

ANÁLISE DO DANO DE RADIAÇÃO GAMA EM DETECTORES ORGÂNICOS CONTENDO PPO

José Maria Fernandes Neto; Carlos Henrique de Mesquita*; Celina Lopes Duarte e Margarida Mizue Hamada

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP
Av. Lineu Prestes, 580
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

O efeito do dano de radiação no sistema líquido cintilador PPO-Tolueno foi estudado. Amostras contendo PPO (1%w/v) diluída em tolueno foram irradiadas em um irradiador de ^{60}Co com taxa de dose de $6,46\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$. As variações de transmitância da solução, o rendimento de produção das cintilações e as modificações químicas no PPO foram avaliadas antes e depois da irradiação. As seguintes constatações em função da dose foram encontradas: 1) a transmitância em 360nm foi diminuída exponencialmente; 2) o rendimento na produção de luz diminuiu obedecendo a uma função sigmóide; 3) A concentração do PPO é diminuída bi-exponencialmente enquanto os produtos de degradação: ácido benzóico, benzamida e álcool benzílico, aumentaram com a dose.

Keywords: radiation damage, PPO, chemical degradation, irradiation effect.

I. INTRODUÇÃO

Há um esforço contínuo para desenvolver detectores capazes de resistir a altas taxas de doses. Esses detectores são úteis para inspecionar o ambiente de reatores nucleares, em aceleradores de partículas, em instalações industriais e de segurança em geral.

Os cintiladores orgânicos são usados em várias aplicações principalmente na Física Nuclear, Astrofísica e aceleradores de partículas. Vasilchenko et al. [1] descreveu que o interesse em novos cintiladores orgânicos resistentes à radiação foi aumentado devido ao advento de uma geração de novos aceleradores de partículas. A procura de novos cintiladores plásticos resistentes à radiação tem sido renovada em muitos centros de pesquisa. Especialmente, cintiladores produzidos com poliestireno têm sido investigados devido ao seu alto rendimento de luz e baixo custo. Estas pesquisas resultaram na descoberta de novos cintiladores resistentes à radiação [1,2,3].

Apesar destes detectores serem constituídos de vários elementos químicos, a maioria das pesquisas de danos de radiação avaliam o seu efeito global [2,4,5,6,7]. Este tipo de estudo é apropriado quando é usado para comparar diferentes tipos de detectores ou para avaliar a sua resistência ao dano de radiação em condições encontrada em ambientes de alta taxa de dose. O exame do dano total do 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: (i) o desarranjo na matriz da cadeia polimérica

(poliestireno) como descrito por Chong et al. [3] ou (ii) a quebra ou degradação do componente cintilador (PPO). Além disso, a degradação do detector orgânico é um assunto complexo o qual necessita de estudos que incluam o cerne do sistema detector, isto é, os cintiladores.

Poucos estudos detalhando o dano de radiação nos componentes químicos dos detectores têm sido descritos, apesar desse conhecimento ser valioso para desenvolver novos detectores.

Quando se requer um 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 [4,8,9,10,11].

Neste trabalho são avaliados os efeitos do dano de radiação pela análise da perda de qualidade do sistema detector. Para tanto, foram realizadas medidas de: (a) rendimento de produção de luz (análise da altura de pulso efetuada com um osciloscópio e um analisador multicanal); (b) transmissão óptica e (c) análise das modificações químicas no detector. Embora os plásticos cintiladores sejam preferíveis em aplicações da física de altas energias [1], o líquido cintilador foi usado no presente trabalho devido ao interesse em separar o efeito de danos em cada constituinte do sistema detector. Os plásticos cintiladores são produzidos com monômeros os quais são polimerizados pela radiação. Extrair o PPO e seus produtos de degradação de um plástico é uma operação relativamente complexa. Para contornar essa dificuldade

foi usado tolueno que não é polimerizado pela radiação. O tolueno pode ser separado do sólido PPO e seus produtos de degradação por evaporação e é um dos solventes mais utilizados nas formulações de soluções cintiladoras.

II. MATERIAL E MÉTODOS

Uma solução cintiladora contendo 1% (m/v) de PPO em tolueno foi submetida a várias doses de irradiação no intervalo de 0 a 1000 kGy.

A perda da qualidade do sistema detector foi avaliada pelas seguintes medidas:

- rendimento de produção de luz (análise da altura de pulso),
- transmissão óptica e
- análise das modificações químicas no detector.

