

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**



TESE DE DOUTORADO

**Avaliação espectroscópica de corantes orgânicos submetidos
a raios-X: aplicação em dosimetria de radiação ionizante**

Clayton Augusto Benevides

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**AVALIAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE CORANTES
ORGÂNICOS SUBMETIDOS A RAIOS-X: APLICAÇÃO
EM DOSIMETRIA DE RADIAÇÃO IONIZANTE**

por

CLAYTON AUGUSTO BENEVIDES

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Elétrica

ORIENTADOR: RENATO E. de ARAUJO, D. Sc.

Recife, Fevereiro de 2015

© Clayton Augusto Benevides, 2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

B465a Benevides, Clayton Augusto.
Avaliação espectroscópica de corantes orgânicos submetidos a raios-X: aplicação em dosimetria de radiação ionizante / Clayton Augusto Benevides. - Recife: O Autor, 2015.
94 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Renato Evangelista de Araújo.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2015.
Inclui Referências e Anexos.

1. Engenharia Elétrica. 2. Diodo emissor de luz. 3. Dosimetria. 4. Espectroscopia. 5. Fluorescência. 6. Sensores de radiação ionizante. I. Araújo, Renato Evangelista de. (Orientador). II. Título.

UFPE

621.3 CDD (22. ed.) BCTG/2015-103



Universidade Federal de Pernambuco
Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

**PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO**

CLAYTON AUGUSTO BENEVIDES

TÍTULO

**“AVALIAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE
CORANTES ORGÂNICOS SUBMETIDOS A RAIOS-X:
APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DE RADIAÇÃO IONIZANTE”**

A comissão examinadora composta pelos professores: RENATO EVANGELISTA DE ARAUJO, DES/UFPE; MARCOS TAVARES DE MELO, DES/UFPE; EDUARDO FONTANA, DES/UFPE; FERNANDO ROBERTO DE ANDRADE LIMA, CREN-NE e SERGIO CAMPello OLIVEIRA, POLI/UPE, sob a presidência do primeiro, consideram o candidato **CLAYTON AUGUSTO BENEVIDES APROVADO.**

Recife, 25 de fevereiro de 2015.

CECILIO JOSÉ LINS PIMENTEL
Coordenador do PPGEE

RENATO EVANGELISTA DE ARAUJO
Orientador e Membro Titular Interno

SERGIO CAMPello OLIVEIRA
Membro Titular Externo

MARCOS TAVARES DE MELO
Membro Titular Interno

**FERNANDO ROBERTO DE
ANDRADE LIMA**
Membro Titular Externo

EDUARDO FONTANA
Membro Titular Interno

Este trabalho é dedicado aos meus pais: Neli e Eugênio (in memoriam), sempre pacientes e amorosos.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais em primeiríssimo lugar. Não é fácil educar, amar e manter estável uma família dando exemplos de civilidade sempre, mas eles conseguiram.

Agradeço ao meu amigo e orientador Renato de Araujo que sempre confiou nas minhas observações e no meu trabalho.

Agradeço à minha mulher Elaine que me apoiou incondicionalmente nesta empreitada.

Agradeço enormemente ao meu amigo Dr. Frederico Duarte de Menezes – o Fred – que, entre as conversas de corredor sobre cromóforos e a preparação de amostras para irradiação, fez com que a parte experimental desta tese acontecesse.

Agradeço ao meu amigo George Paiva – o Geopa – pois, no momento em que precisei reajustar a CNC para usinar os componentes mecânicos utilizados nesta tese ele passou horas em um minucioso/cansativo trabalho de alinhamento.

Agradeço ao meu orientador de mestrado José Wellington Rocha Tabosa por uma carta de recomendação de extrema elegância e que certamente contribuiu em muito para que eu fosse aceito neste programa de pós-graduação.

Agradeço ao meu amigo Rômulo Tenório por suas críticas e sugestões valiosas sobre o mérito, a forma e o conteúdo deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à UFPE como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Elétrica

AVALIAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE CORANTES ORGÂNICOS SUBMETIDOS A RAIOS-X: APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DE RADIAÇÃO IONIZANTE

CLAYTON AUGUSTO BENEVIDES

Fevereiro/2015

Orientador: Renato E. de Araujo, D. Sc.

Área de Concentração: Fotônica.

Palavras-chave: diodo emissor de luz, dosimetria, espectroscopia, fluorescência, sensores de radiação ionizante.

Número de Páginas: 94

RESUMO: Esta tese teve o objetivo de entender como ocorre a degradação de determinados corantes orgânicos fluorescentes quando irradiados e avaliar quantitativamente esta degradação. Os experimentos foram feitos utilizando uma concentração específica para os dois corantes: Rodamina 6G e Fluoresceína em gel de agarose e *NaCl*. *NaCl* foi utilizado a fim aumentar a taxa de degradação dos fluoróforos. Uma vez estabelecidos os sistemas químicos, as irradiações foram executadas sob um feixe de fótons de raios-X com energia média da ordem de 50 keV e doses entre 0 e 200 Gy . Após a irradiação, a emissão fluorescente das amostras foi avaliada. Os resultados obtidos com a espectroscopia óptica de fluorescência foram comparados às previsões teóricas. Esta tese objetivou também, desenvolver uma instrumentação capaz de traduzir em medição de dose de radiação ionizante a degradação na fluorescência do corante orgânico. Um protótipo deste sistema, chamado *FluoX*, foi construído e suas medições foram avaliadas contras as de um sistema comercial de espectroscopia, mostrando a possibilidade do seu uso na medição de doses até 200 Gy .

Abstract of Thesis presented to UFPE as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Electrical Engineering

SPECTROSCOPICAL EVALUATION OF ORGANIC DYES SUBMITTED TO X-RAY: AN APPLICATION IN IONIZING RADIATION DOSIMETRY

CLAYTON AUGUSTO BENEVIDES

February/2015

Supervisor: Renato E. de Araujo, D. Sc.

Area of Concentration: Photonics.

Keywords: dosimetry, fluorescence, ionizing radiation sensors, light emitting diodes, spectroscopy.

Number of pages: 94

ABSTRACT: The objective of this work is understand how photodegradation occurs on some organic fluorescent dyes when irradiated and evaluate quantitatively this phenomenon. The theoretically study presented here explore the rate equations of the radical concentration species produced and the interaction of these species with the dyes molecules, representing an increment on the way of study these type of chemical systems. The experiments were made utilizing a specific concentration of two dyes: Rhodamine 6G and Fluorescein, both in agarose gel and *NaCl*. *NaCl* was utilized to improve the rate of dye degradation. Once stabilised the specific chemical system, the irradiation was made in a X-ray field wiht medium energy of photons about *50 keV* and doses between *0* and *200 Gy*. After all irradiations, the fluorescence of each sample was evaluated. The results obtained with optical fluorescence spectroscopy were compared with the theoretically predictions. Another objective of this work was develop an instrumentation capable of measure the radiation dose using the degradation of fluorescence of the dye. A prototype, so called *FluoX*, was developed and your measurements was compared against a commercial spectroscopy system, presenting the possibility of use of this technology with doses up to *200 Gy*.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama da <i>Jablonski</i> – adaptado de [11].	18
Figura 2 – Aparato experimental de absorbância – adaptado de [12].	19
Figura 3 – Aparato experimental para medidas de fluorescência – adaptado de [12].	21
Figura 4 – Diagrama de blocos da fonte de corrente – do autor.	27
Figura 5 – Esquema do circuito interno do espectrômetro USB2000 utilizado nos experimentos.	28
Figura 6 – Emissão de fóton a partir da aceleração de partícula carregada.	29
Figura 7 – Esquema de um tubo de raios-X – adaptado de [24].	29
Figura 8 – Tubo de raios-X <i>Comet</i> para potenciais até 160 kV	30
Figura 9 – Gerador <i>PANTAK HF160</i> (esq.) e seu transformador (dir.).	31
Figura 10 – (a) Esquema do aparato experimental mostrando seus principais componentes; (b) detalhe do posicionamento da amostra com relação ao LED e ao conector SMA da fibra óptica.	32
Figura 11 – Foto do aparato experimental de irradiação.	33
Figura 12 – Estrutura química básica dos xantenos – retirado de [30].	34
Figura 13 – Estrutura da Fluoresceína (a) e rodamina 6G (b) – retirado de [31] e [32].	34
Figura 14 – Aspecto final das amostras depois do envase e gelificação.	36
Figura 15 – Diagrama da radiólise – retirado de [39].	41
Figura 16 – Intensidade de fluorescência <i>versus</i> tempo.	48
Figura 17 – Comparação entre os modelos para $F = F(\dot{K}, D)$ e $F = F(D)$	49
Figura 18 – Diagrama de blocos do dispositivo	51
Figura 19 – Espectro de absorção da Rodamina 6G e Fluoresceína.	53
Figura 20 – Espectro de emissão da Rodamina 6G e Fluoresceína.	53
Figura 21 – Modo fotovoltaico no amplificador de transimpedância.	55
Figura 22 – Configuração do gerador de $-3,6\text{ V}_{DC}$	57
Figura 23 – Fluxograma de operação do <i>FluoX</i>	58
Figura 24 – Parte de cima da placa do FluoX em (a) e parte de baixo em (b).	60
Figura 25 – Sonda química aberta mostrando seu hemisfério de PVC.	61
Figura 26 – Janela exposta a luz (a) e detalhe (b).	62
Figura 27 – CNC utilizada na confecção dos componentes mecânicos.	63
Figura 28 – Espectro de emissão do LED azul utilizado.	64
Figura 29 – Acompanhamento temporal da fluorescência. Os pontos correspondem a medições feitas a cada 3 minutos no espectrofotômetro.	65

Figura 30 – Estabilidade de curto prazo da solução de Fluoresceína. Cada ponto corresponde à área entre 490 e 590 nm para a solução e Fluoresceína em gel de agarose sem NaCl durante 380 segundos. Foram adquiridos 20 espectros a cada 20 segundos.	66
Figura 31 – Estabilidade de curto prazo da solução de Rodamina 6G. Cada ponto corresponde à área entre 520 e 620 nm para a solução e Fluoresceína em gel de agarose sem NaCl durante 380 segundos. Foram adquiridos 20 espectros a cada 20 segundos.	66
Figura 32 – Espectros de fluorescência da Fluoresceína irradiada. Espectros demonstrando o desvanescimento da fluorescência da Fluoresceína em gel de agarose sem NaCl para doses entre 0 e 200 Gy. Cada espectro foi adquirido após uma dose de 40 Gy aplicada na mesma solução.	68
Figura 33 – Espectros de fluorescência da Rodamina 6G irradiada. Espectros demonstrando o desvanescimento da fluorescência da Rodamina 6G em gel de agarose sem NaCl para doses entre 0 e 200 Gy. Cada espectro foi adquirido após uma dose de 40 Gy aplicada na mesma solução.	68
Figura 34 – Degradação da Rodamina 6G em gel de agarose sob irradiação. Amostras de Rodamina 6G em gel de agarose com duas concentrações diferentes. Cada ponto representa um valor de dose de 20 Gy na mesma amostra perfazendo um total de 200 Gy acumulado. A taxa de dose fixa em 44 mGy/s.	69
Figura 35 – Degradação da Rodamina 6G em gel de agarose e NaCl. Amostras de Rodamina 6G em gel de agarose e 3 concentrações diferentes para NaCl. Cada ponto representa um valor de dose de 20 Gy na mesma amostra perfazendo um total de 200 Gy acumulado. A taxa de dose fixa em 44 mGy/s.	72
Figura 36 – Degradação da Fluoresceína em gel de agarose e NaCl. Amostras de Fluoresceína em gel de agarose e 2 concentrações diferentes para NaCl. Cada ponto representa um valor de dose de 20 Gy na mesma amostra perfazendo um total de 200 Gy acumulado. A taxa de dose fixa em 44 mGy/s.	72
Figura 37 – Modelo de degradação para a Rodamina 6G irradiada. Comportamento da fluorescência das amostras de Rodamina 6G em duas concentrações diferentes de NaCl, irradiadas sucessivamente com doses de 20 Gy. O ajuste do modelo (eq. 3.12) é representado pelo linha sólida e apresenta um boa correspondência com os dados experimentais. A taxa de dose fixa em 44 mGy/s.	73

Figura 38 – Modelo de degradação para a Fluoresceína irradiada. Comportamento da fluorescência das amostras de Fluoresceína em duas concentrações diferentes de <i>NaCl</i> , irradiadas sucessivamente com doses de <i>20 Gy</i> . O ajuste do modelo (3.12) é representado pelo linha sólida e apresenta uma boa correspondência com os dados experimentais. A taxa de dose fixa em <i>44 mGy/s</i>	74
Figura 39 – Degradação da Fluoresceína com <i>NaCl</i> a <i>0,5mol/L</i> com relação ao tempo de irradiação e os ajustes utilizando os dois modelos obtidos no capítulo 3. A linha sólida representa o modelo onde o desvanescimento depende da dose e da taxa de dose, e a linha tracejada representa o modelo dependente apenas da dose. Taxa de dose fixa em <i>44 mGy/s</i>	74
Figura 40 – Degradação da Fluoresceína com <i>NaCl</i> a <i>0,1mol/L</i> com relação ao tempo de irradiação e os ajustes utilizando os dois modelos obtidos no capítulo 3. A linha sólida representa o modelo onde o desvanescimento depende da dose e da taxa de dose, e a linha tracejada representa o modelo dependente apenas da dose. Taxa de dose fixa em <i>44 mGy/s</i>	75
Figura 41 – Degradação da Rodamina 6G com <i>NaCl</i> a <i>0,5mol/L</i> com relação ao tempo de irradiação e os ajustes utilizando os dois modelos obtidos no capítulo 3. A linha sólida representa o modelo onde o desvanescimento depende da dose e da taxa de dose, e a linha tracejada representa o modelo dependente apenas da dose. Taxa de dose fixa em <i>44 mGy/s</i>	75
Figura 42 – Degradação da Rodamina 6G com <i>NaCl</i> a <i>0,1mol/L</i> com relação ao tempo de irradiação e os ajustes utilizando os dois modelos obtidos no capítulo 3. A linha sólida representa o modelo onde o desvanescimento depende da dose e da taxa de dose, e a linha tracejada representa o modelo dependente apenas da dose. Taxa de dose fixa em <i>44 mGy/s</i>	76
Figura 43 – Espectros no canal de saída da sonda com e sem filtro passa-baixa.	78
Figura 44 – Registrador do pré-amplificador versus temperatura ambiente.	79
Figura 45 – Intensidade <i>versus</i> dose para no <i>FluoX</i>	79
Figura 46 – Esquemático do protótipo do <i>FluoX</i>	92
Figura 47 – Desenho mecânico da sonda esférica.	94

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tabela dos coeficientes ajustados	76
Tabela 2 – Tabela de erros nas medições	81

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ADC	<i>Analog to Digital Converter.</i>
CNC	<i>Computer Numerical Control.</i>
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear.
CRCN-NE	Centro regional de Ciências Nucleares do Nordeste.
DAC	<i>Digital to Analog Converter.</i>
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance.</i>
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency.</i>
ICRU	<i>International Committe on Radiation Units and Measurements.</i>
INMETRO	Laboratório Nacional de Metrologia.
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria.
LED	<i>Light Emitter Diodes.</i>
PEAD	Polietileno de Alta Densidade.
PVC	Cloreto de Polivinila.
PTB	<i>Physikalish-Technischen Bundesanstalt.</i>
RS232	Protocolo de comunicação serial de baixa velocidade.
SMA	Conector para sistemas de radiofrequência e ópticos.
TLD	<i>Thermoluminescent Dosimeter.</i>
USB	<i>Universal Serial Bus.</i>
WI-FI	Protocolo de comunicação sem fio.

Sumário

	Introdução	15
1	A APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA	17
1.1	Fluorescência <i>versus</i> absorbância	17
1.2	Dosimetria de radiação ionizante	21
1.2.1	A dosimetria utilizando sistemas fluorescentes	24
2	MATERIAIS E MÉTODO	26
2.1	O sistema de excitação do experimento	26
2.2	O sistema de detecção do experimento	27
2.3	Irradiador	28
2.4	Aparato de irradiação	31
2.5	Rotinas computacionais e programas	32
2.6	Preparação das amostras	33
2.6.1	As irradiações e medições	37
3	MODELAMENTO TEÓRICO	39
3.1	Radiólise da água	40
3.2	Equações de taxa do sistema água/corante irradiados	42
3.3	Análise do modelamento teórico	47
4	DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO ELETRÔNICO	50
4.1	Requisitos impostos ao circuito eletrônico do protótipo	50
4.2	Diagrama de blocos	51
4.2.1	Etapa de excitação	52
4.2.2	Etapa de detecção	54
4.2.3	Conversão analógica-digital	55
4.2.4	Processamento digital e apresentação das leituras	56
4.2.5	Fluxo dos dados adquiridos	58
4.3	A construção da sonda química	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1	A estabilidade do sistema de medidas	64
5.2	O resultado das medições das amostras	67
5.3	Ajuste do modelo matemático	73
5.4	Medições do sistema eletrônico desenvolvido: <i>FluoX</i>	77

Conclusão	84
Referências	86
ANEXO A – ESQUEMA ELETRÔNICO	91
ANEXO B – ESQUEMA MECÂNICO	93

Introdução

As técnicas de medição relacionadas à espectroscopia de fluorescência são amplamente utilizadas em diversas áreas do conhecimento humano – física, química, engenharias, medicina, farmácia para dizer algumas – podendo ainda surpreender com seu uso em áreas menos óbvias. Na área da engenharia relacionada às radiações ionizantes (fótons ou partículas com energia da ordem de keV ou maior), esta utilização é incipiente em se tratando de fluorescência de corantes orgânicos, tanto dentro quanto fora do Brasil. O problema da medição de dose de radiação ionizante é bastante estudado no Brasil através dos institutos da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN – como o Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN-NE, onde foram feitos os experimentos apresentados neste trabalho, mas, mesmo assim, o nível de nacionalização e geração de tecnologias para este fim ainda é pequeno.

Esta Tese trata de uma aplicação da espectroscopia de fluorescência de corantes orgânicos fluorescentes (fluoróforos) e de um modelamento teórico, em torno de uma proposta multidisciplinar envolvendo óptica, química e eletrônica, com a finalidade de gerar nacionalização de tecnologia no campo da medição de dose de radiação ionizante. O presente trabalho demonstra a viabilidade de se utilizar conceitos bem estabelecidos de espectroscopia de fluorescência e modelagem teórica a partir de equações de taxa, para aumentar a compreensão sobre o comportamento de determinados tipos de sistemas químicos irradiados com fótons de alta energia e utilizá-los como dosímetros.

Os objetivos deste trabalho são: (1) entender e modelar o comportamento da degradação da fluorescência de fluoróforos dissolvidos em gel de agarose, após receberem doses de radiação ionizante (fótons), utilizando equações de taxa; (2) criar um dispositivo eletrônico capaz de avaliar as variações na intensidade da fluorescência destes fluoróforos e calcular, a partir destas variações, um valor de dose de radiação ionizante, em particular, raios-X de baixa energia.

O primeiro objetivo é fundamental para se obter a relação teórica entre a degradação da fluorescência das moléculas de fluoróforo e a dose de radiação aplicada neste sistema químico, que é formado por fluoróforo em gel aquoso de agarose. A forma de modelar utilizando equação de taxa é relevante por se tratar de uma simplificação da dinâmica química, que poderia ser modelada utilizando a teoria da cinética química. A degradação de corantes orgânicos via radiação ionizante aparece em tratamento de efluentes industriais [1, 2, 3, 4] onde o modelamento desta degradação está baseado em cinética

química, podendo ser encontrado em [5]. Entretanto, o tratamento com equações de taxa apresentado neste trabalho sugere uma abordagem mais simples do que a cinética química e gera resultados robustos quando modelo é comparado com os dados experimentais.

O segundo objetivo desta Tese está relacionado à nacionalização de tecnologias. Este é um tema caro ao autor deste trabalho que, por sua vez, é servidor do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN-NE – e, sendo um órgão ligado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, está fortemente relacionado às metas governamentais de conteúdo nacional. Desta maneira, mesmo existindo uma quantidade significativa de dispositivos dosimétricos a disposição no mercado nacional, tais dispositivos contendo tecnologia nacional são muito poucos. A exemplo deste fato, não foi possível encontrar, por exemplo, um fabricante nacional de tubos geiger, que são os mais antigos dispositivos de medição e detecção de radiação ionizante. Os medidores do tipo Geiger-Müller possuem extensa aplicação na indústria de laminados metálicos ou instalações de diagnóstico por imagem, por exemplo. Mesmo assim, apenas uma indústria nacional se apresenta como fabricante deste tipo de equipamento mas utilizando tubos geiger importados. O presente trabalho não pretende atender a demanda de medidores geiger, mas abre uma linha de pesquisa em sistemas dosimétricos na região dose entre alguns até centenas de Gy, que é a unidade de dose de radiação ionizante. Esta é a região de dose utilizada em tratamentos de câncer, alguns Gy [6] e radiação de alimentos úmidos, em torno dos 200 Gy [7].

A construção de um dispositivo eletrônico capaz de avaliar a dose de radiação ionizante aplicada a um sensor químico devidamente modelado para este fim, é uma inovação tecnológica nacional, podendo ser utilizado na irradiação de alimentos úmidos, principalmente frutas. O comércio internacional de frutas utiliza a irradiação de alimentos como forma de barrar/liberar o trânsito destes produtos entre países e, mesmo já existindo tecnologias para a monitoração desta rotina de irradiação, nenhuma tecnologia nacional foi encontrada na literatura com esta finalidade. O dispositivo apresentado nesta Tese pode ser uma solução na monitoração das doses aplicadas a lotes de frutas a serem exportadas, por exemplo. O sistema proposto neste trabalho, para regiões de dose entre 1 e 200 Gy e utilizando uma sonda química que deve ser lida antes e depois de irradiada é comparável com sistemas comerciais como o dosímetro por EPR com preços da ordem dos *US\$90,000* ou soluções utilizando filmes radiocrômicos cujos valores são da ordem de *US\$7,000*.

O modelamento por equações de taxa do sistema químico proposto nesta Tese e a comparação com os dados experimentais foram apresentado no XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica, CBEB 2014.

1 A Apresentação do Problema

A medição de dose de radiação ionizante é um dos objetivos desta Tese. O fundamento utilizado para atingir este objetivo é entender a maneira como a fluorescência de um grupo específico de fluoróforos – os xantenos – modifica-se após receber uma dose de radiação, que é o outro objetivo deste trabalho. O problema a ser apresentado é como utilizar a variação na fluorescência de uma molécula na medição de dose de radiação (dosimetria). O presente capítulo discorre sobre a técnica de espectroscopia de fluorescência e sobre as tecnologias utilizadas em dosimetria, a fim de estabelecer as bases do problema proposto.

1.1 Fluorescência *versus* absorbância

Muito utilizada para detectar ou medir a concentração de moléculas em um meio, a fluorescência é a propriedade que uma determinada molécula ou átomo possui de absorver radiação eletromagnética e reemití-la. Em geral, a absorção ocorre em um comprimento de onda menor (maior energia) do que a emissão, pois processos internos do átomo ou molécula consomem uma parte desta energia incidente em processos não radiativos. Entretanto, pode ocorrer a emissão no mesmo comprimento de onda da excitação – fluorescência ressonante – ou, se a intensidade da excitação for suficientemente grande, dois ou mais fótons podem ser absorvidos ao “mesmo tempo” e emitido um fóton com a soma das energias dos fótons incidentes – conversão ascendente de energia [8, 9, 10]. Como é uma propriedade determinada pela estrutura eletrônica do átomo ou molécula, a fluorescência é uma assinatura deste elementos, fazendo com que se possa utilizar este comportamento para a medições em que se necessite de alta resolução.

Corantes orgânicas fluorescentes, também chamados fluoróforos, podem, em geral, ser excitados quando irradiados com comprimentos de onda no ultravioleta, 200 a 400 *nm*, ou comprimentos de onda maiores na região do violeta ao verde, 400 a 520 *nm*. Evidentemente, cada fluoróforo possui um comprimento de onda de excitação ótimo que encontra-se tabelado na literatura científica. A diferença entre o comprimento de onda de máxima excitação e o comprimento de onda de máxima emissão é chamada *Deslocamento Stokes* [11] e pode-se visualizar este processo utilizando um diagrama de transições eletrônicas ou *diagrama de Jablonski* [11], ver Figura 1.

O diagrama de *Jablonski* esquematiza as possíveis transições entre estados quânticos de uma molécula ou átomo, do estado fundamental aos estados excitados. Estas transições

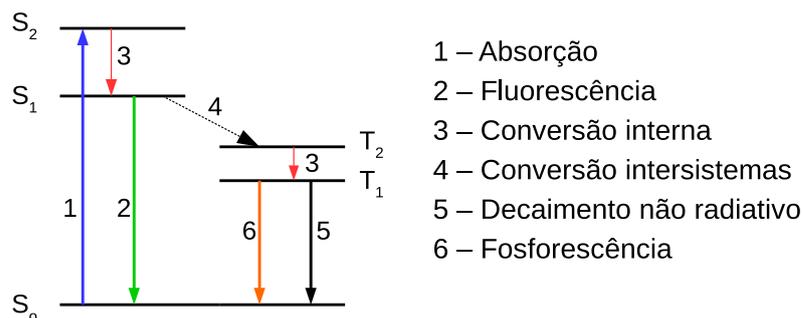


Figura 1 – Diagrama da *Jablonski* – adaptado de [11].

podem ser radiativas – onde fótons são emitidos ou absorvidos – e não-radiativas – perdem energia sob a forma de calor ou por transferência de energia entre moléculas próximas. Um conjunto de regras de transição definido pela mecânica quântica, limita entre quais estados poderão ocorrer transições. As transições radiativas podem ser fluorescentes ou fosforescentes, onde a diferença principal entre elas é o tipo de regra de transição que cada uma possui [11]. Sem entrar em detalhes sobre quais regras de transição são respeitadas, a fluorescência possui probabilidade maior de ocorrer do que a fosforescência e, portanto, a primeira ocorre mais rapidamente que a segunda. Os tempos médios característicos para as fluorescências é de 10^{-12} s a 10^{-9} s, enquanto a fosforescência possui um tempo de vida que pode variar de alguns milissegundos até alguns dias [11].

A absorção, representada na Figura 1 pela seta 1, é a etapa em que o fluoróforo efetua uma transição entre o estado quântico de menor energia, S_0 , para o de maior energia, S_2 ao absorver um fóton com energia equivalente a diferença entre estes estados. Este tipo de transição é extremamente rápida, ocorrendo em 10^{-15} s aproximadamente e, depende fortemente da temperatura e dos estados vibracionais e rotacionais da molécula que alargam o espectro de absorção [11]. Mesmo que a diferença de energia entre os níveis quânticos, referentes à transição óptica de absorção, seja uma característica de cada molécula, os demais estados vibracionais, rotacionais e a temperatura interagem com fenômeno de absorção, fazendo com que fótons de comprimentos de onda diferentes da ressonância da transição possam absorvidos pela molécula. O espectro que deveria, em princípio, ter a largura de linha proporcional à incerteza da transição óptica de absorção é alargado pela temperatura e pelos modos vibracionais e rotacionais da molécula, além de interações entre moléculas no meio. Uma vez absorvido o fóton de excitação, o processo de emissão deverá ser independente do processo de absorção.

A diferença de energia entre o fóton de excitação na transição 1, e os fótons de emissão, transições 2 ou 6, ocorre quando uma parte da energia de excitação é perdida em

processos internos do fluoróforo – transições representadas pelas setas 3 e 4 – e explica porque os fótons fluorescentes tem sempre energia menor que os fótons de excitação. Utilizando o diagrama de Jablonski apresentado na Figura 1, pode-se observar também que é possível retornar ao estado fundamental sem necessariamente emitir um fóton, que é o caso dos decaimentos não radiativos representados por 5.

A Figura 2 apresenta um aparato para a medição da absorção de luz de uma amostra qualquer. Uma íris, que nada mais é do que uma fenda, seleciona um feixe luminoso de uma fonte. Este feixe interage com uma grade de difração que, junto com uma segunda íris, seleciona um dado comprimento de onda da fonte luminosa. Assim, apenas um comprimento de onda, chamado de feixe de incidente de intensidade I_o , interage com a amostra devidamente posicionada. A luz emergente que é o feixe transmitido, de intensidade I_t e colinear ao feixe incidente, atinge um fotodetector que gera um sinal elétrico apresentado em um mostrador. Um espectro de absorção pode ser construído se forem medidas as intensidades emergentes respectivas aos comprimentos de onda selecionados pelo sistema fonte luminosa, grade difração e íris. O máximo do espectro de absorção de um fluoróforo ocorre no comprimento de onda da ressonância da transição óptica deste fluoróforo. Para o espectro de emissão ou fluorescência, o máximo está deslocado para a direita e dependerá de como o fluoróforo faz sua transição para o retorno ao estado fundamental.

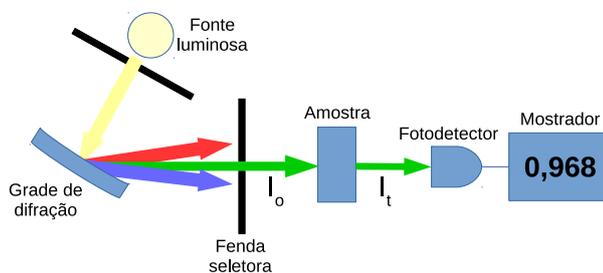


Figura 2 – Aparato experimental de absorbância – adaptado de [12].

A partir das medições utilizando o aparato de absorção pode-se demonstrar que intensidade transmitida, I_t , está relacionada com a concentração de fluoróforos, com o caminho óptico percorrido, com o coeficiente de absorção e com a intensidade incidente na forma da Lei de Beer-Lambert, apresentada na equação 1.1 [11].

$$I = I_o e^{-c_e \sigma l}. \quad (1.1)$$

A intensidade de luz emergindo da amostra depende do chamado coeficiente de extinção molar c_e , em $\text{mol}^{-1} \text{Lcm}^{-1}$, que depende do comprimento de onda da luz. σ é a concentração de fluoróforos em moles por litro, mol/L , e o comprimento óptico percorrido

l é dado em *cm*. A absorbância ou densidade óptica OD , é uma quantidade extraída da equação 1.2 para um dado comprimento de onda:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda)e^{-c_e(\lambda)\sigma l} \implies OD = A = \log_{10}\left(\frac{I_o}{I}\right) = -c_e(\lambda)\sigma l \log_{10}e. \quad (1.2)$$

A intensidade da fluorescência deve depender da absorção, afinal só há fluorescência se há absorção, mesmo que o contrário nem sempre se verifique. Como a diferença entre as intensidades incidente e emergente de uma amostra, em primeira aproximação, é o que foi absorvido, a intensidade da fluorescência, para amostras com $OD \ll 0,05$, pode ser escrita como [11]:

$$I(\lambda) = 2,3I_o c_e(\lambda)\sigma l \Phi_F. \quad (1.3)$$

Φ_F é o rendimento quântico do fluoróforo e pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. A intensidade da fluorescência, I , e o coeficiente de extinção, c_e , dependem ambos do comprimento de onda da fluorescência. A intensidade da fluorescência pode ainda sofrer influência do próprio fluoróforo pois o fóton emitido pode ser absorvido por um fluoróforo da amostra que não está excitado.

