhar o modelo compartimental proposto para explicar os dados experimentais; por exemplo, o modelo da FIG. 6, é utilizado para representar o decaimento de um radioisótopo “pai” que se desintegra em outro radioisótopo “filho”, este também radioativo, que decai para um elemento estável.

O modelo compartimental mostrado na Figura 6 é representado matematicamente pelo conjunto de equações diferenciais seguintes:

EQUAÇÃO DIFERENCIAL	CONDIÇÃO INICIAL
$\frac{df_1}{dt} = -k_{1,2} \times f_1$	$F_1(0) = 1$
$\frac{df_2}{dt} = k_{1,2} \times f_1 - k_{2,0} \times f_2$	$F_2(0) = 0$

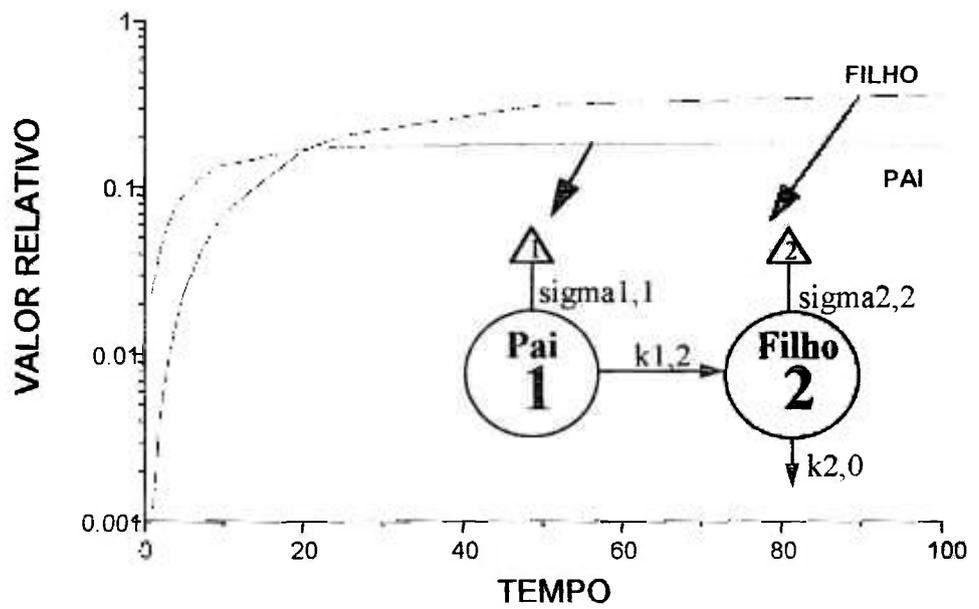


FIGURA- 6 Exemplo de modelo compartimental para representar o decaimento de dois elementos radioativos tipo pai → filho, mostrando os principais elementos gráficos da Teoria dos Compartimentos.

1.1.4 – O Parâmetro G (Danos/100 eV) – Rendimento Químico da Radiação

Em termos químicos, a literatura tem utilizado dois parâmetros para comparar e quantificar o efeito da radiação sobre os sistemas químicos, a saber: G e w^* .

O rendimento químico da radiação, parâmetro G

$$G = \frac{\text{número de moléculas alteradas}}{100\text{eV}} (\mu\text{mol} / J) \quad (25)$$

Uma tabela de valores representativos de G para meios gasosos irradiados com raios beta é descrito por Lea ^[45] e Cassaret ^[10].

TABELA 4 – Valores de G para alguns tipos de reações químicas induzidas por radiação beta.

TIPO DE REAÇÃO	$G = \frac{\text{número de moléculas alteradas}}{100\text{eV}}$
Decomposição de NH_3	3,60
Síntese de NH_3	0,60
Polimerização de C_2H_2	78,0
Decomposição do CO_2	0,12

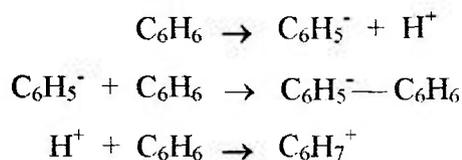
Quase toda reação química pode ser induzida pela radiação ionizante. Naturalmente, os parâmetros G e LET estão de certo modo correlacionados ^[1,10,12].

Os íons e moléculas excitadas geram radicais livres R , por exemplo, R^+ , R^- ou R^* , sendo o sinal (-) usado para indicar que a molécula incorporou um dos elétrons ou perdeu uma carga positiva (próton); o sinal (+) é usado para indicar que o radical dispõe de um excesso de cargas positivas, por exemplo, moléculas ou átomos que perderam elétrons no processo da ionização; e o sinal (*) é reservado para indicar moléculas que tiveram orbitais

Os parâmetros G e w estão relacionados pelas equações 32 e 33 descritas em Material e Métodos (pg.46).

eletrônicos levados do estado fundamental para estados excitados. Uma das características desses radiolíticos é que são quimicamente muito reativos e dão seqüência a uma cadeia de reações. São esses processos físico-químicos que resultam no dano do detector.

Laverne e Araos ^[44] estudaram a produção de radicais no processo de radiólise do benzeno. O tolueno se diferencia do benzeno pela presença do radical metila (CH₃) em sua estrutura e, portanto, estudos de danos de radiação relacionados com o benzeno podem acontecer também com o tolueno. Estes autores irradiaram benzeno em uma cubeta de quartzo contendo 4 mL de amostra purgada com nitrogênio, utilizando uma fonte de ⁶⁰Co com a taxa de dose de 9,6 kGy/h. Relataram que o principal produto da radiólise foi a formação do dímero CH₆-CH₆. As reações envolvidas foram descritas como segue:



O maior produto da radiólise do benzeno foi o bi-fenil apresentando rendimento de aproximadamente $G = 0,07$ moléculas/100eV. Laverne e Araos ^[44] fundamentados no baixo valor de G concluíram que o benzeno é praticamente inerte à radiação.

1.1.5 – Resenha dos Trabalhos sobre os Danos de Irradiação nos Detectores Orgânicos – O Enfoque da Contribuição do Presente Trabalho

Apesar dos detectores serem constituídos de vários elementos químicos, a maioria das pesquisas de danos de radiação avalia o seu efeito global ^[9,17,18,21,26,39,40,50,53,63,65,66,69]. Esses estudos são apropriados quando são usados para comparar diferentes tipos de detectores ou para avaliar a resistência ao dano de radiação em condições encontradas em ambientes de alta taxa de dose. Outrossim, o exame do “dano total” no detector não é satisfatório para deduzir as causas da perda de qualidade do detector em si. Por exemplo, nos detectores orgânicos o dano pode acontecer devido:

- a) ao desarranjo na matriz da cadeia polimérica (por exemplo poliestireno) como descrito por Chong et al. ^[13] ou
- b) a quebra ou degradação do componente cintilador (por exemplo PPO).

Além disso, a degradação do detector orgânico é um assunto complexo que necessita de estudos que incluam o cerne do sistema detector, isto é, os cintiladores. No campo da físico-química, tem sido usada radiação gama e X na pesquisa das interações entre os radicais livres (radiolíticos) e substratos ^[22,27,28,52]. Entre os radicais livres, quando o meio contém água, o elétron solvatado (e_s^-) é de interesse especial porque é o principal produto de radiólise nos materiais irradiados, conforme descrito por Getoff ^[22] e Haofang et al. ^[27,28].

Os estudos de radiação são intrinsecamente semelhantes às reações químicas. A concentração dos radicais livres formados é proporcional à taxa de dose, i.e., depende do número de fótons que interage com o material. Assim, Haofang et al. ^[28], estudando o etanol irradiado, descreveram a cinética química usando o modelo matemático seguinte:

$$\frac{d[e_s^-]}{dt} = k_1 \cdot D^* - k_3 \cdot [e_s^-] \cdot [CH_3CHO] - k_2 \cdot [e_s^-] \cdot [C_6H_5COCH_3]$$

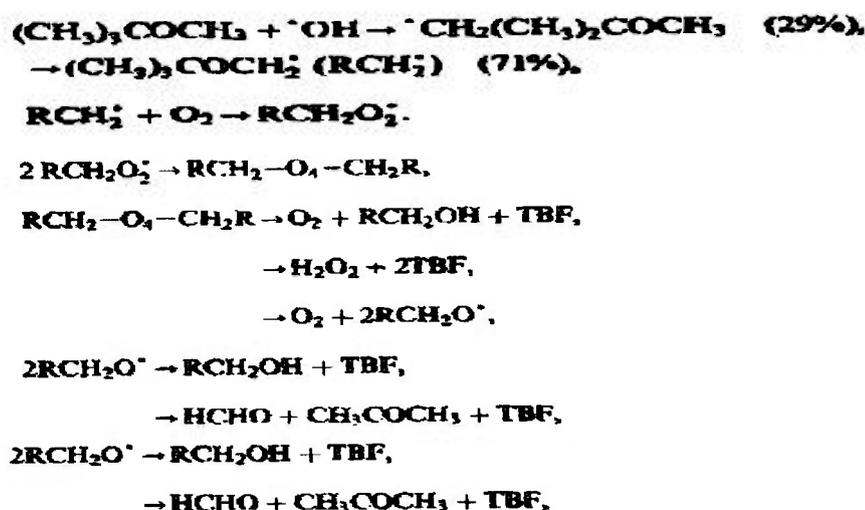
sendo $[e_s^-]$ a concentração do elétron solvatado, D^* é a taxa de dose, k_1 é o rendimento químico inicial de $[e_s^-]$. A reação foi considerada como de segunda ordem e a dose foi considerada como um “composto químico”.

Apesar da importância dos mecanismos que provocam danos nos detectores devidos à ação da radiação, poucos estudos são descritos na literatura particularizando os componentes químicos dos detectores. Por exemplo, um determinado componente cintilador pode ser altamente eficiente para converter a energia da radiação em fótons de luz, porém pode ser instável do ponto de vista energético, isto é, possuir vida curta. Chong et al. ^[13] observaram que detectores dopados com 0,7% de 2,5-bis-(stiril-4)-oxadiazol + 0,025% de POPOP são eficientes na produção de fótons de luz. Esses detectores, porém, não são resistentes à radiação intensa.

Similarmente, Protopopov e Vasil'chenko ^[54], estudando a radiosensibilidade de sistemas detectores com fibras óticas à radiação gama do ^{137}Cs , submetidos à dose de até 10^4 Gy na taxa de dose de 0,06 Gy/s, em experimentos realizados na temperatura ambiente,

observaram que o sistema detector PSM-115 (matriz polimérica de poliestireno granulado, contendo 1,5% de para-terfenil (p-Tp) e 0,03% de POPOP (1,4-bis-[2-(5-feniloxazolil)]-benzeno) apresentou melhor desempenho comparativamente aos outros detectores analisados).

Quando a radiação interage com compostos orgânicos em fase líquida, geralmente ocorrem subprodutos provenientes de vários processos. Stefan e al. ^[59], estudando o efeito de raios X no metil ter-butil éter (MTBE), propuseram um modelo químico capaz de gerar principalmente o TBF (tert-butil formato) por diferentes rotas de reações que levam em conta a capacidade de a radiação produzir radicais livres capazes de decompor o MTBE, gerando principalmente o TBF, conforme o esquema proposto abaixo:



Crittenden et al. ^[14], sugeriram que o uso de modelos cinéticos enriquece a qualidade da informação. Os modelos cinéticos de reação requerem a descrição dos mecanismos da reação e de seus parâmetros denominados constantes fracionais de reação.

Como descrito por Hardison et al. ^[29], o radical elétron aquoso e_{aq}^- constitui um dos mais importantes componentes das reações induzidas pelas radiações ionizantes.

Vários autores ^[6,26,30,66] descreveram que o rendimento de luz e a transparência dos detectores diminuem quando são expostos a fortes campos de radiação. A perda destas propriedades é afetada diferentemente por vários fatores, a saber, a intensidade de dose absorvida, a taxa de dose, a temperatura e a composição do gás do meio ambiente durante a irradiação.

Pla-Dalmau et al.^[53] estudaram os danos de radiação usando diferentes taxas de dose e condições de pressão. Ressaltaram que a compreensão dos mecanismos detalhados na degradação da cadeia polimérica é necessária quando se deseja desenvolver novos detectores resistentes à radiação.

Quando se requer detector resistente à radiação, é importante conhecer a energia de ativação dos processos de quebra dos componentes do detector. Além disso, os fenômenos relacionados com os danos de radiação contêm muitas informações relacionadas com as propriedades físicas e químicas dos detectores^[6,18,19,21,26,30].

Neste trabalho foram avaliados os danos da radiação, em detector orgânico, utilizando-se a Teoria do Alvo e da Análise Compartimental. A Análise Compartimental foi utilizada para interpretar o decaimento do cintilador PPO e de seus produtos de degradação provenientes dos radicais livres produzidos no tolueno.

Foi proposto um modelo matemático preditivo, baseado na teoria dos compartimentos, para a análise da degradação química do PPO.

2. - OBJETIVOS

O propósito deste trabalho é avaliar os efeitos de danos no detector orgânico isolando o efeito do dano no cintilador PPO. O dano ocasionado pela radiação será apreciado pelos seguintes parâmetros:

- I. Estudar os produtos gerados na degradação química do cintilador PPO pela ação da radiação e desenvolver um modelo matemático, usando a Teoria dos Compartimentos, descrevendo-o com equações diferenciais para relacionar a concentração do cintilador e de seus produtos de degradação.
- II. Avaliar a sensibilidade do sistema detector orgânico em relação à radiação.
- III. Avaliar os níveis de doses que comprometem a qualidade do detector estimando o nível de dose que leva o sistema detector a perder a metade da sua eficiência (rendimento na produção de luz pela análise da altura de pulsos).

- IV. Estudar a transparência aos fótons de luz gerados pelo cintilador medida pela transmitância ótica das amostras irradiadas (determinação do coeficiente de redução da transmitância em função da dose (kGy^{-1})).
- V. Aplicar a Teoria do Alvo para determinar os volumes sensíveis à radiação dos alvos do soluto cintilador (PPO).

Da combinação da Teoria do Alvo e da Teoria dos Compartimentos (Análise Compartmental) estimar os parâmetros relacionados com as energias químicas envolvidas nos processos de danos de radiação, a saber:

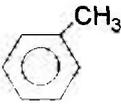
- as constantes de degradação ou formação em função da dose (parâmetros k (kGy^{-1}) e D_{37} (kGy)),
- G (nº de moléculas formadas ou decompostas por 100 eV de energia absorvida ou no SI em $\mu\text{mol/J}$)
- w (energia necessária para produzir um determinado efeito ou dano)

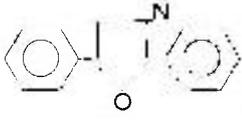
3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

O objeto de estudo do presente trabalho é a análise de dano da radiação no soluto cintilador do detector orgânico líquido PPO (1%, massa/volume).

