

A Teoria do Alvo Aplicada na Análise de Danos de Irradiação em Detectores Orgânicos.

Carlos Henrique de Mesquita^{a,b}, José Maria Fernandes Neto^a e Margarida Mizue Hamada^a.

^aInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP
Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000 Sao Paulo
E-mail: chmesqui@usp.br

^bFaculdade de Ciências Farmacêuticas – USP,
Av. Lineu Prestes, 05508-900 São Paulo, Brasil.

RESUMO

A Teoria do Alvo foi utilizada para analisar dados de amostras, contendo 2,5-difeniloxazol (PPO) a 1% (g/L) diluídas em tolueno, irradiadas com ⁶⁰Co com taxa de dose de 1,8 Gy/s. A sobrevivência das moléculas do cintilador PPO irradiado apresenta curva de dose-resposta bi-exponencial $[74,3 \cdot \exp(-D/104,3) + 25,7 \cdot \exp(-D/800,0)]$ indicando que 74,3% das moléculas sobreviventes decaem com $D_{37} = 104,3$ kGy e 25,7% com $D_{37} = 800$ kGy. A partir desses dados inferiu-se pela Teoria do Alvo que as energias envolvidas nos danos de irradiação são da ordem de $0,239 \pm 0,031$ eV ($G=418,4 \pm 54,1$ danos/100eV) e $1,83 \pm 0,30$ eV ($54,5 \pm 8,9$ danos/100eV) valores estes estimados a partir de cada um dos dois componentes exponenciais da curva de dose-resposta, respectivamente. Aplicado-se os conceitos da Teoria do Alvo estima-se que o diâmetro sensível a radiação da molécula do PPO encontra-se no intervalo de 45,5 a 64,9 Å.

1. INTRODUÇÃO

Nos primórdios da Radiobiologia foi observado que há uma relação direta entre a dose e o número microorganismos mortos pela exposição à radiação. A fim de expressar essa relação em termos matemáticos, foi elaborada a Teoria do Alvo. Esta teoria foi originalmente proposta por Crowther [1] e foi desenvolvida e expandida por D. E. Lea [1,2] e é usualmente associada a este autor. A Teoria do Alvo é estritamente um modelo aplicável quando os efeitos da irradiação satisfazem certos critérios relacionados com a dose. Esta teoria utiliza dois conceitos básicos: (1°) o alvo, por exemplo, uma célula inteira, parte da célula ou uma molécula química e, (2°) o *hit*, definido como um evento capaz de causar um dano. Na Teoria do Alvo é adotado que fenômenos físico-químicos, por exemplo, a produção de íons, a excitação dos níveis eletrônicos e a formação de radicais solvatados, ao serem produzidos no alvo ou nas suas vizinhanças são os responsáveis pelo efeito da radiação. Geralmente, o sistema estudado é uma população de células ou moléculas onde o efeito se manifesta. O efeito do *hit* no alvo pode provocar, por exemplo, (a) a morte da célula ou uma transformação química na molécula estudada (reação química) ou (b) a incapacidade de a célula crescer ou se dividir ou (c) inativar uma estrutura química, por exemplo, proteínas, e enzimas.

Vários autores [3,4,5,6] descreveram que o rendimento de luz e a transparência dos detectores diminuem quando são expostos a intensos campos de radiação. Há uma similaridade entre a perda da eficiência dos detectores cintiladores em função do dano de radiação e a inativação das proteínas e das enzimas, isto é, nos detectores a radiação “inativa” alguns de seus constituintes. Assim, uma análise da perda de qualidade dos detectores poderá ser apreciada

com a ferramenta da Teoria do Alvo. Este desafio analítico será aplicado no presente trabalho na análise do sistema detector líquido cintilador ao ser danificado pela radiação.