Um aparato para a medição da fluorescência de uma amostra pode ser visto na Figura 3. De maneira semelhante ao aparato de medição da absorbância, a seleção do comprimento de onda de excitação possui os mesmos componentes ópticos. A diferença encontra-se na forma como o feixe que emerge da fenda de seleção é direcionado para a amostra. Em geral, pode-se utilizar uma lente focalizadora para que a região a ser excitada receba uma intensidade – potência luminosa por unidade de área – alta de luz, isto faz com que aumentasse a probabilidade de interação dos fótons com os fluoróforos. Diferentemente da medição da absorbância, a medição da fluorescência é feita perpendicularmente ao feixe incidente, utilizando uma lente colimadora para aumentar a coleção dos fótons de emissão pelo fotodetector. A medição perpendicular ao eixo de incidência dos fótons de excitação visa minimizar a probabilidade destes fótons atingirem o fotodetector, mas isto dependerá se a amostra possui ou não sistemas espalhadores.

Utilizar medidas de fluorescência ou absorbância dependerá do problema a ser atacado, entretanto, a fluorescência é mais seletiva porque, a luz emergente deste tipo de sistema é uma assinatura do fluoróforo. A absorbância, para o sistema de medidas, é a intensidade emergente que não atinge o fotodetector. Confunde-se de certa forma com espalhamento, por exemplo, sendo menos seletiva que a fluorescência. Além do mais, para baixas concentrações de fluoróforo estas medições tornam-se defíceis de serem excutadas.

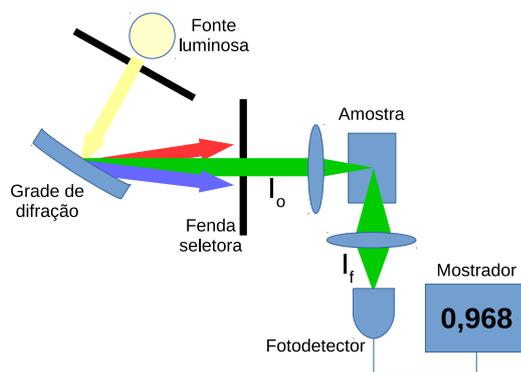


Figura 3 – Aparato experimental para medidas de fluorescência – adaptado de [12].

A equação 1.2 define a absorvância, $OD = A$, como o logarítmo decimal da razão entre a intensidade incidente no meio, I_o , e a intensidade transmitida, I_t , que emerge do meio e atinge o detector. Experimentalmente, portanto, uma medida de absorvância de sistemas químicos com baixa ou muito baixa concentração de fluoróforo pode representar um desafio tecnológico, uma vez que $I_o \approx I_t$ e, resolver eletronicamente pequenas diferenças não é uma tarefa trivial. Como a solução química proposta neste trabalho é de baixa concentração de fluoróforo, a diferença entre as intensidades incidente e emergente é muito pequena e necessitaria de uma eletrônica capaz de realizar esta diferença analogicamente. De fato, o logarítmo vai se aproximando de zero e a medição vai perdendo resolução. Esta situação não ocorre necessariamente com a fluorescência, uma vez que basta amplificar analogicamente o sinal do detector para aumentar a resolução da medição. Em absorvâncias pequenas o sinal no detector é grande e amplificá-los poderia levar a eletrônica à saturação. Evidentemente, esta argumentação não vale para qualquer experimento envolvendo absorvância ou fluorescência, mas para o caso deste trabalho, determina a escolha de medidas de fluorescência em detrimento da absorvância.

1.2 Dosimetria de radiação ionizante

A radiação ionizante é uma área cujas aplicações são cada vez mais importantes na nossa sociedade. Mesmo existindo um receio por parte da população leiga, existe uma dependência real de aplicações nesta área na vida cotidiana. Uma utilização da radiação ionizante que terminou por incentivar esta Tese, é o tratamento de efluentes industriais, ou seja, altas doses de radiação ionizante podem ser utilizadas para neutralizar corantes tóxicos resultados de processos industriais [13, 14, 5, 15]. Não só águas industriais mas embalagens de substâncias tóxicas como pesticidas podem ser tratadas por radiação ionizante [16]. Uma outra aplicações em particular possui um apelo comercial importante, podendo tornar-se padrão nas exportações de frutas ou carnes entre os países é a irradiação de alimentos. A irradiação de alimentos é uma realidade e vem ao encontro de legislações

comerciais que se tornam mais restritivas em relação ao controle de pragas estrangeiras. Os países, buscando evitar a entrada deste tipo de pragas em seus territórios, estão cada vez mais exigindo que determinados produtos tenham sido esterelizados por radiação ionizante [7, 2]. Fazer a dosimetria desta irradiação ou controlar as doses nas mercadorias exige o uso de dosímetros de baixo custo, confiáveis e fáceis de manusear. No mercado nacional, não temos conhecimento de dosímetros fabricados no Brasil e isto é um estímulo para a realização de estudos que possam gerar soluções nesta área.

Desde o seu descobrimento em 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen, com o descobrimento dos raios-X e em 1896 quando Antoine Henry Becquerel constatou a radiação natural do *Urânio* – 237, o problema de se determinar uma quantidade de radiação não é uma tarefa simples. Os fótons de alta energia não interagem facilmente com a matéria e quando o fazem, vários eventos podem ocorrer tornando a tarefa de determinar esta quantidade bastante sofisticada.

Inicialmente, uma das primeiras quantidades definidas (1928) na tentativa de medição da radiação ionizante [17] foi a exposição, X :

$$X = \frac{dQ}{dm}. \quad (1.4)$$

X é a quantidade de carga Q que o campo de radiação ionizante produz na massa m . A sua unidade é o roentgen, R , onde $1R = 2,5810^{-4}Ckg^{-1}$. O ICRU (*International Committee on Radiation Units and Measurements*), em seu relatório de 1962, declarou que o roentgen seria grandeza de exposição e não de dose. Atualmente, entretanto, a exposição não é mais utilizada.

Como o ICRU é um comitê voltado para a metrologia de radiação ionizante, a definição destas quantidades estão voltadas a consecução da medição. Quando uma quantidade apresenta problemas em sua medição ou não traduz corretamente o que se quer medir, o ICRU reavalia as definições e lança um relatório neste sentido. O relatório do ICRU de número 60, publicado em 1998, [18, 19], trás a definição de dose que é utilizada até hoje e, portanto, utilizada neste trabalho. A dose absorvida, que é comumente chamada de dose é definida pelo ICRU-60 como (obs.: traduzida do inglês pelo autor):

A dose absorvida, D , é o quociente de $d\bar{E}$ por dm , onde $d\bar{E}$ é a energia média entregue a uma matéria de massa dm , assim:

$$D = \frac{d\bar{E}}{dm}. \quad (1.5)$$

O nome especial para a unidade de dose absorvida é gray (Gy). Unidade: Jkg^{-1}

Portanto, para mensurar o valor da dose deve-se mensurar a energia depositada em uma dada massa e este é o ponto central desta definição. Como a energia do fóton ou partícula é muito alta, sua deposição ocorre através de uma cascata de eventos não determinísticos. Um fóton ou partícula, em geral, perde a sua energia em sucessivas colisões dentro do meio. Se o meio não for suficientemente espesso uma partícula ou fóton pode emergir deste meio, então a deposição de energia é uma fração da energia inicial da partícula ou fóton que incidiu sobre este meio. Durante o seu trajeto até imediatamente antes de atingir a massa onde se quer medir a dose, a partícula de alta energia interagiu com as moléculas que compõem o ar, por exemplo, gerando cargas elétricas de alta energia que pode atingir a massa de interesse. Para uma sonda imersa em um campo de radiação de partículas, fótons ou misto, a determinação da dose deverá contabilizar a energia advinda destes mecanismos e gerar uma resposta com uma dada eficiência. Esta sonda deve ser capaz de interferir o mínimo possível com o campo de radiação, como qualquer sistema de medição, e deve gerar uma resposta mensurável: uma mudança em suas propriedades físico-químicas; gerar uma corrente elétrica; armazenar uma carga.

Um dosímetro de radiação ionizante deve, portanto, possuir as seguintes características:

1. ser linear para a região de doses em que será utilizado;
2. independer da energia do campo de radiação;
3. independer da taxa de dose nas quais será submetido;
4. interferir o mínimo possível no campo de radiação;
5. ser repetitivo, reprodutivo e rastreável.

A dose é uma grandeza integrativa. Os dosímetros, portanto, são dispositivos que integram a energia depositada em um intervalo de tempo. O termo dosímetro é também utilizado para designar sistemas que fazem a medição das taxas de dose, efetuando o cálculo da energia depositada por intervalo de tempo. Os dosímetros, em geral, utilizam-se das seguintes grandezas a fim de estabelecer a medição de dose: corrente, tensão, absorbância, fluorescência e temperatura. Os principais sistemas dosimétricos em utilização são:

1. dosímetros gasosos: câmaras de ionização, geiger-müller;
2. dosímetros de estado sólido: sais e semicondutores;
3. dosímetros químicos: Fricke, fotocrômicos, filmes fotográficos.

1.2.1 A dosimetria utilizando sistemas fluorescentes

Partindo da definição apresentada pela equação 1.5, a medição de dose deve ser capaz de quantificar a deposição da energia proveniente da campo de radiação ionizante a partir da sua interação com a matéria. Os dosímetros gasosos fazem isto medindo a carga gerada pela ionização que a radiação de alta energia produz em um gás – medidores geiger e câmaras de ionização [20]. Estes medidores necessitam de uma eletrônica associada que faça a medição de corrente ou carga (através da medição de tensão) e calcule o valor da dose de radiação ionizante.

Neste trabalho de Tese, entretanto, ao invés de se utilizar uma medição da corrente elétrica gerada pela radiação ionizante, a medição de dose é feita através da medição de uma determinada propriedade da matéria que muda seu valor após irradiada. Neste caso, este dosímetro se aproxima dos dosímetros, aqui chamados de químicos, que fazem a medição de uma dada propriedades do meio como a absorbância. O dosímetros Fricke, fotocrômico, filmes radiográficos são capazes de medir a dose de radiação ionizante a partir da mudança de sua absorbância, em um determinado comprimento de onda. O dosímetro Fricke [21] utiliza uma solução de sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) que ao ser irradiada, passa a apresentar um pico de absorção em 304 nm . Esta absorção é resultado da formação de sulfato ferroso ($FeSO_4$) gerado a partir da interação dos radiaçais da água produzidos pela radiação ionizante com as moléculas de sulfato férrico. Processo equivalente ocorre na solução de sais de prata coloidal com que os filmes radiográficos são produzidos. Os sais de prata se transformam em prata metálica quando irradiados e após revelação, gerando um perfil de absorbância que está relacionado a dose de radiação a qual foi submetido. No caso dos filmes fotocrômicos a dose de radiação induz a formação de polímeros em um filme de monômeros o que, portanto, modifica mais uma vez a absorção do meio.

Como alternativa à medição da mudança da absorbância de uma solução, a medição de dose pode ser feita utilizando a mudança na fluorescência de um meio sensível à geração de radiaçais da água durante a sua radiólise. A fluorescência é utilizada para a medição de dose e um exemplo disto são os cristais cintiladores. Os cintiladores são cristais de sais inorgânicos dopados ou não ($CsI : Tl$ e $NaI : Tl$ em sua grande maioria) que fluorescem quando excitados pela radiação ionizante [22]. Estes cristais fluorescem enquanto irradiados e necessitam de uma eletrônica para converter a sua fluorescência em corrente elétrica – em geral utilizam fotomultiplicadoras para este fim. Os sistemas cintiladores são medidores instantâneos e, por si só, não integram a taxa de dose ao qual estão submetidos (necessitam da eletrônica para isso). Outra característica dos cintiladores é a sua alta sensibilidade e, por este motivo, não são utilizados em campos com altas taxas de dose. O sistema proposto, diferentemente dos cintiladores, alteram sua propriedade fluorescente quando

irradiados e este será o mecanismo utilizado para a medição de dose, que é integrativo por definição, ou seja, o valor final de fluorescência é dependente da dose.

O sistema proposto neste trabalho é, portanto, uma combinação da estratégia de medição de dose dos dosímetros Fricke ou radiocrômicos com a utilização de uma propriedade mais seletiva que a absorbância como é o caso da fluorescência. O sistema eletrônico desenvolvido nesta Tese faz a medição da fluorescência da solução de fluoróforo antes e depois da sua irradiação e, através da mudança no valor desta fluorescência, calcula a dose a qual foi exposto. A dinâmica físico-química de como a radiação interage com a solução de fluoróforo foi modelada utilizando equação de taxa, o que é uma simplificação a abordagem baseada em cinética química, geralmente utilizada para sistemas equivalentes. Isto, aliado a uma óptica, mecânica e eletrônica desenvolvidas para os níveis de luz que emergem do sistema químico sejam detectados possibilitam que a dose de radiação possa ser mensurada e sugerem a possibilidade de aplicação comercial desta solução.

A compreensão da dinâmica físico-química do sistema fluorescente proposto, valoração de sua estabilidade, resposta cumulativa à dose de radiação são quantidades estudadas neste trabalho afim de que o dispositivo de medida desenvolvido possa apresentar resposta confiável aos ensaios submetidos. Entretanto, não serão executados “testes de tipo” que caracterizem o dispositivo como um sistema de medidas certificável. Esta é uma etapa futura deste sistema.

2 Materiais e Método

Uma vez definidos os objetivos deste trabalho, sua consecução dependeu de um complexo de sistemas e componentes. Equipamento de irradiação, componentes ópticos, instrumentos de medida, reagentes químicos, procedimentos de preparação de amostras, rotinas de automação de cálculo, todos estes elementos são tratados no presente capítulo.

2.1 O sistema de excitação do experimento

A excitação, em qualquer sistema espectrométrico ou espectrográfico, nada mais é que a fonte de energia, na grande maioria das vezes eletromagnética, que irradia a amostra. Para fluoróforos, essa energia eletromagnética se apresenta na forma de fótons, geralmente no ultra-violeta ou visível. Estas fontes devem ser estáveis em frequência e amplitude para que a análise dos dados possa ser feita de forma simples, qualquer flutuação na frequência e amplitude da fonte de excitação introduz incertezas nos dados de saída que podem inviabilizar o experimento.

Na maioria dos sistemas espectrométricos comerciais, as fontes de excitação são lâmpadas de alta temperatura (halógenas, flashes de xenônio, arco de deutério etc), para que a luz seja a mais branca possível, no caso de espectros no visível. Lâmpadas especiais são necessárias para o caso de experimentos no ultravioleta ou infravermelho. De qualquer forma, as soluções tecnológicas devem prever uma forma de selecionar o comprimento de onda necessário ao experimento a partir de uma lâmpada que, no geral, possui espectro largo. A forma usual de se fazer isto é empregando um monocromador, dispositivo capaz de selecionar um dado comprimento de onda de uma fonte de espectro largo. Neste trabalho, entretanto, foi utilizado um LED como fonte de excitação no lugar do sistema lâmpada/monocromador. Esta escolha manteve os custos do experimento muitas vezes mais baixo do que com a escolha padrão para uma fonte de excitação. A utilização de LEDs nos experimentos também garantiu que este sistema de excitação pudesse ser utilizado na confecção do dispositivo eletrônico dosimétrico apresentado no Capítulo 4.

A escolha de qual LED seria utilizado ocorreu após a definição dos fluoróforos, pois era necessário saber os comprimentos de onda para a excitação. Uma vez definida a Rodamina 6G e a Fluoresceína como os fluoróforos dos experimentos, pode-se partir para a escolha do LED, neste caso particular um LED comercial, de baixo custo e alta luminância com comprimento de onda centrado em $462 \pm 20 \text{ nm}$. Como este LED foi adquirido no comércio local, sem qualquer informação sobre suas características técnicas,

estes dados apresentados foram obtidos a partir do espectrofotômetro utilizado. A grande desvantagem do uso do LED é que sua largura de linha é dezena de vezes maior do que a do sistema lâmpada/monocromador. Entretanto, é muito mais fácil estabilizar a intensidade da emissão de um LED do que a de uma lâmpada.

Os LEDs emitem luz a partir da recombinação de elétrons e buracos na sua junção diodo. O *gap* de energia desta junção determina o comprimento de onda emitido e é, portanto, dependente da temperatura da junção, fazendo com que a estabilidade da corrente e temperatura sejam essenciais para um espectro de emissão estável. Neste trabalho, a corrente aplicada ao LED foi estabilizada por uma fonte de corrente projetada para este fim, cujo o diagrama de blocos pode ser visto na Figura 4. Esta fonte possui corrente máxima de 150 *mA* mas como o LED é de alta luminância, apenas 10 *mA* foi aplicado na junção diodo.

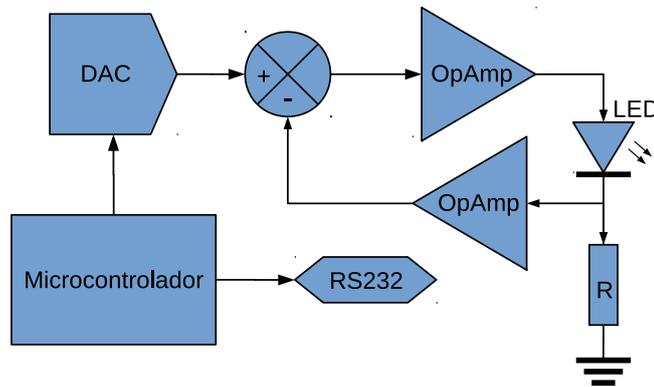


Figura 4 – Diagrama de blocos da fonte de corrente – do autor.

Esta fonte de corrente possui corrente selecionável via interface serial com um *PC*, com protocolo definido pelo autor, uma vez que não seria utilizada para aplicações onde protocolos específicos fossem necessários. A corrente de operação foi escolhida via valor de fluorescência medido por um espectrômetro. Detalhes sobre a estabilidade deste sistema de excitação são discutidos no Capítulo 5.

2.2 O sistema de detecção do experimento

O sistema de detecção de fluorescência é formado por uma lente colimadora, uma fibra óptica e um espectrofotômetro. Os espectrofotômetros são equipamentos capazes de medir a distribuição dos comprimentos de onda que compõem um feixe de luz. O espectrofotômetro utilizado nesta Tese é um equipamento integrado, monobloco (lentes, grade de difração e detector em um monobloco de alumínio usinado em centros de usinagem automáticos). Comparado com os outros espectrofotômetros de bancada, seu tamanho é muitas vezes menor – apenas 190 *g* de massa – apresentando uma facilidade no manuseio

e baixo custo. O equipamento é da marca OceanOptics® e o modelo é o *USB2000*. A Figura 5 apresenta a vista dos componentes internos deste espectrofotômetro onde pode-se ver: (1) um conector SMA para fibra; (2) fenda retangular montada atrás do conector e antes do filtro (3), que não se aplica no modelo utilizado; sistema formatador da luz incidente composto pelo espelho colimador (4), grade de difração (5) e espelho focalizador (6); a lente (7) é opcional e não está instalada no equipamento utilizado; e o arranjo de detectores em linha (8). A detecção da luz fica a cargo de um arranjo de detectores em linha do tipo CCD (acrônimo para *Charge-Coupled Device*) com 2048 detectores, garantindo uma faixa de operação de 200 a 1100 nm com uma resolução de 1,0 nm (largura a meia altura) e sensibilidade de $5,0 \cdot 10^{-19} J/\text{contagem}$ para fótons de 400 nm. Como a eletrônica deste espectrofotômetro é muito rápida, o tempo de aquisição de um espectro no *USB2000* é de 1 ms podendo integrar espectros por até 65 s (dados do fabricante).

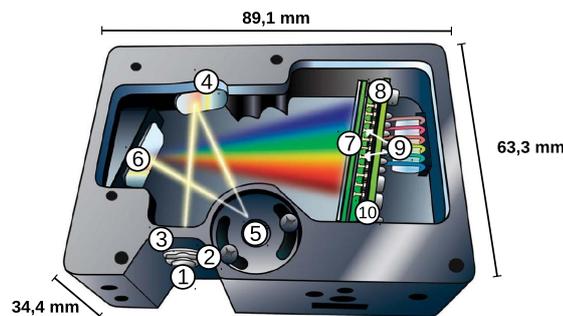


Figura 5 – Esquema do circuito interno do espectrômetro USB2000 utilizado nos experimentos.

A estabilidade do espectro adquirido por qualquer espectrofotômetro depende da temperatura ambiente que pode mudar as distâncias entre os componentes internos do instrumento e, portanto, alterar sua resolução. Neste trabalho, a temperatura não foi controlada e o *USB2000* operou acompanhando as mudanças ambientais do laboratório. As variações de temperatura ficaram entre 20 e 26 °C durante os experimentos.

2.3 Irradiador

Um equipamento de raios-X industrial foi utilizado para gerar um campo de radiação de fótons de alta energia. Um equipamento de raios-X, produz radiação de alta energia, empregando o fenômeno de *bremstrahlung* ou *radiação de frenamento* [23]. A radiação de frenamento é a emissão de energia eletromagnética gerada quando uma partícula carregada é acelerada. Como as energias são muito altas (milhares a milhões de eV), o *bremstrahlung* é a generalização relativística do mesmo fenômeno observado em antenas de rádio, onde os elétrons acelerados à velocidades muito mais baixas que a da luz, emitem ondas eletromagnéticas. A energia do fóton produzido é igual à diferença entre as

energias inicial e final da partícula carregada, como apresentado no diagrama da Figura 6. Por este motivo, os fótons podem ter energias que variam continuamente de zero até a máxima energia da partícula carregada, quando a partícula é completamente frenada em uma única colisão.

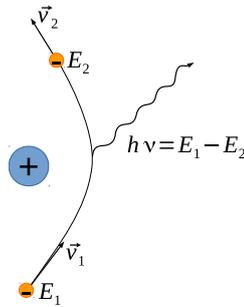


Figura 6 – Emissão de fóton a partir da aceleração de partícula carregada.

Tecnologicamente, os equipamentos de raios-X produzem fótons de alta energia aplicando potenciais elétricos que podem variar de alguns kV até centenas de kV , para acelerar elétrons. Um tubo de raios-X, cujo o esquema pode ser visto na Figura 7 é uma ampola de vácuo, que possui um ânodo de tungstênio (alvo) e um cátodo em forma de um filamento, também de tungstênio. Este filamento é aquecido e produz elétrons por emissão termiônica. Os elétrons são acelerados pelo campo elétrico produzido dentro do tubo e quando atingem o alvo são desacelerados. Como as desacelerações dos elétrons não ocorrem da mesma forma para todas as partículas, é produzido um espectro de raios-X cujo a máxima energia do fóton gerado é o produto da carga do elétron pela tensão no tubo.

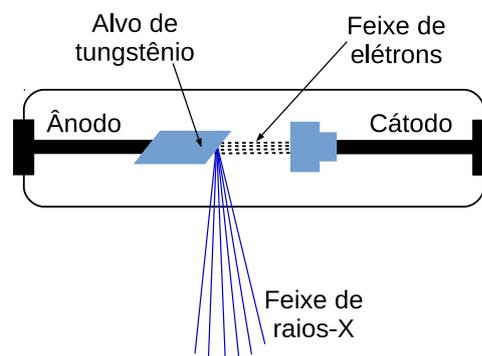


Figura 7 – Esquema de um tubo de raios-X – adaptado de [24].

O gerador de alta tensão utilizado nesta Tese é o *HF160* da marca *PANTAK*. É um equipamento industrial que trabalha com potenciais elétricos de 10 a 160 keV e corrente de elétrons no tubo de 0,5 a 20 mA , ambas nominais. A potência elétrica máxima no tubo de raios-X é de 3,2 kW e o tubo utilizado é da empresa *Comet AG*, modelo *MXR-160/22*.

Devido ao rendimento da radiação de *bremstrahlung* depender da energia do feixe de elétrons, para a energia utilizada nesta Tese, 100 keV , a eficiência na geração de raios-X é da ordem de 1% [23], é, portanto, muito mais provável gerar calor neste processo o que faz que estes equipamentos necessitem refrigeração forçada no tubo. Foi montado um sistema de água gelada para a sua refrigeração o que garante a possibilidade de ser utilizado durante várias horas ininterruptas. A quantidade de horas de trabalho na máxima potência do equipamento, foi fixada nas rotinas do laboratório a 4 horas contínuas com intervalo de 15 minutos . O tubo de raios-X e o gerador de alta voltagem podem ser vistos nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

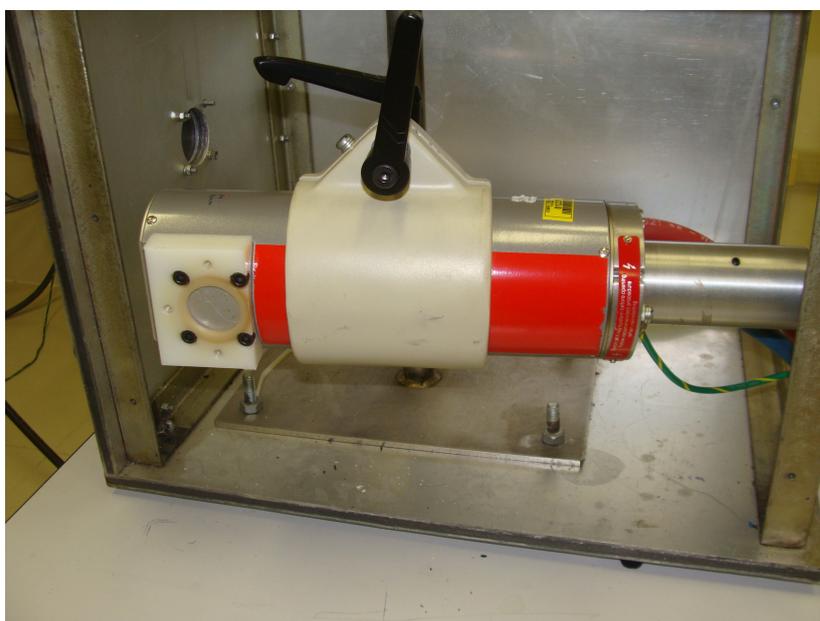


Figura 8 – Tubo de raios-X *Comet* para potenciais até 160 kV .

O feixe utilizado nas irradiações foi produzido a partir de um potencial de 100 kV e correntes de 5 , 10 e 18 mA . Uma placa de Alumínio de $4,5\text{ mm}$ de espessura e 50 mm de diâmetro foi colocada na saída do tubo de raios-X para filtrar o feixe de radiação ionizante. Este procedimento faz parte do que, em metrologia das radiações ionizantes, se convencionou chamar *Qualidade de raios-X*. De fato, a *Qualidade de raios-X* estabelece características aos espectros de raios-X para funcionarem como padrão internacional de medida. Detectores de radiação como as câmaras e tubos geigers, são calibrados contra estes padrões. Para este espectro em particular, que possui nomenclatura PTB T100 – PTB (acrônimo para *Physikalisch-Technischen Bundesanstalt*), é o laboratório nacional da Alemanha para metrologia, equivalente ao INMETRO no Brasil. As condições de irradiação que foram utilizadas durante os experimentos, não são as condições padrão para esta Qualidade, foram assim adotadas para que se pudesse obter taxas de dose mais altas e tornar os experimentos factíveis. A câmara de ionização utilizada, entretanto, possui



Figura 9 – Gerador *PANTAK HF160* (esq.) e seu transformador (dir.).

calibração feita no PTB para esta Qualidade, o que forneceu uma dosimetria confiável para o feixe de radiação utilizado, extrapolada para as condições do experimento.

O sistema de medidas utilizado para a dosimetria, não padrão, do feixe de radiação é formado por uma câmara de ionização de $0,6 \text{ cm}^3$ de volume sensível, modelo *PTW23342*, fabricada pela *PTW*. O eletrômetro em que a câmara foi ligada é o *NE2670 Farmer* da *Nuclear Enterprises*, que pode medir correntes a partir de $0,1 \text{ pA}$.

2.4 Aparato de irradiação

O diagrama do aparato de irradiação utilizado é apresentado na Figura 10. O tubo de raios-X suporta um porta amostra plástico que, por sua vez, suporta a amostra, o LED de excitação e a fibra óptica. A fibra óptica de $600 \mu\text{m}$ de diâmetro é conectada no porta amostra plástico através de um conector SMA com lente do próprio fabricante do espectrofotômetro. Este conector possui uma lente colimadora de 5 mm de diâmetro e distância focal de 10 mm . Possui, ainda, uma rosca na extremidade da lente por onde foi rosqueado ao porta amostra plástico. Na confecção deste porta amostra, foi utilizado polietileno de alta densidade (PEAD) usinado, nas instalações dos laboratórios utilizados neste trabalho, cujo desenho permitiu conectar dois conectores SMA com lente (da fibra e do LED) formando um ângulo reto entre eles.

O tubo de vidro que foi preenchido com 1 ml da amostra de fluoróforo, possui diâmetro externo de 16 mm . A distância do seu eixo central ao foco do tubo de raios-X é de 104 mm . Foi colocado na saída do tubo de raios-X um colimador de chumbo de 5 mm de

espessura com diâmetro do furo de 10 *mm*. A montagem final pode ser vista na Figura 11. Nesta montagem, tanto a medição quanto a irradiação são executadas sem a necessidade de manuseio da amostra, ou seja, por medida de radioproteção, os experimentos com radiação ionizantes são executados remotamente. Em uma bancada, externa ao laboratório onde a amostra foi irradiada com raios-X, estavam montados o computador que recebia os dados do espectrofotômetro e a fonte de corrente no LED de excitação. O console do raios-X, anexo a esta bancada, comandava a irradiação. Dentro da sala blindada estava, além do aparato de irradiação, o espectrofotômetro devidamente protegido do feixe de irradiação por uma blindagem de chumbo e alumínio.