3.2 Substâncias Químicas

O tolueno (C_7H_8)  P.A. da Merck, Alemanha, foi escolhido como solvente devido ao fato de não sofrer polimerização no processo de irradiação e ser um dos solventes mais utilizados nas formulações de soluções cintiladoras. Embora os plásticos cintiladores sejam preferíveis nas aplicações da física de altas energias ^[63], o líquido cintilador foi usado no presente trabalho pelo interesse em separar o efeito de danos em cada constituinte do sistema detector. Por ser o plástico cintilador produzido com monômeros que são polimerizados quando irradiados, optou-se no presente trabalho pelo uso do tolueno, que não é polimerizável, é estável e pode ser separado do soluto cintilador PPO por simples evaporação.

2,5-difeniloxazol (PPO) ($C_{15}H_{11}NO$)  P.A. da Sigma Chemical Co. (E.U.)

3.3 – Métodos

3.3.1 – Exatidão do Processo de Irradiação

No processo de irradiação foi utilizado um irradiador Gammacell (GAMMA CEL 220 AECL). As amostras contendo as soluções foram dispostas na parte central da mesa do irradiador, empilhadas quando necessário, conforme esquema da FIG. 7.

A fim de assegurar a exatidão das doses recebidas nas amostras do sistema detector a dose de irradiação foi aferida utilizando dosímetros de alanina/RPE fornecidos e medidos pela equipe do Serviço de Calibração e Dosimetria do Departamento de Metrologia das Radiações – NM (Laboratório de Doses Altas) do IPEN/CNEN-SP.

Na TAB. 5, encontram-se os valores obtidos desses controles.

Conforme se infere dos resultados da TAB. 5 e FIG. 8, os dados de dose prevista pelo sistema de irradiação e os obtidos com o dosímetro de alanina mostram uma estreita correlação ($r = 0,9961$ $P < 0,0001$) assegurando que as doses fornecidas pelo sistema irradiador satisfazem o teste da exatidão.

Amostras contendo o cintilador PPO (1%, g/mL) diluído em tolueno, foram preparadas e irradiadas com doses diferentes, usando-se um irradiador de ^{60}Co com taxa de dose de 6,46 kGy/h (1,8 Gy/s). As doses foram estendidas até 1000 kGy, para acentuar a produção dos danos e definir melhor as curvas de concentração dos produtos químicos formados.

**IRRADIAÇÃO DE
FRASCOS COM
LÍQUIDO CINTILADOR**

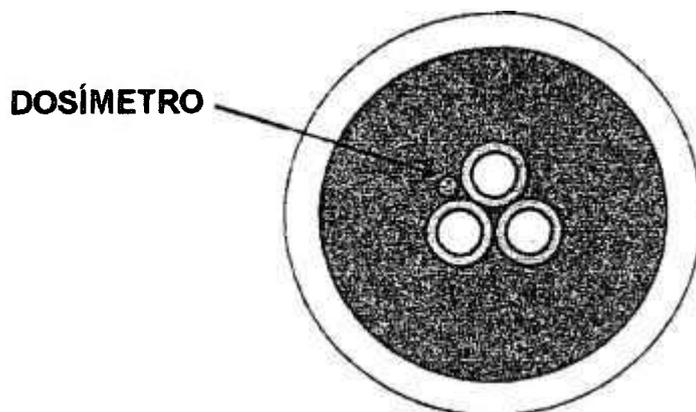
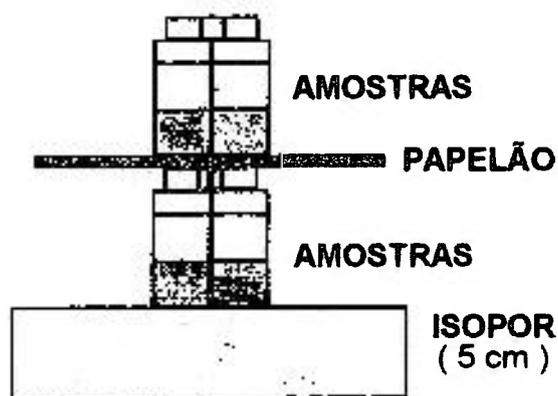


FIGURA 7 – Esquema da distribuição das amostras e dos dosímetros tipo alanina/RPE na câmara de irradiação do irradiador GammaCell.

TABELA-5 Comparação entre os valores esperados pela irradiação das amostras no irradiador Gammacell (valores previstos) e valores experimentalmente determinados com dosímetros de alanina/RPE.

AMOSTRA	DOSE (kGy)	
	PREVISTA (Gammacell)	DOSÍMETRO Alanina/RPE
1	1	1.1
2	10	10.9
3	20	20.3
4	30	29
5	40	40.8
6	50	45.5
7	60	56
8	70	60
9	80	75
10	90	*
11	100	*

* Valores não avaliados (região de saturação)

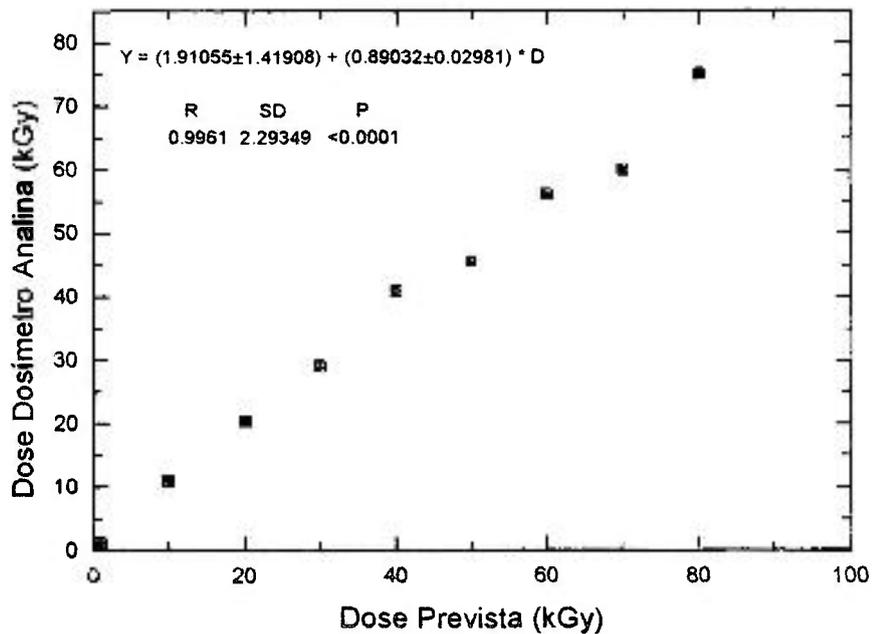


FIGURA 8 – Correlação linear entre a dose prevista e a medida com dosímetro de alanina

Foram preparados três lotes de 20 amostras, em duplicata, contendo o cintilador PPO (40 frascos) e 40 frascos contendo somente o solvente tolueno (para servir como branco de irradiação). Todos esses frascos foram irradiados num intervalo de dose de 0 a 1000 kGy conforme os procedimentos já descritos anteriormente.

Após a irradiação, o tolueno contido nos frascos, foi evaporado em estufa a 40 °C. Subseqüentemente, foi adicionado 10 mL de tolueno não irradiado (ressuspensão).

Uma pequena fonte de ^{137}Cs foi utilizada para estudar a variação da produção de luz das amostras irradiadas. Em cada amostra, a fonte de ^{137}Cs foi colocada no fundo do frasco (face exterior) e posicionada na câmara de medida do espectrômetro beta (Liquid Scintillator Beckman modelo LS150, EUA). Um cabo com conexão tipo BNC foi conectado à saída do sinal eletrônico denominado “soma-coincidente” das duas fotomultiplicadoras e foi acoplado a um amplificador (Ortec, modelo 450, EUA). O sinal,

adequadamente amplificado, foi acoplado em paralelo a um analisador multicanal (ADCAM Ortec mod. 918, EUA) e na entrada de um osciloscópio (HP modelo 2235, 100 MHz, EUA), conforme esquema da FIG. 9. Nesse experimento, obteve-se: (a) os espectros da fonte de ^{137}Cs produzidos nas amostras irradiadas e reconstituídas com tolueno não irradiado e (b) o perfil do sinal gerado no osciloscópio.

Após as medidas espectrométricas, 100 μL de cada amostra foram submetidas à análise cromatográfica (cromatógrafo a gás Shimadzu mod. GCMS*-QP5000, Japão) utilizando-se uma coluna não polar, altamente inerte, modelo DB5 com 5% de fenil e 95% de metil-siloxana.

A seguir, 1 mL de cada amostra foi introduzida em uma cubeta de quartzo para fins das medidas de transmitância efetuadas em um espectrofotômetro (Shimadzu mod. UV-1601 PC, Japão).

3.4 - Modelos Matemáticos

A FIG. 10 mostra o diagrama do modelo compartimental adotado para explicar a degradação do PPO na solução cintiladora irradiada.

O modelo esquematizado na FIG. 10 é representado matematicamente pelo sistema de equações diferenciais definido na TAB. 6.

Adotou-se que $k_{1,4} = 0,00959 - k_{1,3}$ e $k_{2,4} = 0,00125 - k_{2,3}$, em que os valores numéricos 0,00959 e 0,00125 foram determinados previamente e isoladamente (sem os dados da benzamida, do ácido benzóico e do álcool benzílico) por ajuste bi-exponencial da concentração do PPO plotado em relação à dose resultando na equação:

$$[\text{PPO}] \equiv (f_1 + f_2) = 74,1e^{-0,00959 \cdot D} + 25,7e^{-0,00125 \cdot D} \quad (26)$$

* A sigla GCMS será doravante utilizada para identificar a cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa.

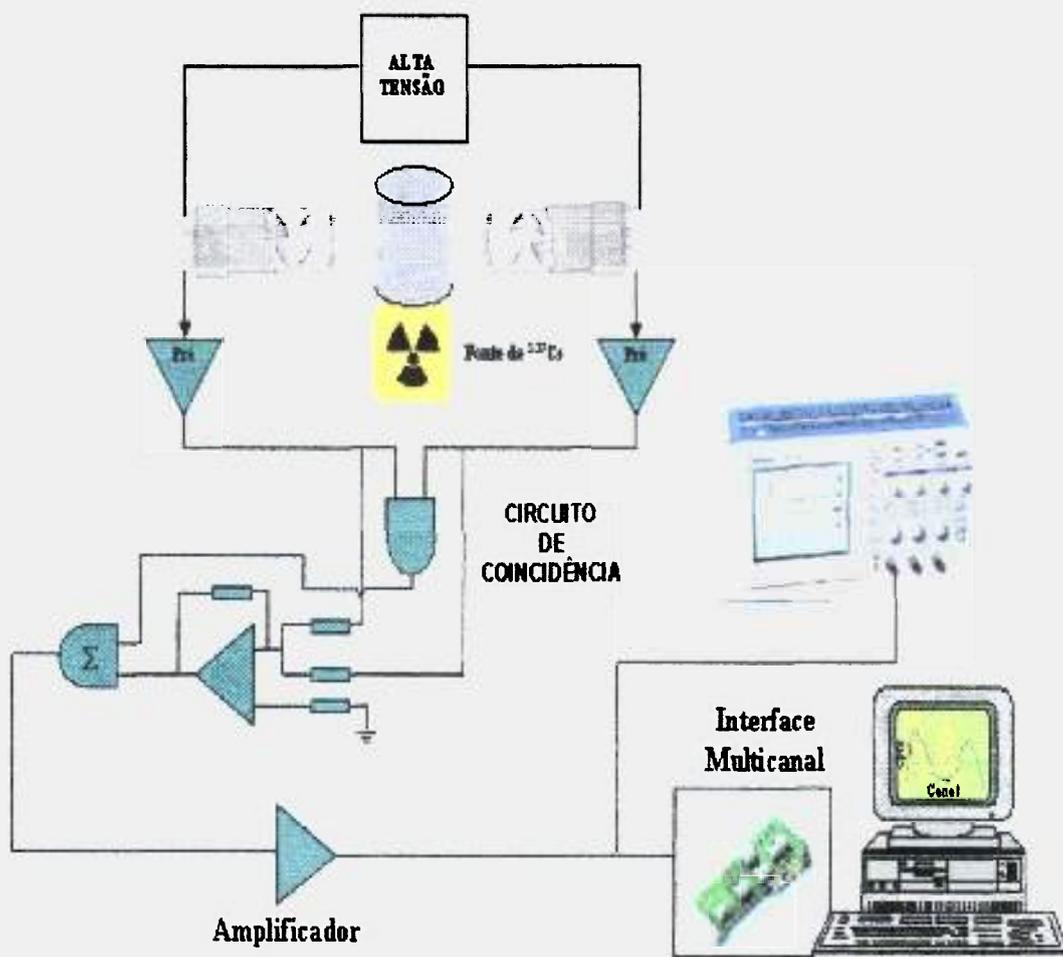


FIGURA 9 – Esquema do sistema de medida da altura de pulso para avaliar o efeito do dano no rendimento de luz do sensor de radiação (solução cintiladora)

Utilizou-se o programa computacional AnaComp ^[46] para estimar os parâmetros do modelo da FIG. 10.

A TAB. 7 mostra a entrada de dados para o programa AnaComp, com ênfase no tópico de estimativas dos parâmetros $k_{i,j}$.

TABELA 6 – Equações diferenciais do modelo compartimental da Figura 10

DERIVADA DO COMPARTIMENTO	CONDIÇÕES INICIAIS	
$\frac{df_1}{dD} = -(k_{1,3} + k_{1,4}) \cdot f_1$	$f_1(0) = I_1$	(27)
$\frac{df_2}{dD} = -(k_{2,3} + k_{2,4}) \cdot f_2$	$f_2(0) = I_2$	(28)
$\frac{df_3}{dD} = k_{1,3} \cdot f_1 + k_{1,4} \cdot f_2 - k_{3,0} \cdot f_3$	$f_3(0) = I_3$	(29)
$\frac{df_4}{dD} = k_{1,4} \cdot f_1 + k_{2,4} \cdot f_2 - k_{4,5} \cdot f_4$	$f_4(0) = I_4$	(30)
$\frac{df_5}{dD} = k_{4,5} \cdot f_4$	$f_5(0) = I_5$	(31)

sendo:

f_1 ≡ concentração do PPO degradado pelo processo primário da radiação (fótons γ que atingem diretamente o PPO),

f_2 ≡ concentração do PPO degradado por processos secundários de danos (p.ex. radicais livres produzidos na solução irradiada),

f_3 ≡ concentração de benzamida originada na irradiação,

f_4 ≡ concentração de ácido benzóico originado na irradiação e

f_5 ≡ concentração de álcool benzílico.

$k_{i,j}$ = taxa fracional de degradação do composto f_i que se transforma no composto f_j por unidade de dose (kGy^{-1}). Particularmente $k_{3,0}$ representa a benzamida transformada em produto não detectado pelo espectrômetro de massa em fase gasosa.