2. TEORIA DO ALVO

Existem algumas variantes da Teoria do Alvo que se fundamentam (a) no número m de alvos na estrutura estudada (células, moléculas) que necessitam serem atingidos para produzir o dano e (b) do número n de vezes que um mesmo alvo precisa ser atingido para que o dano se manifeste. Com base nesses elementos foram descritas na literatura [1] quatro variantes da Teoria do Alvo, a saber:

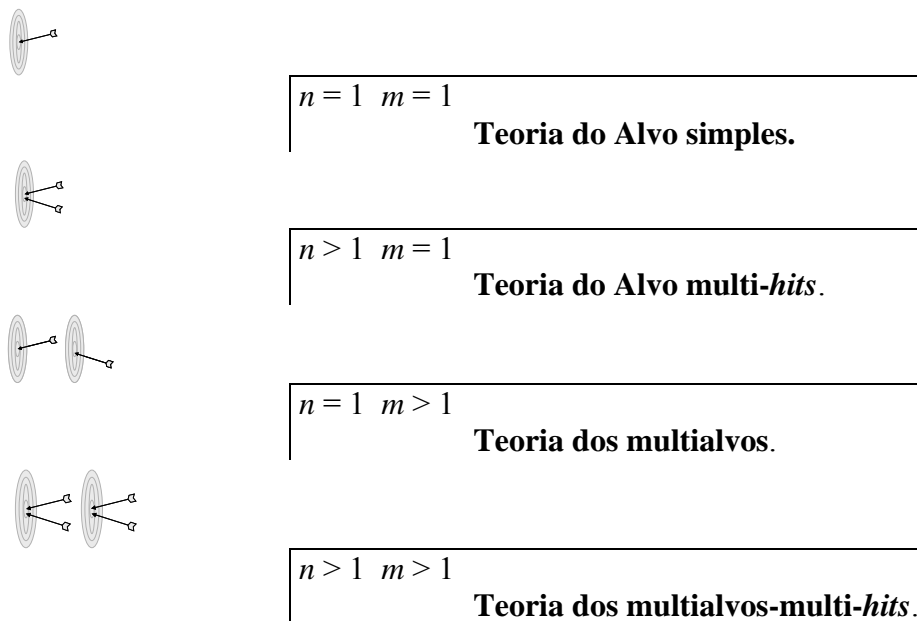


Fig. 1 – As diversas variantes da Teoria do Alvo

2.1. Teoria do Alvo Simples.

Embora matematicamente a literatura descreva várias proposições da Teoria do Alvo, na prática, a Teoria do Alvo simples é mais utilizada. O princípio básico dessa teoria é que basta um *hit* em um único alvo para que o dano se manifeste. Numa primeira aproximação, o fundamento da Teoria do Alvo assume que cada evento ocorre randomicamente na estrutura irradiada, isto é, o dano produzido pelo *hit* obedece às leis da probabilidade. Há, portanto, uma chance estatística de o alvo ser ou não atingido. O número de alvos A atingidos por unidade de dose é proporcional à quantidade de alvos íntegros na amostra, isto é: $A = k \cdot N$

A relação numérica dos alvos sobreviventes previstos pela Teoria do Alvo simplificada (1 *hit* → um dano) é expressa por uma relação exponencial: $N_s = N_0 \cdot e^{-kD}$ sendo N_0 o número total de alvos antes do processo de irradiação, N_s o número de alvos não atingidos. Quando o produto exponencial kD for igual a 1, o termo exponencial será igual a $0,3678 \pm 0,37$, ou seja, $N_s/N_0 = 0,37$, isto é, 63% dos alvos irradiados são danificados. A dose que causa esse efeito é denominada de D_{37} . A dose D_{37} implica que o produto $k \cdot D_{37} = 1$, isto é, os alvos recebem 1 *hit* em média.

2.2. Tamanho do Alvo

Uma das aplicações da Teoria do Alvo é o seu emprego para estimar o volume do alvo. Para este objetivo, utilizam-se os valores de D_{37} (ou k) e a constante I que representa o número de moléculas danificadas/cm³, quando irradiadas com a dose de um Gy. O valor de I é diretamente proporcional à dose D , isto é,

$$I\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3}\right) = c\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right) \cdot D(\text{Gy}) \quad (1)$$

sendo $c(\text{eventos/Gy/cm}^3)$ o fator de proporcionalidade. Genericamente, a constante $c\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right)$ é definida pela equação (2):

$$I\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3}\right) = c\left(\frac{\text{eventos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right) = \left(\frac{d}{dD}(N_0 \cdot e^{-k \cdot D})\right)_{D=0} = k(\text{Gy}^{-1}) \cdot N_0\left(\frac{\text{MoléculasIniciais}}{\text{cm}^3}\right) \quad (2)$$

Particularmente, para a dose $D=1$ tem-se que $I=kN_0$.