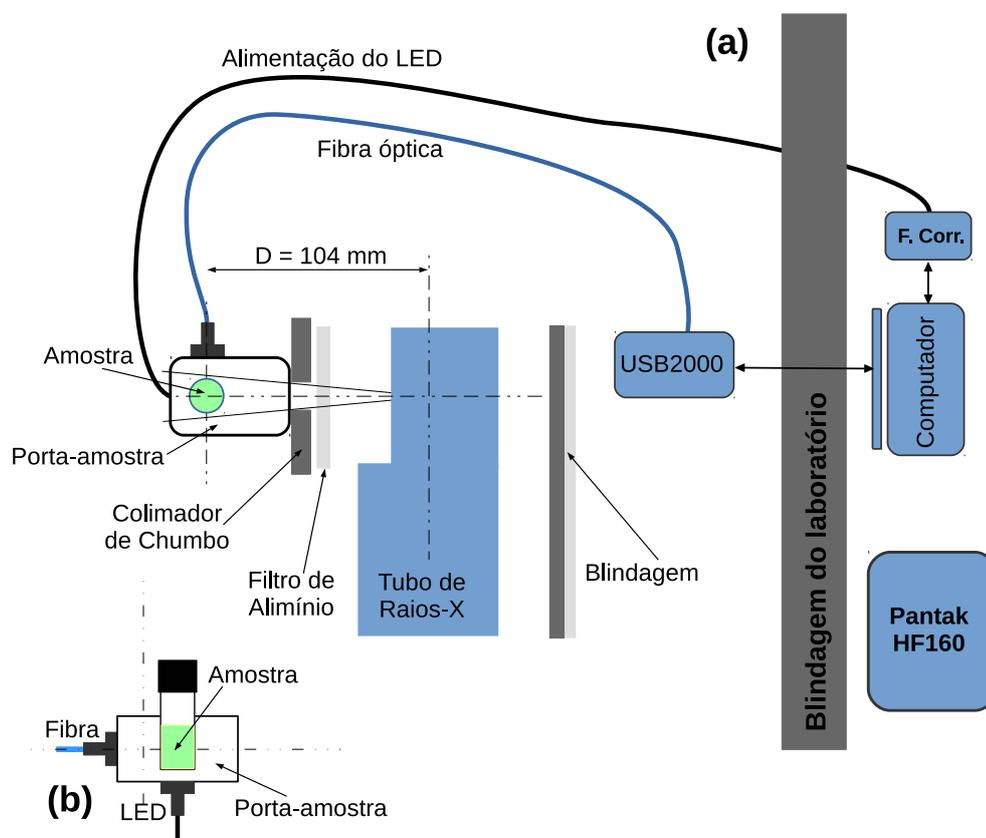


Figura 10 – (a) Esquema do aparato experimental mostrando seus principais componentes; (b) detalhe do posicionamento da amostra com relação ao LED e ao conector SMA da fibra óptica.

2.5 Rotinas computacionais e programas

Durante esta Tese, houve a preocupação de se utilizar apenas programas de código aberto e gratuitos para que seu custo fosse o mais baixo possível. Apenas um programa de código fechado (proprietário) foi utilizado. O programa que controla a aquisição de espectros do espectrofotômetro, o *SpectraSuite*® que é de propriedade do fabricante do espectrofotômetro, a *OceanOptics*. Em compensação, todos computadores envolvidos neste

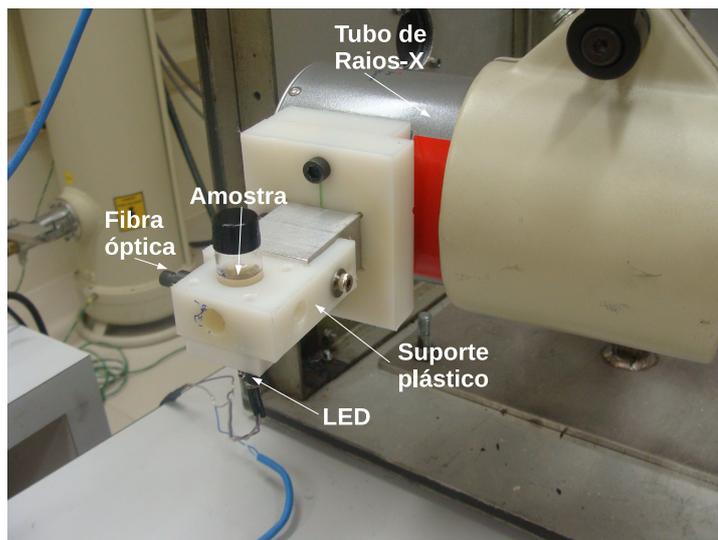


Figura 11 – Foto do aparato experimental de irradiação.

trabalho estavam carregados com o sistema operacional Linux e os códigos para computação de cálculos de área, média e desvio-padrão nos arquivos de espectros foram escritos em C padrão, com o compilador *gcc 4.8.2* e biblioteca *libstdc++-6*.

Cada espectro adquirido pelo *SpectraSuite®* foi armazenado na forma de um arquivo texto de duas colunas com o comprimento de onda na primeira coluna e sua intensidade relativa na segunda coluna. A rotina de cálculo de área, média e desvio-padrão, abria o arquivo e carregava em um vetor os pares (comprimento de onda, intensidade) do arquivo e após seu fechamento efetuava os cálculos. A mesma rotina gerava um arquivo de texto para que pudesse ser criado um gráfico utilizando um programa de código livre e gratuito chamado *Grace 5.1.23*. Com *Grace* foram feitos os gráficos e ajustes entre os pontos experimentais e o modelo matemático desta Tese.

2.6 Preparação das amostras

Os corantes xantenos são substâncias cromóforas (que possuem cor) cuja a estrutura básica poder ser vista na Figura 12. É um grupo de corantes muito utilizado tanto em laboratórios de pesquisa quanto na indústria. São utilizados na indústria têxtil, farmacêutica, plástica, em laboratórios de análise química e biológica, lasers etc. Deste grupo de corantes orgânicos foram escolhidos, para este trabalho, dois xantenos com propriedades fluorescentes (fluoróforo) no visível: a Rodamina 6G e a Fluoresceína (Figura 13). A estrutura química destes corantes lhes confere uma fluorescência com alto rendimento quântico e estabilidade [25, 26, 27, 28, 29].

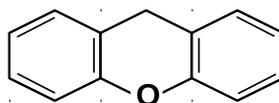


Figura 12 – Estrutura química básica dos xantenos – retirado de [30].

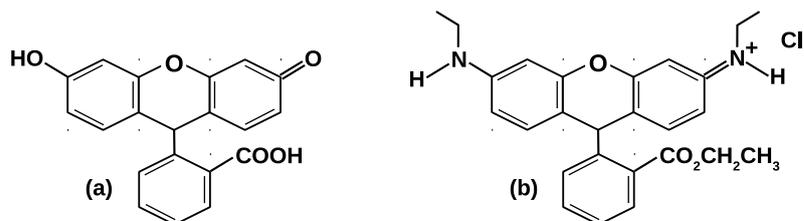


Figura 13 – Estrutura da Fluoresceína (a) e rodamina 6G (b) – retirado de [31] e [32].

Nestes corantes, o *deslocamento de Stokes* é da ordem de 20 a 30 nm com máximos de absorção entre 480 a 580 nm. A Rodamina 6G possui peso molecular de 479,02 g/mol e solubilidade em água de 20 g/l (25°C) na forma de sal de cloro, que foi a forma utilizada neste trabalho (Cloroeto de Rodamina 6G, $C_{27}H_{29}ClN_2O_3$). No caso da Fluoresceína, seu peso molecular é de 376,27 g/mol e para aumentar a sua solubilidade em água, foi utilizada sua forma em sal sódico – $C_{20}H_{10}Na_2O_5$. Embora estes corantes possuam baixa solubilidade em água, a concentração utilizada nos experimentos é muito baixa (10^{-6} mol/L) o que garante sua completa dissociação na solução. A baixa concentração é importante também para que não ocorra formação de dímeros e reabsorção da fluorescência, o que mudaria a forma do espectro de emissão.

Estes fluoróforos são muito utilizados como indicadores fluorescentes devido às altas eficiências quânticas apresentadas. A Rodamina 6G possui eficiência quântica máxima que varia em torno de 95 % [33] e a Fluoresceína em 93 % [34], dependendo do meio onde foram dissolvidas. As suas características fluorescentes variam com relação à temperatura, pH e tipo de solvente. A estabilidade destes corantes é tal que são utilizados como padrão de fluorescência na química analítica.

A fim de aumentar a estabilidade mecânica das soluções de fluoróforo, minimizando a formação de agregados destas moléculas nas paredes dos frascos, foi utilizada agarose no preparo das amostras. A agarose é um polissacarídeo com peso molecular de aproximadamente 120000 g/mol, correspondendo uma cadeia de aproximadamente 800 moléculas de galactose. A agarose é um pó branco que apresenta o fenômeno de histerese térmica na transição líquido para gel, com temperatura de gelificação entre 34 e 38 °C e

derretimento entre 90 a 95 °C. Estes pontos críticos, entretanto, são dependentes da sua concentração, especialmente quando estas estão abaixo de 1%. A agarose pode formar estruturas tridimensionais com até 200 nm de diâmetro gerando uma solução com um espalhamento luminoso bastante característico. Isto diminui a mobilidade das moléculas de fluoróforo e radicais agindo como um modulador desta interação radical/fluoróforo. Neste sentido, foram utilizadas duas concentrações para testar este comportamento: 0,25 %m/v e 0,50 %m/v.

A utilização do *NaCl* na solução de fluoróforo determina o surgimento de mais uma espécie radicalar quando a amostra estiver sendo irradiada. Nas concentrações utilizadas nesta Tese (acima de 0,10 mol/L), foi mostrado por [35] que há a formação de íons Cl_2^- na região de ionização, *spur*, gerada pelos fótons de alta energia. Devido a sua alta reatividade, os íons Cl_2^- atacam as moléculas de fluoróforo, degradando sua fluorescência. De fato, o cloro é utilizado como alvejante, por exemplo, água sanitária (solução hipoclorito de sódio). Entretanto, o íons altamente solvatados do *NaCl* em água, Na^+ e Cl^- , não são capazes de degradar a fluorescências do corantes uma vez que se mantém muito estáveis, diferentemente do Cl_2^- que é uma espécie altamente reativa. A presença do íon Cl^- proveniente do *NaCl* não deve contribuir com a degradação da fluorescência dos fluoróforos utilizados, haja vista o fato da própria Rodamina 6G utilizada ser um sal de cloro, como mencionado anteriormente.

A amostras foram preparadas com água deionizada com condutividade nominal $5,910^{-8} Sm^{-1}$. A concentração dos fluoróforos foi fixada em $10^{-6} mol/L$, uma vez que foi analisada a razão entre os valores pré e pós irradiação. Esta concentração apresentou valores de intensidade relativa de fluorescência suficientemente altos para que fossem feitos espectros com um excelente relação sinal/ruído. A concentração para a agarose foi de 0,25 %m/v e foram utilizadas 3 concentrações de *NaCl*: 0, 0,10 e 0,50 mol/L. O primeiro passo na preparação das amostras, foi preparar duas soluções mais concentradas ($10^{-3} mol/L$) de Fluoresceína e Rodamina 6G de 1000 ml cada. Estas soluções seriam diluídas posteriormente cada vez que fosse necessário preparar mais amostras. Via de regra, para preparar uma solução de volume qualquer, dissolve-se a quantidade calculada de soluto em um volume menor do que o desejado e, após sua completa dissociação, adiciona-se o solvente até o volume final desejado, ou seja, este procedimento considera o volume do soluto não desprezível. Utilizar uma solução de $10^{-3} mol/L$, para se obter uma solução de $10^{-6} mol/L$, diminui a incerteza na massa de soluto, ou seja: para se preparar 1000 ml de solução de Fluoresceína a $10^{-3} mol/L$, é necessário pesar 376,27 µg deste fluoróforo. Para atingir a concentração de $10^{-6} mol/L$, basta pipetar 1 ml desta solução e completar os 1000 ml. Entretanto, para preparar em um único passo $10^{-6} mol/L$ e manter a mesma incerteza do método anterior, seria necessário pesar 0,37627 µg, o que

é extremamente sofisticado. As soluções mais concentradas de Fluoresceína e Rodamina 6G foram mantidas protegidas da luz e de grandes variações de temperatura, enquanto que as amostras eram preparadas para serem utilizadas não passando período maior que 2 dias entre o preparo e a sua irradiação.

O solução de agarose é preparada aquacendo e agitando a temperatura de 95 °C. Frações de 200 ml de agarose a 0,25 % em água deionizada foram colocadas no microondas por 1 *minuto*, retirada do microondas e agitada. Uma inspeção visual é suficiente para determinar se os grãos de agarose foram dissolvidos. Não ocorrendo a dissolução e agarose, o recipiente era recolocado no microondas por mais 1 *minuto* de exposição. Novamente retirado, o frasco era mais uma vez agitado. Este processo era repetido até a solução de agarose estar completamente transparente na inspeção visual.

Deixando o frasco de agarose atingir em torno de 65 °C, as alíquotas de fluoróforo eram adicionadas e homogeneizadas para criar as amostras finais. Quando as amostras utilizavam *NaCl*, o sal era dissolvido junto com a agarose seguindo os mesmos passos de dissolução de fluoróforo. Antes de seu resfriamento, 1 ml de solução era vertido em frascos de 16 mm de diâmetro externo e 3 cm de altura, que eram colocados para resfriar e gelificar sem a tampa, em local fresco e escuro e uma vez gelificados eram tampados. As irradiações eram realizadas após um período mínimo de 12 *horas* depois da solução ser colocada nos frascos para gelificar. O aspecto final das amostras envasadas está mostrado na Figura 14.



Figura 14 – Aspecto final das amostras depois do envase e gelificação.

2.6.1 As irradiações e medições

O valor máximo de dose submetido a uma amostra foi de 200 *Gy*. Este valor corresponde a um valor médio de irradiação de alimentos úmidos [7] e foi uma dose possível de ser ensaiada nos laboratórios disponíveis para este trabalho, o que simplificou o aparato de medição. Estabelecido que a rotina de irradiação geraria 11 medições (a primeira é a amostra ainda não irradiada, ou seja, dose 0), cada irradiação terminou com a amostra irradiada com 20 *Gy* acumulados. Durante a irradiação, a excitação permanecia desligada e uma vez que o equipamento de raios-X tenha terminado sua irradiação, a excitação era religada e uma corrente de 10 *mA* era injetada no LED, onde vinte espectros eram adquiridos pelo espectrofotômetro, 1 espectro a cada 10 *s* durante 190 *s*. Este procedimento foi estabelecido visando permitir que o LED atingisse um equilíbrio térmico e ao mesmo tempo pudesse gerar uma estatística para o valor de área do espectro de emissão. O *software* que gerenciava o espectrofotômetro permitia gravar arquivos em série de espectros a partir de um *script* computacional que definia o nome, intervalo de tempo entre espectros e quantidade de espectros a serem gravados. A rotina de irradiação segue o fluxo:

1. estabelecer parâmetros no equipamento de raios-X: corrente, tensão e tempo;
2. posicionar a amostra;
3. irradiar até a dose de 20 *Gy*;
4. ligar a fonte de corrente do LED de excitação em 10 *mA*;
5. configurar *script* de gravação automática de espectros: nome do arquivo, intervalo e quantidade;
6. aguardar coleta de espectros;
7. desligar excitação;
8. repetir rotina entre 3 e 7 até a amostra atingir 200 *Gy* de dose.

Essas irradiações foram executadas pressupondo que a perda de fluorescência das moléculas de corante não é reversível, ou seja, uma vez atacada por um radical qualquer, a molécula de fluoróforo deixa de fluorescer. A cada irradiação de 20 *Gy*, um ponto experimental era gerado sem ter que mudar de amostra. Mesmo assim, foram necessárias varias horas para se terminar um experimento com um frasco, como cada ponto é formado pela irradiação de 3 frascos o tempo necessário para cada ponto poderia demorar dias. O equipamento de irradiação utilizado possuía limitação eletrônica de potência o que determinou a velocidade com que cada procedimento era executado.

Como os frascos de amostras eram fechados depois da gelificação, os efeitos de umidade foram desprezados. A temperatura, entretanto, não foi controlada durante todo o experimento. A sala onde se deram as irradiações possui monitoração de temperatura e refrigeração forçada, com variação de temperatura entre 20 e 27 °C.

Duas amostras controle eram lidas (1 espectro a cada 20 s para cada uma delas, até completar 20 espectros adquiridos) antes e depois destas rotinas de 200 Gy de cada amostra do experimento. Estas amostras controle permitiram conhecer variações na intensidade da fluorescência que não dependessem da irradiação. Estes controles foram importantes para estabelecer quão estável eram as amostras fluorescentes para o intervalo de tempo de dias, uma vez que a rotina completa de irradiação para um conjunto de amostras em uma dada concentração de fluoróforo, agarose e sal, levava da ordem de 1 semana. As amostras controle eram lidas diversas vezes neste intervalo de 1 semana.

3 Modelamento Teórico

O sistema químico proposto neste trabalho, baseia-se em um corante orgânico fluorescente (fluoróforo) dissolvido em meio aquoso. A quantidade de fluorescência apresentada por este sistema químico depende da dose de radiação ionizante aplicada. Pode-se, em princípio, associar-se uma quantidade, relativa ou não, ao valor da fluorescência que este sistema apresenta. Este capítulo apresenta uma modelagem matemática inédita visando obter o comportamento quantitativo em relação à fluorescência do sistema. A estratégia que será aplicada para obter este modelo quantitativo é representar a variação das concentrações de fluoróforos e radicais no tempo, utilizando medidas da intensidade de fluorescência em relação a dose de radiação aplicada. Tais equações são diferenciais e são chamadas equações de taxa porque as derivações são em relação ao tempo.

Para se obter um bom modelamento, é fundamental conhecer o sistema químico que está sendo estudado. Como descrito na Seção 2.6, o sistema químico estudado é uma solução fraca de um fluoróforo, um polímero polissacarídeo gelificante (agarose), água deionizada, podendo ou não conter sal comum (NaCl). A estabilidade destes componentes químicos em solução aquosa e isolados de fontes luminosas intensas foi acompanhada através dos espectros das soluções controle durante todo processo experimental. As moléculas de agarose não possuem propriedades ópticas importantes mas geram um meio viscoso, diminuindo a mobilidade dos fluoróforos e demais moléculas e radicais. Como a concentração de agarose não é alta, a solução é bastante transparente a olho nú produzindo, entretanto, um espalhamento considerável durante a excitação. A quantidade da luz de excitação que atinge o espectrofotômetro é da ordem de grandeza da quantidade de luz de emissão que é lida pelo equipamento. Este espalhamento não interfere consideravelmente na detecção da intensidade da fluorescência pelo espectrofotômetro.

Com relação a interação da agarose com a radiação ionizante, Relve *et al* [36] em 2005 e Aliste *et al* [37] em 2000, demonstraram efeitos na viscosidade e massa molecular em polissacarídeos como a agarose e carragena, mas em doses e taxas de doses muito maiores que as aplicadas aqui (em torno de 10 kGy e 8 kGy/h). Não foi considerado que a agarose participe do processo de degradação do fluoróforo diretamente, uma vez que ela permanece estável em todo intervalo de dose dos experimentos mas, o fato da agarose reter água em sua estrutura pode favorecer ou não a sua degradação. Entretanto, não foi estabelecido o mecanismo de como esta interação acontece porque não será considerado fundamental conhecê-la para estabelecer as equações de taxa.

A energia média do espectro de fótons utilizados nesta Tese é de 50 keV, haja vista ser uma radiação produzida por *bremstrahlung* seu espectro é muito largo e para o caso em questão vai de aproximadamente 11 keV até 100 keV. Independentemente de qual for a energia do fóton, como é sempre maior do que milhares de eV, pode-se considerar a interação fóton/molécula através de um modelo balístico. A transferência de energia se dará pelo impacto direto ou por desvio na sua trajetória produzida por uma molécula qualquer do meio. Em geral, um único fóton de alta energia poderá ionizar várias moléculas do meio e os elétrons ejetados destas moléculas ionizarão outras até que toda energia do fóton seja depositada no meio ou um fóton resultante escape. Como o fóton está sendo tratado balisticamente, a probabilidade de interação fóton/molécula do meio será, ao menos em princípio, proporcional a concentração da molécula no meio. A seção de choque de interação é dependente do número atômico (Z) e portanto, a probabilidade de interação deverá depender da concentração das moléculas ou átomos que compõem o meio e de seus respectivos números atômicos. Isto é uma forma de dizer que quanto mais densa é a matéria em questão, maior é a probabilidade de interação com um fóton incidente de alta energia.

De fato, a probabilidade de interação da radiação ionizante com a matéria é, em primeira aproximação, proporcional a um coeficiente chamado de coeficiente de atenuação linear. Este coeficiente depende da massa atômica, não importando se o átomo faz parte ou não de uma molécula. O coeficiente de atenuação linear médio para compósitos é da forma:

$$\mu(E) = \sum w_i \mu_i(E) , \quad (3.1)$$

em que $\mu_i(E)$ é o coeficiente de atenuação linear do átomo i para uma dada energia E e w_i é a relação da massa de um dado átomo i pela massa total do compósito [38]. Isto demonstra que o coeficiente de atenuação linear de um compósito será próximo do coeficiente de atenuação linear do átomo, ou átomos, mais presentes. Pode-se considerar, portanto, que a maior probabilidade de interação com os fótons de radiação ionizante ocorrerá com as moléculas de água que são as moléculas mais abundantes deste sistema.

3.1 Radiólise da água

O fenômeno da radiólise da água ocorre quando há a interação com fótons ou partículas de alta energia (acima de keV) [39, 40, 41, 42, 43]. A Figura 15 apresenta um esquema das possíveis reações que podem advir desta interação, onde os principais subprodutos são: e_{aq}^- , H , $\cdot OH$, H_2O_2 , H_3O^+ .

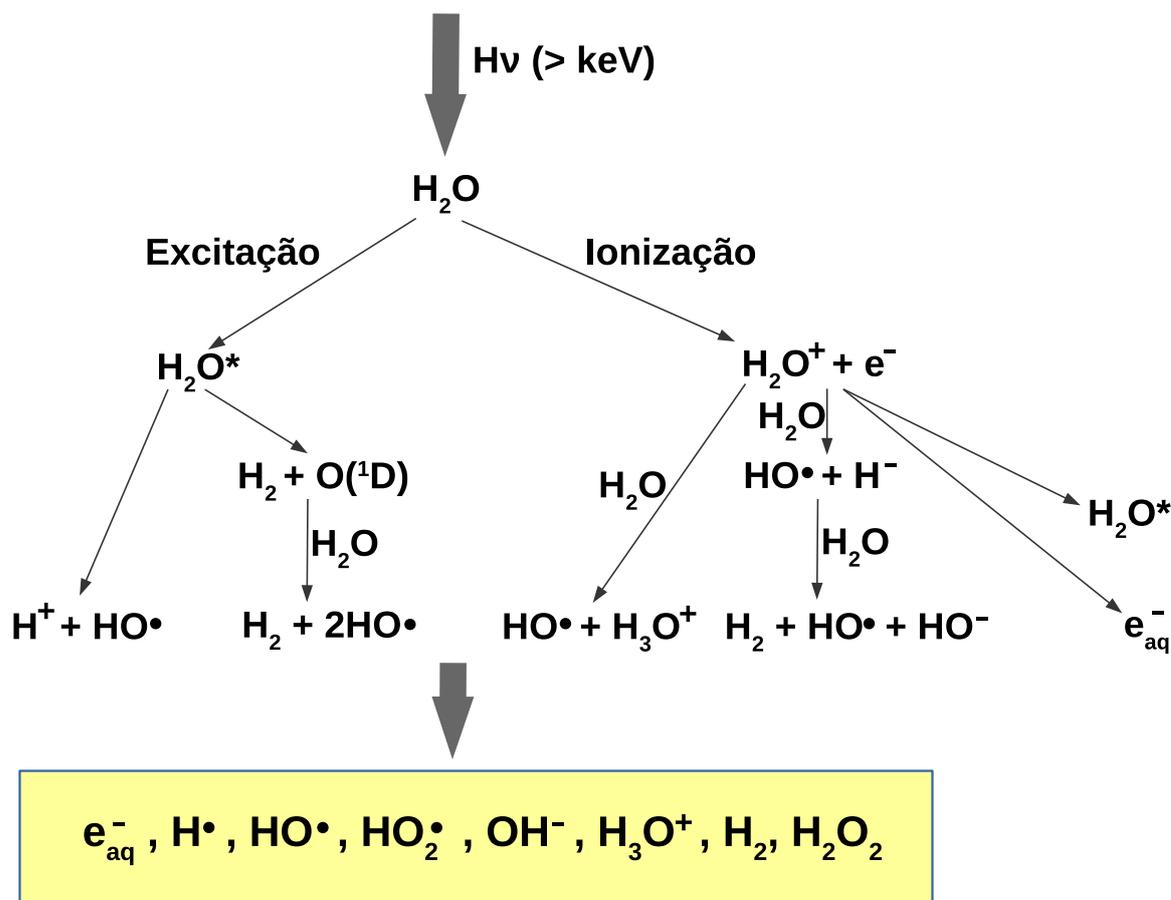


Figura 15 – Diagrama da radiólise – retirado de [39].

A respeito desta reação, pode-se dizer que é ao longo da trajetória dos fótons ou partícula de alta energia na água que a deposição de energia e conseqüente ionização da água ocorre. Em pequenas regiões isoladas (chamadas em inglês de *spurs* [44, 45]) são geradas as espécies radiculares ou moléculas altamente excitadas que se estabelecem em aproximadamente 10^{-7} s supondo que os *spurs* estão suficientemente afastados. Sob esta condição, pode-se argumentar que a recombinação de radicais entre estas regiões praticamente não ocorre.

Utilizando uma técnica apresentada por Hart e Boag em 1962 [46], conhecida hoje por radiólise de pulso, pode-se determinar o rendimento químico (G) na geração de radicais por 100 eV depositados na água. Das espécies radiculares geradas, três delas possuem uma grande importância nas reações químicas em geral: e_{aq}^- , H e $\cdot OH$.

Tanto o elétron hidratado (e_{aq}^-) quanto o átomo de hidrogênio (H) são redutores, sendo o primeiro um redutor extremamente forte contudo, é o radical hidroxil ($\cdot OH$) que desempenha um papel importante na oxidação das moléculas orgânicas [47, p. 325 – 354],

com destaque em moléculas compostas por anéis aromáticos, como os corantes xantenos utilizados neste trabalho (Rodamina 6G e Fluoresceína).

A técnica de radiólise de pulso permitiu a determinação dos rendimentos químicos das principais espécies radicalares e moléculas geradas no processo de radiólise, tornando possível determinar a quantidade de cada radical ou molécula que será gerada a partir da interação com a radiação ionizante [40]. A cinética química desta reação é, portanto, bem conhecida [39]. A abordagem deste trabalho, no entanto, é aplicar um método que não se detem a cinética química deste sistema e mesmo assim, adquirir um conhecimento do comportamento da concentração de fluoróforo da solução e associar a dose aplicada.

3.2 Equações de taxa do sistema água/corante irradiados

As equações de taxa nada mais são do que equações diferenciais em relação ao tempo aplicada às populações de um sistema qualquer, ou seja, cada população tem sua taxa associada às quantidades que se quer estudar do sistema. Sua aplicação abrange várias áreas do conhecimento mas possui uso muito importante na química e na óptica [48, 49, 50]. Um importante exemplo, que possui aplicação multidisciplinar, é o crescimento de uma população isolada e sem perdas. Utilizando o seguinte argumento: uma dada população ou observável tem sua taxa proporcional ao seu valor negativo, ou seja, a velocidade com que uma dada população varia no tempo depende do tamanho instantâneo desta população, matematicamente:

$$\frac{dP}{dt} \propto -P . \quad (3.2)$$

É importante deixar claro que esta relação é a primeira solução não trivial sobre a população P , haja vista o fato de que a taxa $\frac{dP}{dt}$ poderia ser constante, ou algo mais complexo como um polinômio de grau 2 ou maior. O argumento apresentado na relação 3.2 precisa de uma constante de proporcionalidade para que se possa resolver a equação diferencial. Uma vez definida a constante de proporcionalidade coerente com o fenômeno estudado, tem-se a equação:

$$\frac{dP}{dt} = -\mu P . \quad (3.3)$$

A equação diferencial apresentada na equação 3.3 aparece em várias áreas do conhecimento humano e, na área nuclear, ela pode representar o decaimento de uma população de átomos radioativos, por exemplo, pois a probabilidade de decaimento da população de átomos depende negativamente, em primeira aproximação, da própria

população. É importante notar que a sua aplicação é ampla porque muitos fenômenos na natureza se comportam desta maneira. A solução da equação 3.3 é, portanto, uma exponencial negativa:

$$P(t) = P_0 e^{-\mu t} . \quad (3.4)$$

Um outro exemplo mais sofisticado de aplicação das equações de taxa é o modelo de crescimento biológico. Assumindo a simplificação de que uma dada população biológica possui alimento em abundância e morre de forma natural (sem predadores), mais o fato de que tanto o crescimento quanto a morte devem depender do valor instantâneo de sua população, pode-se estabelecer como equação de taxa para esta população:

$$\frac{dP}{dt} = \alpha P - \beta P , \quad (3.5)$$

onde α e β são, respectivamente, os coeficientes de proporcionalidade de crescimento e morte para este sistema biológico de uma espécie apenas. Pode-se observar que se $\beta > \alpha$ a população declina até desaparecer, crescendo exponencialmente no caso contrário. É evidente que estabelecendo outras características ao modelo, as equações podem não apresentar solução analítica.

Estes dois exemplos ilustram a estratégia que será utilizada no modelamento da concentração de fluoróforo do sistema proposto nesta Tese, pois durante a irradiação as populações de fluoróforo e radicais interagem e produzindo um conjunto simples de equações de taxa.

As concentrações que serão interpretadas nas equações de taxa são as do fluoróforo (Rodamina 6G ou Fluoresceína) e radicais ($\cdot OH$ e H_2O_2 , mais os radicais gerados quando sal comum for adicionado à solução, principalmente o Cl_2^-). Deve-se entender como concentração de fluoróforo a concentração das moléculas de corante que continuam fluorescendo, ou seja, não foram atacadas por uma dada espécie radicalar a ponto de perderem esta propriedade. Não se está querendo compreender microscopicamente o mecanismo da perda da fluorescência por ataque radicalar, para este modelamento é bastante saber que ocorre uma perda da fluorescência devido ao ataque de um dado agente. Por outro lado, é suficiente interpretar o conjunto de radicais capazes de interagir com o fluoróforo como uma quantidade apenas, não é importante para o modelo saber que espécie em particular é mais produzida durante a interação da radiação ionizante com a solução. Assim, os seguintes argumentos são fundamentais para que se possa escrever as equações do modelo:

1. a geração de radicais é proporcional a taxa de dose aplicada ao sistema;

2. a taxa de dose é suficientemente pequena para que não ocorra saturação na produção de radicais;
3. a radiação ionizante interage predominantemente com as moléculas de água e sal;
4. possíveis interações da radiação ionizante e moléculas de agarose não produzirão efeitos importantes no sistema;
5. durante a produção de radicais pela radiação ionizante, estas espécies poderão: se recombinar, atacar uma molécula de fluoróforo ou ainda, interagir com a agarose ou qualquer outro fator que não a degradação da fluorescência do corante;
6. a taxa com que a concentração de fluoróforo muda no tempo é proporcional ao produto: concentração de corante vezes concentração de espécies radicalares, ou apenas, radicais;
7. a concentração de fluoróforo pode ainda devanescer naturalmente.