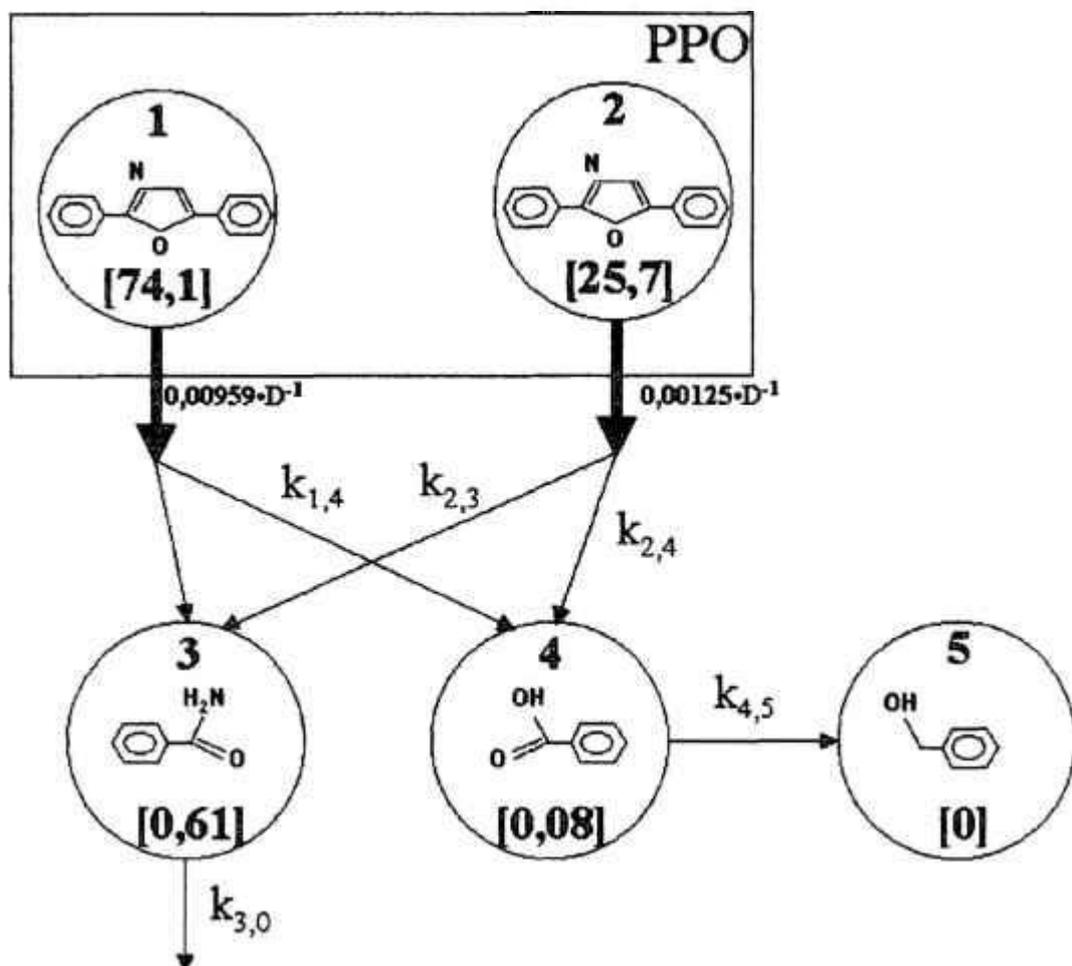


FIGURA 10 – Modelo de Análise Compartimental usado para explicar a degradação do cintilador PPO (di-fenil-oxazol) e seus produtos formados pelo dano da irradiação. Os valores entre colchetes, [X], representam as concentrações (%), determinadas experimentalmente na amostra não irradiada. Os compartimentos 1 e 2 representam respectivamente: 1→ PPO, danificado primariamente pela radiação e 2→ secundariamente, 3→ Benzamida, 4→ Ácido Benzóico e 5→ Álcool Benzílico. As constantes $k_{i,j}$ representam a probabilidade de dano (kGy^{-1}).

TABELA 7 – Entrada de dados para o programa AnaComp ^[46] para os dados da degradação do PPO (di-fenil-oxazol).

TextO	
Estudo Degradação do PPO na solução Cintiladora	
Dados do PPO	Compartimento n° 1 & 2
fsd=.1	
98.61	
97.88	
.....	<u>vide demais dados na TAB. 10</u>
7.83	
Dados da Benzamida	Compartimento n° 3
fsd=.05	
0 0.61	
1 0.25	
.....	<u>vide demais dados na TAB. 10</u>
32.54	
Dados do Acido Benzoico	Compartimento n° 4
fsd=.1	
0.08	
0.10	
.....	<u>vide demais dados na TAB. 10</u>
36.24	
Dados do Alcool Benzilico	Compartimento n° 5
0 0.00	
1 0.06	
.....	<u>vide demais dados na TAB. 10</u>
1.65	
Sigmas	
S1,1 = 1	
S1,2 = 1	
S2,3 = 1	
S3,4 = 1	
S4,5 = 1	
Ks	
k1,1 = 0.009	
k1,3 ? 0.004	
k1,4 = k1,1-k1,3	
k2,2 = 0.00125	
k2,3 ? .00125	
k2,4 = k2,2-k2,3	
k3,0 ? 0.001 0.00001 0.0005	
k4,5 0.0001	
Condiçoes Iniciais	
I1 = 74.1	
I2 = 25.7	
i3 = 0.61	
i4 = 0.08	

Os parâmetros relacionados com a energia de quebra dos componentes químicos w e G foram calculados de acordo com a Teoria do Alvo, i.e.,

$$w(\text{J/mol}) = M(\text{g/mol}) / k_{ij}(\text{Gy}^{-1}) \quad (32)$$

e

$$w(\text{eV/hit}) = w(\text{J/mol}) \times 1,036 \times 10^{-5} \quad (33)$$

sendo M a massa molecular do alvo; k_{ij} (Gy^{-1}) definido na TAB. 11. O fator $1,036 \times 10^{-5}$ é proveniente da razão:

$$\frac{\text{joule} \rightarrow \text{eV Fator de Conversão}}{\text{Número de Avogadro}} = \frac{6.2415 \times 10^{18} (\text{eV/J})}{6.0225 \times 10^{23} (\text{Alvos/mol})} \quad (34)$$

O rendimento G foi calculado pela equação (35) e (36):

$$G(\text{moleculas}/100\text{eV}) = 100/w(\text{eV/hit}) \quad (35)$$

e

$$G(\text{mol/J}) = 1/w(\text{J/mol}) \quad (36)$$

Para o PPO, a posição do fotopico (n° do canal de contagens) em função da dose $D(\text{kGy})$, foi proposto o modelo preditivo seguinte:

$$\text{Fotopico}_{\text{PPO}}(N^\circ \text{Canal}) = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{[1 + (D/D_{1/2})^p]} \quad (37)$$

A_1 é o valor assintótico superior, A_2 é o valor inferior, $D_{1/2}$ é a dose que reduz a posição do fotopico à metade, isto é, a dose capaz de reduzir a qualidade de produção de luz à metade, " p " é um parâmetro exponencial associado com a inclinação da curva.

Para o comprimento de onda em 360 nm (pico de fluorescência do PPO), foi utilizado o modelo matemático da equação (38) na análise da transmitância das amostras irradiadas.

$$\text{Transmitância}_{\text{PPO}}(\text{em } 360\text{nm}) = T_0 \cdot e^{-\theta \cdot D(\text{kGy})} \quad (38)$$

Sendo T_0 a transmitância para 0 kGy e θ a taxa de diminuição da transmitância (kGy^{-1}).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Análises das Amostras Contendo PPO

Os achados de Laverne e Araos ^[44] evidenciaram que o benzeno é praticamente inerte à radiação e que o maior produto da radiólise do benzeno foi o bi-fenil que apresentou rendimento de formação $G = 0,07$ moléculas/100eV. Devido à semelhança química entre as moléculas do benzeno e do tolueno é muito provável que o tolueno também seja relativamente resistente à radiação. Entretanto, a solução cintiladora contendo PPO dissolvido em tolueno, após irradiação, mostrou o aparecimento significativo de três substâncias, a saber: a benzamida, o ácido benzóico e o álcool benzílico. Em contrapartida, estas substâncias não foram encontradas quando o tolueno foi irradiado sem a presença de PPO, demonstrando assim que aqueles produtos foram originados, predominantemente, da ação da radiação no PPO. Se o PPO é um dos principais alvos da radiação logo as propriedades da solução cintiladora devem apresentar alterações em função da intensidade do dano no PPO em função da dose da radiação submetida à solução cintiladora (tolueno + PPO). A seguir serão abordadas as alterações nas propriedades da solução cintiladora destacando-se principalmente o efeito do dano no PPO.

4.1.1 – Rendimento de Luz da Solução Cintiladora Irradiada Contendo PPO.

No estudo da capacidade de geração de luz das amostras irradiadas, foram utilizados os resultados obtidos das medidas de uma fonte de ¹³⁷Cs usada para excitar a solução cintiladora. Na interpretação desses resultados, foram utilizados três recursos gráficos: (a) altura dos pulsos produzidos pelas cintilações nas amostras irradiadas (FIG. 11); (b) atenuação do espectro da fonte de ¹³⁷Cs (FIG. 12) e (c) posição dos fotopicos (FIG. 13).

4.1.1.1 – Análise da Altura de Pulso.

A análise da altura de pulsos é mostrada na FIG. 11. Procurou-se observar algum comportamento funcional entre a altura dos fotopicos e a dose. Entretanto, como se observa da FIG. 11, o perfil da curva que passa pelos fotopicos é uma função relativamente complexa, com platôs e quedas bruscas, sendo pouco susceptível à aplicação de um modelo matemático capaz de explicar a diminuição da altura de pulso por meio de parâmetros físico-químicos.

4.1.1.2 – Análise da Atenuação dos Espectros.

O efeito no rendimento de luz da solução cintiladora irradiada e excitada por uma fonte de ^{137}Cs foi também avaliada pela atenuação do espectro da fonte de ^{137}Cs . Esses resultados são mostrados na FIG. 12. Desta figura infere-se que a posição do fotopico da fonte de ^{137}Cs sofre atenuação à medida que a dose aumenta.

Como mostra a FIG. 12, a partir de aproximadamente 40 kGy os fotopicos não são mais identificáveis, pois se confundem com a região Compton e, portanto, essa análise mostrou-se útil até o valor de 40kGy.

4.1.1.3 – Análise da Posição dos Fotopicos – O Modelo Sigmoidal.

Por outro lado, o resultado gráfico mostrado na FIG. 13 constitui outro modo de avaliar a perda do rendimento de luz em consequência da radiação. Como é observado, o deslocamento do fotopico ajusta-se a uma curva sigmóide, representada pela equação (37), isto é, apresenta um platô superior para doses no intervalo de 0 a 10 kGy, seguido por uma queda rápida no intervalo de 10 a 40 kGy e finaliza com um platô inferior a partir de 60

kGy. Do parâmetro $D_{1/2}$ conclui-se que houve um dano na solução cintiladora capaz de reduzir o seu desempenho à metade quando a solução cintiladora é irradiada com a dose de 27 kGy. Intrinsecamente, essa análise é mais informativa sobre o processo da degradação do detector do que a simples verificação da atenuação dos pulsos (FIG. 11) e dos espectros (FIG. 12), pois permite inferir o parâmetro $D_{1/2}$ e foi capaz de estender a análise do efeito do dano além dos 40 kGy.

Provavelmente, o efeito do dano de radiação se manifeste: (a) pela depleção dos componentes cintiladores ou (b) pela formação de substâncias cromóforas (*quencher*s) que atuam como atenuadoras das cintilações. A análise do rendimento de luz da solução cintiladora, em si, não elucidada se a perda de desempenho do sistema detector foi devida à depleção dos componentes químicos da solução cintiladora ou se foi devida à formação de *quencher*s.

4.1.2 – Análise da Perda de Transparência da Solução Cintiladora Contendo PPO

Uma das causas prováveis da perda de qualidade da solução cintiladora é a formação de substâncias cromóforas capazes de absorver os fótons emitidos pelos cintiladores. Embora o cintilador possa manter sua integridade emitindo adequadamente os fótons de luz, estes, entretanto, podem ser capturados por substâncias cromóforas produzidas em consequência do dano da radiação, evitando que os fótons atinjam o sensor ótico (fotomultiplicadora). No âmbito da temática das soluções cintiladoras, esse aspecto é denominado de “*quench* de cor” para diferenciar do “*quench* químico” [33, 47]. O *quench* de cor corresponde à absorção de fótons por substâncias cromóforas, enquanto o *quench* químico é um processo no qual substâncias presentes na amostra competem com o PPO (e mais genericamente: com os solutos cintiladores) no processo de transferência da energia do solvente para o soluto cintilador, inibindo a emissão dos fótons de luz.

A análise da absorbância consiste em fazer incidir sobre a solução cintiladora um feixe de luz característico e quantificá-lo após passar pela solução de prova. Se o feixe de luz é pouco atenuado, indica que a solução cintiladora contém baixa concentração de

quenchers e, ao contrário, se o feixe for fortemente atenuado, significa que a solução contém alta concentração de *quenchers*.

O espectro de fluorescência do PPO apresenta pico em 360 nm. A fim de quantificar a transparência da amostra, em termos numéricos, tomou-se o valor da transmitância no nível de 360 nm, conforme TAB. 8. Na FIG. 14, as curvas representativas da transmitância em função da dose decresceram da esquerda para a direita. Esses dados são mostrados graficamente na FIG. 15. Verifica-se uma forte correlação ($r=0,9989$) entre a dose e a transparência no nível de 360 nm.

Conforme a dose aumenta, o detector perde a transparência à luz no comprimento de onda de 360 nm, isto é, o detector pode gerar cintilações ao redor de 360 nm, mas, ao mesmo tempo, torna-se opaco quando danificado pela radiação. Esses resultados foram também observados por Hamada et al. ^[26] e Chong et al. ^[13].

Da FIG. 15 e do valor de θ na equação (38) infere-se que dose de aproximadamente $34,04 \pm 0,80$ kGy ($\cong 0,693/(0,02036 \pm 0,000476)$) foi capaz de reduzir a transmitância à metade. Este valor praticamente confirma o resultado da análise da posição do fotopico que resultou $D_{1/2} = 31,7 \pm 1,4$ kGy.

A perda de transparência e a diminuição do rendimento de produção de luz devem estar associadas ao dano químico no cintilador, degradando-o em outros componentes como será objeto de análise mais adiante.

Em síntese, a análise da transmitância permite concluir que o PPO produz outros componentes que geram a ação de *quenchers* produzidos pela cor ou por produtos químicos.