O tamanho do alvo irradiado é calculado obedecendo a seguinte consideração: ao expor um material à dose de D_{37} grays implicará na geração de $D_{37} \cdot I$ moléculas danificadas por cm³. O produto $D_{37} \cdot I$ é também o recíproco do volume do alvo em cm³ [1]. Demonstra-se que o volume da molécula alvo é calculado pela equação (3):

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

Se o alvo for considerado esférico, seu diâmetro $d(\text{cm})$ é calculado pela equação (4).

$$d(\text{cm}) = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \cdot \frac{k(\text{Gy}^{-1})}{I\left(\frac{\text{danos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right)}} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \cdot \frac{1}{D_{37}(\text{Gy}) \cdot I\left(\frac{\text{danos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Gy}}\right)}} \quad (4)$$

3. APLICAÇÃO DA TEORIA DO ALVO EM DETECTORES CINTILADORES ORGÂNICOS

No detector orgânico a energia do fóton γ incidente é transferida ao material do detector provocando no mesmo, ionizações, excitações ou fragmentações da molécula (alvo). Na ionização primária (efeito compton e fotoelétrico), o elétron ejetado possui energia cinética suficiente para continuar a ionizar e a excitar várias moléculas no seu trajeto e os novos íons são denominados de íons secundários. Os elétrons e^- (primários e secundários) são freados durante o seu percurso por vários processos, dentre os quais, os mais importantes são: (a) ionização, (b) excitação e (c) radiação de freamento (bremsstrahlung). Os e^- produzidos, por sua vez, são capazes de gerar várias novas ionizações. O número de ionizações ou excitações

é proporcional ao LET (*linear energy transference*). Apesar dos elétrons e^- possuírem LET ($\sim 0,3 \text{ keV}/\mu\text{m}$) semelhantes aos fótons (γ ou X), entretanto, apresentam, poder de ionização aproximadamente 100 vezes maior do que os fótons gama e X. Praticamente, a maioria dos íons produzidos ocorre num espaço muito pequeno, da ordem de alguns nanômetros, ao redor da ionização primária. Este pequeno espaço é também chamado de evento de transformação química (reação), dano ou inativação.

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

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

sendo V o volume da molécula e $V \cdot I$ o número médio de eventos causadores de danos por molécula [7].

Se cada molécula contiver um volume sensível Vs_s , então a probabilidade $P(0)$ representa a fração das moléculas que não tiveram seus Vs_s atingidos pela radiação. Se N_o é o número total de moléculas e N é o número de moléculas não danificadas pela radiação, a probabilidade de sobrevivência é N/N_o ou:

$$P(0) = \frac{N}{N_o} = e^{-Vs_s \cdot I} \equiv e^{-k \cdot D} \quad (6)$$

Esta equação é representada graficamente pela curva de sobrevivência. Uma das aplicações desta equação é a determinação do volume sensível de uma molécula, pois como se infere da equação (6), $Vs_s \cdot I = k \cdot D$. Por outro lado, quando $D=1 \text{ Gy}$ pela equação (2) $I = k \cdot N_o$ logo, o volume sensível de uma molécula pode ser estimado pela equação (7):

$$Vs_s \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{Molécula}} \right) = \frac{1}{No \left(\frac{\text{Moléculas}}{\text{cm}^3} \right)} \quad (7)$$

O volume sensível Vs_s pode ser muito menor (ou maior) do que o volume real da molécula; por exemplo, no contexto de uma célula, o volume sensível é o do DNA e não o volume da célula toda.