Foram irradiados dois lotes de amostras, sendo, 20 amostras em duplicata contendo o cintilador PPO e 20 amostras em duplicata contendo somente o solvente tolueno. As doses foram estendidas até 1000 kGy, para acentuar a produção dos danos e definir melhor as curvas de concentração dos produtos químicos formados.

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

Uma 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 Cintilador Líquido da marca Beckman, modelo LS150. A saída do sinal coincidente das duas fotomultiplicadoras foi acoplado a um amplificador Ortec modelo 450. A saída do amplificador foi acoplada a um analisador multicanal ADCAM Ortec mod. 918 e na entrada de um osciloscópio (100 MHz).

Após as medidas espectrométricas, 100 μL de cada amostra foram submetidos à análise cromatográfica utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu, mod. GCMS-QP5000.

A seguir 1 mL de cada amostra foi utilizado para as medidas de transmitância utilizando um espectrofotômetro Shimadzu mod. UV-1601 PC.

Para ajustar o rendimento da produção da luz baseado na posição do fotopico em função da dose $D(\text{kGy})$ foi proposto o modelo preditivo:

$$\text{Transmitância} = A_2 + (A_1 - A_2) / [1 + (D/D_{1/2})^p]$$

onde A_1 é o valor assintótico superior, A_2 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.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra que a posição do pico da fonte de ^{137}Cs sofre uma atenuação à medida que a dose aumenta. A partir de aproximadamente 40 kGy praticamente não se identifica mais a posição do pico, pois o mesmo se confunde com a região compton.

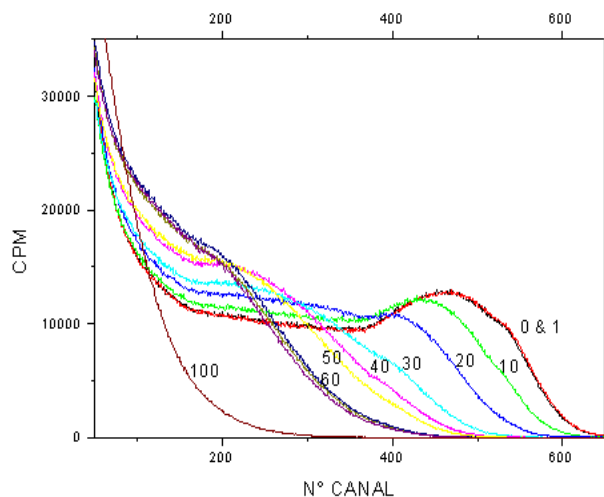


Figura 1 – Espectros obtidos para uma fonte de ^{137}Cs posicionada na face externa do fundo do frasco de contagem em função da dose. A solução cintiladora continha PPO (di-fenil-oxazol) a 1% (m/v) irradiado em tolueno. Após o tolueno ser evaporado foi rediluído com tolueno não irradiado. Os valores próximos de cada curva representa a dose em kGy.

Essa análise foi útil até o valor de 40kGy. Por outro lado, o resultado gráfico mostrado na Figura 2 é uma outra maneira de complementar o estudo da atenuação da altura de pulso. Como observado na Figura 2, o deslocamento do fotopico ajusta-se a uma curva sigmóide, isto é, apresenta um platô para doses no intervalo de 0 a 10 kGy, seguida por um caimento rápido no intervalo de 10 a 40 kGy e finalmente um platô após 60 kGy. Conclui-se pelo parâmetro $D_{1/2}$ que aproximadamente 27 kGy é o valor da dose requerida para diminuir à metade a performance do detector.

O resultado da Figura 1 é uma tentativa de observar algum comportamento funcional entre a posição do pico em função da dose. Como se observa, tratou-se de uma função experimental relativamente complexa. Na tentativa de buscar uma alternativa a este tipo de análise procurou-se obter a informação correlacionada da altura de sinal observada pelo perfil do sinal eletrônico formado no osciloscópio. A Figura 3 mostra a análise da altura de pulso avaliada pelo formato dos sinais medidos diretamente de um osciloscópio.