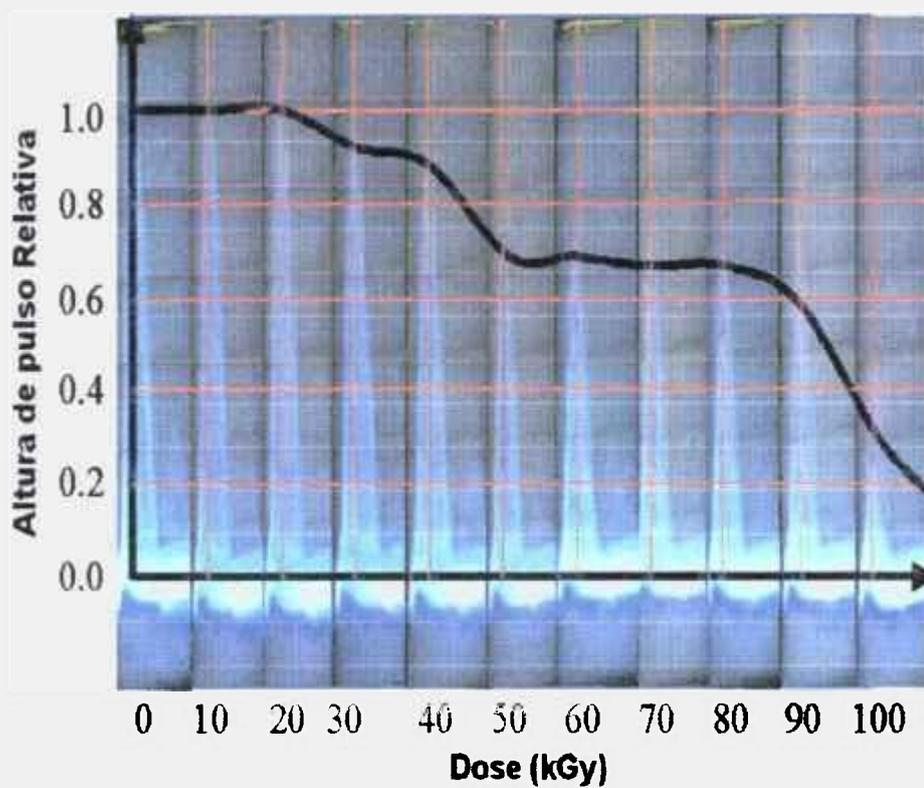


Figura 11 – Análise da altura de pulsos em função da dose. Fonte utilizada: ^{137}Cs . Pulsos produzidos num osciloscópio de 100MHz.

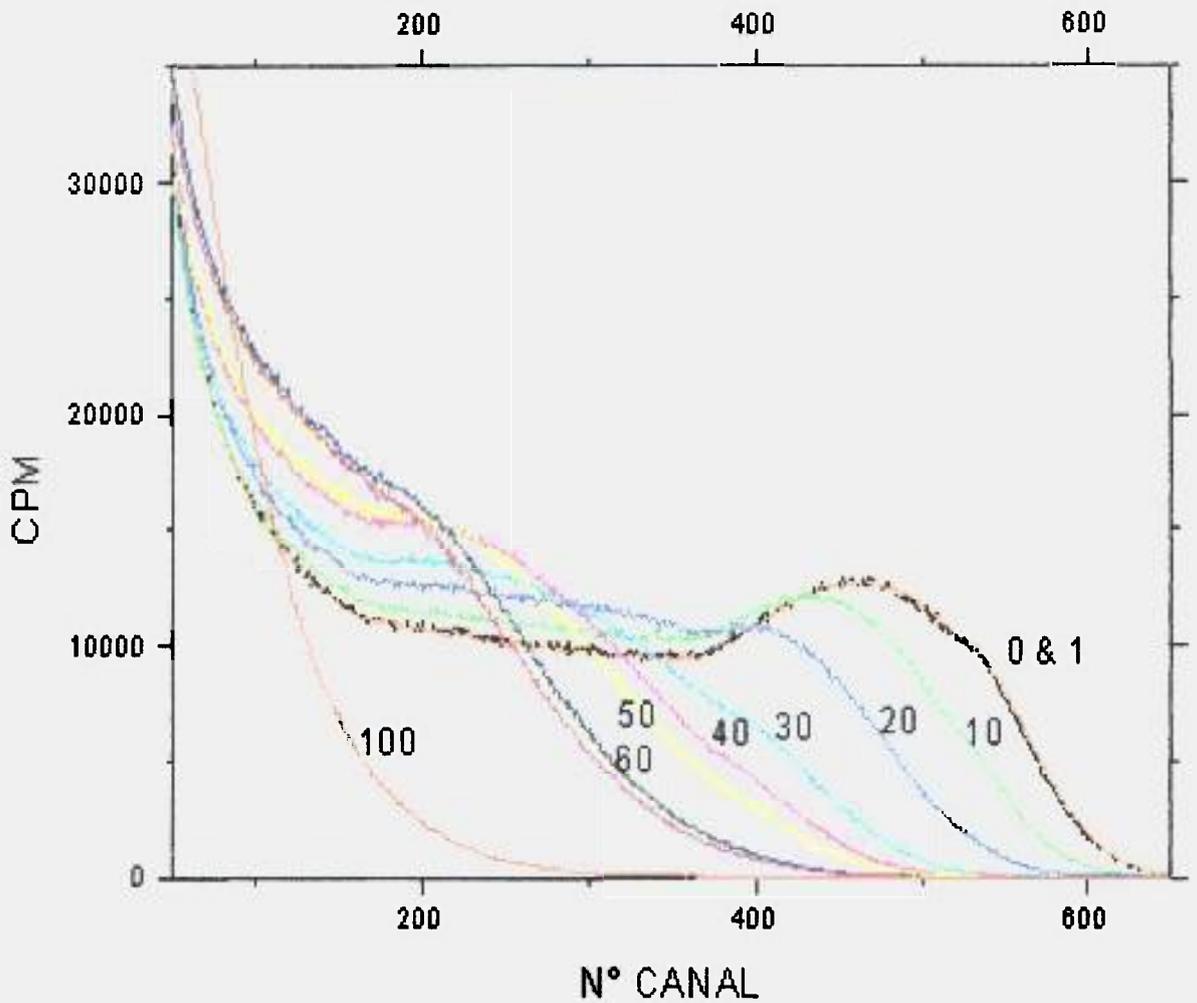


Figura 12 – Espectros obtidos de uma fonte de ^{137}Cs posicionada na face externa do fundo do frasco de contagem. A solução cintiladora continha PPO (di-fenil-oxazol) a 1% (g/mL) irradiada em tolueno. Após a evaporação do tolueno irradiado, a solução cintiladora foi reconstituída com tolueno não irradiado. Os valores próximos às curvas correspondem à dose de irradiação em kGy.

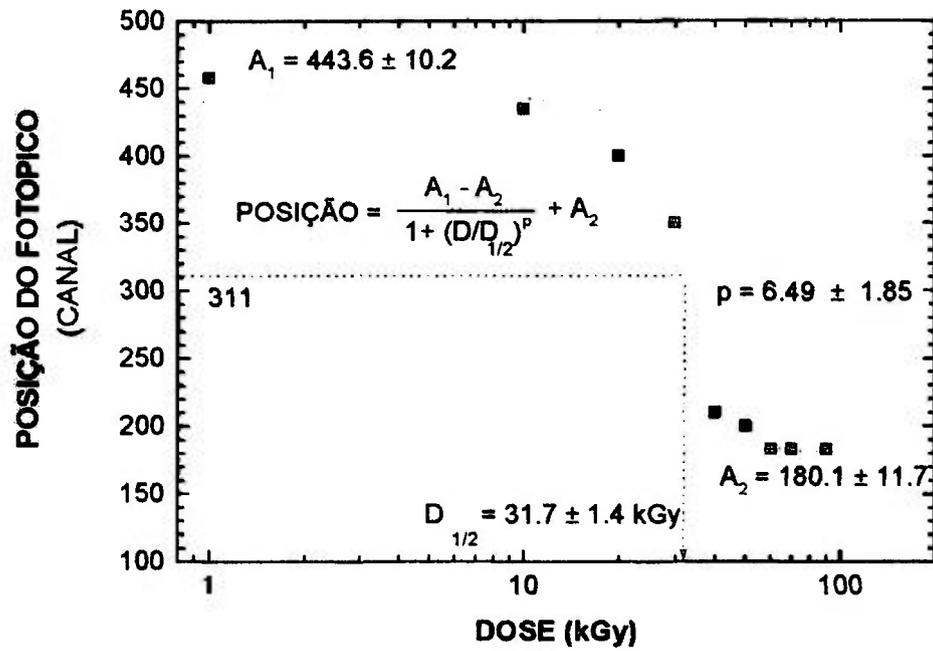


Figura 13 – Análise do rendimento de produção de luz avaliada pela posição do fotopico. A_1 e A_2 são parâmetros assintóticos superior e inferior, respectivamente. $D_{1/2}$ é o valor de dose que reduz a eficiência da produção de luz do detector à metade; p é um parâmetro exponencial associado com a inclinação da curva.

4.1.3 – Análise da Decomposição Química do Cintilador Primário PPO.

A TAB. 10 mostra os resultados de concentração percentual do PPO e de três outros subprodutos identificados na cromatografia GCSM, a saber: o álcool benzílico, o ácido benzóico e a benzamida. Provavelmente há vários outros subprodutos gerados em menores proporções. Todos esses subprodutos podem contribuir com a diminuição do rendimento de luz pela ação de *quenchers*.

A FIG. 17 mostra a variação da concentração do cintilador PPO e de três de seus principais subprodutos de degradação em função da dose. No nível de dose próximo de 200 kGy, a concentração do PPO, do ácido benzóico e a da benzamida têm praticamente o mesmo valor de concentração. Pela tendência das curvas, observa-se que o PPO se degrada bi-exponencialmente (equação 26) com o subsequente crescimento do ácido benzóico e benzamida (TAB. 10 e FIG. 17).

A função experimental mostrada na FIG. 17 apresenta um componente de queda rápido ($D_{1/2} = 72,3 \pm 9,3$ kGy; $D_{37} = 104,3 \pm 13,4$ kGy) e um componente lento ($D_{1/2} = 554,5 \pm 90,9$ kGy; $D_{37} = 800 \pm 131$ kGy).

4.1.3.1 Modelo Compartimental para Avaliar o Dano do PPO Irrradiado.

A curva de degradação do PPO foi compatível com a combinação linear de duas exponenciais ($74,1 \cdot e^{-0,00956 \cdot D} + 25,7 \cdot e^{-0,00125 \cdot D}$). O decaimento bi-exponencial mostrado na FIG. 17 sugere que o modelo para interpretar os fenômenos envolvidos na degradação do PPO deve ter pelo menos dois compartimentos. Os dados experimentais da análise dos componentes químicos gerados pela degradação obtidos com a GCMS (Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massa) devem estar também incluídos no modelo. Na análise com a GCMS, foram determinados três subprodutos de degradação: a benzamida, o ácido benzóico e o álcool benzílico e outros subprodutos não identificáveis. Todos esses subprodutos devem estar representados no modelo compartimental e, portanto, a versão final, mostrada na FIG. 10, deve conter cinco compartimentos, a saber: compartimentos 1 e

2 para representar o decaimento bi-exponencial do PPO; compartimento 3 para representar a formação e degradação da benzamida; compartimento 4 para representar a formação e degradação do ácido benzóico e finalmente o compartimento 5 para representar o álcool benzílico. O compartimento 0 (zero) é utilizado para representar todos os demais componentes não identificados na GCMS. Existem várias possibilidades de interligações entre os cinco compartimentos. Selecionou-se a combinação que resultou no melhor ajuste de regressão avaliado pelo parâmetro estatístico do χ^2 (qui-quadrado)*. Os valores das constantes de transformação $k_{i,j}(\text{Gy}^{-1})$ e das concentrações iniciais (%) de cada compartimento foram determinados pelo método dos mínimos quadrados não linear, utilizando-se o programa computacional AnaComp^[46] e são mostrados na TAB. 7.

O modelo compartimental utilizado pode dar margem a algumas interpretações que serão tratadas a seguir.

O perfil da curva de degradação do PPO (FIG. 17) não é semelhante ao perfil da FIG. 5 o que poderia sugerir a aplicação da teoria multialvos ou multi-hits. A degradação do PPO, em função da dose, pode ser interpretada baseando-se em duas hipóteses:

- 1º) **Hipótese das Reações PPO com Radiolíticos e Interações Diretas γ -PPO.** O decaimento rápido é devido às reações de produtos radiolíticos com a molécula do PPO e o decaimento lento é devido à interação direta da radiação com as moléculas do PPO.
- 2º) **Hipótese da Existência de dois Alvos Distintos no PPO.** A molécula do PPO possui dois alvos distintos, cada um deles associados a um dos decaimentos. O primeiro alvo é associado ao decaimento rápido $I_1=(74,3\pm 7,4)\%$; $D_{37}=(104 \pm 13)$ kGy e o segundo alvo é associado ao decaimento lento $I_2=(25,7\pm 4,1)\%$; $D_{37}=(800\pm 131)$ kGy.

O modelo compartimental utilizado (FIG. 10) não conflita com nenhuma destas duas hipóteses e o que se deve esclarecer é o que representam os compartimentos 1 e 2.

* O parâmetro estatístico denominado qui-quadrado é definido pela expressão: $\chi^2 = \frac{\sum (x_{\text{observado}} - x_{\text{calculado}})^2}{x_{\text{observado}}}$

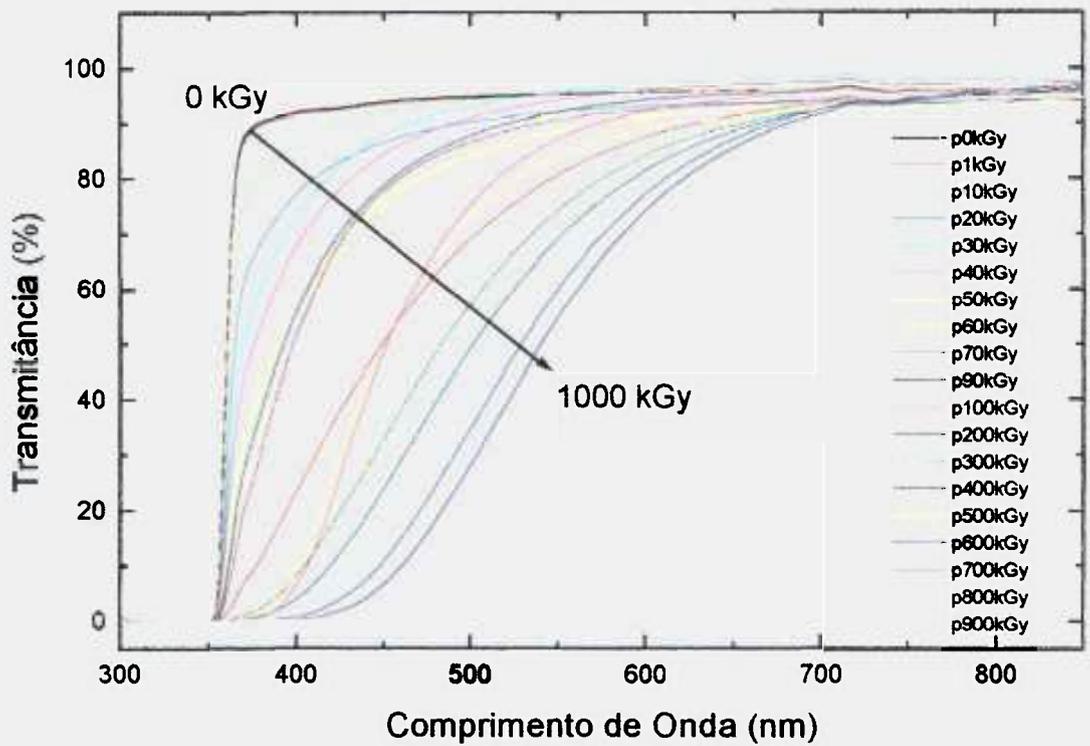


Figura 14 – Transmissão das amostras irradiadas nas diferentes doses. As amostras foram irradiadas contendo 1% (g/mL) de PPO (di-fenil-oxazol) ($C_{15}H_{11}NO$) em 10 mL de tolueno. O tolueno irradiado foi evaporado e ressuspensionado com tolueno P.A. não irradiado.