Como apresentado no Capítulo *Materiais e Método*, a taxa de dose de radiação ionizante é mantida constante durante toda a irradiação de uma amostra, portanto, a taxa de geração de radicais é constante [21]. Devido ao fato de se utilizar um modelo balístico na interação da radiação ionizante com a matéria, a probabilidade desta interação depende da concentração e da massa atômica do elemento disponível no meio. Como a solução proposta é em água e as concentrações são muito pequenas para os fluoróforos (10^{-6} mol/L) e para a agarose ($0,25 \text{ \%v/m}$), esse sistema se comporta com se apenas a água estivesse presente. Quando adiciona-se NaCl a $0,5 \text{ mol/L}$, o sal dissociado na água também passa a interagir com os fótons de alta energia devido a esta concentração, mesmo assim, assumir-se-á que a geração de radicais depende apenas da taxa de dose.

A primeira equação de taxa a ser escrita trata da concentração de radicais. A partir dos argumentos expostos tem-se uma taxa de criação que depende linearmente da taxa de dose (\dot{K}) com um coeficiente c_c . Como é uma geração, a sua derivada é positiva. c_c tem dimensão de $\text{Gy}^{-1}\text{mol/L}$. O fato dos radicais poderem recombinar-se e, portanto, desaparecer do sistema, determina que este comportamento será representado na equação como uma subtração do produto do coeficiente de recombinação, c_r , multiplicado pela concentração de radicais. A multiplicação pela concentração de radicais significa que a recombinação só ocorre se existirem radicais, o que garante limites assintóticos ao sistema. O mesmo argumento serve para definir o que está sendo chamado de “perda” de radicais da região onde é mais provável que ocorra uma interação com o fluoróforo. Deve-se entender como perda a interação das espécies radicalares com as moléculas que não guardam relação com o mecanismo de devanescência do fluoróforo, como a agarose que está dissolvida na

solução. Na equação este fenômeno será determinado por um coeficiente de perdas: c_p . Tanto c_r quanto c_p possuem dimensão de s^{-1} .

Quando um radical gerado interage com um fluoróforo e destroi sua propriedade fluorescente, pode-se escrever esta mudança na taxa de radicais como sendo proporcional ao produto concentração de radicais vezes concentração de fluoróforo, ou seja, esta interação retira do sistema radicais e fluoróforos no mesmo instante e, utilizando um coeficiente de proporcionalidade para esta interação (c_d , com dimensão de $mol^{-1}Ls^{-1}$), pode-se obter a equação final para a forma com que a taxa da concentração de radicais varia:

$$\frac{dR}{dt} = c_c\dot{K} - (c_r + c_p)R - c_dFR . \quad (3.6)$$

A equação 3.6 é uma proposição linear de como a concentração de radicais (R) varia no tempo. Está sendo assumido que toda dinâmica se passa a partir de relações lineares e, portanto, não há termos de ordem maior que 1, garantindo a simplicidade do sistema. No entanto, o termo da equação 3.6 que contém a interação radical/fluoróforo aparece da mesma forma na equação de taxa da concentração de fluoróforo (F) e isto produz um acoplamento entre as equações. De fato, quando um radical ataca um fluoróforo a nova molécula formada representa uma perda na população tanto de radicais quanto de fluoróforos e por este motivo o termo que representa esta perda c_dFR aparece nas duas equações com sinal negativo. Além deste termo, pode-se incluir o decaimento natural do corante, assumindo um coeficiente de decaimento natural c_n , que tem dimensão de s^{-1} . A equação pode ser escrita como:

$$\frac{dF}{dt} = -c_dFR - c_nF . \quad (3.7)$$

O sistema de equações de taxa proposto é dito de primeira ordem, não-linear e acoplado, pois as variáveis de diferenciação aparecem nas duas equações. Entretanto, a fim de tornar este sistema solucionável analiticamente, se está assumindo que a quantidade c_dFR não é importante na equação 3.6. Isto é razoável se a produção de radicais for significativamente maior que a taxa com que os radicais interagem com os fluoróforos e esta hipótese, entretanto, não será demonstrada neste trabalho. Outra simplificação no modelo pode ser aplicada se o fluoróforo for suficientemente estável a ponto de seu decaimento natural puder ser negligenciado. Como os corantes utilizados neste trabalho são muito estáveis [34], o termo c_nF será eliminado da equação 3.7, fazendo com que o sistema possa ser reescrito na forma:

$$\frac{dR}{dt} = c_c\dot{K} - (c_r + c_p)R , \quad (3.8)$$

$$\frac{dF}{dt} = -c_d F R . \quad (3.9)$$

Assumindo que, para objetivos práticos, não serão levadas em consideração as diferenças entre c_r e c_p , será utilizado apenas um coeficiente que encerra tanto a recombinação quanto a perda de radicais no sistema: c_{rp} . A solução para este sistema é facilmente obtida a partir da solução da equação 3.8:

$$R(t) = \frac{c_c}{c_{rp}} \dot{K} (1 - e^{-c_{rp}t}) . \quad (3.10)$$

No resultado apresentado na equação 3.10, foi utilizada a condição inicial $R(0) = 0$, haja vista, que não há radicais gerados sem dose aplicada. Uma vez conhecida a solução para a equação 3.8, aplica-se este resultado na equação 3.9 e resolve-se a equação resultante:

$$\frac{dF}{dt} = -c_d F \left[\frac{c_c}{c_{rp}} \dot{K} (1 - e^{-c_{rp}t}) \right] \implies \quad (3.11)$$

$$F(t) = F_o e^{\frac{c_c c_d}{c_{rp}^2} \dot{K} (1 - e^{-c_{rp}t})} e^{-\frac{c_c c_d}{c_{rp}} \dot{K} t} . \quad (3.12)$$

A concentração de fluoróforos depende exponencialmente da taxa de dose \dot{K} e da dose $D = \dot{K}t$ o que representa um complicador se a meta é obter um dosímetro a partir de um sistema como este. Entretanto, a depender de quão forte é a dependência com a taxa de dose, este sistema pode não apenas ser dosimétrico como pode também medir a taxa de dose. A condição inicial utilizada na solução da equação 3.9 foi de que a concentração de fluoróforo é a concentração obtida no preparo da solução: $F(0) = F_o$, já que ainda não ocorreu a irradiação e o corante é estável.

O modelo obtido e apresentado na equação 3.12 apresenta uma diferença de outros resultados para sistemas dosimétricos equivalentes, como o dosímetro Fricke ou dosímetros radiocrômicos [51]. Para o caso do dosímetro Fricke, ocorre um aumento da sua absorvância após a irradiação e esta absorvância varia com a dose linearmente, ou seja, ocorre uma variação na concentração da molécula de sulfato férrico com dependência exponencial com a dose. Note-se que esta dependência exponencial negativa com a dose é o segundo termo do produto apresentado na equação 3.12, portanto o primeiro termo deste produto representa a diferença de comportamento deste sistema para um dosímetro Fricke. Ao observar-se a equação 3.8, percebe-se dois coeficientes equivalentes: c_r e c_p . O coeficiente de recombinação c_r pode ser estimado a partir dos tempos encontrados na literatura referente à radiólise da água, com valores da ordem de $10^{-6}s$ [39]. O coeficiente que está sendo imposto ao modelo, chamado coeficiente de perdas c_p e, que se postula estar relacionado com a interação dos radicais com a agarose, deve representar uma diferença importante

entre este sistema químico para outros sistemas químicos dosimétricos. Entretanto, como está se postulando que a concentração de radicais é independente da concentração de fluoróforos e se ela atinge o equilíbrio assintótico em um tempo muito pequeno, pode-se supor que $\frac{dR}{dt} = 0$ em 3.8 e uma nova solução para a equação para a concentração de radicais é facilmente encontrada:

$$R = \frac{c_c}{c_{rp}} \dot{K} . \quad (3.13)$$

Esta é a solução estacionária para a geração de radicais, ou seja, R é independente do tempo. A partir desta solução e aplicando este resultado na equação 3.9, pode-se verificar que a solução para a concentração $F(t)$ dependente apenas da dose:

$$F(t) = F_o e^{-\frac{c_c c_d}{c_{rp}} \dot{K} t} = F_o e^{-\frac{c_c c_d}{c_{rp}} D} . \quad (3.14)$$

Tanto a solução apresentada na equação 3.12 quanto a apresentada na equação 3.14 serão confrontadas com os dados experimentais, entretanto, ambas apresentam comportamento exponencial decrescente, que é um resultado esperado para sistemas que apresentam devanescimento uma vez irradiados, quer com alta energia ou não.

3.3 Análise do modelamento teórico

Uma vez apresentadas as soluções de um sistema que obteve modelagem matemática é importante analisar o seu comportamento teórico para os principais valores de suas variáveis ou coeficientes. A variável tempo leva o sistema a duas regiões importantes: o início da irradiação e irradiações de tempo muito longos (aproximação ao infinito). A condição inicial já é respeitada durante os cálculos para solucionar o conjunto de equações diferenciais, ou seja, $R(0) = 0$ e $F(0) = F_o$ estão automaticamente respeitadas. Para $t \rightarrow \infty$ a concentração de radicais assintota o valor limite que depende apenas da taxa de dose e dos coeficientes de geração e recombinação/perda, ou seja $R \approx \frac{c_c}{c_{rp}} \dot{K}$. Para o fluoróforo, o que se espera é que, passado um tempo suficientemente longo (uma dose suficientemente grande) todas as moléculas de corante tenham sido atacadas pelos radicais e tenham perdido sua fluorescência: $F \approx 0$.

O modelo demonstra respeitar tanto as condições iniciais quanto a condição de tempo muito grande, ou doses muito grandes. Quanto ao comportamento entre estes dois extremos é importante simular alguns valores para que a visualização gráfica possa ser confrontada com os argumentos iniciais. Os valores escolhidos para os coeficientes dos gráficos a seguir foram: $c_c c_d = 0,004$ e $c_{rp} = 0,005$, estes valores foram obtidos dos ajustes do modelo com os dados experimentais, mais detalhes no capítulo 5. As condições

laboratoriais permitiram irradiar com doses de até 200 Gy, para as taxas de dose foi possível utilizar de 0,01 Gy/s até 0,06 mGy/s.

A relação da fluorescência com o tempo é mostrada no gráfico da Figura 16 e apresenta um desvanescimento que cresce com o aumento do tempo de irradiação, o que é razoável porque quanto maior for o tempo de irradiação maior é a dose aplicada no sistema químico. Resultados semelhantes a este aparecem em [5], onde o modelamento foi feito utilizando de uma abordagem chamada de *cinética química de pseudo-primeira-ordem*. Naquele trabalho as concentrações de corante, Laranja Ácido 7 (AO7), foram da ordem de 100 vezes maior que as utilizadas nesta Tese e as doses e taxas de dose aproximadamente 100 e 20 vezes maior do que nesta Tese, respectivamente.

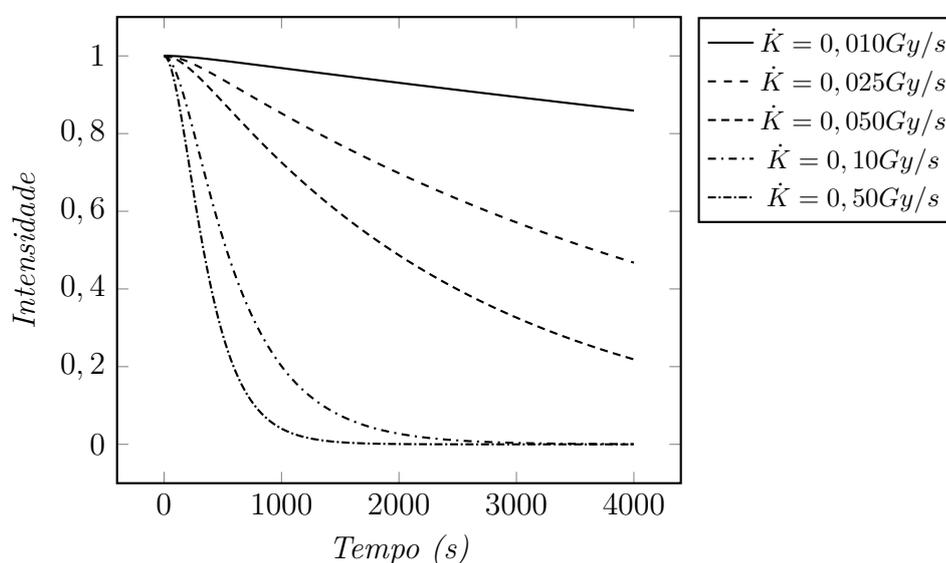


Figura 16 – Intensidade de fluorescência *versus* tempo.

A diferença entre os modelos onde a fluorescência depende da taxa de dose e da dose – equação 3.12 – e a solução utilizando o argumento do regime estacionário para a concentração de radicais, dependente apenas da dose – equação 3.14 – está mostrada no gráfico da Figura 17. A diferença numérica entre os modelos não evidencia a diferença conceitual entre o que possui uma dependência explícita com a dose e taxa de dose do que depende apenas da dose. Entretanto, como esta diferença é numericamente importante para tempos próximos da origem (tempos da ordem de algumas centenas de segundos) pôde ser proposto neste trabalho um dispositivo eletrônico onde apenas o modelo representado pela equação 3.14 fosse embarcado no seu algoritmo.

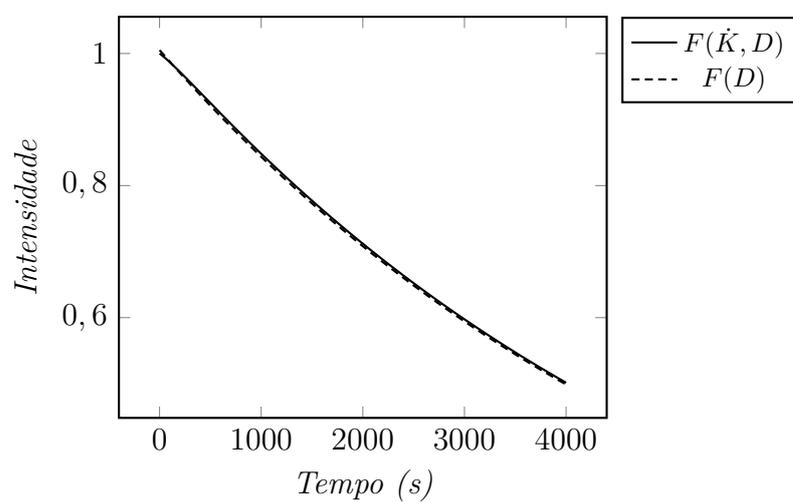


Figura 17 – Comparação entre os modelos para $F = F(\dot{K}, D)$ e $F = F(D)$.

4 Desenvolvimento do Protótipo Eletrônico

Uma vez que o sistema químico foi devidamente preparado e modelado, um protótipo de um dispositivo eletrônico, capaz da medição de doses na região de 1 a 200 Gy foi construído. Esta região de doses é a comumente utilizada em irradiação de alimentos úmidos. O protótipo foi construído para demonstrar a viabilidade do processo de medição de dose baseada na variação da fluorescência do sistema químico apresentado no Capítulo 2 e modelado no Capítulo 3, bem como apresentar uma inovação tecnológica. Todo o projeto foi idealizado para que pudesse ser montado nas instalações disponíveis para esta Tese, a fim de demonstrar o máximo de domínio das etapas construtivas e o maior índice de nacionalização possível.

4.1 Requisitos impostos ao circuito eletrônico do protótipo

O protótipo do dispositivo eletrônico construído respeitou os seguintes requisitos de projeto:

1. o sistema de medição deve ser portátil e alimentado por baterias;
2. deve possuir uma fonte luminosa de excitação estável;
3. apresentar a medição nas unidades padrão de dose (Gy);
4. ser calibrável;
5. comunicar-se com um PC (RS232, *usb*, *wi-fi* etc);
6. estrutura robusta para medições em campo;
7. sofrer pouca influência das condições ambientais: luz externa e temperatura;
8. não deve ser exposto a radiação ionizante;
9. ler os valores de dose a partir de uma sonda química que se acopla nele;
10. manter memória dos valores de dose e das sondas;
11. utilizar um mostrador alfanumérico para apresentação das leituras;
12. apresentar a leitura de dose em 4 segundos;
13. possuir um teclado ou similar para que o operador possa interagir com o dispositivo.

Os itens 8 e 9 dependem de um projeto mecânico da sonda química que conterá a solução de corante, agarose, sal e água. Esta sonda química comporta a solução de fluoróforo e demais componentes químicos. Este projeto mecânico apresenta as suas particularidades descritas na Seção 4.3.

4.2 Diagrama de blocos

O dispositivo de leitura possui diagrama de blocos bastante simples, as etapas necessárias ao dispositivo são: etapa de excitação da amostra; uma etapa de detecção da fluorescência da amostra; uma etapa de conversão analógica-digital; uma etapa de processamento digital dos dados e visualização destes dados. A Figura 18 apresenta o diagrama de blocos do dispositivo criado e que foi chamado de *FluoX*. O esquema do circuito eletrônico do *FluoX* está apresentado no Anexo A.

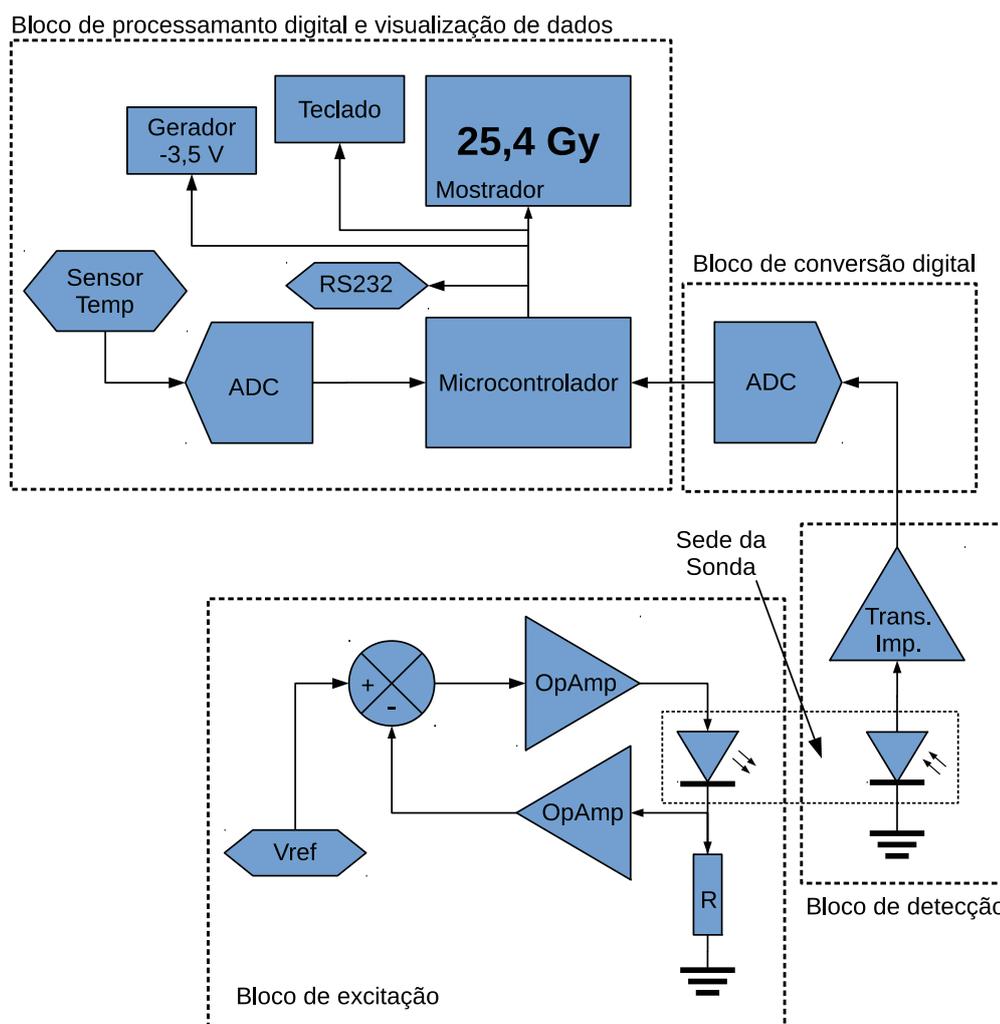


Figura 18 – Diagrama de blocos do dispositivo

4.2.1 Etapa de excitação

O *FluoX* foi projetado para sondas químicas, confeccionadas para acondicionar a solução fluorescente, que utilizam dois fluoróforos: a Rodamina 6G e a Fluoresceína. Cada um destes fluoróforos possui as curvas de absorção e emissão mostradas nas Figuras 19 e 20 respectivamente. Pode-se observar que a curva de excitação dos dois fluoróforos é bastante larga e poder-se-ia utilizar uma fonte de excitação com espectro entre 450 a 500 nm sem que houvesse muita interferência no espectro de emissão. A utilização de diodos emissores de luz (LED) como fontes de excitação é uma proposta interessante quando se quer criar dispositivos espectrométricos portáteis [52]. Aliado ao fato de serem encontrados facilmente no mercado nacional LEDs que emitem no azul com centro da linha em torno de 462 nm , esta Tese propõe a utilização destas fontes de luz como a fonte de excitação desse sistema fluorescente. A energia do fóton emitido pelo LED é a diferença de energia entre as suas bandas de condução e valência, ou seja, o fóton emitido depende de uma característica da estrutura quântica de sua junção. Portanto, manter a luz que é emitida por um LED estabilizada em intensidade é relativamente simples: é necessário manter a corrente na junção estabilizada. Manter seu comprimento de onda estável depende de manter a temperatura da junção estabilizada, entretanto, estas variações serão desprezadas. Os sistemas para controlar a intensidade da emissão de luz em um LED utilizam, em geral, um fotodetector para gerar uma realimentação e controlar a emissão. Entretanto, como a montagem mecânica do *FluoX* não permite um isolamento perfeito da luz ambiente bem como os retrospelhos que possam vir da sonda química, esta estratégia não foi utilizada. Também não foi utilizada a opção de aplicar um filtro de interferência para a redução na largura de banda do LED, considerou-se que o algoritmo de cálculo de dose seria capaz de eliminar qualquer nível de iluminação do LED no fotodetector.

Durante os experimentos, foi observado que a corrente no LED, necessária para que fosse obtido um espectro de fluorescência de intensidade compatível com o sistema de detecção, era de alguns miliampères. Utilizou-se uma corrente entre 10 a 15 mA capaz de fazer com que a amostra emitisse luz suficiente para a detecção da fluorescência. Com este valor de corrente aplicado ao LED, sua potência elétrica máxima era de 53 mW o que não deveria produzir aumento significativo em sua temperatura. Como manter a temperatura do LED constante aumentaria a complexidade do *FluoX*, foi decidido que o dispositivo operaria à temperatura ambiente mas com a possibilidade de monitoração, ou seja, foi incluído um termômetro analógico no *FluoX* para que o microcontrolador pudesse monitorar a temperatura ambiente a qual os componentes, que compõem os circuitos de excitação e detecção, estariam submetidos.

O circuito de excitação conta com uma fonte de corrente constante de baixa po-

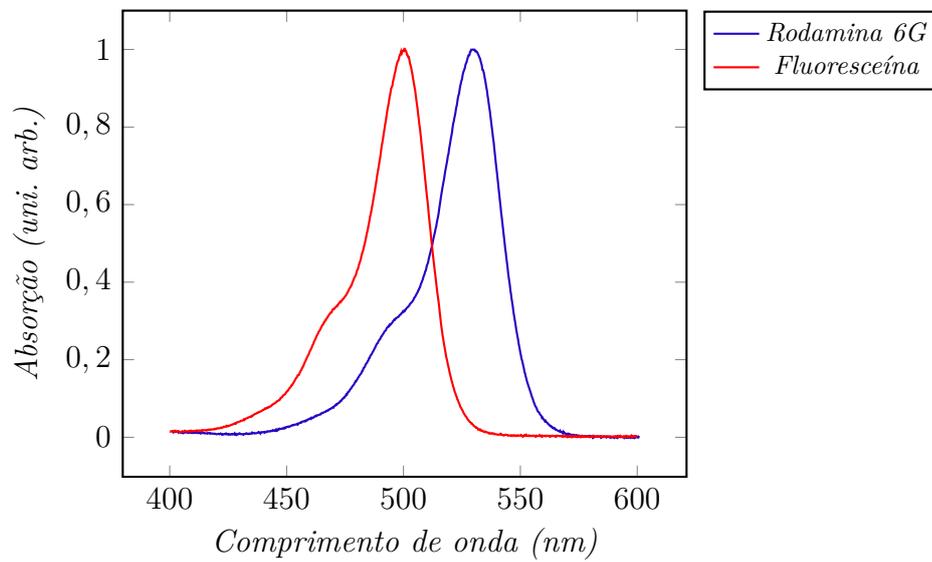


Figura 19 – Espectro de absorção da Rodamina 6G e Fluoresceína.

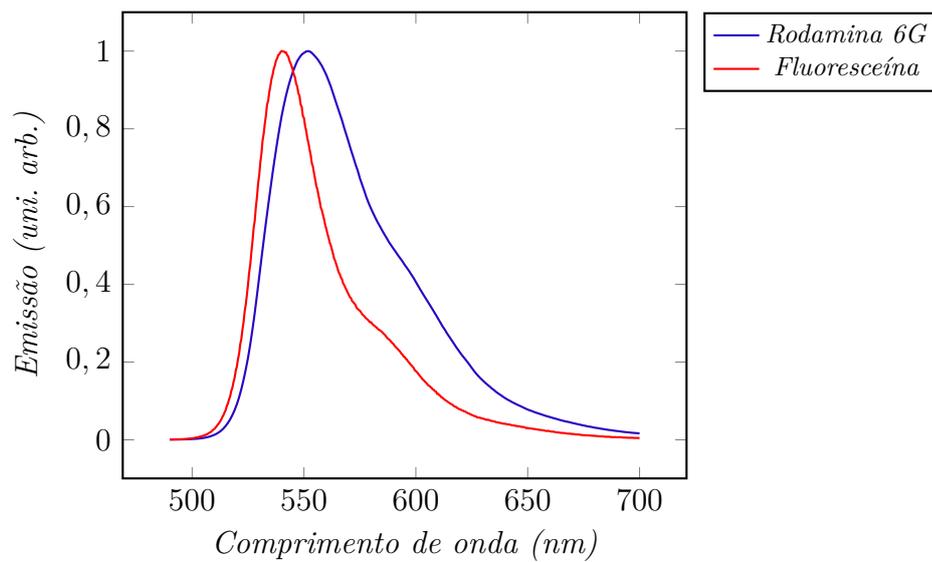


Figura 20 – Espectro de emissão da Rodamina 6G e Fluoresceína.

tência. A corrente de operação desta fonte pode variar entre 0 e 15 mA e conta com um amplificador de instrumentação [53] da *Linear Technology*, *LT1167* [54] e um amplificador operacional de uso geral, com entrada transistorizada à FET, *TL072* [55]. A configuração está sugerida no manual do fabricante do *LT1167*. Como este sistema é analógico e necessita de uma tensão de referência, foi adotada a estratégia de fornecer esta tensão de referência utilizando-se de um conversor digital-analógico (DAC), o circuito integrado *LTC1655* [56], também da *Linear Technology*. Este circuito integrado possui um gerador de tensão de referência que apresenta um coeficiente de variação com a temperatura de $10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$, declarado no manual. Além de fornecer a tensão que será utilizada para selecionar a corrente na fonte de corrente constante, esta tensão de referência será aplicada nos conversores analógico-digitais (ADC) como sua referência de tensão. Devido ao fato da carga ser pequena, não houve a necessidade de um *buffer* para equilibrar as impedâncias, portanto, a saída de tensão de referência do *LT1655* foi acoplada diretamente a entrada de referência do ADC com um capacitor cerâmico em paralelo com o terra.

É importante observar que manter a corrente constante manterá a potência óptica constante, mas não garantirá que o espectro de emissão seja constante. Um ponto favorece o uso desta configuração simples: o espectro de emissão não muda significativamente em um LED que aquece poucos graus celsius. Como a potência elétrica é pequena, a mudança com a temperatura se deve às variações ambientais e não deve exceder alguns graus celsius. A flutuação da temperatura, portanto, não deve representar uma mudança grande na intensidade emitida pelo LED no intervalo de alguns minutos ou horas, que deverá ser o tempo de uso em campo do *FluoX*.

4.2.2 Etapa de detecção

Os espectros de emissão para os fluoróforos Rodamina 6G e Fluoresceína apresentado na Figura 20 e determinou a escolha do fotodiodo empregado no circuito de detecção, ou seja, foi escolhido um fotodiodo no visível. A configuração utilizada foi a de amplificador de transimpedância [57, 58, 59] sem polarização da junção diodo – modo fotovoltaico. Este modo de operação apresentado na Figura 21 tem a vantagem de possuir corrente de escuro aproximadamente igual a zero e menor ruído quando comparado ao modo fotocondutivo, entretanto, apresentando uma resposta mais lenta que este último. Utiliza um amplificador operacional de uso geral a FET *TL072* com um resistor de conversão corrente/tensão de $10\text{ M}\Omega$. O fato do fotodiodo estar conectado em paralelo com o terra virtual do amplificador operacional faz com que a resposta do fotodetector seja extremamente linear com a intensidade de luz incidente, entretanto, lenta. Como as leituras são em regime estacionário, a velocidade de resposta desta etapa não é um requisito importante para esta aplicação [60].

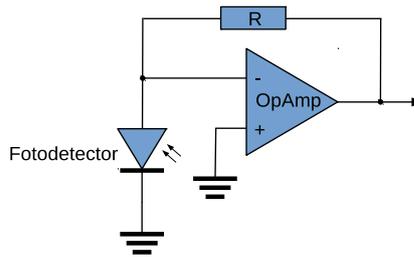


Figura 21 – Modo fotovoltáico no amplificador de transimpedância.

O fotodiodo escolhido foi o *BPW34* da *VISHAY*. Este fotodiodo é do tipo PIN, ou seja, possui uma camada de semiconductor intrínseco (sem dopante) entre as camadas dopadas P e N. Esta camada intrínseca I mais larga que as camadas dopadas aumentando a probabilidade de interação com o fóton incidente, possibilitando maior eficiência de detecção. O *BPW34* possui uma área de detecção grande, $7,5 \text{ mm}^2$, sensibilidade de $0,62 \text{ A/W}$ em 850 nm e espectro de detecção entre 430 a 1100 nm . Como os máximos de emissão da Rodamina 6G e da Fluoresceína são em 553 e 541 nm respectivamente, pode-se utilizar este fotodiodo com segurança, haja vista o fato de que não está se tratando de uma medida de alta sensibilidade pois os fluoróforos utilizados possuem um eficiência quântica elevada. Na verdade, este sistema calcula a dose a partir da razão entre as tensões geradas pelo amplificador de transimpedância antes e depois de uma irradiação da sonda. A quantidade de sinal é sempre suficientemente alta para que seja gerada uma tensão com uma boa relação sinal/ruído.