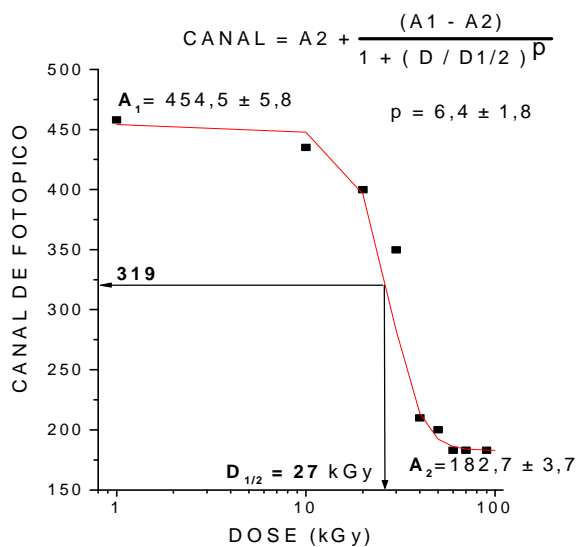


Figura 2 – Análise do rendimento de produção de luz avaliada pela posição do fotopico. A1 e A2 são parâmetros assintóticos superior e inferior, respectivamente. D_{1/2} é o valor de dose que reduz a eficiência da produção de luz do detector à metade. p é um parâmetro exponencial associado com a inclinação da curva.

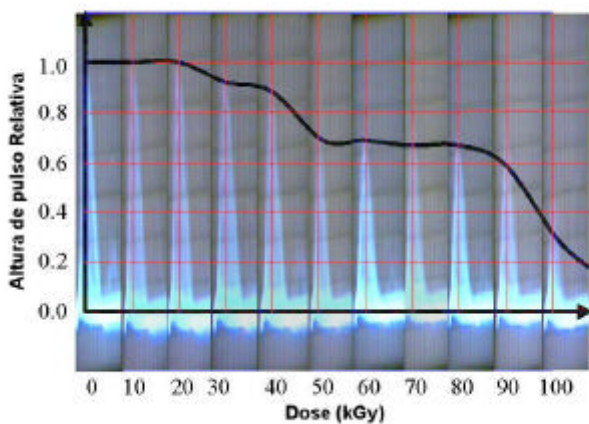


Figura 3 – Análise da altura de pulsos em função da dose. Fonte utilizada: ¹³⁷Cs. Pulsos produzidos num osciloscópio de 100MHz.

Semelhantemente à técnica da posição do pico obteve-se, na análise de pulsos produzidos no osciloscópio, um comportamento relativamente complexo pouco susceptível à aplicação de um modelo matemático capaz de explicar o fenômeno mediante parâmetros físicos coerentes. Infere-se das Figuras 1, 2 e 3 que o rendimento de luz observado tanto pela altura dos sinais eletrônicos gerados no osciloscópio como aqueles determinados pela posição do pico permanecem no mesmo nível até ≈40 kGy.

A partir deste valor a altura dos sinais sofre atenuações segundo uma curva irregular com declives e patamares.

A Figura 4 apresenta as curvas representativas da transmitância em função da dose. Como pode-se observar dessa figura, a transmitância diminui com o aumento da dose. 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 em 360 nm. Esses dados são mostrados graficamente na Figura 5. 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 própria luz, isto é, o detector gera cintilações em 360 nm mas ao mesmo tempo torna-se opaco quando danificado pela radiação. Esses resultados foram também observados por Hamada et al. [4] e Chong et al. [3].

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. Estes resultados sugerem que o PPO produz outros componentes que podem gerar “quenchers” de cor e químicos. A Tabela 1 mostra os resultados de concentração (relativa à concentração inicial do PPO) do PPO e de três outros produtos identificados na cromatografia gasosa, são eles: o álcool benzílico, ácido benzóico e benzamida. Provavelmente há vários outros produtos gerados em menor escala os quais são difíceis de detectar com a instrumentação utilizada. Todas essas substâncias podem contribuir com a diminuição do rendimento de luz pela ação de “quenchers”.