Tabela 8 – Transmitância da amostra-detector em função da dose. As amostras foram irradiadas contendo 1% de PPO (di-fenil-oxazol) ($C_{15}H_{11}NO$) em 10 mL de tolueno. O tolueno irradiado foi evaporado e ressuspensionado com tolueno não irradiado.

Dose (kGy)	Transmitância (360 nm)
0	45.9
1	44.3
10	35.2
20	25.3
30	19.0
40	15.4
50	10.0
60	7.1
70	5.9
90	4.1
100	1.2

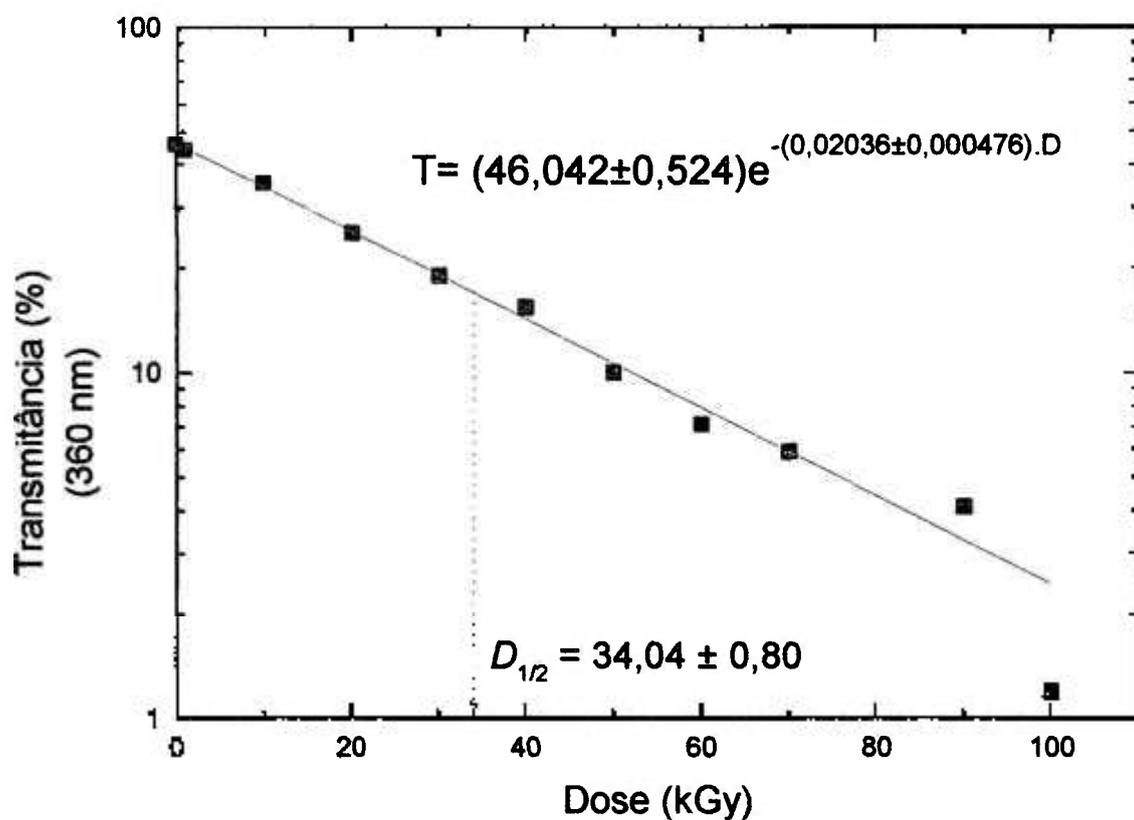


Figura 15 – Transmissão em 360 nm das amostras irradiadas contendo 1% (g/mL) de PPO (di-fenil-oxazol) ($C_{15}H_{11}NO$) em 10 mL de tolueno. O tolueno irradiado foi evaporado e ressuspensionado com tolueno P.A. não irradiado.

4.1.3.2 - Hipótese das Reações PPO com Radiolíticos e Interações Diretas γ -PPO.

Adotando-se a primeira hipótese, a componente exponencial rápida ($74,1\% \cdot e^{-0,00959 \cdot D}$, $D_{37} = 104,3$ kGy) é associada ao dano indireto, pois sendo a concentração de tolueno muito maior (9,4M) do que a do PPO ($4,5 \cdot 10^{-2}$ M), a probabilidade de a radiação gama interagir com as moléculas do tolueno será maior e dessa interação são gerados vários subprodutos radiolíticos capazes de reagir quimicamente com o PPO e, conseqüentemente degradando-o. Kempner e Schlegel [38] descreveram essa possibilidade em estudos da determinação da massa molecular de moléculas enzimáticas pelo método da inativação pela ação da radiação.

Interações do tipo fotoelétrico e Compton geram elétrons primários “e⁻” que perdem suas energias por excitação e ionizações (elétrons secundários). Subseqüentemente, esses elétrons são energeticamente termalizados e se combinam eletrostaticamente com íons e moléculas polarizadas, formando elétrons solvatados “e_s⁻” e outros radicais à semelhança do que se encontra na literatura descritos por Haofang et al. [27,28], Neumann-Spallart e Getoff [49], Hardson et al. [29] e Wang e Wu [64].

A vacância de elétron e a excitação geram outros radicais livres, a saber [22], o H[•], H_s⁺, ÔH, OH_s⁻. A degradação do PPO pela via indireta causada pelos radicais formados no solvente tolueno é, no início, praticamente três vezes maior comparativamente à interação direta da radiação com as moléculas de PPO.

A taxa de dose da fonte de ⁶⁰Co (fótons γ de $1,25 \cdot 10^6$ eV) utilizada para irradiar as amostras foi de 1,8 Gy/s (6,46 kGy/h). O volume das amostras irradiadas da solução cintiladora foi igual a 10 mL (8,668 g de tolueno/frasco) e pode-se prever que $7,79 \cdot 10^{10}$ fótons γ interajam a cada segundo na amostra. Em termos aproximados, o lapso de tempo decorrido entre a chegada de cada fóton gama será de $1,3 \cdot 10^{-11}$ segundos. Se o tempo de sobrevivência dos radicais for maior que este valor a concentração dos radicais formados tende à saturação e conseqüentemente a degradação do PPO pela via indireta deveria manter o mesmo ritmo de decaimento para os níveis de doses mais elevados. Entretanto, o resultado

experimental mostrado na FIG. 17 indica que a degradação do PPO apresenta uma taxa de degradação relativamente rápida para as doses baixas ($74,3 \cdot e^{-0.00959 \cdot D}$, $D_{37} = 104,3 \text{Gy}$) e mais lenta ($25,7 \cdot e^{-0.00125 \cdot D}$, $D_{37} = 800 \text{kGy}$) nas doses mais elevadas. Este fato experimental conduz à possibilidade da ação de um segundo mecanismo de degradação do PPO atuando nos níveis mais elevados de dose, o qual poderia ser identificado como interações diretas dos fótons gama com as moléculas do PPO.

Adotando-se que a componente exponencial lenta ($25,7 \cdot e^{-0.00125 \cdot D}$, compartimento nº 2 no modelo compartimental mostrado na FIG. 10) represente de fato as moléculas de PPO diretamente atingidas pela radiação gama, o volume da molécula do PPO poderia ser determinado de acordo com a Teoria do Alvo (equações 8, 9 e 23) e possuiria aproximadamente $4947 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$. Uma análise da validade da hipótese vertente é comparar o volume aqui determinado com o volume real da molécula do PPO. Após exaustivas pesquisas bibliográficas, não foi encontrada, até o presente momento, nenhuma referência experimental do verdadeiro volume da molécula do PPO. Em face disto, existem basicamente duas alternativas para estimar o seu volume, a saber: (a) por inferência da sua densidade e (b) pela soma dos volumes de seus átomos constituintes ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$).

4.1.3.3 Volume da Molécula do PPO.

A TAB. 9 mostra os valores dos volumes das moléculas do PPO, da benzamida e do ácido benzóico, estimados por três processos, a saber: (a) pela soma dos volumes atômicos, (b) pela densidade do composto e (c) os volumes estimados pela Teoria do Alvo. Além das estimativas dos volumes, encontra-se o parâmetro I (eventos/ cm^3/Gy) e o diâmetro das respectivas moléculas considerando-as como esferas. Pela FIG. 16 podem-se comparar geometricamente as diversas estimativas dos volumes da molécula do PPO. Na FIG. 16, utilizou-se o diâmetro da molécula do tolueno como unidade de comprimento para avaliar a distância que radiolíticos produzidos no solvente devem percorrer até atingir a molécula do PPO.

O PPO na forma de pó tem densidade igual a $1,06 \text{ g/cm}^3$ e desse valor o seu volume estimado é igual a $34,7 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$. Entretanto, a densidade do PPO, na forma de pó, tem a

inconveniência de poder ser compactado e assim a sua densidade variar em função da pressão de compactação. O valor da densidade obtida na literatura não fornece nenhuma informação a esse respeito e provavelmente a densidade declarada ($1,06 \text{ g/cm}^3$) deve provir do volume do PPO, em pó, dividido pela sua massa. Sem considerar o grau de compactação, a estimativa do volume da molécula poderá não ser exata em razão dos espaços vazios entre as moléculas.

Outro modo para estimar o volume da molécula consiste em somar o volume de todos os átomos constituintes e nesse caso o volume do PPO seria de $0,877 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$. Igualmente, nesta estimativa não são levados em conta os espaços vazios e as diferenças inter-atômicas entre as ligações eletrônicas do tipo σ (simples) e π (duplas). Também, os espaços vazios no interior dos dois anéis benzênicos e do pentano contribuem para o erro da estimativa do volume. Há a possibilidade de que o volume do PPO, calculado pela soma dos átomos, esteja subestimado em cerca de 80% e, conseqüentemente, o diâmetro esférico das moléculas seria 20% maior. Entretanto, para fins de interações diretas dos raios gama da fonte com a molécula-alvo, interações que ocorram nos espaços vazios não são consideradas interações diretas e, portanto, a soma dos volumes atômicos é o que efetivamente representa a molécula-alvo. O volume verdadeiro da molécula do PPO deve estar no intervalo entre o volume estimado pela densidade e a soma dos volumes atômicos constituintes.

Comparando o volume da molécula do PPO pelos três processos acima descritos (FIG. 16), conclui-se que o volume estimado pela Teoria do Alvo, embasado na hipótese de a componente lenta representar a interação direta da radiação com as moléculas do PPO, apresenta uma discrepância da ordem de 40 vezes e, em termos do diâmetro molecular, a razão é 3,4 vezes maior. A diferença em diâmetro parece ser mais apropriada para avaliar a distância que ocorre nas interações γ -moléculas. A Teoria do Alvo mostra uma diferença de 56 \AA entre os diâmetros do volume calculado pela componente lenta e o volume densitométrico. Em outros termos, entre esses diâmetros há uma diferença de aproximadamente 4 moléculas de tolueno.

O volume da benzamida e do ácido benzóico foram também estimados a partir de (a) suas densidades, (b) pela soma do volume de seus átomos constituintes e (c) pela Teoria

do Alvo, conforme TAB. 9. Para ambas as substâncias, a Teoria do Alvo estima um volume cerca de 30 vezes maior do que o volume calculado pela soma dos volumes dos átomos constituintes em cada uma das moléculas, sendo a discrepância praticamente a mesma encontrada para o PPO. As mesmas inferências e considerações já elaboradas para as moléculas irradiadas do PPO também se aplicam à benzamida e ácido benzóico.

4.1.3.4 - Hipótese da Existência de Dois Alvos Distintos no PPO

A evidência de um comportamento bi-exponencial na degradação do PPO, mostrada na FIG.17 possibilitaria a aplicação da Teoria dos Multialvos, (item 1.1.3.2) ou da Teoria Multialvos-Multi-*hits* (item 1.1.3.3). Entretanto, o perfil teórico da curva N_s/N_0 esperado por estas teorias (FIG. 5) é incongruente com a curva experimental da FIG. 17. A premissa básica que dá suporte às teorias citadas, Multialvos e Multi-*hits*, é que a molécula possui mais de um alvo (multialvos) ou que o alvo deve se atingido mais de uma vez (multi-*hits*) e ambas as teorias afirmam que a probabilidade de cada alvo ser atingido é homogênea. Além desse aspecto, as funções teóricas de N_s/N_0 (concentração de PPO) para estas teorias (Multialvos ou Multi-*hits*) incluem produtos de termos exponenciais e, portanto, não se trata de funções exponenciais lineares. Além do mais, os multialvos são considerados semelhantes entre si (homogêneos, devem apresentar o mesmo produto $k \cdot D$), pressupostamente, existentes em regiões diferentes da molécula. Nas deduções das fórmulas dessas teorias não foi levada em conta a possibilidade de os alvos possuírem diferentes probabilidades de serem atingidos (homogeneidade).

Para compatibilizar a Teoria do Alvo com a combinação linear de duas exponenciais, é necessário supor que existam duas populações de moléculas de PPO: cada uma delas possuindo um alvo característico, isto é, com propriedades diferentes entre si. A primeira população representaria $(74,3 \pm 4,6)\%$ das moléculas e seria portadora de um alvo caracterizado pela $D_{37} = (104 \pm 13)$ kGy. A segunda população conteria $(25,7 \pm 4,1)\%$ e seu alvo seria caracterizado pela $D_{37} = (800 \pm 131)$ kGy. Resta saber por que moléculas de PPO apresentariam dois tipos de alvos distintos, já que não apresentam diferenças químicas entre si! Haveria alguma diferença física entre essas duas populações de moléculas?

Tabela 9 – Volumes e diâmetros estimados para a molécula do PPO e para dois de seus produtos de degradação (benzamida e ácido benzóico).

COMPOSTO QUÍMICO	PROCEDÊNCIA DO VOLUME	I (eventos/cm ³) x10 ¹⁵	VOLUME (cm ³) x10 ⁻²³	Ø* (Å)
PPO (C₁₅H₁₁NO)	Volumes Atômicos	-	0,877	2,56
	Densidade (1,06 g/cm ³)	-	34,7	8,72
	Teoria do Alvo (Rápida)	27,7	4947	45,5
	Teoria do Alvo (Lenta)	3,61	14301	64,9
Benzamida (C₆H₅CONH₂)	Volumes Atômicos	-	0,467	2,07
	Densidade (1,341 g/cm ³)	-	15,0	6,59
	Teoria do Alvo	7,72	60248	105
Ácido Benzóico (C₆H₅CO₂H)	Volumes Atômicos	-	0,439	2,03
	Densidade (1,32 g/cm ³)	-	15,4	6,65
	Teoria do Alvo	0,651	5188162	463
Tolueno (C₆H₅CH₃)	Densidade (0,866 g/cm ³)		17,7	6,96

* Diâmetro da molécula se ela fosse esférica (equação 10).