A Teoria do Alvo é um modelo que foi inicialmente usado para explicar a morte de células pela radiação. Este modelo foi posteriormente estendido a outros campos de interesse, especialmente o das moléculas orgânicas [8,9,10,11,12,13].

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

O objeto de estudo do presente trabalho foi a análise de dano da radiação no soluto cintilador do detector orgânico líquido PPO (2,5-difeniloxazol) (1%, massa/volume).

4. METODOLOGIA

O presente trabalho constitui uma interpretação teórica de dados experimentais, previamente publicados e descritos na referência [14], basicamente, amostras contendo 1%, (g/mL) do cintilador PPO (2,5-difeniloxazol) em tolueno, foram irradiadas em diferentes doses em um irradiador de ^{60}Co (GAMMA CEL 220 AECL) com taxa de dose de 6,46 kGy/h (1,8 kGy/s). Após a irradiação, uma alíquota da solução irradiada foi evaporada em um forno à temperatura de 40°C e re-diluída em pentano. Desta alíquota, tomou-se 1 μL para determinar a concentração de PPO na amostra irradiada conforme previamente descrito detalhadamente na referência [14]. Os dados experimentais relativos à degradação do PPO foram ajustados por regressão não-linear ao modelo matemático bi-exponencial. Para cada um dos componentes exponenciais estimou-se o parâmetro D_{37} . (dose de irradiação que produz 37% de dano).

5. DISCUSSÃO

A taxa de dose da fonte de ^{60}Co (fótons γ de $\sim 1,25 \cdot 10^6 \text{eV}$) utilizada para irradiar as amostras foi de 1,8 Gy/s (6,46 kGy/h). O volume das amostras irradiadas da solução cintiladora foi igual a 10 mL (8,668 g de tolueno/frasco) e pode-se prever que $7,79 \cdot 10^{10}$ fótons γ interajam a cada segundo na amostra. Em termos aproximados, o lapso de tempo decorrido entre a chegada de cada fóton gama será de $1,3 \cdot 10^{-11}$ segundos. Se o tempo de sobrevivência dos radicais for maior que este valor a concentração dos radicais formados tende à saturação e conseqüentemente a degradação do PPO pela via indireta deveria manter o mesmo ritmo de decaimento para os níveis de doses mais elevados. Entretanto, o resultado experimental (Tabela 1) apresentou degradação de PPO a uma taxa relativamente rápida para as doses baixas ($74,3 \cdot e^{-0,00959 \cdot D}$, $D_{37} = 104,3 \text{Gy}$) e mais lenta ($25,7 \cdot e^{-0,00125 \cdot D}$, $D_{37} = 800,0 \text{kGy}$) nas doses mais elevadas. Este fato experimental conduz à possibilidade da ação de um segundo mecanismo de degradação do PPO atuando nos níveis mais elevados de dose, o qual poderia ser identificado como interações diretas dos fótons gama com as moléculas do PPO.

Tabela 1. Parâmetros da degradação para o PPO (2,5-difeniloxazol). A primeira exponencial foi interpretada como representativa da degradação das moléculas pela via das reações com radicais livres (produzidos no tolueno). A segunda componente exponencial representa a degradação devido às interações diretas da radiação com as moléculas de PPO.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO		DOSE D37 (kGy)	Energia w (eV/dano)	G (danos/eV)
	(%)	(g)			
PPO ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$)	$74,3 \pm 4,6$	0,0743	$104,3 \pm 13,4$	$0,239 \pm 0,031$	$418,4 \pm 54,1$
Massa Molar: 22126 g/mol	$25,7 \pm 4,1$	0,0257	$800,0 \pm 131,1$	$1,83 \pm 0,30$	$54,5 \pm 8,9$

Adotando-se que a componente exponencial lenta ($25,7 \cdot e^{-D/800}$) represente as moléculas de PPO diretamente atingidas pela radiação gama, o volume da molécula do PPO poderia ser determinado de acordo com a Teoria do Alvo (equações 3 e 7) e possuiria aproximadamente $4,48 \cdot 10^{-19} \text{cm}^3$. Uma análise da validade da hipótese vertente é comparar o volume aqui determinado com o volume real da molécula do PPO. Após exaustivas pesquisas bibliográficas, não foi encontrada, até o presente momento, nenhuma referência experimental do verdadeiro volume da molécula de PPO. Em face disto, existem basicamente duas

alternativas para estimar o seu volume, a saber: (a) por meio da sua densidade e (b) pela soma dos volumes de seus átomos constituintes ($C_{15}H_{11}NO$).