De fato, há muita luz atingindo o fotodetector pelos seguintes motivos: a sonda química possui projeto hemisférico em PVC® e, portanto, espalha muita luz para o detector e a solução possui agarose que também espalha muita luz. Em experimentos de fluorescência a luz de excitação faz um ângulo reto com a direção onde se faz a detecção da emissão. Neste projeto de sonda, a separação entre a luz de excitação e a de emissão foi feita utilizando-se um filtro passa-faixa que corta comprimentos de onda menores que 515 nm , não se tem maiores detalhes deste filtro. Este filtro foi cortado e colado na face do fotodiodo com uma cola a base de acrilato.

4.2.3 Conversão analógica-digital

Como a tensão gerada pelo sistema de detecção é constante no tempo, não há necessidade de uma técnica de conversão analógica-digital rápida. A tensão é aplicada no circuito integrado de conversão, o *LTC2420* [61] da *LinearTechnology*, através de um filtro *RC* de acordo com as especificações do manual do conversor. Este conversor possui resolução de 20 bits , com uma taxa de aquisição de dados de $7,5$ amostras por segundo.

O conversor foi conectado ao microcontrolador através de uma interface de 3 fios (habilitação, dados e relógio) e possui taxa de transferência de dados da ordem de 2000 *kbits/s*.

A utilização de um conversor analógico digital (ADC) externo em detrimento ao conversor interno do microcontrolador utilizado neste projeto, foi devido a necessidade de se aumentar a resolução de conversão. O conversor interno do microcontrolador possui resolução de 10 *bits*. É evidente que a resolução final do sistema de medidas não é os 20 *bits* que o *LTC2420* pode fornecer, entretanto, utilizando um algoritmo de média aritmética com cálculo de desvio-padrão no microcontrolador, pode-se conseguir medições onde a relação desvio-padrão/média fosse da ordem de 1/5000, que é 5 vezes maior que a resolução do máxima nominal do ADC do microcontrolador, embora, 200 pior que a máxima nominal do *LTC2420*.

4.2.4 Processamento digital e apresentação das leituras

Na etapa de processamento digital do sinal foi utilizado um microcontrolador de 8*bits* com relógio de 20*MHz* da linha AVR® da *Atmel*. São microcontroladores muito versáteis com uma grande quantidade de periféricos internos. Estes microcontroladores executam a maioria de suas instruções em um ciclo de *clock*, podendo, portanto, alcançar até 20 milhões de instruções por segundo. Aliado a uma grande quantidade de memória interna, podendo armazenar códigos bastante sofisticados, os microcontroladores da linha AVR® são extremamente robustos, fazendo-os muito interessantes para equipamentos de campo. Seu consumo de energia necessita de gerenciamento por *software* para que possa ser utilizado em aplicações com alimentação à bateria.

Para programar a aplicação requerida, foi utilizado a linguagem de programação *C ANSI GCC 4.8* com a adição da biblioteca e cabeçalhos *AVR-GCC 4.8.2*. O ambiente de programação utilizado foi o *CodeBlocks 13.12*, muito embora foi utilizado apenas para organizar os fontes porque o *Makefile* foi criado independentemente da plataforma de desenvolvimento. Todos os programas e bibliotecas utilizados são de *código aberto* e foram programados em computadores com sistema operacional *Linux*.

Para extrair o máximo de desempenho do microcontrolador *AVR ATmega644*®[62], foi utilizada uma estratégia de programação gerenciada por eventos, ou seja, um determinado evento dispara uma interrupção para que a sua subrotina seja executada e assim por diante. Dois eventos disparam interrupções no *FluoX*: um dado intervalo de tempo e a comunicação serial (as outras formas de comunicação foram preteridas em razão de suas

complexidades). O intervalo de tempo que define a primeira interrupção é um relógio de período de $0,111\text{ ms}$. A partir desta interrupção, definiu-se um pino do microcontrolador como saída de um trem de pulsos que, aplicado a um gerador tensão negativa que pode ser vista na Figura 22, gerou a tensão de $-3,6\text{ V}$ para a alimentação negativa de todos os amplificadores operacionais (alimentação simétrica). A porta do microcontrolador possui capacidade de corrente suficiente para alimentar os 4 amplificadores operacionais que estão conectados a esta fonte. A varredura do teclado do *FluoX* também é feita durante os intervalos gerados pela interrupção por tempo e, independentemente de quais rotinas o microcontrolador está ocupado, a varredura do teclado está sempre acontecendo. Isto garante que o teclado possa interferir na operação do *FluoX* a qualquer momento do código.

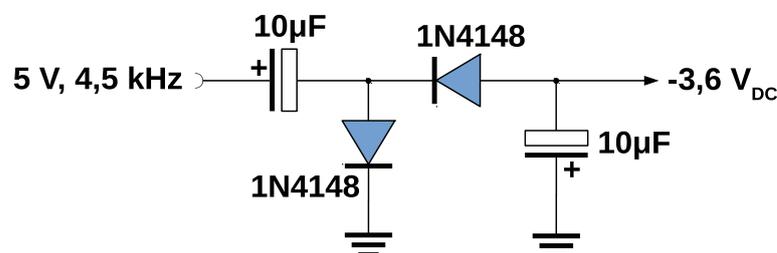


Figura 22 – Configuração do gerador de $-3,6\text{ V}_{DC}$.

A interface serial do microcontrolador é capaz de gerar interrupções no código quando chega um byte válido vindo de um dispositivo externo, neste caso um computador. Um protocolo de comunicação foi criado para a transferência de dados entre o *FluoX* e o computador. A opção de criar um protocolo próprio foi uma questão de conveniência apenas, nada impede, portanto, que se modifique o código e seja escrito um protocolo de comunicação aberto mais conhecido como o ModBus® por exemplo.

A escolha da linguagem *C ANSI* trouxe vantagens para a programação do microcontrolador pois ela incorpora a biblioteca padrão de entrada e saída (*stdio.h*). Esta biblioteca é, entre outros métodos, capaz de formatar números para apresentação em mostradores alfanuméricos, ou seja, ela transformam de caracter *ASCII* em número de ponto flutuante e vice-versa. Esta grande vantagem cobra um preço com relação ao tempo de máquina para a sua execução, que nos microcontroladores de 8 bits da série *AVR*® pode facilmente superar centenas de ciclos de *clock*, como também consome aproximadamente 4 kbyte de memória de programa. Estas desvantagens, entretanto, não foram capazes de proibir o desenvolvimento do *FluoX* dado os requisitos do sistema. Como o *FluoX* não faz uso de nenhum requisito de desempenho e o tempo de resposta entre as medições e cálculos até a apresentação no display ser da ordem de segundo, o uso destas ferramentas foi mais que justificado. O fluxograma do código pode ser visto na Figura 23.

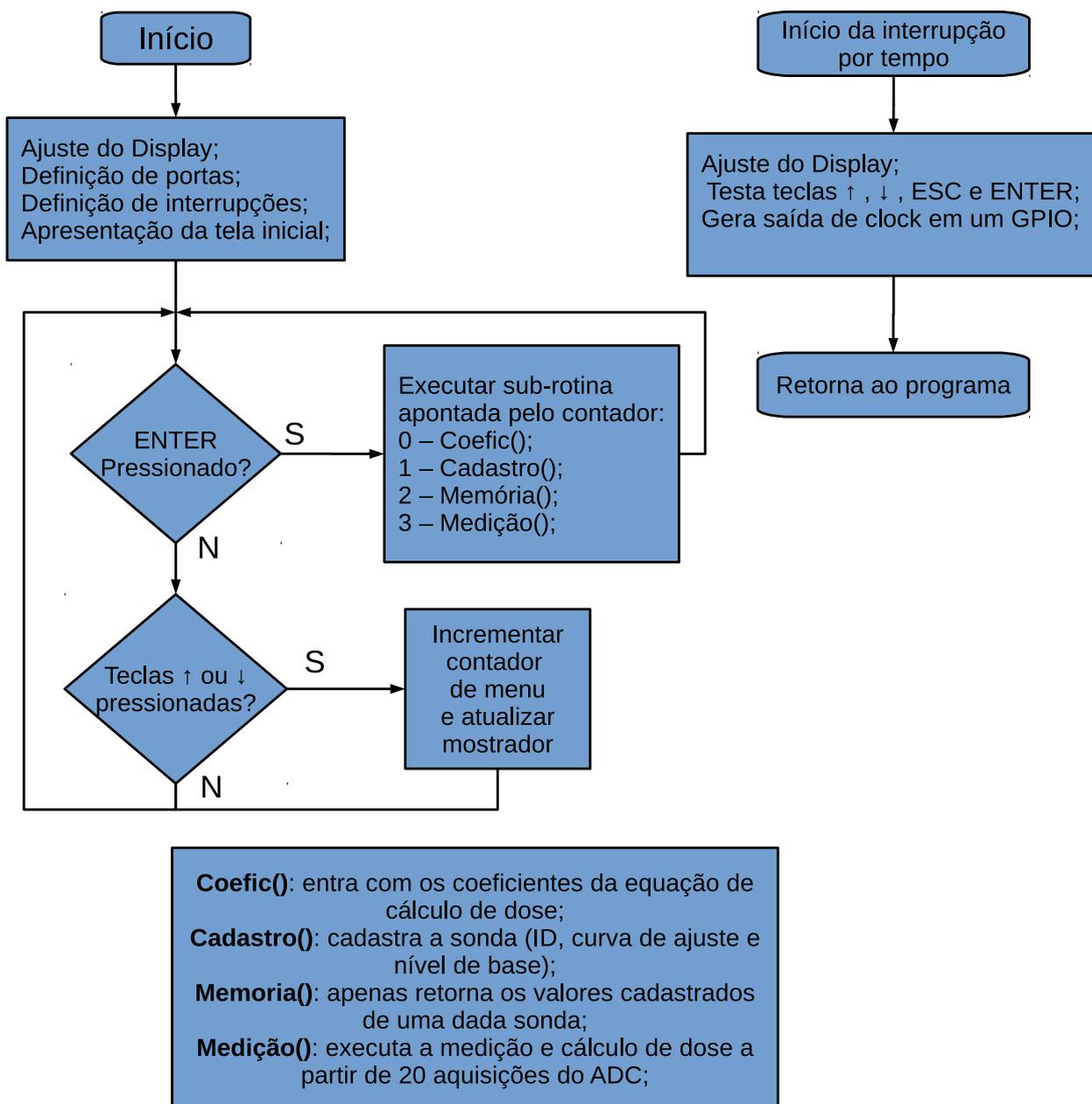


Figura 23 – Fluxograma de operação do *FluoX*.

4.2.5 Fluxo dos dados adquiridos

O resultado das medições foi apresentado em um display de 4 linhas e 20 caracteres alfanuméricos com codificação internacional *ASCII*. Cada valor apresentado, resulta de uma média de 20 valores com uma leitura a cada 150 *ms* em média, uma vez que o ADC possui um verificação de erro as aquisições podem levar tempos diferente para serem executadas. Cada aquisição entregue pelo ADC foi armazenada em um vetor de 20 posições de 32 *bits* cada posição. Como as rotinas de gravação na *EEPROM* do microcontrolador

possuem cabeçalho com o tipo de dados de 32 *bits*, foi mantido este tamanho nos vetores de dados que armazenavam os valores dos ADCs. Isto simplificou a programação e não gerou problemas de consumo de memória volátil, uma vez que o *ATmega644* possui 4 *kbyte* de *RAM*.

Tanto a tensão que representa a fluorescência da sonda quanto a tensão que representa a temperatura do sistema, que é gerada pelo termômetro eletrônico *LM35*, são convertidas em inteiros longos de 32 *bits*. O microcontrolador fará a aquisição destes registros para os seus respectivos vetores e calculará a média e o desvio-padrão para estas duas quantidades. As média e desvio-padrão serão calculadas sobre os registros do tipo inteiro longo, ou seja, 32 *bits*, apenas quando os dados forem ser apresentados no mostrador, a rotina de conversão para ponto flutuante será chamada. De fato, não há necessidade de trabalhar os dados em ponto flutuante a não ser para interagir com o operador. Esta estratégia economiza tempo de máquina e simplifica o código.

O modelo matemático apresentado no Capítulo 3 calcula a intensidade de fluorescência a partir de um valor de dose conhecido. Entretanto, o que se quer determinar é a dose a partir do valor de tensão que é proporcional à intensidade de fluorescência. O modelo apresentado na equação 3.14 é o mais adequado a ser incorporado no código do *FluoX* por independer da taxa de dose, além de ser uma equação passível de inversão:

$$F(D) = F_o e^{-\frac{c_c c_d}{c_{rp}} D} \implies D(F) = \frac{c_{rp}}{c_c c_d} \ln\left(\frac{F_o}{F}\right) \quad (4.1)$$

O microcontrolador, portanto, deverá executar uma operação de logaritmo, uma divisão e uma multiplicação, já que o termo $\frac{c_c c_d}{c_{rp}}$ fica armazenado como um número de ponto flutuante na memória não volátil (o *ATmega644* possui uma *EEPROM* de 2 *kbytes*) deste componente. Este coeficiente é determinado na fase de calibração do *FluoX*, que é a fase quando as sondas químicas são submetidas a irradiação em um conjunto de doses e avaliadas pelo dispositivo. Uma vez determinado o ajuste, os coeficiente são inseridos no *FluoX* pelo operador.

A temperatura é uma leitura que é executada também pelo microcontrolador através do *LM35* [63]. Este componente gera uma tensão que possui um coeficiente térmico de 10 *mV/°C* informado no manual do fabricante, onde 0 *V* significa 0°C. A leitura da temperatura é utilizada apenas para monitoração, visando a possibilidade de corrigir as leituras da tensão de fluorescência, caso os testes indicassem uma forte influência desta temperatura no amplificador de transimpedância. Como o ambiente do laboratório e demais salas utilizadas não variam suas temperaturas em mais de 6 °C ao longo do dia e

a temperatura parece não ter influenciado significativamente as medições. Não foi feito também qualquer calibração no sistema de medição de temperatura, utilizando-se apenas a curva informada no manual do *LM35*.

A Figura 24 mostra o *FluoX* com a sede da sonda em preto e sonda acoplada e a parte de baixo do circuito impresso mostrando os principais componentes. O circuito impresso foi usinado em uma máquina de usinagem automática e tanto o desenho da placa quanto a geração do arquivo de usinagem foram feitos em um programa de código aberto chamado *PCB*. As soldagens foram feitas manualmente. A instrução no mostrador indica que o *FluoX* está aguardando que operação executar.

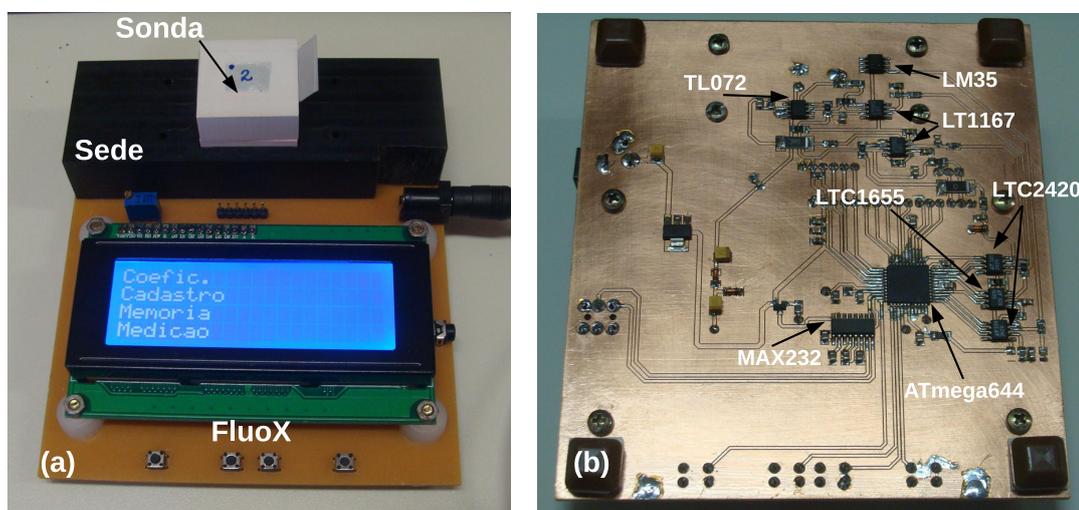


Figura 24 – Parte de cima da placa do FluoX em (a) e parte de baixo em (b).

4.3 A construção da sonda química

A sonda mecânica foi desenhada para ser encaixada, ver Anexo B, com a melhor precisão disponível, em uma sede no *Fluox*. Esta sede também suporta mecanicamente a placa de circuito impresso, mostrador e demais componentes eletro-eletrônicos do dispositivo. A sonda encaixa na sede de uma única maneira, para eliminar o erro do operador nesta ação, este encaixe é alinhado com o LED e o fotodiodo que estão soldados diretamente na placa de circuito impresso. O projeto desta sonda não prevê choque mecânicos intensos por se tratar de um material plástico e porque o gel de agarose, que preenche o seu interior, pode apresentar rachaduras e bolhas se agitado intensamente. Isto modificaria a forma como a luz incidente na sonda atingisse o canal de saída.

A sonda mecânica é confeccionada em PVC e utiliza a tecnologia de esfera de integração [64]. Existe uma janela onde é aplicada a excitação (canal de excitação) e outra

janela onde se lê a emissão (canal de saída). Um imagem desta sonda mostrando o seu hemisfério e os canais de excitação e emissão, pode ser vista na Figura 25. O PVC foi escolhido por ser branco e, portanto, promover as reflexões multiplas em seu interior da excitação e emissão que estão no espectro visível. Ele também é muito fácil de ser usinado e oferece um acabamento muito bom quando utilizada uma ferramenta afiada com velocidades de corte e avanço corretas. Um polimento final foi executado com lixas de 1200 grãos e boné de polimento de feltro. O boné de feltro com que foi aplicado o polimento final possui um diâmetro de 15 *mm* e foi rotacionado a 24000 *rpm* pela ferramenta. Mesmo não sendo uma rotação adequada, ou seja, era muito alta e poderia derreter o PVC, o resultado final foi bastante aceitável.

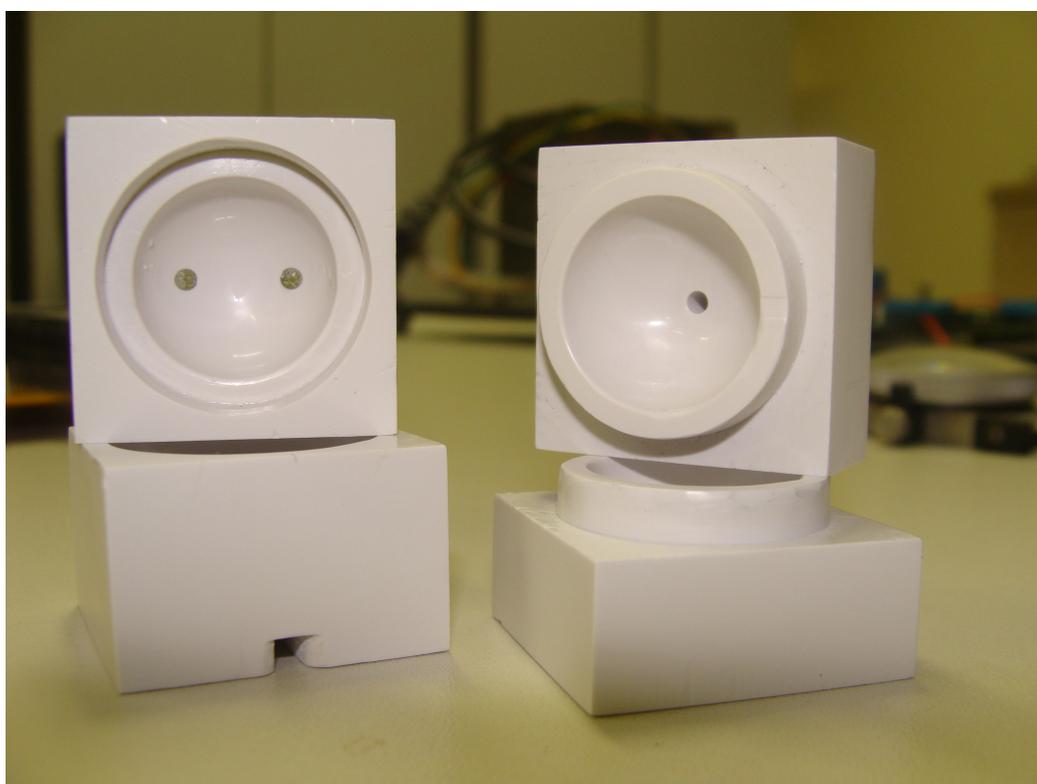


Figura 25 – Sonda química aberta mostrando seu hemisfério de PVC.

As janelas da sonda são compostas de fibras ópticas plásticas de acrílico coladas com adesivo epoxi. Primeiramente, são usinados furos não passantes para as janelas. Cada pedaço de fibra é passado na cola epoxi e colocado nestes furos em um total de 4 pedaços de fibra (diâmetro da fibra de 0,75 *mm* e o diâmetro do furo de 2 *mm*). O acabamento é feito depois do desbastes da face utilizando uma fresadora e após este desbaste, é feito o lixamento e o polimentos das faces. Não foi feito um estudo dos melhores materiais para a construção destas janelas, a facilidade de aquisição e manipulação foram os parâmetros que determinaram sua construção. Pode-se ver o acabamento das janelas na Figura 26(b).

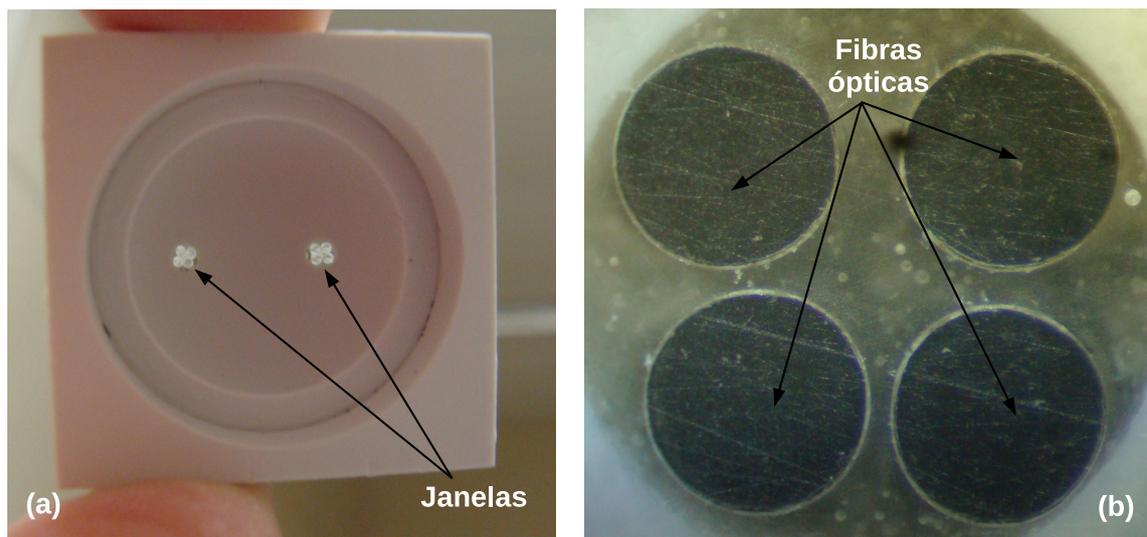


Figura 26 – Janela exposta a luz (a) e detalhe (b).

A sonda é um pequeno cubo de 28 *mm* de aresta com um volume esférico, oco de 3,05 *cm*³ no seu centro. A massa total, já com o preenchimento de solução fluorescente é de aproximadamente 33 *g*. Esta sonda possui, portanto, volume e massa suficientemente pequenas para, por exemplo, ser irradiada junto com um lote de frutas como forma de auditoria de dose do processo de irradiação. Esta é uma aplicação testada durante este trabalho mas outras aplicações de auditoria cujas as doses estejam no intervalo de 100 a 200 *Gy* podem ser feitas.

Foi utilizada uma CNC (acrônimo de *Computer Numerical Control*) [65] que é uma máquina capaz de executar usinagens controlada por computador, ou seja, autonomamente. O *Centro Regional de Ciências Nucleares* dispõe de uma CNC, ver Figura 27, de 3 eixos com resolução de 50 μm , suficiente para a confecção da sonda química. Para utilizá-la, entretanto, foi compulsório aprender a escrever as rotinas de usinagem em um código padrão para usinagem: código G [66]. Para as usinagens dos hemisférios que compuseram as esferas de integração no interior da sonda química, foi necessário escrever uma rotina em *C ANSI* que traduz a superfície do hemisfério em código G, com duas passagens de usinagem: corte grosso e acabamento.

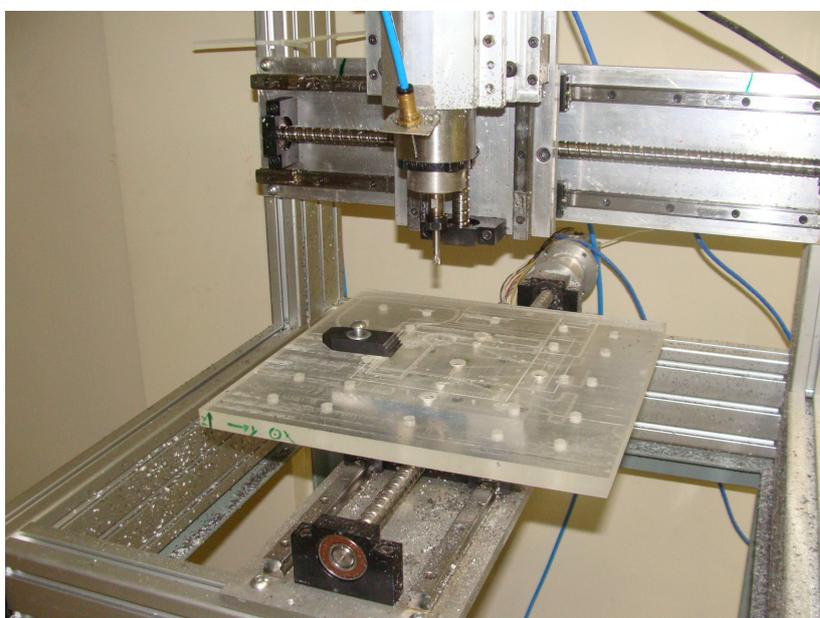


Figura 27 – CNC utilizada na confecção dos componentes mecânicos.

5 Resultados e Discussões

A partir dos dados gerados e dos ajustes com o modelo teórico ora apresentado, este capítulo trata de analisar os resultados e discutir a aplicabilidade deste modelamento.

5.1 A estabilidade do sistema de medidas

O sistema de medidas é constituído de uma etapa de excitação e outra de detecção. A excitação é formada por uma fonte de corrente constante e um LED no azul, 462 nm . A detecção é formada por uma lente, fibra óptica e um espectrofotômetro. A caracterização deste sistema foi feita utilizando uma amostra de agarose, sem fluoróforo, como meio espalhador devido ao fato do ângulo que a emissão faz com a excitação ser de 90° . O espectro é apresentado na Figura 28. A largura de banda medida a meia altura é de 25 nm medidos utilizando o espectro.

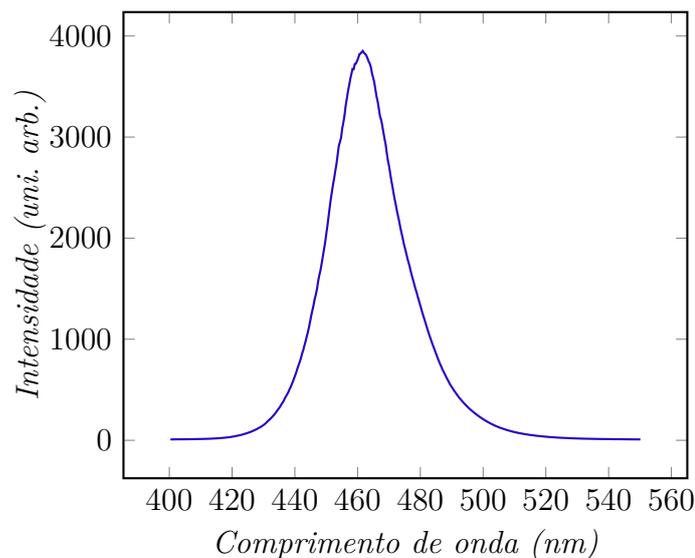


Figura 28 – Espectro de emissão do LED azul utilizado.

Um resultado importante para a medição de estabilidade do sistema de medidas está apresentado no gráfico da Figura 29. Cada ponto do gráfico é o valor da área entre 520 e 620 nm de 395 espectros medidos pelo espectrofotômetro *USB2000*, divididos pela área média deste conjunto de espectros, ou seja, os pontos foram normalizados pela média, o que explica obter pontos acima e abaixo de 1 . Uma corrente de 15 mA foi aplicada ao LED de excitação pela fonte de corrente contruída para este fim. A amostra utilizada neste experimento foi a de Rodamina 6G a 10^{-6} mol/L em gel de agarose a $0,25\text{ \%}_{(m/v)}$. Cada espectro foi obtido com um intervalo de tempo de 3 minutos entre aquisições perfazendo um total de $19,75\text{ horas}$ de monitoração. Nos primeiros 300 minutos o sistema de ar

condicionado do laboratório estava operacional. Após este horário, as 17h30 o sistema de ar condicionado é desligado automaticamente e religado, também automaticamente, as 7h30 do dia seguinte. Estas medições foram feitas em ambiente sem controle de temperatura uma vez que foram executadas durante um final de semana, período em que o sistema de ar condicionado dos laboratórios permanece desligado. A temperatura variou livremente ao longo destas medições e mesmo assim a o desvio-padrão destes valores representa, aproximadamente, 0,8 % da média.