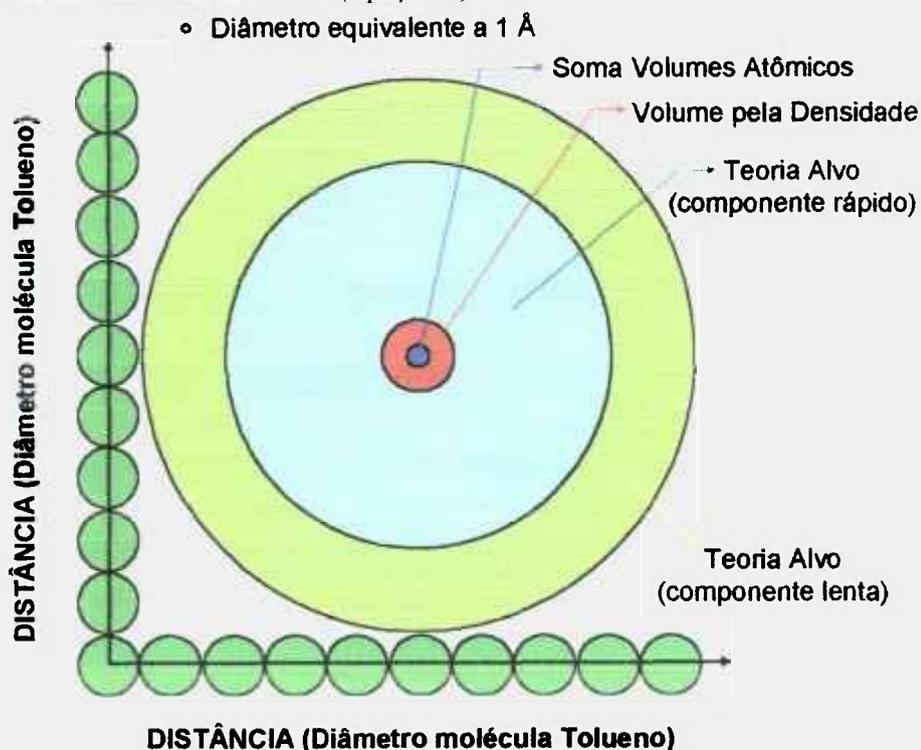


Figura 16 – Comparação geométrica dos diâmetros dos volumes estimados para o PPO.

Tabela 10 – Concentração do PPO (di-fenil-oxazol) ($C_{15}H_{11}NO$) e de seus produtos de degradação em consequência dos efeitos da radiação. $r^2 = 0,985636$ (coeficiente de explicação: Observado versus Calculado).

Dose (kGy)	CONCENTRAÇÃO (%)							
	PPO (di-fenil-oxazol)		BENZAMIDA		ÁCIDO BENZÓICO		ALCOOL BENZÍLICO	
	Observ	Calcul*	Observ	Calcul*	Observ	Calcul*	Observ	Calcul*
0	98,61	99,80	0,61	0,61	0,08	0,08	0,00	0,00
1	97,88	99,06	0,25	0,96	0,10	0,47	0,06	0,00
10	92,10	92,70	5,07	3,99	1,76	3,77	0,08	0,00
20	86,38	86,23	10,25	7,06	2,24	7,10	0,09	0,01
30	81,33	80,33	8,54	9,83	7,18	10,12	0,10	0,02
40	76,10	74,94	14,43	12,35	7,69	12,85	0,13	0,03
50	74,19	70,02	16,31	14,63	7,97	15,32	0,20	0,04
60	70,69	65,52	10,33	16,70	9,47	17,55	1,17	0,06
70	63,36	61,42	16,28	18,57	14,17	19,56	0,25	0,08
90	50,30	54,22	10,70	21,79	19,46	23,02	0,52	0,12
100	47,60	51,08	24,44	23,17	20,55	24,50	0,51	0,14
200	28,53	30,90	29,89	31,23	30,38	33,07	0,80	0,44
300	26,32	21,84	29,54	33,58	30,16	35,64	1,08	0,78
400	17,62	17,19	28,96	33,61	32,99	35,98	1,76	1,14
500	14,79	14,37	30,97	32,67	33,81	35,51	1,79	1,50
600	12,13	12,37	32,06	31,31	34,05	34,78	1,82	1,85
700	10,18	10,80	30,45	29,76	34,75	34,01	2,65	2,19
800	8,25	9,49	30,20	28,13	35,57	33,25	3,09	2,53
900	9,39	8,36	30,64	26,48	37,32	32,53	2,58	2,86
1000	7,83	7,37	32,54	24,83	36,24	31,85	1,65	3,18

*=Valores observados e calculados (preditos) pelo programa AnaComp^[46]

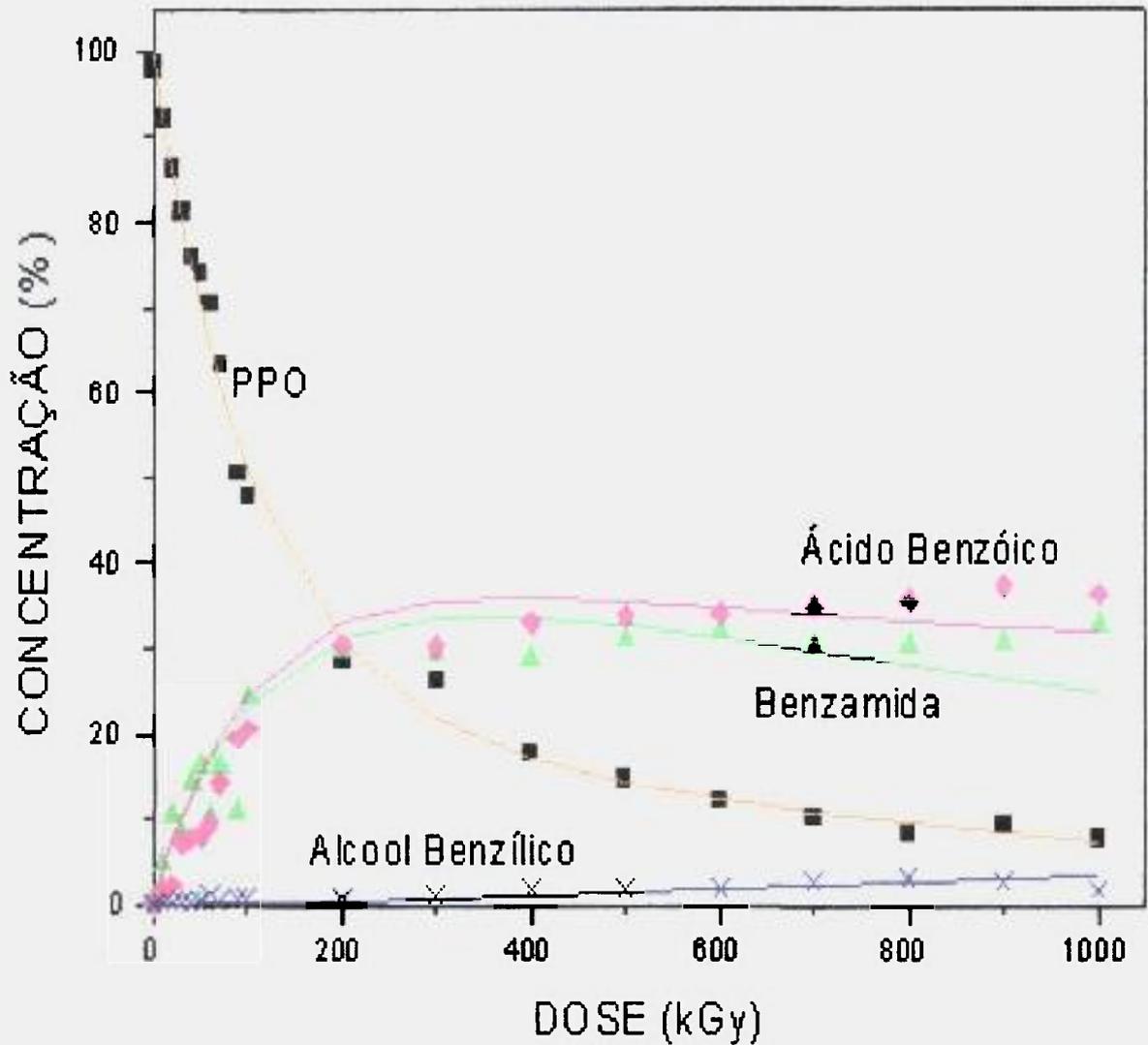


Figura 17 – Concentração do PPO (di-fenil-oxazol) ($C_{15}H_{11}NO$) e de seus produtos de degradação em função da dose. As curvas contínuas foram geradas com os dados calculados a partir do modelo da FIG. 3 provenientes do programa AnaComp^[46]

Tabela 11 – Parâmetros de regressão não linear gerados pelo programa AnaComp, massa molecular e quantidades determinadas experimentalmente com a cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa.

PARÂMETRO		VALOR ± ERRO ($\times 10^{-6}$)	
	k1,1 (Gy^{-1})	9,590	± 1,240
	k1,3 (Gy^{-1})	4,210	± 1,400
	k1,4 (Gy^{-1})	5,380	± 1,870
	k2,2 (Gy^{-1})	1,250	± 0,205
	k2,3 (Gy^{-1})	1,700	± 0,680
	k2,4 (Gy^{-1})	0,453	± 0,710
	k4,5 (Gy^{-1})	0,100	± 0,148
	k3,0 (Gy^{-1})	1,160	± 0,791
CONDIÇÕES INICIAIS		QUANTIDADE	
		(%)	(mg/cm^3)
I1	PPO ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$)	74,3 ± 4,57	7,43
I2	Massa Molecular: 221,26 g/mol Densidade: 1,06 g/cm ³	25,7 ± 4,13	2,57
I3	Benzamida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$) Massa Molecular: 121,14 g/mol	0,61 [§]	0,334
I4	Acido Benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) Massa Molecular: 122,12 g/mol	0,08 [§]	0,00391
I5	Álcool Benzílico I ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$) Massa Molecular: 108,14 g/mol	0,0 [§]	0,00000

[§] Determinado experimentalmente no CGMS na solução cintiladora não irradiada.

Os compartimentos numerados de 1 a 5, os quais representam as concentrações (%) dos reagentes, são definidos por suas equações em função da dose (kGy) e definidas a seguir:

$$PPO_1 = 74,1 \cdot e^{-0,00959 \cdot D} \quad (39)$$

$$PPO_2 = 25,7 \cdot e^{-0,002153 \cdot D} \quad (40)$$

$$\text{Benzamida} = -39,04393 \cdot e^{-0,00959 \cdot D} - 79,00542 \cdot e^{-0,002153 \cdot D} + 118,6594 \cdot e^{-0,0016 \cdot D} \quad (41)$$

$$\text{Ácido Benzóico} = -42,00822 \cdot e^{-0,00959 \cdot D} - 5,670774 \cdot e^{-0,002153 \cdot D} + 47,759 \cdot e^{-0,0001 \cdot D} \quad (42)$$

$$\text{Álcool Benzílico} = -0,4380419 \cdot (1 - e^{-0,00959 \cdot D}) - 0,2633894 \cdot (1 - e^{-0,002153 \cdot D}) + 47,759 \cdot (1 - e^{-0,0001 \cdot D}) \quad (43)$$

4.1.3.4.1 – Alvos que se Diferenciam Fisicamente (Moléculas Excitadas)

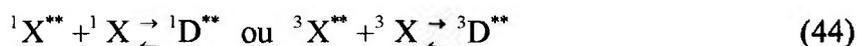
Uma provável explicação para a existência de dois tipos de alvos distintos na molécula do PPO é que uma parcela de suas moléculas é portadora de energia de excitação [7], e a molécula no estado excitado poderá ser quimicamente mais sensível ao dano da radiação.

Birks [7] descreve que parte da energia da radiação incidente é convertida em elevação dos estados energéticos dos *spins* eletrônicos. A concentração molar do solvente tolueno é igual a 9,7 M, enquanto a concentração molar do PPO (no presente experimento) foi igual a $4,5 \cdot 10^{-2}$ M. Naturalmente, a maior probabilidade de interação da radiação γ , da fonte de ^{60}Co , ocorre nas moléculas do tolueno, produzindo uma série de fenômenos físico-químicos, a saber: (a) geração de moléculas excitadas nos estados singletos ($^1X^{**}$) e tripletos ($^3X^{**}$) nos elétrons σ (ligações simples) e π (duplas ligações) e (b) geração de radiolíticos, por exemplo: e^- , X^+ , X^- , F^+ e F^- , sendo X^\pm moléculas de tolueno que ganharam ou perderam elétrons, e F^\pm radicais livres positivos ou negativos.

Na molécula do tolueno os elétrons σ (ligações simples) são mais numerosos (88%) do que os elétrons π (12%) e, portanto a probabilidade da energia de excitação encontrar-se

nos elétrons tipo σ é maior do que nos elétrons π , embora a energia de excitação nos elétrons tipo π sejam as responsáveis pelos fótons emitidos no sistema líquido cintilador.

As moléculas excitadas $^1X^{**}$ ou $^3X^{**}$ se combinam com moléculas vizinhas formando dímeros: $^1D^{**}$ ou $^3D^{**}$, conforme o seguinte esquema químico:



A constante de associação, no tolueno é $k_a = 5,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e a constante de dissociação é igual a $k_d = 9,2 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Destes parâmetros conclui-se que a constante de equilíbrio da reação da formação do dímero é igual a:

$$K_e (\text{M}^{-1}) = \frac{[^1D^{**}]}{[^1X^{**}] \cdot [^1X]} \cong \frac{[^3D^{**}]}{[^3X^{**}] \cdot [^3X]} = 0,055 \quad (45)$$

Portanto, a solução cintiladora submetida a um fluxo de radiação constante gera uma população de moléculas excitadas que pode apresentar maior sensibilidade às reações com os radiolíticos, justificando a existência de dois ou mais tipos de alvos, diferentes entre si, nas moléculas irradiadas. As moléculas excitadas liberam a energia de excitação por vários processos que competem entre si, de acordo com o esquema mostrado na FIG. 18, descrito por Birks [7].

No presente trabalho, a razão percentual entre as duas populações de alvos foi igual a $I_1 = 74,1\%$ e $I_2 = 25,7\%$ (TAB. 11), valores que podem estar associados às moléculas de PPO que no momento do dano poderiam estar ou não no estado excitado.