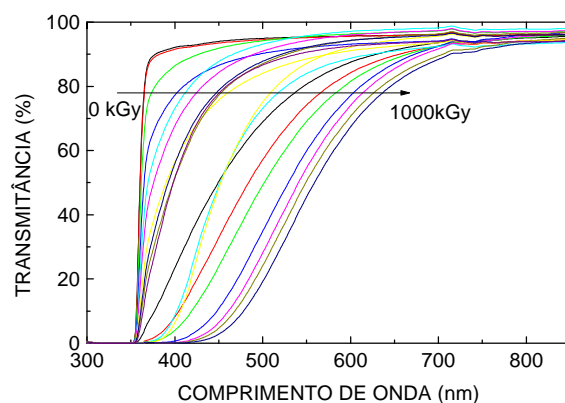


Figura 4– Transmitância das amostras irradiadas nas diferentes doses. As amostras foram irradiadas contendo 1% de PPO em 10 mL de Tolueno. O Tolueno irradiado foi evaporado e ressuspenso com tolueno não irradiado.

A Figura 6 mostra o comportamento da concentração do cintilador PPO e seus produtos de degradação em função da dose.

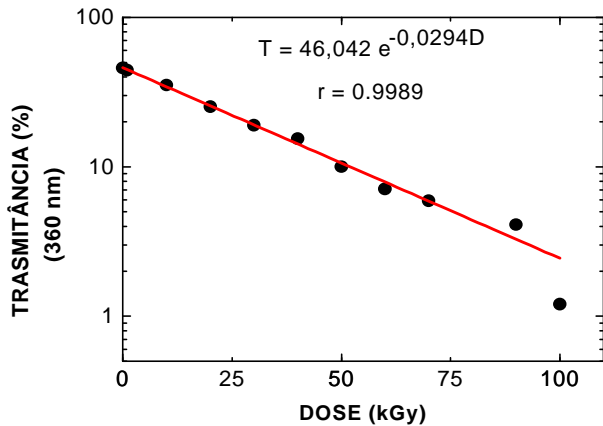


Figura 5 – Transmitância em 360 nm das amostras irradiadas e reconstituídas com tolueno não irradiado.

TABELA 1. Concentração do PPO e de produtos de degradação devida a ação da dose de irradiação.

Dose (kGy)	CONCENTRAÇÃO (%)			
	PPO	BENZA-MIDA	ACIDO BENZÓICO	ALCOOL BENZÍLICO
0	98,61	0,61	0,08	0,00
1	97,88	0,25	0,10	0,06
10	92,10	5,07	1,76	0,08
20	86,38	10,25	2,24	0,09
30	81,33	8,54	7,18	0,10
40	76,10	14,43	7,69	0,13
50	74,19	16,31	7,97	0,20
60	70,69	10,33	9,47	1,17
70	63,36	16,28	14,17	0,25
90	50,30	10,70	19,46	0,52
100	47,60	24,44	20,55	0,51
200	28,53	29,89	30,38	0,80
300	26,32	29,54	30,16	1,08
400	17,62	28,96	32,99	1,76
500	14,79	30,97	33,81	1,79
600	12,13	32,06	34,05	1,82
700	10,18	30,45	34,75	2,65
800	8,25	30,20	35,57	3,09
900	9,39	30,64	37,32	2,58
1000	7,83	32,54	36,24	1,65

Pela tendência das curvas observa-se que o PPO se degrada bi-exponencialmente com o subsequente crescimento do ácido benzóico e benzamida (Tabela 1). O comportamento biexponencial da diminuição da concentração do PPO pode ser explicado por duas componentes de dano que levam o PPO a se degradar. Uma dessas componentes é o dano primário ou direto da radiação sobre as moléculas do PPO. O segundo seria o dano indireto da radiação. Neste processo, a radiação afeta primariamente as moléculas do solvente (tolueno no caso vertente) e os radicais assim produzidos poderiam alterar quimicamente as moléculas de PPO. Kempner e Schlegel [5] descreveram essa possibilidade em estudos da

determinação da massa molecular de moléculas enzimáticas pelo método da inativação pela ação da radiação.

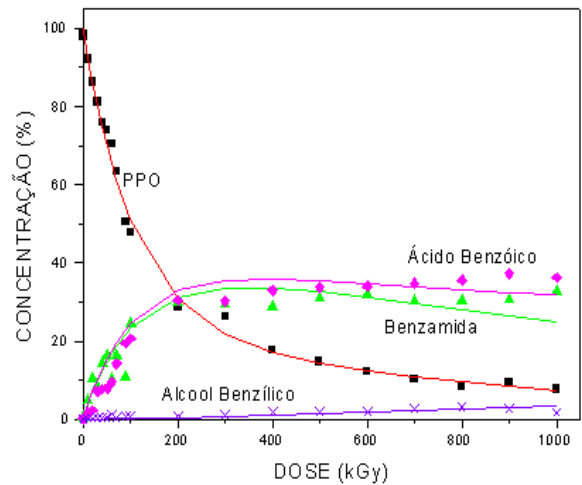


Figura 6 – Concentração do PPO (di-fenil-oxazol) e de seus produtos de degradação em função da dose.