Os valores dos volumes das moléculas do PPO são mostrados na Tabela 2 e foram estimados por três processos, a saber: (a) pela soma dos volumes atômicos de seus constituintes químicos, (b) pela densidade do composto e (c) os volumes estimados pela Teoria do Alvo. Além dos volumes, na tabela, encontram-se o parâmetro I (eventos/cm³/Gy) e o diâmetro das respectivas moléculas considerando-as como esferas (equação 4). Pela Figura 1 pode-se comparar geometricamente as diversas estimativas dos volumes da molécula do PPO. Na Figura 1, utilizou-se o diâmetro da molécula do tolueno como unidade de comprimento (observe eixo X e Y) para avaliar a distância que os radiolíticos produzidos no solvente devem percorrer até atingir a molécula do PPO.

O PPO na forma de pó tem densidade igual a 1,06 g/cm³ e desse valor o seu volume estimado é igual a $34,7 \cdot 10^{-23}$ cm³. Entretanto, a densidade do PPO, na forma de pó, tem a inconveniência de poder ser compactado e assim a sua densidade poder variar em função da sua compactação. O valor da densidade obtida na literatura não fornece nenhuma informação a esse respeito e provavelmente a densidade declarada (1,06 g/cm³) deve provir do volume do PPO, em pó, dividido pela sua massa. Sem considerar o grau de compactação, a estimativa do volume da molécula poderá ser inexata em razão dos espaços vazios entre as moléculas.

Outro modo para estimar o volume da molécula consiste em somar o volume de todos os átomos constituintes e nesse caso o volume do PPO seria de $0,877 \cdot 10^{-23}$ cm³. Igualmente, nesta estimativa não é levado em conta os espaços vazios e as diferenças inter-atômicas entre as ligações eletrônicas do tipo σ (simples) e π (duplas). Também, os espaços vazios no interior dos dois anéis benzênicos e do pentano contribuem para o erro da estimativa do volume por este processo. Há a possibilidade de que o volume da molécula do PPO, calculado pela soma dos átomos, esteja subestimado em cerca de 80% e, conseqüentemente, o diâmetro esférico das moléculas seria 20% maior. Entretanto, a soma dos volumes atômicos provavelmente é o que melhor representaria a molécula-alvo. O volume verdadeiro da molécula do PPO deve estar no intervalo entre o volume estimado pela densidade e a soma dos volumes atômicos constituintes.

Comparando o volume da molécula do PPO pelos três processos acima descritos (Fig. 1), conclui-se que o volume estimado pela Teoria do Alvo é aproximadamente 40 vezes maior daquele esperado e o diâmetro molecular (equação 4), é 3,4 vezes maior. A diferença em diâmetro parece ser mais apropriada para avaliar a distância das interações γ -moléculas PPO. A Teoria do Alvo mostra uma diferença de 56 Å entre os diâmetros do (a) volume calculado pelos parâmetros da componente exponencial lenta e o (b) volume densitométrico. Em outros termos, entre esses dois diâmetros há uma diferença comparativa de aproximadamente quatro diâmetros da molécula de tolueno.