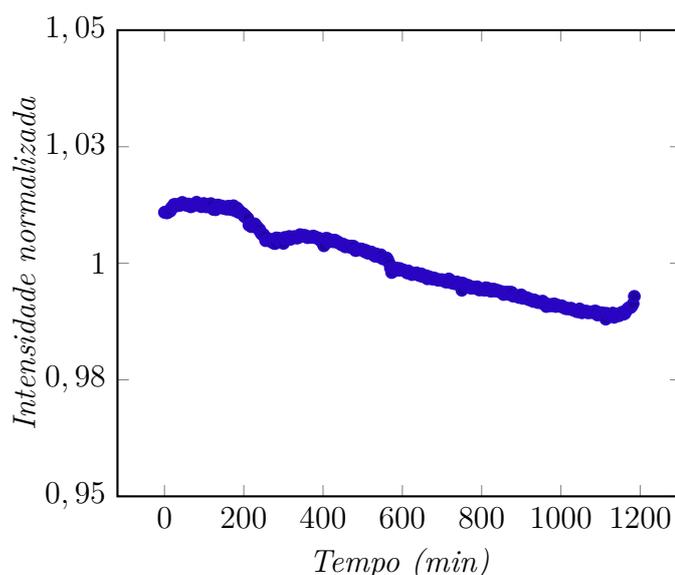


Figura 29 – Acompanhamento temporal da fluorescência. Os pontos correspondem a medições feitas a cada 3 minutos no espectrofotômetro.

Cada ponto deste gráfico é o resultado de todas as possíveis influências na medição: variações da fonte de corrente, resposta do LED, processos de fotodegradação natural do fluoróforo, efeitos térmicos no espectrofotômetro e na solução. Existe uma dependência da eficiência quântica do fluoróforo com a temperatura [33] somada a fotoestabilidade da solução [67] que contribuiu para as variações observadas neste acompanhamento, entretanto, o tempo de duração médio das irradiações é aproximadamente 10 % do tempo do experimento apresentado no gráfico da Figura 29. Embora as fontes de incerteza que agem no sistema não terem sido acompanhadas isoladamente, ou mesmo modeladas, seu resultado global pode ser representado pelo desvio-padrão destas medições multiplicado por 2 (fator de abrangência para 95 % de nível de confiança).

Para cada amostra irradiada, eram feitos os espectros de 2 amostras controle, antes e depois da irradiação. Isto quantificava possíveis alterações no sistema químico que não estavam relacionadas à degradação do fluoróforo resultante da radiação ionizante. As amostras contendo Rodamina 6G apresentavam comportamento diferente das amostras

que continham Fluoresceína. Os resultados destas medições estão apresentados nos gráfico das Figuras 30 e 31.

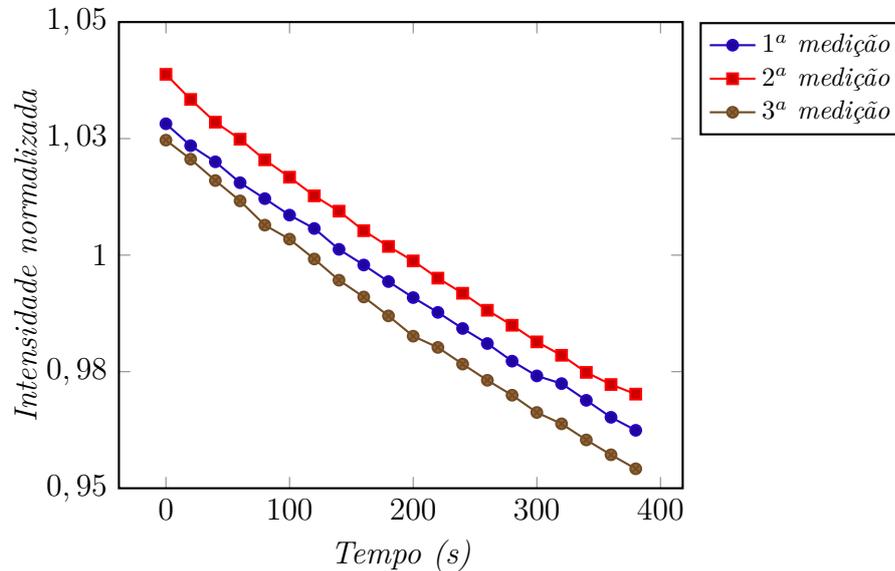


Figura 30 – Estabilidade de curto prazo da solução de Fluoresceína. Cada ponto corresponde à área entre 490 e 590 nm para a solução e Fluoresceína em gel de agarose sem NaCl durante 380 segundos. Foram adquiridos 20 espectros a cada 20 segundos.

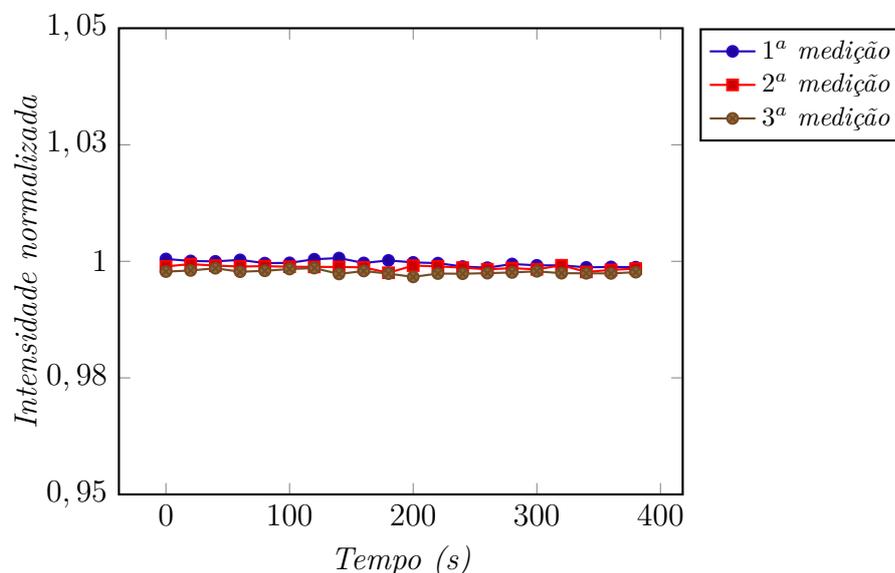


Figura 31 – Estabilidade de curto prazo da solução de Rodamina 6G. Cada ponto corresponde à área entre 520 e 620 nm para a solução e Fluoresceína em gel de agarose sem NaCl durante 380 segundos. Foram adquiridos 20 espectros a cada 20 segundos.

A solução de Rodamina 6G em gel de agarose apresentou um comportamento muito estável para as medições controle. O gráfico da Figura 31 apresenta 3 medições da mesma

amostra controle após 3 irradiações diferentes evidenciando uma variação muito pequena em torno da média (valores foram normalizados pela média). As amostras controle de Rodamina 6G apresentam variação desprezível quando comparadas ao valor de degradação da amostra contendo *NaCl* irradiada, por exemplo.

O comportamento da solução com Fluoresceína apresentou uma variação na intensidade da fluorescência sempre negativa. As três medições apresentadas no gráfico da Figura 30, apresentam uma variação de aproximadamente 8 % no valor da fluorescência (normalizada pela média). Dois fatores contribuem para este comportamento apresentado pelas amostras controle de Fluoresceína. O primeiro é o fato de que o comprimento onda de excitação utilizado (462 nm) está mais próximo do máximo de absorção da Fluoresceína (490 nm) do que da Rodamina 6G (523 nm), ambas em solução aquosa. Isto faz com que o processo de fotodegradação apresentado pela Fluoresceína seja mais pronunciado do que o da Rodamina 6G. O outro fator é a Fluoresceína ser mais susceptível à degradação do que a Rodamina 6G, o que pode ser observado pelas curvas apresentadas nas Figuras 35 e 36. Ou seja, a variação apresentada pela Figura 30 é, ao menos em parte, provocada pela luz de excitação e não pela degradação natural da Fluoresceína em água. Como, da mesma forma que as amostras controle de Rodamina 6G, as medições apresentadas são da mesma amostra, pode-se observar que o valor da fluorescência no final da primeira medição é menor que o valor da fluorescência no início da segunda medição, por exemplo. Isto se deve ao fato de que a excitação não atinge todo volume da amostra e, portanto, não degrada toda a amostra. Como há um tempo longo entre as medições (aproximadamente 2 horas) ocorre difusão das moléculas de Fluoresceína que se degradaram e que não se degradaram uniformizando a solução, fazendo que a fluorescência inicial de uma série de medições seja sempre maior que a final de outra série. De qualquer forma, ao se comparar apenas os valores iniciais de fluorescência de cada série de medições, as variações são da ordem de 4 % da média.

5.2 O resultado das medições das amostras

O comportamento esperado para as amostras irradiadas é a degradação da fluorescência em função da dose recebida pela amostra. A fluorescência é mensurada utilizando o cálculo de área no espectro adquirido pelo espectrofotômetro. Cada ponto do espectro é a área entre um intervalo determinado arbitrariamente. Para a fluorescência da Rodamina 6G, foi arbitrado o intervalo entre 520 a 620 nm e para a Fluoresceína de 490 e 590 nm. Este intervalo representa a região, por inspeção visual apenas, onde ocorre a maior variação espectral com a dose e pode ser visualizado no gráfico da Figura 33 no caso da Rodamina 6G e o gráfico da Figura 32 para a Fluoresceína. Todas as amostras que geraram estes resultados foram preparadas em gel de agarose com concentrações de 0,25 e 0,50 %_{m/v}.

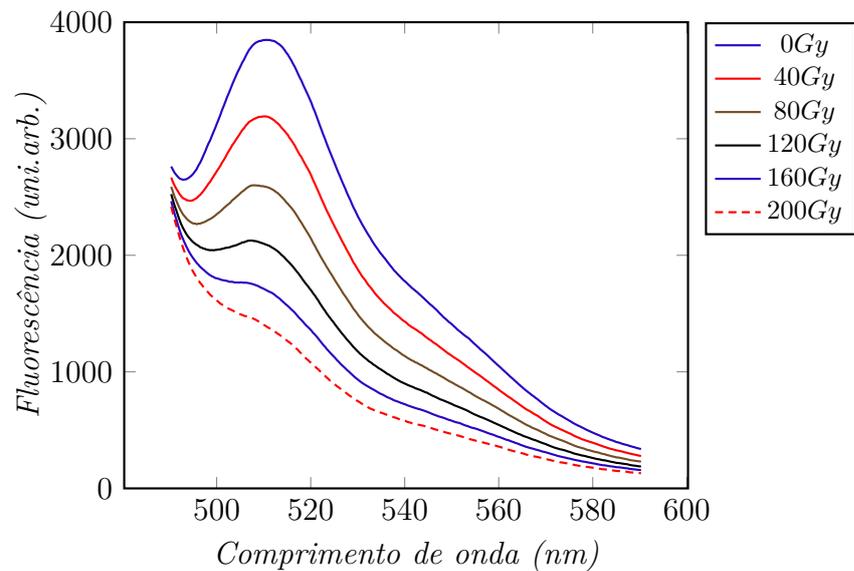


Figura 32 – Espectros de fluorescência da Fluoresceína irradiada. Espectros demonstrando o desvanescimento da fluorescência da Fluoresceína em gel de agarose sem *NaCl* para doses entre 0 e 200 Gy. Cada espectro foi adquirido após uma dose de 40 Gy aplicada na mesma solução.

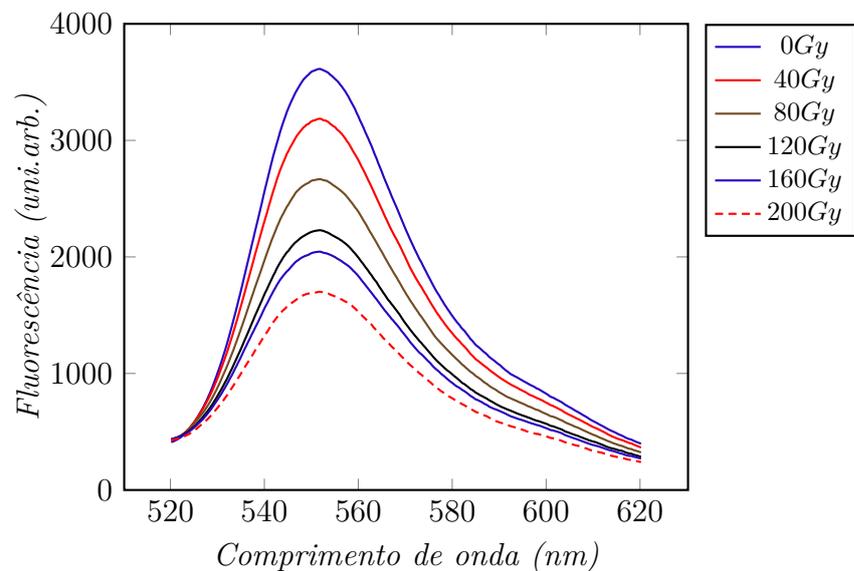


Figura 33 – Espectros de fluorescência da Rodamina 6G irradiada. Espectros demonstrando o desvanescimento da fluorescência da Rodamina 6G em gel de agarose sem *NaCl* para doses entre 0 e 200 Gy. Cada espectro foi adquirido após uma dose de 40 Gy aplicada na mesma solução.

Uma vez adquirido um espectro de fluorescência, será considerado como valor de intensidade de fluorescência a área abaixo da curva entre intervalos determinados, 520 e 620 nm para a Rodamina 6G e 490 e 590 nm para a Fluoresceína. O *software* que gerencia a aquisição dos espectros gerados pelo espectrofotômetro *USB2000*, cria um arquivo de texto com duas colunas: comprimento de onda e contagem. Esta contagem é proporcional a intensidade de fluorescência em um dado comprimento de onda, entretanto, como não foi feita uma calibração na intensidade, este valor não é absoluto. Um aplicativo escrito em *C ANSI*, abriu cada arquivo de espectro e soma todos os valores de contagem (intensidade) entre os intervalos ora definidos para a Rodamina 6G e Fluoresceína. Como o intervalo horizontal, entre dois comprimentos de onda consecuentes, é sempre o mesmo (0,35 nm), esta soma é uma integração retangular. O fato de ser uma soma de 285 valores onde a base do retângulo é bem menor do que a sua altura em todo espectro, faz com que não seja necessário utilizar um outro algoritmo de integração como o trapezoidal ou quadrático. O aplicativo também calcula a média e desvio-padrão destas áreas se existirem varios espectros para uma mesma condição, uma vez que cada ponto é obtido através de um conjunto de 20 espectros. A partir dos valores de média e desvio-padrão com relação às 20 áreas para cada amostra irradiada e suas respectivas doses, foi estimado o tamanho da barra de erro, apresentada no gráficos, como duas vezes o desvio-padrão, o que significa um nível de confiança de 95 % para esta estimativa. A Figura 34 apresenta o gráfico da degradação da fluorescência da Rodamina 6G para doses de 0 até 200 Gy , utilizando este procedimento. A energia média do campo de radiação de raios-X é de 50 keV , com taxa de dose de 44 mGy/s .

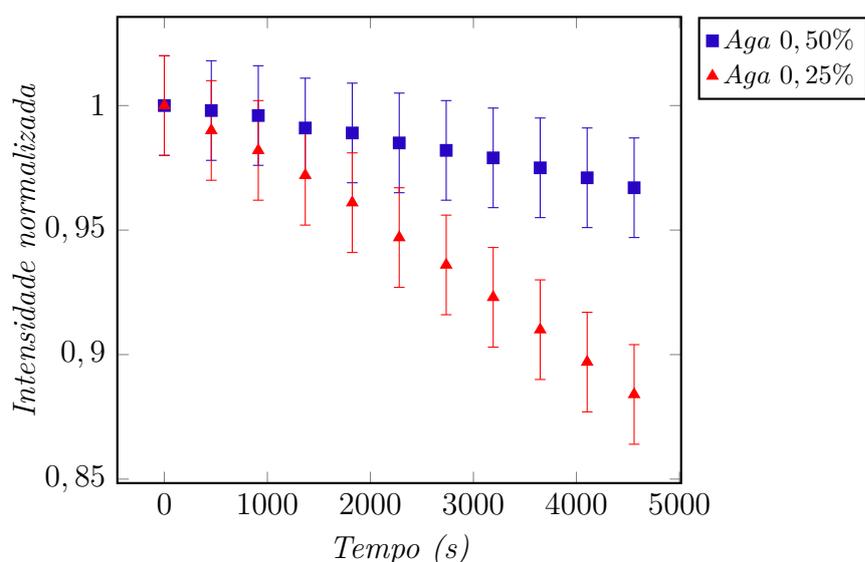


Figura 34 – Degradação da Rodamina 6G em gel de agarose sob irradiação. Amostras de Rodamina 6G em gel de agarose com duas concentrações diferentes. Cada ponto representa um valor de dose de 20 Gy na mesma amostra perfazendo um total de 200 Gy acumulado. A taxa de dose fixa em 44 mGy/s .

Pode-se observar no gráfico da Figura 34 que a degradação possui uma relação com a mobilidade dos radicais gerados pela radiação, uma vez que a degradação é mais acentuada quando a concentração de agarose é menor ($0,25 \text{ \%}_{(m/v)}$). Todas as amostras foram preparadas em gel de agarose. Isto se deveu a observações experimentais com relação à estabilidade da fluorescência das amostras, tanto de Rodamina 6G quanto de Fluoresceína, em solução aquosa apenas. Foi suposto serem relativos à mobilidade das moléculas que poderiam estar, por exemplo, se agregando nas paredes do tubo de vidro. Ao diminuir a mobilidade utilizando agarose, estes problemas foram minimizados. Mas esta mesma diminuição de mobilidade nas moléculas de fluoróforo deveria ocorrer com os radicais e isto pode ser observado no gráfico da Figura 34. Como a agarose gera um meio viscoso tanto para os radicais quanto para os fluoróforos, muito embora estes últimos devam sentir o meio viscoso de forma mais intensa do que os radicais, haja vista seu maior tamanho, a probabilidade de um radical encontrar um fluoróforo dependerá desta viscosidade, o que explica a dependência na degradação da fluorescência com a concentração de agarose. Ocorre então uma necessidade de se equilibrar o aumento da estabilidade do sistema (estabilidade dos valores de fluorescência) com a necessidade de degradar o sistema via radiação (ataque dos radicais produzidos na radiólise aos fluoróforos). Ao mesmo tempo, a agarose é um elemento espalhador de luz e, portanto, não ideal para se fazer experimentos de fluorescência. Todos estes argumentos, torna necessário manter a sua concentração baixa. O valor de $0,25 \text{ \%}_{(m/v)}$ mostrou, experimentalmente, ser ideal para os experimentos executados.

Pode-se ainda, fazer algumas estimativas com relação às distâncias entre os fluoróforos e radicais na amostra. Tomando uma distribuição uniforme de fluoróforo na solução, pode-se estimar a distância média entre estas moléculas utilizando a razão entre volume total da solução e o número de moléculas:

$$V_f = \frac{V}{N} \implies d_f = (V_f)^{1/3} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}. \quad (5.1)$$

A distância média entre as moléculas de fluoróforo d_f é da ordem de 120 \AA , para a concentração utilizada que é de 10^{-6} mol/l . Esta distância é maior que as dimensões médias dos *spurs* – regiões onde ocorre a radiólise ao longo da trajetória do fóton de radiação ionizante. Nestas regiões, as espécies radicalares se estabelecem e, além deste fenômeno ocorrer em um tempo muito curto, 10^{-9} s o tamanho da região dependerá da quantidade de radicais gerados. Em [44] tanto o tamanho do *spur* quanto a quantidade de íons gerados dependem de uma determinada distribuição estatística, onde os *spurs* mais comuns possuem até 6 radicais e tamanhos da ordem de 35 \AA . A separação entre estas regiões depende da perda de energia entre interações dos elétrons δ – elétrons que foram arrancados pelos fótons de alta energia – e a água. Esta separação pode alcançar 150 \AA

ou mais [68, 44, 42]. Pode-se perceber que a interação radical-fluoróforo dependerá do fato dos radicais terem sido gerados próximo dos fluoróforos, ou ainda, que os *spurs* ocorram próximos dos fluoróforos. Na concentração deste trabalho, a separação entre fluoróforos é, portanto, equivalente à distância entre *spurs*. Isto não ocorrendo, a interação acontecerá a depender da difusão dos radicais. Esta difusão é controlada pela probabilidade de que estes radicais interajam com a agarose, que possui uma concentração não desprezível de 0,25 %_{m/v}, o que corresponde a uma distância média entre as cadeias de 93 Å e, forma cadeias longas de 200 nm. Ou seja, a agarose interage com os radicais livres diminuindo a sua ação de degradação dos corantes. De fato, o gráfico da Figura 34, mais uma vez, corrobora esta argumentação.

Outra interação importante e que muda a forma com que ocorre a degradação da fluorescência é a geração de radicais Cl_2^- [35]. Esta geração ocorre no *spur* e depende do acoplamento entre os radicais da água e os íons Cl^- no *NaCl* solvatado, podendo também ocorrer a partir do acoplamento entre íons Cl^- . O tempo de geração de radicais Cl_2^- é da ordem de 10^{-7} s, entretanto, o fato de haver o aumento na degradação da fluorescência, sugere que o tempo de vida desta espécie radicalar é maior que o principal radical de degradação $\cdot OH$ gerado pela radiólise da água. Isto porque quanto maior tempo de vida do radical, maior é a probabilidade de encontrar uma molécula de fluoróforo durante a sua difusão para fora do *spur*. O comportamento da degradação da fluorescência em função da concentração de *NaCl* pode ser visto no gráfico da Figura 35. Quando a concentração de *NaCl* aumenta, a degradação na intensidade da fluorescência também aumenta para o mesmo valor de dose e isto corrobora a argumentação feita com relação aos radicais Cl_2^- , entretanto, esta modulação na degradação da fluorescência não pôde ser feita para concentrações maiores do que 0,5 mol/L uma vez que o *NaCl* poderia precipitar na solução. A concentração de agarose foi mantida em 0,25 %_(m/v) para as amostras deste experimentos.

Resultados equivalentes foram obtidos para a Fluoresceína na mesma concentração de 10^{-6} mol/L. Como os fluoróforos são da mesma classe de corantes, xantenos, sua suscetibilidade ao ataque dos radicais deveria ser semelhante. A Figura 36 mostra a curva de degradação da fluorescência para a Fluoresceína. Pode-se notar que a degradação é mais acentuada do que a da Rodamina 6G, o que torna este último menos susceptível ao ataque de radicais e, portanto, mais estável do que a Fluoresceína. Os mecanismos que fazem com que isto aconteça fogem ao escopo deste trabalho.

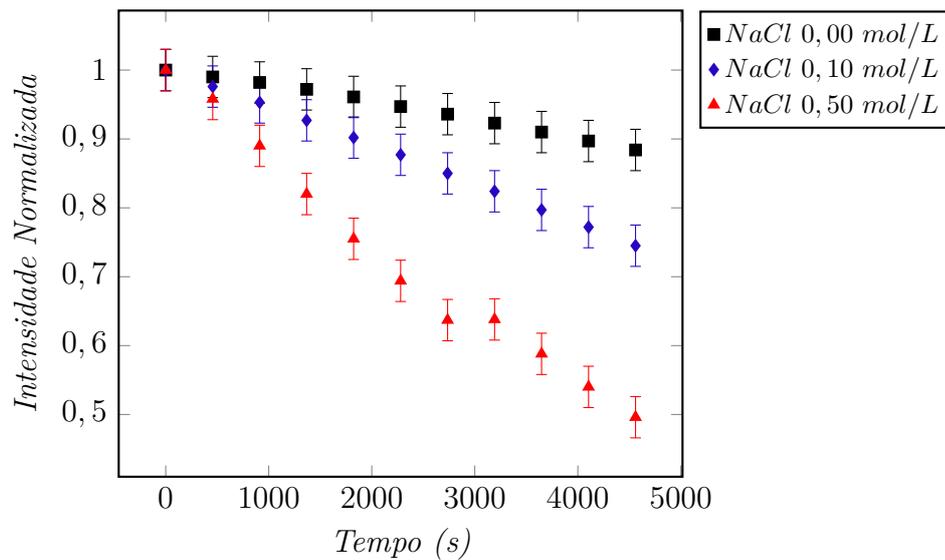


Figura 35 – Degradação da Rodamina 6G em gel de agarose e *NaCl*. Amostras de Rodamina 6G em gel de agarose e 3 concentrações diferentes para *NaCl*. Cada ponto representa um valor de dose de 20 Gy na mesma amostra perfazendo um total de 200 Gy acumulado. A taxa de dose fixa em 44 mGy/s.

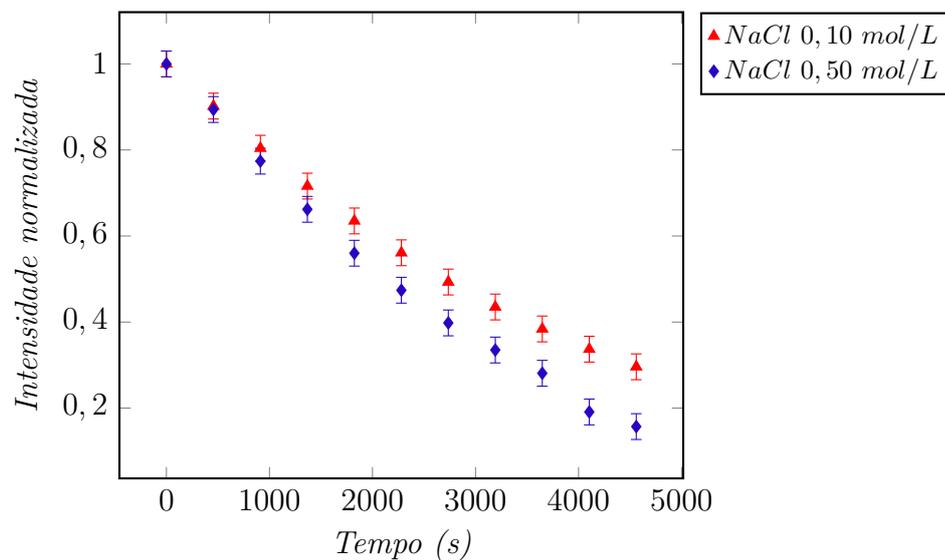


Figura 36 – Degradação da Fluoresceína em gel de agarose e *NaCl*. Amostras de Fluoresceína em gel de agarose e 2 concentrações diferentes para *NaCl*. Cada ponto representa um valor de dose de 20 Gy na mesma amostra perfazendo um total de 200 Gy acumulado. A taxa de dose fixa em 44 mGy/s.

5.3 Ajuste do modelo matemático

O capítulo referente ao modelamento matemático apresenta duas soluções para o sistema químico fluoróforo, agarose e NaCl. Uma solução tem dependência explícita com a taxa de dose e a dose, equação 3.12. A segunda solução, partindo do argumento que a concentração de radicais atinge o regime assintótico muito rapidamente, ou seja, antes do ataque destes radicais ao corante, depende apenas da dose, equação 3.14. Os gráfico apresentados nas Figuras 37 e 38 mostram os ajustes para o modelo da equação 3.14.

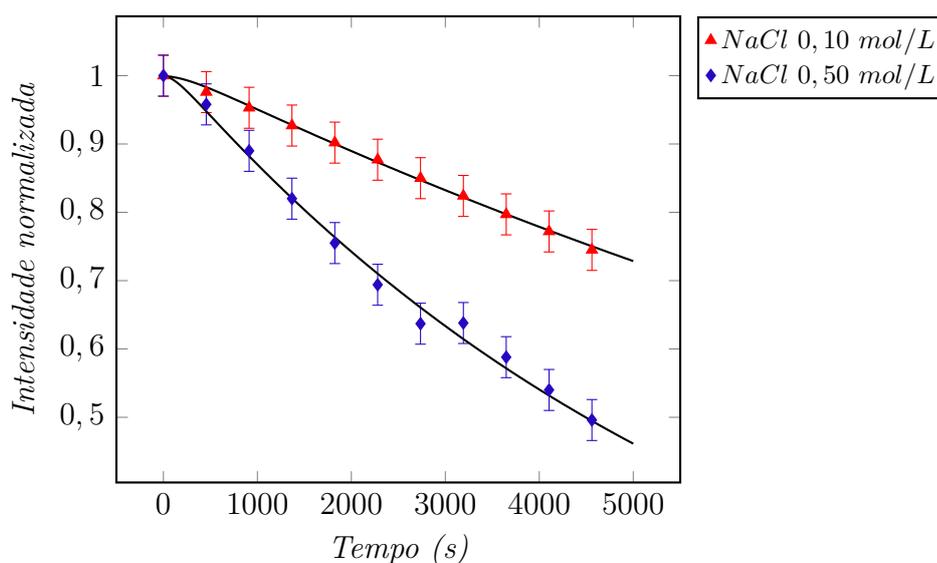


Figura 37 – Modelo de degradação para a Rodamina 6G irradiada. Comportamento da fluorescência das amostras de Rodamina 6G em duas concentrações diferentes de NaCl, irradiadas sucessivamente com doses de 20 Gy. O ajuste do modelo (eq. 3.12) é representado pelo linha sólida e apresenta um boa correspondência com os dados experimentais. A taxa de dose fixa em 44 mGy/s.

Os gráficos das Figuras 37 e 38 apresentam ajustes muito precisos e as barras de erro são os desvios-padrão das medidas em triplicata. Pode-se observar que toda a curva se aproxima dos pontos experimentais com grande acurácia para o intervalo de 5000 s. Os valores experimentais da intensidade de fluorescência para tempo menores do que 500 s, apresentam um comportamento suave que não condiz com um modelo de uma exponencial negativa simples. De fato, ao comparar o modelo dependente da dose e taxa de dose, equação 3.12, com o da dose apenas, equação 3.14, pode-se perceber uma pequena diferença para valores de tempo até 500 s. Isto está apresentado no gráfico da Figura 39. Os dois ajustes são equivalentes para valores de dose maiores que 40 Gy para o sistema com Fluoresceína e NaCl a 0,50 mol/L. As Figuras 40, 42 e 41 mostram o mesmo tipo de comparação mas com diferenças ainda menores no dois modelos.