A exponencial de decaimento rápido poderia ser associada ao dano indireto, pois nesse caso a quantidade de moléculas do solvente é grande e seria susceptível de produzir eficientemente radicais mesmo com doses baixas. A medida que a dose aumenta a quantidade de radicais formados na solução tende à saturação e a concentração do PPO diminui. Mas se a dose aumenta numa proporção muito maior do que a queda da concentração do PPO como consequência a produção dos radicais no solvente é levada à saturação e assim a probabilidade da interação direta da radiação com as moléculas do PPO passam a ser predominantes.

IV. CONCLUSÕES

O dano da radiação no sistema cintilador líquido (PPO + tolueno) mostrou que o dano principal ocorre no PPO, degradando-o e produzindo benzamida, ácido benzóico e álcool benzílico. O sistema cintilador líquido é razoavelmente pouco sensível ao dano de radiação mas doses maiores que 30 ou 40 kGy causam dano severo no detector e praticamente o torna ineficiente. A análise de altura de pulso mostrou que doses entre 30 a 40 kGy geraram uma perda significativa de qualidade do sensor (líquido cintilador) e foi reduzido à metade com a dose de 27 kGy. A transparência da solução para os fótons de luz gerados no cintilador líquido diminuiu mono-exponencialmente.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos aos Eng. Elizabeth S.R. Somessari e Eng. Carlos Gaia pela irradiação das amostras e ao Sr. Eduardo P. Araújo pelo auxílio nas preparações das amostras.

REFERÊNCIAS

- [1] Vasilchenko, V.G.; Lapshin, V.G.; Peresyphkin, A.I.; Konstantinchenlo, A.A.; Pysshshev, A.I.; Sherhukov, M.; Semonov, B.V.; Soloev, A.S. **New result on radiation damage studies of plastic scintillators.** Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. A, vol. 369, p-55-61, 1996.
- [2] Barasshkova I. & Ivanov, VB. **The comparison of radiation and photochemical stability of luminophoros in polystyrene scintillators.** Polymer Degradation and Stability. Vol. 60, p. 339-343. 1998.
- [3] 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.** Radiation Measurements. Vol. 28 (1-6) 119-122. 19987.
- [4] 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, vol.422, p. 148-154, 1999.
- [5] Kempner, E.S. Schlegel, W. **Size determination of enzymes by radiaion inactivation.** Anal. Biochem., vol. 92, p. 2-10, 1979.
- [6] Pla-Dalmau, A.; Bross, A.D.; Hurlbut, C.R.; Moser, S.W. **Radiation effects in polymers for plastic scintillation detectors.** American Chemical Society National Meeting. Washington, DC (United States). 21-26 Aug 1994.
- [7] Wulkop, B.; Wick, K.; Busjan, A.; Dannemann, A.; Holm, LM, U. **On the formation of short-lived absorption centers during irradiation of plastic scintillators.** Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.), vol. 44, p. 542-546, 1995.
- [8] 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. vol. 273(1), p. 108-116, 1988.
- [9] 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. vol. 38(2), p. 188-193, 1991.
- [10] Holm, U.; Wock, K. **Radiation stability of plastic scintillators and wave-length shifters.** IEEE Trans. Nucl. Sci., vol. 36(1) p. 579-583, 1989.

ABSTRACT

The radiation damage effect was evaluated in the PPO-Toluene liquid scintillator solution. Samples containing PPO (1%w/v) diluted in toluene were prepared and irradiated at different doses, using a ^{60}Co irradiator at $6,46\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$. The radiation effect on the transmittance, light output and chemical modification in the PPO were evaluated before and after irradiation. The loss in transmittance at 360nm decayed exponentially with the dose. The light output decreased as the radiation dose increased. The PPO degraded bi-exponentially with the dose, while the PPO degradation products, such as benzoic acid, benzamide and benzyl alcohol, increased with the dose.