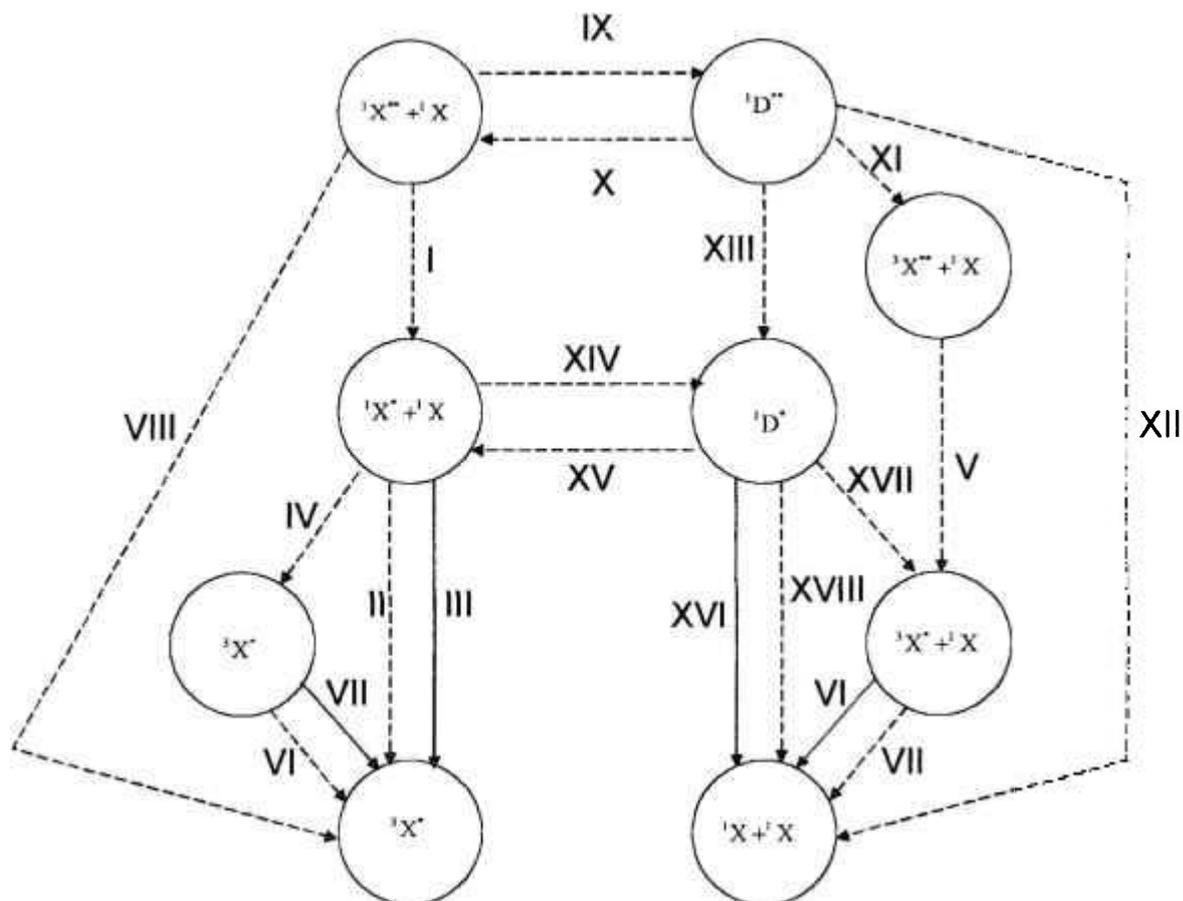


Figura 18 – Processos fotofísicos que levam à formação de dissociação de dímeros produzidos pela excitação de moléculas do tolueno; fluorescência e fosforescência. As setas tracejadas representam transições não radiativas (conversões internas nos subníveis energéticos) e as setas cheias representam transições radiativas (emissão de fótons). $^1X^{**}$ representa moléculas excitadas nos níveis energéticos singletos ($S_n, s>1$); $^3X^{**}$ representa moléculas excitadas em níveis tripleto ($T_n, n>1$); $^1X^*$ representa moléculas excitadas no nível energético singlete S_1 ; $^3X^*$ representa moléculas excitadas no nível tripleto T_1 . $^1D^{**}$, $^1D^*$, $^3D^{**}$ e $^3D^*$ representam dímeros com as mesmas conotações das moléculas X.

4.1.3.4.2 – Alvos que se Diferenciam Quimicamente (Reatividade dos Radicais)

Uma outra possibilidade reside no fato de as moléculas do PPO poderem reagir quimicamente com diferentes radiolíticos produzidos no solvente (tolueno) e cada uma dessas reações possuir propriedades diferentes (alvos distintos) e dessa forma as duas exponenciais estariam refletindo as reações desses diferentes radiolíticos. É sabido que a maioria das reações químicas geralmente são de segunda ordem e, portanto, a velocidade da reação é proporcional ao produto das concentrações dos reagentes. A velocidade da reação dependerá da capacidade reativa (k), do radical livre (F^\pm) e do produto das concentrações da molécula-alvo e dos radicais formados ($[PPO] \cdot [F^\pm]$), conforme a reação a seguir:



Um outro fator capaz de modificar o volume do alvo é o tempo de sobrevivência do radical livre. Radicais com meia-vida longa podem ser gerados distantes da molécula-alvo (PPO), mas podem se aproximar do alvo e provocar as reações de danos. Neste caso, o volume do alvo (PPO) é superestimado, pois as interações podem ocorrer num raio maior do que o do próprio alvo (FIG. 16). Em síntese, numa mesma molécula, como o PPO, quando a irradiação é realizada em solução líquida, a molécula-alvo poderá apresentar mais de um tipo de alvo em consequência de: (a) capacidade reativa dos radicais livres, (b) sua concentração e (c) tempo de sobrevivência dos radicais.

4.1.4 O Fator G e as Energias Envolvidas nos Processos de Degradação do PPO.

Não fez parte do escopo do presente trabalho o desenho experimental da determinação dos radiolíticos gerados nos instantes iniciais da interação da radiação com o meio material (tolueno, PPO e impurezas). Nesse caso seria necessário, para realizar a radiólise de pulsos ^[20,22,27,28], fazer uso de recursos instrumentais de que não dispusemos durante o planejamento e a execução do presente trabalho. Entretanto, com a associação da

Teoria do Alvo e da Análise Compartimental foi possível determinar indiretamente parâmetros importantes dos efeitos da interação da radiação com a matéria, a saber: o parâmetro G (nº de moléculas danificadas/100eV) e o parâmetro “ w ” (eV/molécula danificada), que representa a energia despendida para danificar uma molécula alvo. A TAB. 12 mostra os valores desses parâmetros para a solução cintiladora contendo PPO em tolueno.

Tabela 12 – A energia “ w ” necessária para produzir um dano na molécula do PPO (2,5-di-fenil-oxazol) ($C_{15}H_{11}NO$), dos produtos gerados e os respectivos rendimentos das reações induzidas pela radiação (parâmetro G).

PROCESSOS DE DANO	PARÂMETRO			
	w (eV/h μ)	W (J/mol) · 10 ⁶	G (Molec/100eV)	G (mol/J)
Componente Rápida (total)	0,239±0,031	0,0231±0,0030	418,4±54,1	43,3±5,6
PPO → Benzanida	0,544±0,181	0,0526±0,0175	183,7±61,1	19,0±6,3
PPO → Ácido Benzoico	0,426±0,148	0,0411±0,0143	234,7±81,6	24,3±8,5
Componente Lenta (total)	1,834±0,301	0,177±0,029	54,5±8,9	5,6±0,9
PPO → Benzanida	1,348±0,539	0,130±0,052	74,2±29,7	7,7±3,1
PPO → Ácido Benzoico	5,060±7,931	0,488±0,077	19,8±31,0	2,0±3,2
Ac. Benzoico → Álcool Benzoico	22,923±33,925	2,21 ± 3,27	4,4±6,5	0,5±0,7
Benzanida → Outros (total)	1,976±1,347	0,191±0,130	50,6±34,5	5,2±3,6

Para conhecer o número de radicais livres que foram capazes de produzir os danos é necessário conhecer o parâmetro G para cada um desses radicais formados. Embora este assunto não tenha sido objeto deste trabalho, algumas inferências a partir dos dados experimentais e calculados pelas teorias aqui aplicadas podem ser estimadas. Como descrito por Haofang et al. [28], Ferradine e Jay-Gerin [16], valores de G para vários radicais produzidos em solução alcoólica estão no intervalo de 0-10 radicais/100eV. Supondo um valor médio desse intervalo de G igual a 5 radicais/100eV, a dose de 90 kGy (TAB. 10), capaz de degradar a concentração do PPO à metade do seu valor inicial (FIG. 17 e TAB. 10), geraria $2,4 \cdot 10^{20}$ radicais, o que representa 89,4% das moléculas de PPO ($2,7 \cdot 10^{20}$) nas amostras irradiadas. Levando-se em conta somente o decaimento rápido da degradação do PPO, o número de moléculas de PPO é reduzido à metade na dose de 72,3kGy (TAB. 11). Neste caso, o número de radicais produzidos é estimado em $1,95 \cdot 10^{20}$ radicais livres, isto é,

71,8% do número de moléculas de PPO. Concluindo, a componente rápida de decaimento do PPO seria capaz de gerar quantidade de radicais praticamente da mesma ordem do número de moléculas-alvo do PPO (71,8%); entretanto, se esses radicais fossem utilizados exclusivamente para danificar as moléculas do PPO, a sua eficiência seria de 70% (50/71,8). Este valor é razoável, pois parte dos $1,95 \cdot 10^{20}$ radicais livres produzidos deve ser utilizada para outros fins além de danificar as moléculas do PPO. Parte dos radicais livres possui meia-vida muito pequena ^[7] e desaparece da solução antes de danificar o PPO. Outra parte deles provavelmente será utilizada em outras reações, por exemplo, reagir com as moléculas do tolueno.

A partir de aproximadamente 200 kGy, as moléculas de PPO não são danificadas com o mesmo ritmo (FIG. 17). Uma explicação provável para a mudança do ritmo do dano é que produtos de radiólise atuem como “lixeiro” (scavenger) de elétrons livres ^[22].

A TAB. 12 mostra a energia necessária para cada reação de dano (parâmetro w) e o rendimento químico (parâmetro G). As energias envolvidas no processo rápido da degradação apresentaram valores de $0,239 \pm 0,031$, $0,545 \pm 0,181$ e $0,426 \pm 0,148$ eV/(dano ou hit). Como o fóton gama do ^{60}Co tem aproximadamente $1,25 \cdot 10^6$ eV, dispõe de energia suficiente para danificar pelo menos dois milhões de moléculas de PPO por fóton gama incidente. No tocante ao parâmetro G , foram encontrados no presente trabalho valores semelhantes aos já descritos na literatura para outros compostos. Barashkova e Ivanov ^[3] descreveram $G = 0,17/100\text{eV}$ para POPOP e $G \cong 0,28/100\text{eV}$ para o cintilador DSB. Achados semelhantes foram descritos por Haofang et al. ^[27,28] para vários radiolíticos orgânicos. Como pode ser inferido da literatura, os radicais livres H^\bullet , H_s^+ , $\hat{\text{O}}\text{H}$ e OH_s apresentam valores de G maiores comparativamente às moléculas mais complexas.

A ação da componente rápida da degradação do PPO é aproximadamente 2,5 a 12 vezes mais eficiente para produzir danos em comparação com a componente lenta, valor inferido pela razão entre os valores de G (componentes rápida e lenta, TAB. 12).

O objeto de estudo neste trabalho foi o líquido cintilador contendo tolueno como solvente e PPO como soluto cintilador. É provável que os modelos experimentais e teóricos utilizados no presente trabalho possam ser aplicados em outros tipos de detectores.

5 - CONCLUSÕES

O dano da radiação no sistema cintilador líquido (PPO + tolueno) mostrou que o dano no PPO gera os seguintes produtos de degradação: (a) benzamida, (b) ácido benzóico e (c) álcool benzílico.

O sistema cintilador líquido mostrou-se pouco sensível ao dano de radiação até o nível de dose próximo de 20 kGy.

A análise de altura de pulso mostrou que doses entre 30 a 40 kGy geram uma perda significativa de qualidade do sensor (líquido cintilador) e o rendimento de luz foi reduzido à metade com a dose de $(34,04 \pm 0,80)$ kGy. Este valor foi confirmado com o resultado da análise da posição do fotopico que resultou $D_{1/2} = (31,7 \pm 1,4)$ kGy.

A transparência da solução diminuiu mono-exponencialmente para os fótons de luz gerados no detector.

O modelo compartimental contendo 5 compartimentos (PPO componente rápida, PPO componente lenta, benzamida, ácido benzóico e álcool benzílico) foi satisfatório como modelo preditivo para estimar os produtos de degradação em função da dose. O coeficiente de explicação $r^2 = 0.985636$ assegura que o modelo foi capaz de explicar 98.6% das variações experimentais.

O cintilador PPO apresentou dois tipos de alvos que foram caracterizados pelas componentes de degradação (rápida e lenta) apresentando os seguintes parâmetros:

- **Alvo 1** (decaimento rápido)

$$I_1 = (74,3 \pm 7,4)\%$$

$$D_{37} = (104275 \pm 13483)\text{Gy}$$

$$k_{1,1} = (9,59 \times 10^{-6} \pm 1,24 \times 10^{-6}) \text{Gy}^{-1}$$

- **Alvo 2** (decaimento lento)

$$I_1 = (25,7 \pm 4,1)\%$$

$$D_{37} = (800000 \pm 131200)\text{Gy}$$

$$k_{1,1} = (1,25 \times 10^{-6} \pm 0,205 \times 10^{-6}) \text{Gy}^{-1}$$

Ambos os alvos mostram diâmetros da molécula do PPO maiores do que o volume verdadeiro do PPO.

Os radicais químicos produzidos no solvente e que atuam no efeito de dano do PPO distam das regiões alvos do PPO o equivalente a quatro moléculas de tolueno.

Da associação da Teoria do Alvo com a Análise Compartmental inferiu-se o rendimento do dano, expresso pelo parâmetro G . Para o primeiro alvo, associado ao decaimento rápido da concentração do PPO, resultou em $G = (418,4 \pm 54,1)$ danos/100 eV, enquanto o alvo associado à componente lenta de degradação resultou em $G = (54,5 \pm 8,9)$ danos/100 eV.