O ajuste do modelos matemático representado pela equação 3.12 e o dados experimentais utilizou o método de Levenberg-Marquardt [69, 70] dentro do programa para

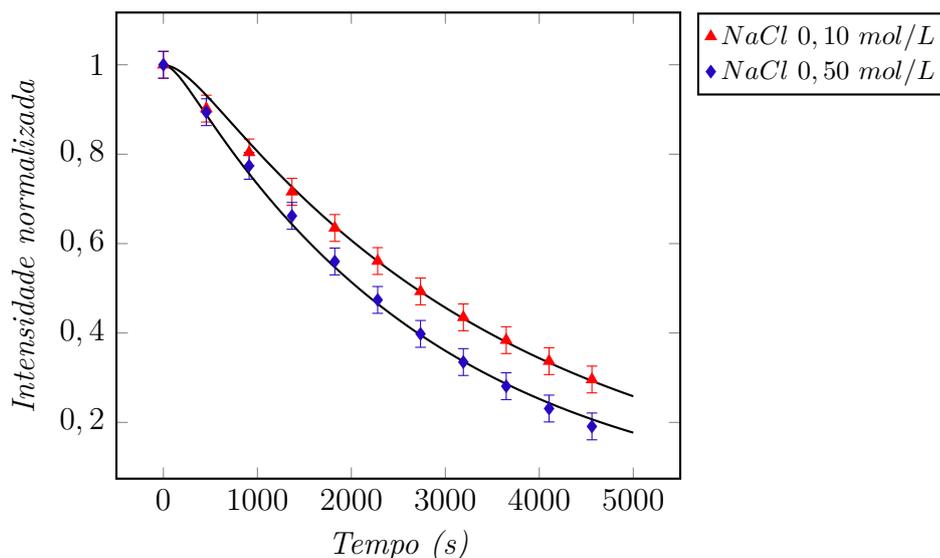


Figura 38 – Modelo de degradação para a Fluoresceína irradiada. Comportamento da fluorescência das amostras de Fluoresceína em duas concentrações diferentes de $NaCl$, irradiadas sucessivamente com doses de $20 Gy$. O ajuste do modelo (3.12) é representado pela linha sólida e apresenta uma boa correspondência com os dados experimentais. A taxa de dose fixa em $44 mGy/s$.

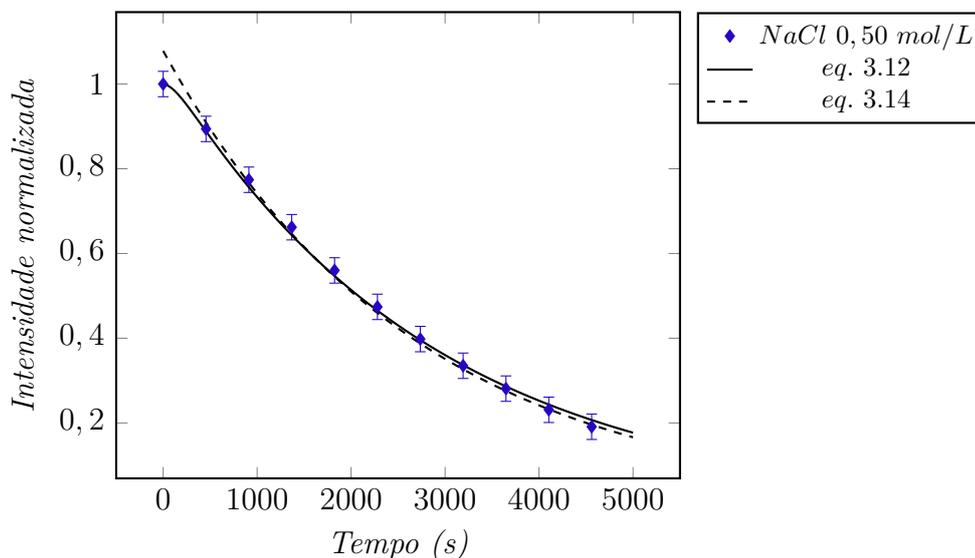


Figura 39 – Degradação da Fluoresceína com $NaCl$ a $0,5 mol/L$ com relação ao tempo de irradiação e os ajustes utilizando os dois modelos obtidos no capítulo 3. A linha sólida representa o modelo onde o desvanescimento depende da dose e da taxa de dose, e a linha tracejada representa o modelo dependente apenas da dose. Taxa de dose fixa em $44 mGy/s$.

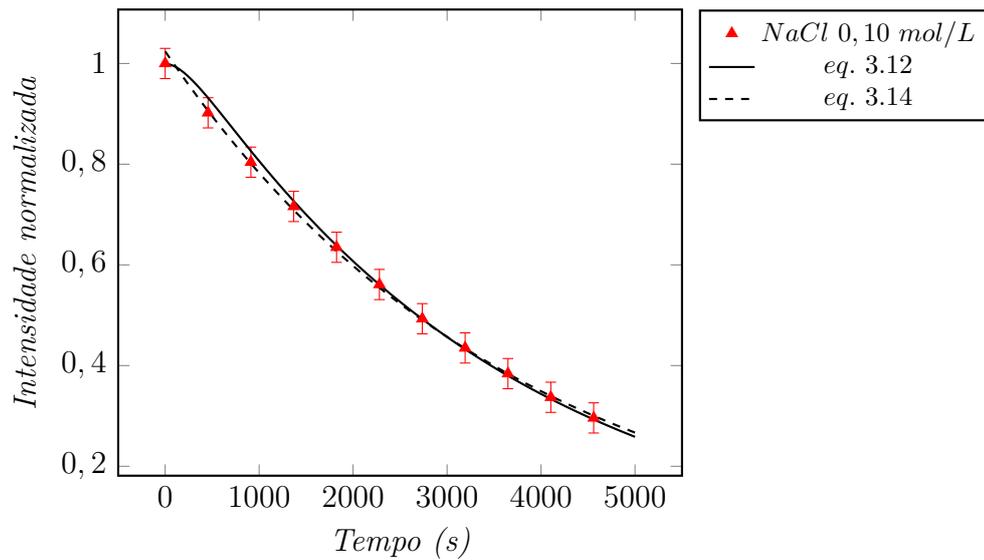


Figura 40 – Degradação da Fluoresceína com $NaCl$ a $0,1\text{mol/L}$ com relação ao tempo de irradiação e os ajustes utilizando os dois modelos obtidos no capítulo 3. A linha sólida representa o modelo onde o desvanescimento depende da dose e da taxa de dose, e a linha tracejada representa o modelo dependente apenas da dose. Taxa de dose fixa em 44 mGy/s .

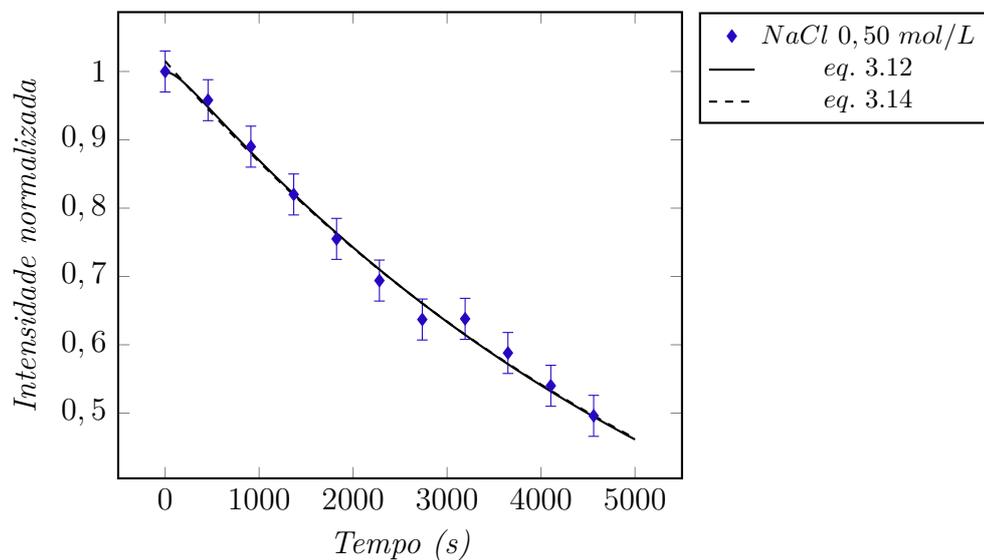


Figura 41 – Degradação da Rodamina 6G com $NaCl$ a $0,5\text{mol/L}$ com relação ao tempo de irradiação e os ajustes utilizando os dois modelos obtidos no capítulo 3. A linha sólida representa o modelo onde o desvanescimento depende da dose e da taxa de dose, e a linha tracejada representa o modelo dependente apenas da dose. Taxa de dose fixa em 44 mGy/s .

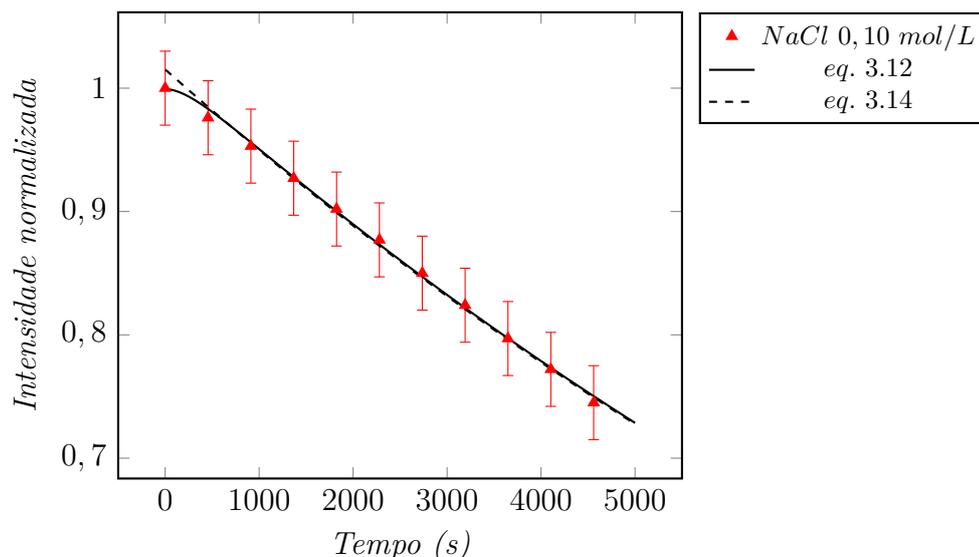


Figura 42 – Degradação da Rodamina 6G com $NaCl$ a $0,1 mol/L$ com relação ao tempo de irradiação e os ajustes utilizando os dois modelos obtidos no capítulo 3. A linha sólida representa o modelo onde o desvanescimento depende da dose e da taxa de dose, e a linha tracejada representa o modelo dependente apenas da dose. Taxa de dose fixa em $44 mGy/s$.

gráficos matemáticos *Grace*. Este algoritmo é muito utilizado quando o modelo possui uma não linearidade que impossibilite a utilização do método dos mínimos quadrados. Para o modelo representado pela equação 3.14, foi utilizado o método dos mínimos quadrados, uma vez que esta equação pode ser linearizada. A Tabela 1 sumariza os coeficientes encontrados para o ajuste não linear do modelo dependente da dose e da taxa de dose, equação 3.12. Estes coeficientes são utilizados para compor a matemática que será embarcada no microcontrolador do dispositivo FluoX. Como os coeficientes c_c e c_d da equação 3.12 não podem ser calculados de separadamente pelo ajuste, pois como não há experimentos sobre como a concentração de radicais está variando no tempo (há modelo mas não há dados para ajuste), estes coeficientes sempre aparecem na forma de produto.

Tabela 1 – Tabela dos coeficientes ajustados

Coeficientes	$c_c c_d (Gy^{-1} s^{-1})$	$c_{rp} (s^{-1})$
Rodamina 6G + NaCl 0,10mol/L	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$
Fluoresceína + NaCl 0,10mol/L	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$
Rodamina 6G + NaCl 0,50mol/L	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$
Fluoresceína + NaCl 0,50mol/L	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$

O coeficiente c_{rp} representa a recombinação/perda dos radicais gerados pela radiólise, quer sejam radicais da água ou outros como o Cl_2^- . Este coeficiente não deve depender da concentração do fluoróforo porque o modelo assim determina. Desta forma, a

mudança de fluoróforo ou de sua concentração não deve modificar o valor deste coeficiente, diferentemente do que deve ser observado para a concentração de *NaCl* que é gerador de radicais. Observa-se então, que o valor de c_{rp} não apresenta variação significativa quando muda-se o fluoróforo mas mantém-se a concentração de *NaCl*. Pode-se observar, na Tabela 1, que a variação percentual entre os coeficientes c_{rp} para 0, 10 mol/L de *NaCl* de $\approx 3\%$ entre os sistemas de Rodamina 6G e Fluoresceína. A mesma variação de 3% ocorre quando a concentração de *NaCl* sobe para 0, 50 mol/L. Isto demonstra a robustez do modelo quando comparado com as condições experimentais. Uma vez que o modelamento em equação de taxa é uma simplificação deste sistema químico, ou seja, ele é incapaz de interpretar a relação fluoróforo/radical em nível microscópico, não foi possível estabelecer relação entre as variações nos valores do produto $c_c c_d$.

5.4 Medições do sistema eletrônico desenvolvido: *FluoX*

A solução eletrônica construída com o propósito de fazer medições de dose utilizando o sistema químico apresentado nesta Tese, foi testada contra o mesmo campo de irradiação onde foram executados os experimentos apresentados. Inicialmente, para caracterização da sonda de PVC®), foram medidos espectros de emissão com e sem a presença de um filtro passa-baixa na janela de saída. Este filtro é o mesmo que foi colado na face do detector (*BPW34*) da etapa de pre-amplificação do sinal. Esta medição foi executada para se caracterizar a resposta do filtro e verificar o quanto do espectro de excitação compõem o sinal detectado pelo fotodetector. A Figura 43 apresenta os espectros, com filtro (linha preta) e sem filtro (linha vermelha), no canal de saída da sonda. Pode-se perceber a diferença entre a quantidade de excitação espalhada pela cavidade esférica para o canal de saída quando o filtro óptico, passa-alta (em relação ao comprimento de onda) e frequência de corte em 515 nm é posicionado na sonda. Esta, entretanto, não é a posição deste filtro no *FluoX*, uma vez que no *FluoX*, este filtro foi colado na superfície do fotodetector manualmente, utilizando uma cola acrílica.

O gráfico da Figura 43 mostra que a transmissão pelo filtro da excitação centrada em 462 nm é desprezível em relação ao espectro de excitação, entretanto, produz uma corrente de erro que pode ser tratada nas rotinas do microcontrolador do *FluoX*. As diferenças entre os máximos de fluorescência em 553 nm estão relacionadas a forma com que essa medição foi feita e a curva de resposta do filtro óptico. Pode-se observar que há uma considerável quantidade de luz gerada pelo diodo que passa pelo filtro e está relacionada à cauda da linha de emissão do LED. O corte em 515 nm do filtro também não é ideal e portanto, existirá um nível de base na corrente gerada pelo fotodiodo que independe da concentração de fluoróforo da sonda. O filtro passa-baixa foi colado na

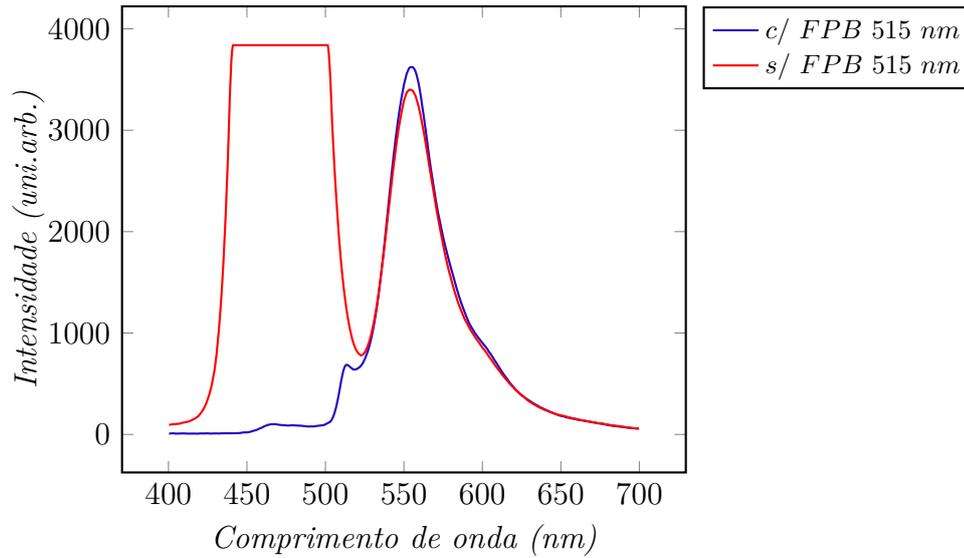


Figura 43 – Espectros no canal de saída da sonda com e sem filtro passa-baixa.

superfície do fotodiodo manualmente utilizando uma cola acrílica (do tipo *Super Bond*®).

A eletrônica de excitação e pré-amplificação do *FluoX* possui uma correlação com a temperatura ambiente. Como não houve intenção de manter essa eletrônica em ambiente de temperatura controlada – um forno, por exemplo – esta influência é apresentada no gráfico da Figura 44. Utilizando um papel preto fosco como um padrão de espelhamento constante em lugar da sonda, 695 medições foram executadas com um intervalo de 5 *minutos* entre elas, perfazendo um total de 57h55min de tempo de observação em temperatura ambiente e não controlada, para que ficasse caracterizada a estabilidade de medição do *FluoX*. Foi observada uma variação na temperatura entre 24,68 e 31,95°C e o valor do registrador de 20 *bits*, que armazena a saída do conversor AD do pré-amplificador do fotodetector variou entre 278010 e 270900. Grosso modo, pode-se usar como critério de variação percentual máxima nos valores do registrador a seguinte fórmula:

$$R_{\%} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}} 100\% = \frac{278010 - 270900}{270900} \approx 2,6\% . \quad (5.2)$$

O valor convertido pelo ADC varia de 2,6 % enquanto a temperatura varia 7,2 °C.

Uma vez que a sonda está preparada para ser irradiada, completamente cheia de solução de Rodamina 6G e agarose a 0,25 %_{m/v}, foram feitas irradiações para caracterizar a degradação do sistema fluorescente. As amostras contendo *NaCl* não foram incluídas nestes experimentos porque se queria caracterizar o sistema com a pior resposta de degradação com a radiação ionizante. Amostras de Fluoresceína e amostras com *NaCl* resultam em uma maior sensibilidade à radiação ionizante, se o sistema eletrônico respondesse para o sistema com Rodamina 6G apenas, reponderia bem para os outros sistemas. As doses em

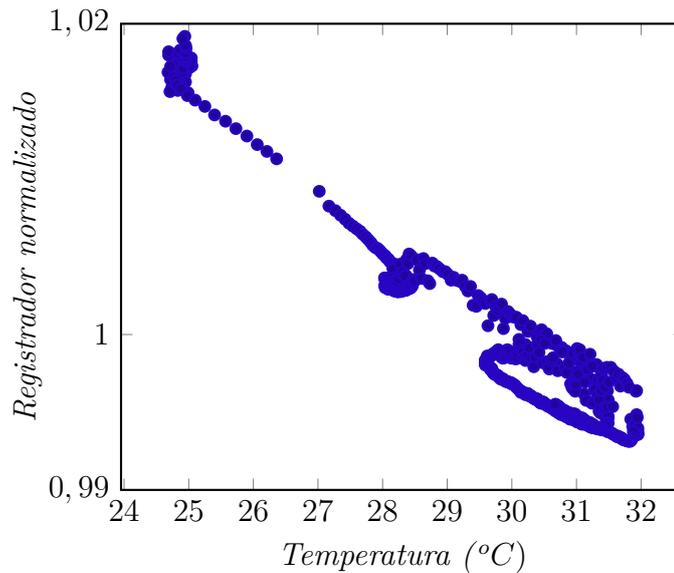


Figura 44 – Registrador do pré-amplificador versus temperatura ambiente.

que a sonda foi irradiada foram: 0, 50, 100, 150 e 200 *Gy*. O resultado pode ser visto no gráfico da Figura 45.

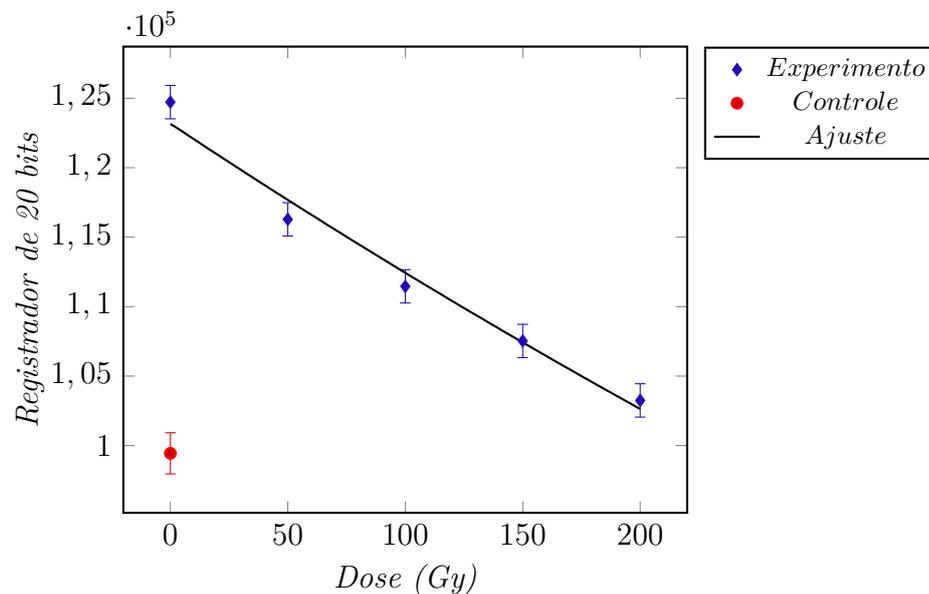


Figura 45 – Intensidade *versus* dose para no *FluoX*.

A curva sólida representa o ajuste do modelo exponencial para a degradação da dose na sonda química, a relação da degradação na intensidade com a dose segue a equação 5.3. O valor da intensidade é um número inteiro longo gerado pelo ADC de 20 *bits* que converte a tensão de saída do amplificador de transimpedância em um inteiro. Utilizar este inteiro para identificar a intensidade de fluorescência simplifica as rotinas programadas no microcontrolador. Com este ajuste, o *FluoX* é capaz de calcular a dose a partir dos

valores de tensão gerados no pré-amplificador do fotodetector acoplado no canal de saída da sonda. A fim de verificar a estabilidade global do sistema sonda, excitação, detecção e pré-amplificação, uma medição de controle era feita após cada medição na sonda de calibração em uma segunda sonda – sonda controle. O ponto controle, em $0 Gy$ no gráfico da Figura 45, é o resultado da médias das cinco medições feitas com a sonda controle e sua barra de erro é o dobro do desvio-padrão desse conjunto de medições. A estabilidade da sonda de controle confirma que a variação nos pontos da sonda de calibração foram devidos a dose de radiação aplicada.

A equação de ajuste encontrada utilizando os dados do experimento com a sonda de calibração é:

$$I(D) = 123150 e^{-0,00091235 D} . \quad (5.3)$$

A partir desta equação, pode ser obter a equação inversa que será utilizada pelo *FluoX* no seu cálculo de dose, ou seja:

$$D(I) = 1096,07 \ln\left(\frac{123150}{I}\right) . \quad (5.4)$$

Na equação 5.4, I é a intensidade de luz do canal de saída coletada pelo fotodetector em valor numérico (inteiro longo). O *FluoX* está utilizando o valor de saída do ADC sem a interpretação para tensão. Isto diminui o uso dos recursos matemáticos do microcontrolador, uma vez que deveria ser feita uma conversão de inteiro para ponto flutuante. Esta conversão, entretanto, não acrescenta qualquer informação útil nesta etapa do algoritmo de cálculo de dose. A razão entre as intensidade inicial e final é, portanto, uma razão entre inteiros longos, que é mais simples de ser calculada do que uma razão entre dois números reais. A dose é então calculada utilizando o produto do logaritmo natural da razão entre as intensidades e um coeficiente, que é necessariamente um número do tipo ponto flutuante.

Uma vez que o *FluoX* possui todos os elementos para o cálculo de dose a partir da leitura da sonda, foi programada uma rotina que cadastra as sondas, já que seus valores iniciais variam dadas as características próprias do processo químico e construtivo na criação das sondas. Esta limitação encontra-se em outros sistemas dosimétricos como so dosímetros que utilizam TLD (dispositivos termoluminescentes), não correspondendo a um impecilho grave na sua utilização prática. Com a sonda na sede do *FluoX* é selecionado o menu de cadastro e a sonda é relacionada a uma equação de cálculo de dose específica. Isto se deve ao fato de se poder utilizar as conFigurações: Rodamina 6G + NaCl + agarose; Rodamina 6G + agarose; Fluoresceína + NaCl + agarose e Fluoresceína + agarose.

Escolhida a equação de cálculo de dose para o sistema químico que preenche a sonda, uma medição de intensidade de base é feita e memorizada pelo *FluoX* em uma memória do tipo E2PROM do próprio microcontrolador.

Duas sondas preenchidas com Rodamina 6G e agarose foram cadastradas e irradiadas com 50, 100, 150 e 200 *Gy*. A Tabela 2 apresenta os resultados calculados pelo *FluoX* bem como os erros.

Tabela 2 – Tabela de erros nas medições

Dose (<i>Gy</i>)	Sonda 1 (<i>Gy</i>)	erro (%)	Sonda 2 (<i>Gy</i>)	erro (%)
50	54	8	56	12
100	95	-5	94	-6
150	115	-23	127	-15
200	148	-26	156	-22

Dosímetros comerciais para estes valores de dose, apresentam erros que podem facilmente chegar a 20 %. Entretanto, sistemas radiocrômicos para doses em torno de 200 *Gy* no *estado da arte* possuem incertezas e erros em torno de 2 % [6, 71]. Estes valores surgem em sistemas de bancada de custo elevado, a intenção do *FluoX* é de ser um sistema de baixo custo e que possa ser utilizado em campo. Como exemplo, a dosimetria TLD que o Centro Regional de Energia Nuclear, órgão da Comissão Nacional de Energia Nuclear, utiliza, apresenta erros de 5 % para doses em torno dos 200 *Gy*, o custo do sistema de medidas que este laboratório utiliza possui valor atualizado em torno dos US\$70,000.00. A dosimetria utilizando filmes radiocrômicos assume valores comerciais em torno do US\$5,000.00 entre equipamento de medição e lote de filmes. Comparativamente, o custo do sistema *FluoX* está estimado em R\$700,00, já com as sondas, muito embora este seja o custo dos componentes e sem o custo de desenvolvimento.

O erro, por definição, pode ser eliminado. Mas é a incerteza da medição que representa a qualidade de um instrumento de medidas. A incerteza determina com qual segurança uma medição representa a “medida verdadeira”. No caso do sistema *FluoX* esta análise não pôde ser feita, uma vez que suas sondas precisam de uma avaliação quanto ao processo de limpeza para preenchimento com uma nova solução, qualidade e repetitividade das janelas etc. Um estimativa grosseira pode ser feita utilizando os dois conjuntos de valores apresentados pelas sondas. Evidentemente não pode ser associado um valor de desvio-padrão para pares de medições, mas a maior diferença entre as duas medições é de 12 *Gy* para a dose de irradiação de 150 *Gy*. Esta diferença representa 8 % do valor 150 *Gy* e poderia representar a incerteza (não expandida) da medição do dispositivo. De

fato, a avaliação de incerteza do *FluoX* necessita de muito mais dados para que possa ser determinada, entretanto, esta simples avaliação demonstra a possibilidade do *FluoX* vir a ser um sistema de medidas de incerteza global em torno dos 10 %, o que é um resultado excelente para um dispositivo de baixíssimo custo.

A tabela 2 mostra que os erros aumentam com a dose e isto está relacionado a diminuição da resolução provocado pelo nível de base, que é a intensidade sem fluorescência que é percebida no canal de saída da sonda pelo fotodetector. É importante lembrar que a incerteza no valor de dose é da ordem de 5 %, uma vez que os experimentos foram executados em uma instalação metrológica. Na construção do *FluoX* não foi colocado nenhum filtro no LED de excitação para reduzir o acoplamento da excitação na detecção. Como pode ser observado no gráfico da Figura 43, existe uma sobreposição entre os espectros de excitação e emissão na região de corte do filtro passa-baixa em 515 nm. Portanto, o nível de tensão gerado pelo amplificador de transimpedância possui um nível de base que limita a resolução pois, mesmo sem fluorescência a saída do amplificador não é zero. No *FluoX*, o valor da tensão de referência do ADC é de 2,048 V (saída nominal do circuito integrado *LTC1655*), a excursão da tensão na saída do amplificador de transimpedância deveria ser de 2,048 V, ou seja, para que o *FluoX* apresentasse a sua maior resolução a excursão de tensão deveria ser: 0 V (sem fluorescência) até 2,048 V (fluorescência máxima). Entretanto, o circuito montado não apresenta esta excursão de tensão uma vez que não há um corte na emissão do LED e a quantidade de luz no fotodetector não gera uma saída próxima da tensão de referência. De fato, a tensão de saída para a sonda esférica é da ordem de 10 % da tensão de referência, o que reduz a resolução nominal em 10 vezes, sem contar que a resolução do 20 bits do ADC não se traduz em resolução real, uma vez que as incertezas associadas ao sistema são muito maiores que a incerteza associada a conversão analógica-digital.

Outro ponto importante na análise da resolução do *FluoX* é o amplificador operacional utilizado no circuito de transimpedância – *TL072*. A corrente de polarização de entrada (*input bias current*) representa uma perda de corrente que não se traduz em sinal, ou seja, da corrente gerada no fotodetector ao receber luz uma parte dela é perdida na eletrônica de entrada do amplificador operacional. Para o circuito de transimpedância do *FluoX* a conversão corrente-tensão é feita através de um resistor de 10 MΩ e utilizando a equação de conversão:

$$I = \frac{V}{R} \implies I \approx \frac{0,200 \text{ V}}{10^6 \Omega} = 200 \text{ nA} . \quad (5.5)$$

o resultado da equação 5.5 mostra que, para os valores observados no *FluoX*, a corrente gerado no fotodetector é da ordem de 200 nA. A corrente de polarização declarada no manual do *TL072* é de 20 pA, valor típico se o circuito integrado for mantido a 25 °C e de

20 nA, com a temperatura podendo escursionar por todo intervalo de trabalho do TL072. Tomando o pior caso para a corrente de polarização que é de 20 nA, este valor é 10 % do valor que esta sendo apresentado pelo *FluoX*. Portanto, mesmo podendo aumentar esta conversão utilizando resistores maiores, o *FluoX* está limitado pelo amplificador operacional utilizado.

Há, entretanto, uma propriedade interessante da configuração utilizada no *FluoX* e apresentada no diagrama de blocos da Figura 18. Como o sinal de tensão do amplificador de transimpedância depende da exponencial negativa da dose, conforme equação 3.14, o valor inicial (dose igual a zero) é sempre o maior valor que a sonda poderá apresentar. Pode-se, e o modelo permite, no momento do cadastro da sonda, armazenar este valor para normalizar o valor que a sonda apresentará após ser irradiada. Desta forma, a equação que calcula a dose no *FluoX* trabalha com valores normalizados e isto corrige algumas diferenças construtivas que as sondas apresentam bem como diferenças entre as concentrações de fluoróforos na solução que preencherá as sondas. Não foi feita qualquer tentativa de se produzir soluções padrão de alto nível de repetitividade, uma vez esta Tese não possui caracter metrológico. A tabela 2 encerra estas observações a respeito desta versão do *FluoX*.