As energias envolvidas nas reações de danos do PPO foram estimadas como sendo $w = (0,239 \pm 0,031)$ eV/dano (componente rápida) e $w = (1,834 \pm 0,301)$ eV/dano.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALPEN, E.L. *Radiation Biophysics*, 2nd ed. New York.: Academic, 1998.
- [2] ATKINS, G.L. *Multicompartment models for biological systems*., Chapter One Introduction., p. 1-6. Methuen's Monographs on Biological Subjects. Kenneth Mellanby, C.B. E. London. 1969.
- [3] BARASSHKOVA & IVANOV VB. The comparison of radiation and photochemical stability of luminophoros in polystyrene scintillators. **Polymer Degradation and Stability**. 60: 339-343. 1998.
- [4] BERMAN, M. and SCHOENFELD, R. Invariants in experimental data on linear and formulation of models. **J. Appl. Phys.**, v. 27, p. 1361, 1956.
- [5] BERMAN, M.; SHAN, E. and WEISS, M.F. The Routine fitting of kinetic data to models: a mathematical formalism for digital computers. **Biophys. J.**, v. 2, p.:275, 1962.
- [6] BICKEN, B.; HOLM, U.; MARCKMANN T, WICK, K.; ROHDE, M. Recovery and Permanent Radiation-Damage of Plastic Scintillators at Different Dose-rates. **IEEE Trans. Nucl. Sci.** v. 38:(2), p. 188-193, Part. 1, 1991.
- [7] BIRKS, J.B. Physics of the liquid scintillation process., in *The Current Status of Liquid Scintillation Counting*., 1st ed. Bransome Jr, E.D., Grune & Stratton., NY. 1970., p. 3-12.
- [8] BUSHONG, S.C. *Radiologic Science for Technologists Physics, Biology, and Protection*. 7nd ed. St. Louis, Mosby, 2001.
- [9] BUSJAN, W.; WICK, K.; ZOUFAL, T. On the behaviour of plastic scintillators during an experiment in a high dose rate environment. **Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B.**, v. 151, p. 434-437, 1999.
- [10] CASARETT, A.P. *Radiation Biology*., 1st ed., Prentice-Hall., NJ (USA), 1968., cap. 7. Radiation Effects on Microorganisms and independent cell Systems., p. 136-158.
- [11] CEMBER, H. *Health Physics*. 3th ed. McGraw-Hill – Health Professions Division, 1996.
- [12] CHASE, G. D.; RABINOWITZ, J. L. *Principles of Radioisotope Methodology*. 3th ed., Burgess., Philadelphia-PA, USA, 1966, p. 188.

- [13] CHONG C.S; ISHAK I; MAHAT, R.H. and AMIN, Y.M.. UV-VIS and FTIR spectral studies of CR-39 plastics irradiated with X-rays. **Rad. Meas.** v. 28 (1-6) 119-122. 1997.
- [14] CRITTENDEN, J.C., HU, S., HAND, D.W., GREEN, SA., A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. **Water Res.**, v. 33, p. 2315-2328, 1998.
- [15] EVANS, R.D. *The Atomic Nucleus*. McGraw-Hill, 1955.
- [16] FERRADINE, C et JAY-GERIN. Quelques aspects actuels de la radiolyse du methanol liquid: une review. **Radiat. Phys. Chem.** v. 48(4), p. 473-480, 1996.
- [17] FERRAZ, G.M.; MATSUOKA, M.; SUNTA, C.M.; WATANABE, S. Radiation effect on optical properties of pure and doped BaF₂ Crystals. **Rad. Phys. Chem.** v. 51, n. 4-6, p. 535, 1998.
- [18] FYIDOROV, A.A.; PAAVLENKO, V.B.; KORZHIK, V.; TROWER, W.P.; ZUEVESKY, R.F. Stability of scintillator light yield under small radiation doses. **Rad. Meas.**, v. 26(2), p. 215-219, 1996.
- [19] GAO, F.; DHARIA, J.R.; MCGOWAN, W.M.; HILINSKI, E.F.; JOHSON, K.F.; SCHLENOFF, J.B. New fluors for radiation tolerant scintillators 3-hydroxyflavone. **Proceeding of Spring meeting of the Materials Research Society (MRS)**. San Francisco, CA (USA). p. 4-8, 1994.
- [20] GEHRINGER, P; ESCHWEILWER, H.; SZINOVATZ, W; FIEDLER, H.; STEINER, R. AND SONNECK, G. Radiation-induced OH radical generation and its use for groundwater remediation. **Radiat. Phys. Chem.** v. 42, p.711-714, 1993.
- [21] GEORGII, R.; MEIßL, R.; HAJDAS, W.; HENSCHL, H.; GRÄF, H.-D.; LICHTI, G.G.; VON NEWMANN-COSEL. P.; RICHTER, A.; SHÖNFELDER, V. Influence of radiation damage on BGO scintillation properties. **Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. A**, v. 413, p. 50-58, 1998.
- [22] GETOFF, N. Pulse radiolysis of aromatic amino acids – State of the art. **Amino Acids**. v. 2, p. 195-214. 1992.
- [23] GILLESPIE, W.R. Noncompartmental versus compartmental modelling in clinical pharmacokinetics. **Clin. Pharmacokinet.**, v. 20(4), p. 253-62, 1991.

- [24] GOLOVKIN, S.V.; KONSTANTINCHENKO, A.A.; KOZLOV, V.A.; KUSHNIRENKO, A.E.; PYSHCHEV, A.I.; SHERSHUKOV, V.M.; VASIL'CHENKO, V.G.; ZIMYN, K.V. Radiation damage studies on new liquid scintillators and liquid-core scintillating fibers. **Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A**, v. 362, p. 283-291, 1995.
- [25] HALLETT, F.R.; SPEIGHT, P.A.; STINSON, R.H. *Introductory Biophysics*, 1st ed. Chapman and Hall, London., 1977, cap. 6, Radiation Biophysics, p. 78-90.
- [26] HAMADA, M.M.; RELA, P.R.; COSTA, F.E.; MESQUITA, C.H. Radiation Damage Studies in Optical and Mechanical Properties of Plastic Scintillators. **Nuc. Instr. Meth. in Phys. Res. A**, v.422, p. 148-154, 1999.
- [27] HAOFANG, J, JILAN, W, PAN XM, ZHANG XJ. Selecting ethanol as a model organic solvent in radiation. **Radiat. Phys. Chem.**, v 47(4), p. 555-558, 1996.
- [28] HAOFANG, J, JILAN, W, XINGWANG F and XUJIA z. Selecting ethanol as a model organic solvent in radiation chemistry-II. γ and pulse radiolysis of the acetophenone-ethanol system. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 48 (3), p. 305-308, 1996.
- [29] HARDISON, D. R., COOPER, W. J., MEZYK S, P. BARTELSC, D. M. The free radical chemistry of tert-butyl formate: rate constants for hydroxyl radical, hydrated electron and hydrogen atom reaction in aqueous solution. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 65, p. 309-315. 2002.
- [30] HEIJNE, E.H.M.; DEBUSSCHERE, I.; DE CLERCK, G.; VANSTRAELEN, G.; Development of test structures for silicon particle detectors. **Nuc. Instr. Meth. in Phys. Res. A**, v. 253(30), p. 325-332, 1997.
- [31] HOLM, U.; HORSTMANN, D.; SCHACHT, S. Oxygen diffusion and recovery of damage in irradiated polystyrene. **Nuc. Instr. Meth. in Phys. Res. B.**, v. 151 p. 453-456, 1999.
- [32] HOLM, U.; WICK, K. Radiation stability of plastic scintillators and wave-length shifters. **IEEE Trans. Nucl. Sci.** v. 36(1), p. 579-583, 1989.
- [33] HORROCKS, D.L. The scintillator solute., in *The Current Status of Liquid Scintillation Counting*, 1st ed. Bransome Jr, E.D., Grune & Stratton., NY. 1970., p. 25-42.
- [34] HUBBELL, J.H. Photon Cross Sections, Attenuation Coefficients, and Energy Absorption Coefficients from 10 keV to 100 GeV. US Department of Commerce. National Bureau of Standards, NSRDS - NBS-29., p. 1-76, 1969.

- [35] IZUMI, Y.; NAGAIKE, H.; TABUSE, S.; YOSHIDA, Y.; TAGAWA, S. Radiation grafting of styrene onto polyethylene. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 62, p. 83-88, 2001.
- [36] KARYUKHIN, A.N.; LAPIN, V.V.; PROTOPOPOV, Yu.M.; VASIL'CHENKO, V.G. Radiation hardness study on molded scintillation tiles and wavelength shifting fibers. **Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B**, v. 117 p. 415-420, 1996.
- [37] KATZ, R.; CUCINOTTA, F.A. Tracks to therapy. **Rad. Meas.**, v. 31, p. 379-388, 1999.
- [38] KEMPNER, E.S.; SCHLEGEL, W. Size determination of enzymes by radiation inactivation. **Anal. Biochem.**, v. 92, p. 2-10, 1979.
- [39] KOTTHAUS, R. Laboratory study of radiation damage to drift chambers. **Proceedings of the workshop on radiation damage to wire chambers.**, p. 161-194, 1986.
- [40] KOZMA, P.; BAJGAR, R.; JR. KOZMA, P. Radiation resistivity of large tungstate crystals. **Rad. Phy. and Chem.**, v. 59, p. 377-380, 2000.
- [41] KRANE, K.S. **Introductory Nuclear Physics**. New York.: Willey, 1998.
- [42] KRYSHKIN V.I., TURCHANOVICH L.K., VASIL'CHENKO V.G. Light yield dependence of a plastic scintillator excited with UV laser and radioactive source on radiation dose. **Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. A.**, v. 381, p. 573-575, 1996.
- [43] LAUSTRIAT, R.; VOLTZ, R.; KEIN, J. Influence of the solvent on scintillation yield., in *The Current Status of Liquid Scintillation Counting.*, 1st ed. Bransome Jr, E.D., Grune & Stratton., NY. 1970., p. 13-24.
- [44] LAVERNE, J.A. and ARAOS, M.S. Radical production in the radiolysis of liquid benzene. **Rad. Phys. Chem.** v. 55, p. 525-528, 1999.
- [45] LEA, D.E. **Actions of Radiations on Living Cells**. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1956.
- [46] MESQUITA, C. H. **Manual do Programa AnaComp – Análise Compartmental Auxiliada por Computador**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, BR, 1994.
- [47] MESQUITA, C.H. **Soluções Cintiladoras – Apontamentos Relativos à Física, Instrumentação, Metodologia e Aplicações Práticas**. Informação IPEN 2., 1980.
- [48] MILLER, JH, BOLGER, G, KEMPNER E. Radiation target analysis of enzymes with stable free radicals. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 62, p. 33-38, 2001.
- [49] NEUMANN-SPALLART, M, GETOFF, N. Photolysis and radiolysis of monochloroacetic acid in aqueous solution. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 13, p. 101-105, 1979.

- [50] NIKL, M.; BOBACEK, P.; MIHOKAVA, E.; BACCARO, S.; VEDDA, A.; DIEMOZ, M.; LONGO, E.; KOBAYACHI, M.; AUFFRAY, E.; LECOQ, P. Radiation Damage Processes In Wide-Gap Scintillating Crystals. **Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)**, v. 78, p. 471-478, 1999.
- [51] OSBORNE, J.C; MILLER, J.H.; KEMPNER, E.S.; Molecular mass and volume in radiation target theory. **Bioph. J.**, v. 78(4), p. 1698-1702, 2000.
- [52] OSHIMA, A, IKEDA, S, SEGUCHI, T.; TABATA; Y. Temperature effect on radiation induced reactions in ethylene and tetrafluoroethylene copolymer (ETFE). **Radiat. Phys. Chem.**, v. 50(5), p. 519-522, 1997.
- [53] PLA-DALMAU, A.; BROSS, A.D.; HURLBUT, C.R.; MOSER, S.W. Radiation effects in polymers for plastic scintillation detectors. 208. **Proceedings of the American Chemical Society National Meeting. Washington, DC, (USA)**, p. 21-26, 1994.
- [54] PROTOPOPOV, Yu.M.; VASIL'CHENKO, V.G. Radiation Damage in plastic scintillators and optical fibers. **Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B.**, v. 95 p. 496-500, 1995.
- [55] SALIH, F.M.. Practical proof of the validity of the target theory by simulating cellular targets. **Medical Sciences.**, v. 2, p. 81-86, 2000.
- [56] SHAYESTH, N.; BARTHAKUR, N.N.. Mortality and behaviour of two stored-product insect species during microwave irradiation. **J. Stored Prod. Res.**, v. 32(3), p. 239-246, 1996.
- [57] SHEPPARD, C.W.; HOUSEHOLDER, A.S. The mathematical basis of the interpretation of tracer experiments in closed steady systems. **J. Appl. Phys.**, 22, p. 510. 1951.
- [58] SHEPPARD, C.W. The theory of the study of transfers within a multi-compartment system using isotopic tracers. **J.Appl. Phys.**, v. 19, p. 70, 1948.
- [59] STEFAN, M.I; MACK, J.; BOLTON, J.R. Degradation pathways during the treatment of methyl tert-butyl ether by the UV/H₂O₂ process. **Environ. Sci. Technol.** v. 34, p. 650-658, 2000.
- [60] TORABAN, V.B.; SHELULKHOV, I.P.; ZHDANOV, G.S.; VORONSINA, N.I.; KLINSHPONT, E.T.; MILINCHUK, V.K. The Role of Macroradicals in the Decreasing of the Plastic Scintillators Radiation Resistance. **Rad. Phys. Chem.** v. 46 (4-6), p. 1321-1324, 1995.
- [61] TORRISI, L. Radiation damage in polyvinyltoluene (PVT). **Rad. Phys. Chem.** v. 63 p. 89-92, 2002.
- [62] TURNER, J.E. **Atoms, Radiation, and Radiation Protection**. 2nd ed. New York.: Willey, 1995.

- [63] VASILCHENKO, V.G.; LAPSHIN, A.I.; PERESYPKIN, A.I.; KONSTANTINCHENLO, A.A. New results on radiation damage studies of plastic scintillators. **Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res A.**, v. 369, p. 55-61, 1996.
- [64] VASILCHENKO, V.G.; LAPSHIN, V.G.; PERESYPKIN, A.I.; KONSTANTINCHENKO, A.A.; PYSHSHEV, A.I.; SHERSHUKOV, V.M.; SEMENOV, B.V.; SOLOV'EV, A.S. New result on radiation damage studies of plastic scintillators. **Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res A.**, v. 369, p-55-61, 1996.
- [65] WANG, G.; WU, J. Selecting ethanol as a model organic solvent in radiation chemistry – 4: Radiation chemistry of diallyl sulphide in ethanol solution. **Rad. Phys. Chem.** v. 55, p. 25-34, 1999.
- [66] WULKOP, B.; WICK, K.; BUSJAN, A.; DANNEMANN, A.; HOLM, U. On the formation of short-lived absorption centers during irradiation of plastic scintillators. **Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)**, v. 44, p. 542-546, 1995.
- [67] ZHU, REN-YUAN.; MA, DA-NA; NEWMAN, H. Scintillation crystals in a radiation environment. **Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)**, v. 44, p. 547-556, 1995.
- [68] ZILVERSMIT, D.B.; ENTENMAN, C.; FISHLER, M.C. On the calculation of turnover time and turnover rate from experiments involving the use of labeling agents. *J.Gen. Physiol.*, v. 26, p.:325-1943. *apud* ATKINS, G.L. **Multicompartment models for biological systems**. Chapter One Introduction., p.1-6. Methuen's Monographs on Biological Subjects. Kenneth Mellanby, C.B. E. London. 1969.
- [69] ZORN, C.; BOW, M.; MAJEWSKI, S.; WALKER, J.; WOJCIK, R.; HURLBUT, C.; MOSER, W. Pilot study of new radiation-resistant plastic scintillators doped with 3-hydroxyflavone. **Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., A**, v. 273(1) p. 108-116, 1988.