Sugere-se a utilização do *FluoX* em sistemas de monitoração de doses entre 1 e 200 Gy, em feixes de fótons de uma instalação que irradia lotes de frutas úmidas ou outro material qualquer, respeitando a região de dose informada. A intensidade de fluorescência da sonda seria medida pelo *FluoX* antes da sonda ser colocada junto com o lote a ser irradiado. Depois do trânsito do lote pelo irradiador, a sonda seria lida mais uma vez e o *FluoX* informaria o valor da dose. Esta rotina poderia ser feita em períodos determinados pelo controle de qualidade da instalação de irradiação e esta informação sobre a dose constaria neste controle. Como esse tipo de instalação opera com taxas de dose altas (alguns kGy/h) o tempo de irradiação seria limitado a dezenas de minutos, suficientemente pequeno para que efeitos de degradação naturais, inclusive com relação a temperaturas ambientes elevadas, não afetassem as medições. Estudos com relação ao tempo e armazenamento da sonda não foram feitos nesta Tese, mas uma vez armazenadas em ambientes com temperatura controlada a sonda pode sair desta condição controlada e ser irradiada em um intervalo sugerido de 24 h, tempo suficiente para a rotina de monitoração de lotes sugerida. Devido ao desenho da sonda e do material de fabricação das janelas, a sonda não deve sofrer impactos que venham a prejudicar o acabamento das janelas. O *FluoX* foi desenhado para ser um equipamento de campo, mas sugere-se que opere em locais com cobertos da luz direta do sol, evitando qualquer influência desta fonte de luz de alta intensidade.

Conclusão

As degradações foram obtidas com um feixe de raios-X de energia média de 50 *kV*, chamado na metrologia de radiação ionizante de *Qualidade PTB T100*, com taxas de dose da ordem de 43 *mGy/s*. Testes com as concentrações determinaram que o fenômeno poderia ser observado de forma clara partindo de soluções de Rodamina 6G e Fluoresceína com 10^{-6} *mol/L*, que é uma concentração muito baixa. Estas concentrações são facilmente obtidas, com a vantagem de se poder desprezar a formação de agregados moleculares destes fluoróforos. A escolha de se preparar as soluções em gel de agarose mostrou ser acertada quanto à estabilidade da intensidade da fluorescência das amostras. O gel de agarose, mesmo sendo um meio espalhador diminuindo a resolução em medições de fluorescência, apresentou uma modulação na forma como a radiação ionizante degrada a fluorescência das amostras de Rodamina 6G e Fluoresceína. Os resultados mostraram que a maior concentração de agarose e conseqüente maior viscosidade do meio, diminui o ataque dos radicais ao fluoróforo. O valor da concentração, estabelecido como ótimo nos experimentos, foi de 0,25 %_{m/v} para a agarose. De maneira inversa, quando adicionado ao sistema químico fluorescente, o *NaCl* modulou proporcionalmente a degradação do fluoróforo. Os dados experimentais mostraram que a presença de *NaCl* em concentrações de até 0,50 *mol/L* gerou degradações da ordem de 5 vezes maiores do que as amostras sem *NaCl*.

Utilizando um espectrofotômetro comercial pôde-se obter os valores de fluorescência a partir das doses de radiação e, então, pôde-se formular um modelo utilizando equações de taxa para as concentrações de radicais e fluoróforos. Primeiramente, a degradação da atividade fluorescente do corante pela radiação é sabido ser causada pelo ataque dos radicais de água gerados pela radiólise, principalmente pelo fato de que, com concentrações muito baixas, a probabilidade de que um fóton de alta energia interagisse diretamente com o fluoróforo é muito menor do que a probabilidade de sua interação com as moléculas de água. Portanto, o mecanismo de degradação da fluorescência pela radiação é sabidamente indireto e está relacionado a quantidade de radicais produzidos na radiólise. Assim sendo, a hipótese desta tese foi que a população de radicais, mesmo sendo constituída de várias espécies radicalares diferentes, poderia ser interpretada como sendo uma quantidade *R* e que o mesmo argumento seria válido para os fluoróforos, *F*. A competição entre todos os mecanismos de recombinação ou perda da concentração de radicais *R* com o seu ataque a concentração de fluoróforo *F*, foi modelada a partir de equações de taxa. O resultado desta formulação gerou uma solução que dependia da taxa de dose e da dose uma solução que dependia apenas da dose. Os limites de validade das equações obtidas do modelo de equações de taxa não puderam ser estabelecidos na prática para um grande intervalo de dose e taxas

de dose devido a limitações laboratoriais. Entretanto, para doses até 200 *Gy* e taxas de dose entre 13 a 56 *mG/s* o modelo mostrou uma coincidência muito boa com o experimento.

O dispositivo eletrônico foi nomeado *FluoX*, lembrando fluorescência e raios-X. O *FluoX* foi concebido de forma que o projeto de sua placa de circuito impresso estivesse mecanicamente acoplada a sede da sonda química de radiação. Este ponto foi de grande importância na estabilidade das medições, ou seja, a sonda é encaixada de forma justa na sede que por sua vez foi fixada a placa de circuito impresso juntamente com o sistema de emissão/detecção. O projeto da placa de circuito impresso, utilizando componentes com tecnologia de montagem de superfície (SMD - *Surface Mount Device*), juntamente com o projeto da mecânica de acoplamento (sede) da sonda química, possibilitou que não fossem necessários cabos elétricos conectando sistemas fisicamente separados e essa solução é eletricamente muito eficiente na redução de ruídos elétricos.

O *FluoX* demonstrou a possibilidade de se construir um sistema dosimétrico capaz de utilizar a degradação de uma amostra fluorescente, baseada em corantes orgânicos, como mecanismo de medição. O nível de nacionalização foi de 100 % para os componentes químicos e plásticos utilizados nas usinagens da sonda química. Infelizmente, como o Brasil não desenvolveu sua indústria de microeletrônica, o microcontrolador, os ADC e DAC e amplificadores operacionais são, alguns deles, fabricados por multinacionais no Brasil, mas outros são importados disponíveis no mercado nacional e fica difícil definir o que é nacionalização para estes componentes. Quanto ao resultado dos erros das medições, o *FluoX* apresentou um valor de erro médio em torno dos 8 % para a faixa de dose entre 0 e 100 *Gy* e de 22 % entre 100 e 200 *Gy*. Este resultado está aquém de sistemas dosimétricos baseados em filmes radiocrômicos quando usados com medidores de absorvância para eles desenvolvidos. Quando os filmes radiocrômicos estão na forma de etiquetas e o valor de dose é estabelecido por comparação com uma carta de cores padrão, obtém-se erros equivalentes. Isto demonstra o quanto o *FluoX* pode melhorar o seus erros e incertezas a partir do refinamento do projeto.

Referências

- 1 WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E. Irradiation Treatment of Azo Dye Containing Wastewater: An overview. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 77, n. 3, p. 225–244, mar. 2008. ISSN 0969806X. 15
- 2 IAEA. *Dosimetry for Food Irradiation - TRS409*. [S.l.], 2002, 168 p. 15, 22
- 3 XIONG, Y.; STRUNK, P. J.; XIA, H.; ZHU, X.; KARLSSON, H. T. Treatment of dye wastewater containing acid orange ii using a cell with three-phase three-dimensional electrode. *Water Research*, v. 35, n. 17, p. 4226–4230, dez. 2001. ISSN 0043-1354. 15
- 4 PIKAEV, a. K. Current status of the application of ionizing radiation to environmental protection: I. ionizing radiation sources, natural and drinking water purification (a review). *High Energy Chemistry*, v. 34, n. 1, p. 1–12, jan. 2000. ISSN 0018-1439. 15
- 5 ZHANG, S.-J.; YU, H.-Q.; ZHAO, Y. Kinetic Modeling of the Radiolytic Degradation of Acid Orange 7 in Aqueous Solutions. *Water research*, v. 39, n. 5, p. 839–846, mar. 2005. ISSN 0043-1354. 16, 21, 48
- 6 Slobodan Devic. Radiochromic Film Dosimetry: past, present and future. *Physica Medica*, v. 27, p. 122–134, 2011. 16, 81
- 7 IAEA. *Irradiation as a Phytosanitary Treatment of Food and Agricultural Commodities*. [S.l.], 2004, 189 p. 16, 22, 37
- 8 MARQUES, M. S.; MENEZES, L. D. S.; B., W. L.; KASSAB, L. R. P.; ARAÚJO, C. B. de. Giant enhancement of phonon-assisted one-photon excited frequency upconversion in a Nd³⁺-doped tellurite glass. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 5, p. 053102, 2013. ISSN 00218979. 17
- 9 CHEN, N.-K.; KUAN, P.-W.; ZHANG, J.; ZHANG, L.; HU, L.; LIN, C.; TONG, L. Multicolor upconversion emissions in Tm³⁺/Er³⁺ codoped tellurite photonic microwire between silica fiber tapers. *Optics Express*, v. 18, n. 25, p. 25615–26, dez. 2010. ISSN 1094-4087. 17
- 10 GÓMEZ, L. A.; MENEZES, L. D. S.; ARAÚJO, C. B. de; GONCALVES, R. R.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Upconversion luminescence in Er³⁺ doped and Er³⁺/Yb³⁺ codoped zirconia and hafnia nanocrystals excited at 980 nm. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 11, p. 113508, 2010. ISSN 00218979. 17
- 11 ALBANI, J. R. *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*. 1st. ed. [S.l.]: Blackwell Publishing, 2007. 270 p. ISBN 9781405138918. 8, 17, 18, 19, 20
- 12 SATO, T. *The Structure of a Spectrophotometer*. 2009. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com/an/uv/support/fundamentals/structure.html>>. Acesso em: 09/01/2015. 8, 19, 21
- 13 RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Radiation induced degradation of dyes - an overview. *Journal of hazardous materials*, v. 166, n. 1, p. 6–16, jul. 2009. ISSN 1873-3336. 21

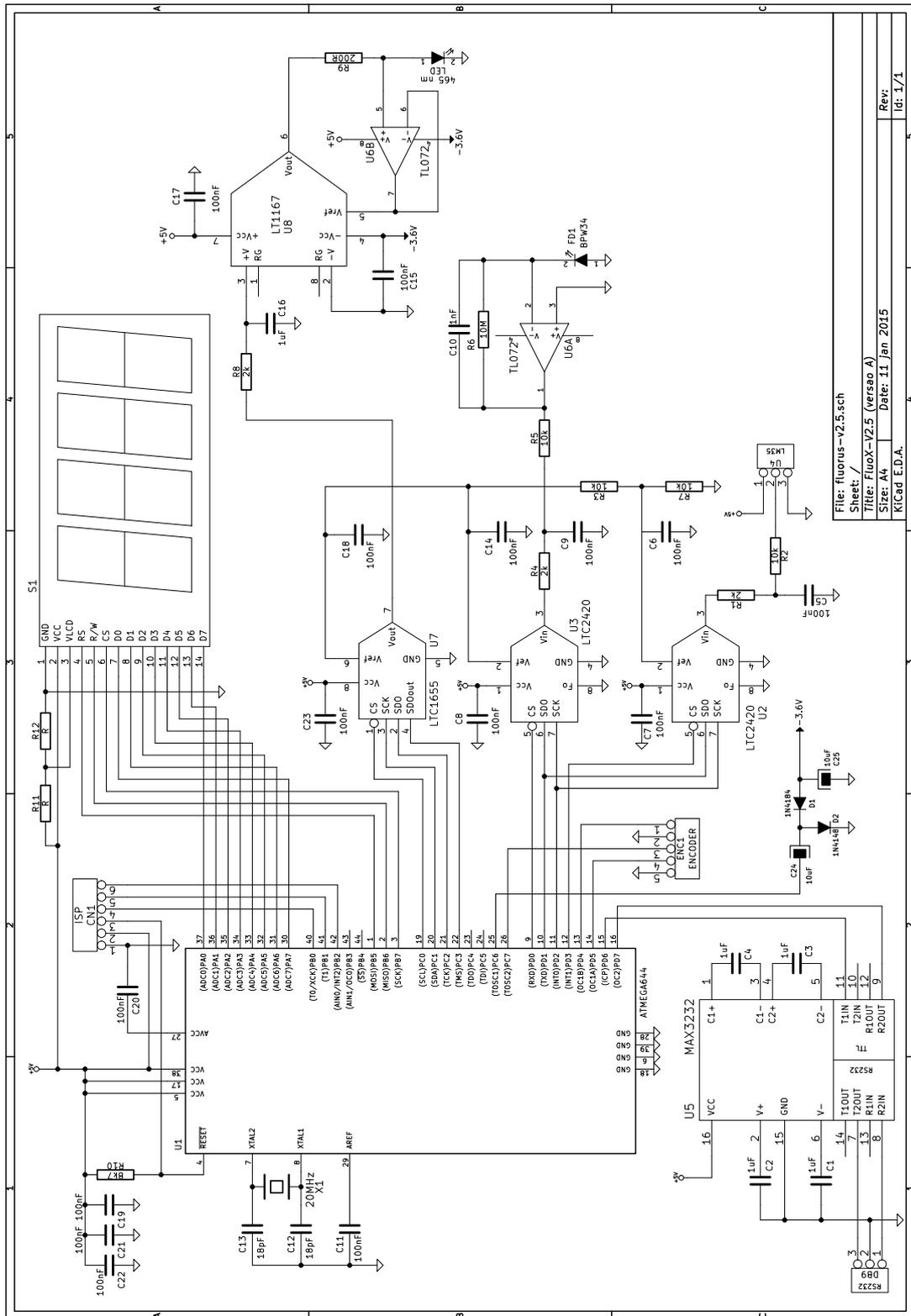
- 14 IAEA. *IAEA-TECDOC-1598 Radiation Treatment of Polluted Water and Wastewater*. [S.l.], 2008, 222 p. 21
- 15 PIKAEV, V. N. S. A.; PIKAEV, A. K.; SHUBIN, V. N. Radiation treatment of liquid wastes. *Radiation Physics and Chemistry*, Institute of Physical Chemistry of the Academy of Sciences of the USSR, Moscow, USSR, v. 24, n. 1, p. 77–97, 1984. 21
- 16 ANDRADE, D. C. de. *Processo de Oxidação Avançada por Radiação Ionizante na Degradação do Herbicida Ametrina em Embalagens de PEAD Descartadas*. Tese (Doutorado) — USP, 2008. 21
- 17 BOS, A. J. J. Fundamentals of radiation dosimetry. In: *AIP Conf. Proc.* [S.l.: s.n.], 2011. v. 23, p. 5–23. ISBN 9780735409019. 22
- 18 ALLISY, A. *ICRU Report 60 – Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation*. Bethesda, Maryland, USA, 1998, 29 p. 22
- 19 KELLERER, A. M.; HAHN, K.; ROSSI, H. H. Intermediate dosimetric quantities. *Radiation Research*, v. 130, n. 1, p. 15–25, 1992. 22
- 20 Glenn F. Knoll. *Radiation Detection and Measurements*. 4th. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2010. 857 p. ISBN 9780470131480. 24
- 21 JAYSON, G. G.; PARSONS, B. J.; SWALLOW, A. J. The mechanism of the fricke dosimeter. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, v. 7, n. 3, p. 363–370, 1975. 24, 44
- 22 ROCHA, J. *Microdetectores de Silício Baseados em Cintiladores para Radiografia Digital*. 194 p. Tese (Doutorado) — Universidade do Minho, 2003. 24
- 23 ATTIX, F. H. *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. Madison, Winconsin: Wiley-Intercient Publication, 1986. ISBN 9780471011460. 28, 30
- 24 TAUHATA, L.; PRINZIO, R. D.; PRINZIO, A. R. D. *Radioproteção e Dosimetria: fundamentos*. [S.l.], 2003, 254 p. 8, 29
- 25 ARDEN, J.; DELTAU, G.; HUTH, V.; KRINGEL, U.; PEROS, D.; DREXHAGE, K. H. Fluorescence and lasing properties of rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*, v. 48-49, p. 352–358, jan 1991. ISSN 00222313. 33
- 26 ROSENTHAL, I. Photochemical Stability of Rhodamine 6G Solution. *Optics Communications*, v. 24, n. 2, p. 1–3, 1978. 33
- 27 KATO, D.; SUGIMURA, A. Deterioration of rhodamine 6g dye solution in methanol. *Optics Communications*, v. 10, n. 4, p. 327–330, 1974. 33
- 28 WEBER, J. Continuously UV-Bleaching of Organic Laser Dyes. *Physics Letters A*, v. 45, n. 1, p. 35–36, ago. 1973. ISSN 03759601. 33
- 29 BEER, D.; WEBER, J. Photobleaching of organic laser dyes. *Optics Communications*, v. 5, n. 4, p. 307–309, jul 1972. ISSN 00304018. 33
- 30 MACEDO, E. R. d. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais, *Fotofísica das Rodaminas B e 6G: processos fotocatalíticos e de engrandecimento da fluorescência*. 2012, 100 p. Pós-graduação em Ciências dos Materiais - UNIVASF. 8, 34

- 31 PRAHL, S. *Fluorescein*. 2005, 1–4 p. Disponível em: <<http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/037.html>>. Acesso em: 17/03/2015. 8, 34
- 32 PRAHL, S. *Rhodamine 6G*. 2005, 7–9 p. Disponível em: <<http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/083.html>>. Acesso em: 07/01/2015. 8, 34
- 33 KUBIN, R. F.; FLETCHER, A. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*, v. 27, p. 455–462, 1982. 34, 65
- 34 SJÖBACK, R.; NYGREN, J.; KUBISTA, M. Absorption and Fluorescence Properties of Fluorescein. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 51, n. 6, p. L7–L21, jun. 1995. 34, 45
- 35 ANBAR, M.; THOMAS, J. K.; AL, A. E. Pulse radiolysis studies of aqueous sodium chloride solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, v. 68, n. 12, p. 3829–3835, 1964. 35, 71
- 36 RELLEVE, L.; NAGASAWA, N.; LUAN, L.; YAGI, T.; ARANILLA, C.; ABAD, L.; KUME, T.; YOSHII, F.; ROSA, a. dela. Degradation of carrageenan by radiation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, n. 3, p. 403–410, mar. 2005. ISSN 01413910. 39
- 37 ALISTE, A. J.; VIEIRA, F. F.; MASTRO, N. L. D. Radiation Effects on Agar, Alginates and Carrageenan to be Used as Food Additives. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 57, p. 305–308, 2000. 39
- 38 National Institute of Standards and Technology. *X-Ray Mass Attenuation coefficients*. 2005, 1 p. Documento do NIST sobre determinação de coeficiente de atenuação mássico. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/chap2.html>>. Acesso em: 05/01/2015. 40
- 39 Le Caër, S. Water radiolysis: Influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation. *Water*, v. 3, n. 4, p. 235–253, fev. 2011. ISSN 2073-4441. 8, 40, 41, 42, 46
- 40 LAVERNE, J. A. Oh radicals and oxidizing products in gamma radiolysis of water. *Radiation Research*, v. 153, n. 2, p. 196–200, 2000. 40, 42
- 41 ZHONGWEI, Z.; ANDONG, L.; ZHONGLIANG, T.; YINGXIN, S.; HUADAN, H.; WANHUA, S.; HONGCHUN, G.; ZHOU, R. Pulse Radiolysis Apparatus with a Scanning linac and some Experimental Results. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 31, p. 319–325, 1988. 40
- 42 GIRIJA, G.; GOPINATHAN, C. Comprehensive calculations on the “variable size” spur diffusion model of aqueous radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 19, n. 2, p. 107–112, 1982. 40, 71
- 43 SAMUEL, A. H.; MAGEE, J. L. Theory of Radiation Chemistry. II. Track Effects in Radiolysis of Water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 6, p. 1080, 1953. ISSN 00219606. 40
- 44 MAGEE, J. L.; CHATTERJEE, A. A Spur Unfolding Model for the Radiolysis of Water. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 15, p. 125–132, 1979. 41, 70, 71

- 45 FANNING, J. E.; TRUMBORE, C. N.; BARKLEY, P. G.; OLSONT, J. H. Evidence for spur overlap in the pulse radiolysis of water. *Journal of Physycal Chemistry*, v. 81, n. 13, p. 1264–1268, 1977. 41
- 46 HART, E. J.; BOAG, J. W. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions. v. 84, n. 21, p. 4090–4095, nov. 1962. 41
- 47 HATANO, Y.; KATSUMURA, Y.; MOZUMDER, A. (Ed.). *Charge Particle and Photon Interactions with Matter*. 1st. ed. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2011. 1068 p. ISBN 9781439811801. 41
- 48 GÓMEZ, L. A.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B. de; PATRA, A. Upconversion in Er³⁺-doped ZrO₂ nanocrystals pumped at 1.426 μm. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 5, p. 053507, 2008. ISSN 00218979. 42
- 49 BJURSHAGEN, S.; HELLSTRÖM, J. E.; PASISKEVICIUS, V.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F. Fluorescence dynamics and rate equation analysis in Er³⁺ and Yb³⁺ doped double tungstates. *Applied Optics*, v. 45, n. 19, p. 4715–4725, 2006. 42
- 50 BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y. Biological Transformation Process of Pesticides. In: CHENG, H. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Ed.). *Pesticides in the Soil Environment: process, impacts and modeling*. Madison, Winconsin, EUA: Soil Science Society of America, Inc., 1990. cap. 6, p. 196–211. ISBN 089118791X. 42
- 51 NIROOMAND-RAD, A.; BLACKWELL, C. R.; COURSEY, B. M.; GAIL, K. P.; GALVIN, J. M.; MCLAUGHLIN, W. L.; MEIGOONI, A. S.; NATH, R.; RODGERS, J. E.; SOARES, C. G. Radiochromic film dosimetry: Recommendations of aapm radiation therapy committee task group 55. *Medical Physics*, v. 25, n. 11, p. 2093–2115, 1998. 46
- 52 OBEIDAT, S.; BAI, B.; RAYSON, G. D.; ANDERSON, D. M.; PUSCHECK, A. D.; LANDAU, S. Y.; GLASSER, T. A multi-source portable light emitting diode spectrofluorometer. *Applied Spectroscopy*, v. 62, n. 3, p. 327–332, 2008. 52
- 53 KUGELSTADT, T. *Getting the Most Out of Your Instrumentation Amplifier Design*. [S.l.], 2005, v. 1, n. 5, 25–30 p. Disponível em: <<http://www.ti.com/lit/an/slyt226/slyt226.pdf>>. Acesso em: 17/03/2015. 54
- 54 Linear Technology. *LT1167 datasheet*. 22 p. Manual (datasheet) do LT1167. Disponível em: <<http://cds.linear.com/docs/en/datasheet/1167fc.pdf>>. Acesso em: 17/03/2015. 54
- 55 Texas Instruments. *TL072 datasheet*. 16 p. Manual (datasheet) do TL072. Disponível em: <<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/tl071a.pdf>>. Acesso em: 17/03/2015. 54
- 56 Linear Technology. *LTC1655 datasheet*. 16 p. Manual (datasheet) do LTC1655. Disponível em: <<http://cds.linear.com/docs/en/datasheet/16555lf.pdf>>. Acesso em: 17/03/2015. 54
- 57 BURR-BROWN. *Noise Analysis of FET Transimpedance Amplifiers*. [S.l.], 1994, 1–6 p. Disponível em: <<http://www.ti.com/lit/an/sboa060/sboa060.pdf>>. Acesso em: 09/01/2015. 54
- 58 WANG, T.; ERHMAN, B. *Compensate Transimpedance Amplifiers Intuitively*. [S.l.], 2005, 2–4 p. Disponível em: <<http://www.ti.com/lit/an/sboa055a/sboa055a.pdf>>. Acesso em: 17/03/2015. 54

- 59 INSTRUMENTS, T. *Design Considerations for a Transimpedance Amplifier*. [S.l.], 2013, 1–6 p. Disponível em: <<http://www.ti.com/lit/an/snoa515a/snoa515a.pdf>>. Acesso em: 09/01/2015. 54
- 60 HOROWITZ, P. *The Art of Electronics*. 2nd. ed. [S.l.]: Ambridge University Press, 1989. 1041 p. ISBN 0521370957. 54
- 61 Linear Technology. *LTC2024 datasheet*. 36 p. Manual (datasheet) do LTC2420. Disponível em: <<http://cds.linear.com/docs/en/datasheet/2420f.pdf>>. Acesso em: 17/03/2015. 55
- 62 Atmel. *ATmega644p datasheet*. 505 p. Manual (datasheet) do ATmega644p. Disponível em: <http://www.atmel.com/Images/Atmel-8011-8-bit-AVR-Microcontroller-ATmega164P-324P-644P_datasheet.pdf>. Acesso em: 17/03/2015. 56
- 63 Texas Instruments. *LM35 datasheet*. 31 p. Manual (datasheet) do LM35. Disponível em: <<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm35.pdf>>. Acesso em: 17/03/2015. 59
- 64 Labsphere. *Integrating Sphere Theory and Applications*. 22 p. Guia sobre a teoria de operação das esferas de integração. Disponível em: <<http://www.labsphere.com/uploads/technical-guides/a-guide-to-integrating-sphere-theory-and-applications.pdf>>. Acesso em: 13/01/2015. 60
- 65 CMS North America, Inc. *History of CNC Machining: How the CNC Concept Was Born*. 1 p. História das máquinas do tipo CNC. Disponível em: <<http://www.cmsna.com/blog/2013/01/history-of-cnc-machining-how-the-cnc-concept-was-born/>>. Acesso em: 17/03/2015. 62
- 66 CNC CookBook. *CNCCookbook's G-Code Tutorial and Course*. 1 p. Tutorial de G-code. Disponível em: <<http://www.cnccookbook.com/CCNCNCCodeBasics.htm>>. Acesso em: 17/03/2015. 62
- 67 AVNIR, D.; LEVY, D.; REISFELD, R. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6g. *Journal of Physical Chemistry*, v. 88, p. 5956–5959, 1984. 65
- 68 MOZUNDER, A.; MAGEE, J. L. Model of tracks of ionizing radiation reaction mechanisms. *Radiation Research*, v. 28, n. 2, p. 203–214, 1966. 71
- 69 MARQUARDT, D. W. An algorithm for the least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM Journal of Applied Mathematics*, v. 11, n. 2, p. 431–441, jun 1963. 73
- 70 LEVENBERG, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least-squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, v. 2, n. 2, p. 164–168, jul 1944. 73
- 71 DEMPSEY, J. F.; LOW, D. A.; MUTIC, S.; MARKMAN, J.; KIROV, A. S.; NUSSBAUM, G. H.; WILLIANSOM, J. F. Validation of a Precision Radiochromic Film Dosimetry System for Quantitative Two-Dimensional Imaging of Acute Exposure Dose Distribution. *Med. Phys.*, v. 27, n. 10, p. 2462–2475, 2000. 81

ANEXO A – Esquema eletrônico



File: fluorus-v2.5.sch
 Sheet: /
 Title: FluorX-V2.5 (versao A)
 Size: 44
 Date: 11 Jan 2015
 K'Cad E.D.A.
 Rev: 1/1
 Id: 1/1

Figura 46 – Esquema do protótipo do FluorX.

ANEXO B – Desenho mecânico

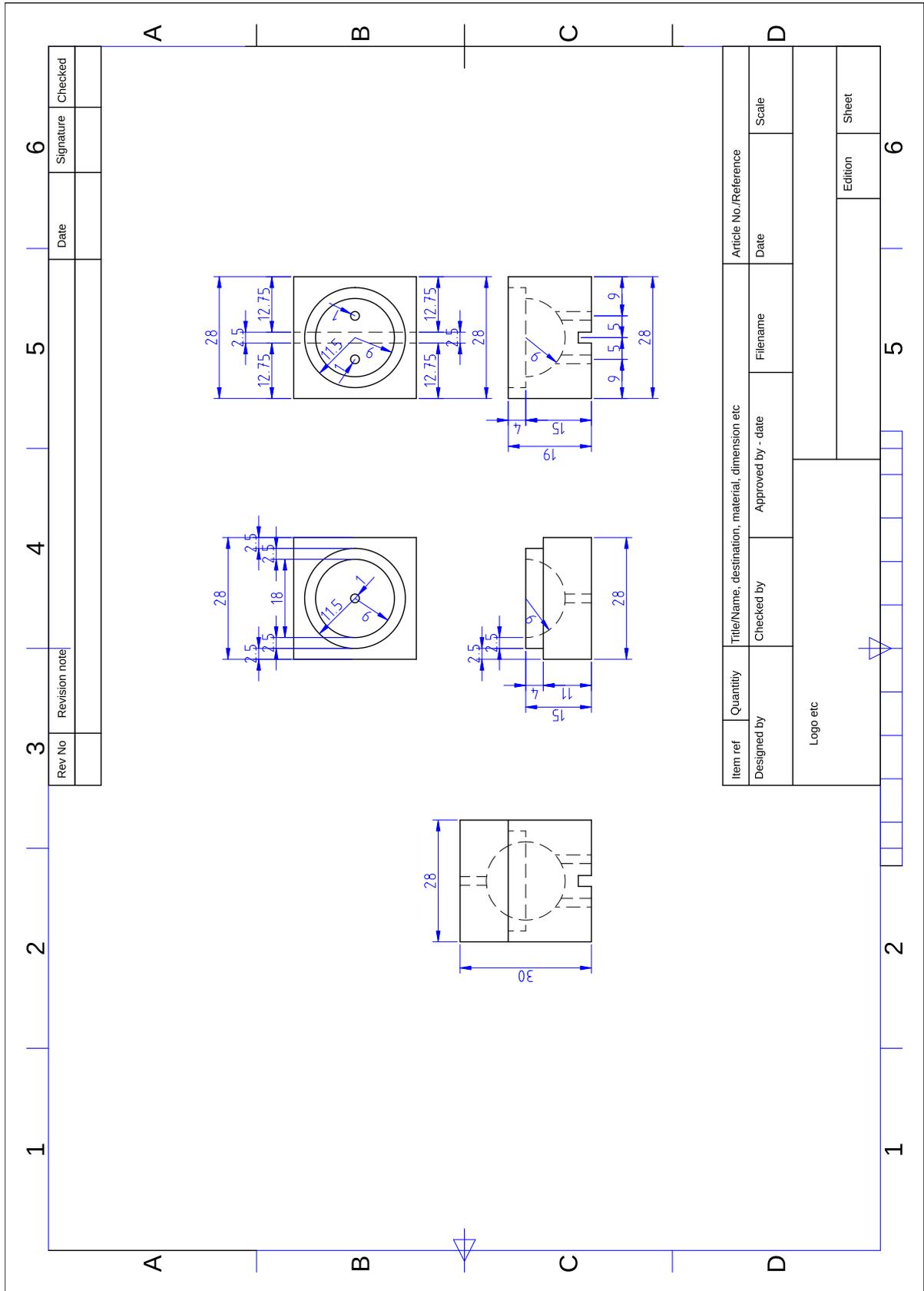


Figura 47 – Desenho mecânico da sonda esférica.