5.1. Hipótese da Existência de Dois Alvos Distintos no PPO

A evidência de um comportamento bi-exponencial na degradação do PPO (Tabela 1) possibilitaria a aplicação da Teoria dos Multialvos, ou da Teoria Multialvos-Multi-hits. Entretanto, o perfil teórico da curva N_s/N_0 esperado por estas teorias é inconsistente com a curva bi-exponencial (Tabela 1). A premissa básica que dá suporte às teorias citadas, Multialvos e Multi-hits, é que a molécula possui mais de um alvo (multialvos) ou que o alvo

deve se atingido mais de uma vez (multi-hits) e ambas as teorias afirmam que a probabilidade de cada alvo ser atingido é homogênea. Além disto, as funções teóricas de N_s/N_0 (concentração de PPO) para estas teorias (Multialvos ou Multi-hits) incluem produtos de termos exponenciais e, portanto, não se trata de combinação linear de funções exponenciais. Ademais, os multialvos são considerados semelhantes entre si (homogêneos, devem apresentar o mesmo produto $k \cdot D$), pressupostamente, existentes em regiões diferentes da molécula. Nas deduções das fórmulas dessas teorias não foi levada em conta a possibilidade dos alvos possuírem diferentes probabilidades de serem atingidos (homogeneidade).

Para compatibilizar a Teoria do Alvo com a combinação linear de duas exponenciais, é necessário supor que existam duas populações de moléculas de PPO: cada uma delas possuiria um alvo característico, isto é, com propriedades diferentes entre si (não homogêneos). A primeira população representaria (74,3±4,6)% das moléculas e seria portadora de um alvo caracterizado pela $D_{37} = (104,3 \pm 13,4) \text{ kGy}$. A segunda população conteria (25,7±4,1)% e seu alvo seria caracterizado pela $D_{37} = (800,0 \pm 131,1) \text{ kGy}$. Por que moléculas de PPO possuiriam dois tipos de alvos distintos, já que não apresentam diferenças químicas entre si? Haveria alguma diferença física entre essas duas populações de moléculas?

Tabela 2 – Volumes e diâmetros \emptyset estimados para a molécula do PPO.

COMPOSTO QUÍMICO	PROCEDÊNCIA DO VOLUME	I (eventos/cm ³) x 10 ¹⁵	VOLUME (cm ³) x 10 ⁻²³	\emptyset^* (Å)
PPO (C ₁₅ H ₁₁ NO)	Volumes Atômicos	-	0,877	2,56
	Densidade (1,06 g/cm ³)	-	34,7	8,72
	Teoria do Alvo (Rápida)	27,7	4947	45,5
	Teoria do Alvo (Lenta)	3,61	14301	64,9

- Diâmetro da molécula se ela fosse esférica (equação 3 ou 7). Dados compilados da ref. [14].

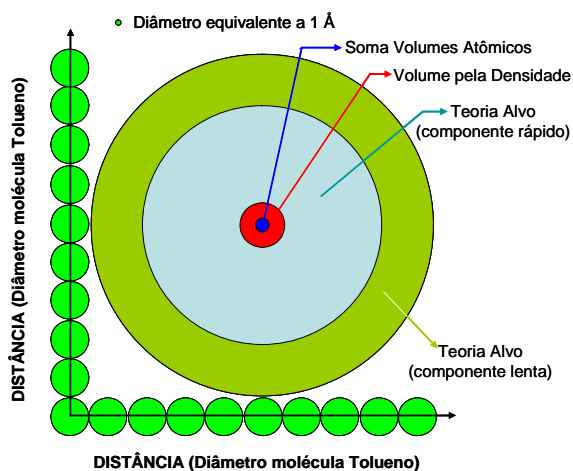


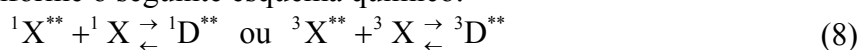
Figura 16 – Comparação geométrica dos diâmetros dos volumes estimados para o PPO.

Uma provável explicação para a existência de dois tipos de alvos distintos na molécula do PPO é que uma parcela de suas moléculas é portadora de energia de excitação [15, 16], e a molécula no estado excitado poderá ser quimicamente mais sensível ao dano da radiação.

Birks [15] descreve que parte da energia da radiação incidente é convertida em elevação dos estados energéticos dos *spins* eletrônicos. A concentração molar do solvente tolueno é igual a 9,7 M, enquanto a concentração molar do PPO (nos dados aqui analisados) foi igual a $4,5 \cdot 10^{-2}$ M. Naturalmente, a maior probabilidade de interação da radiação γ , da fonte de ^{60}Co , ocorreria nas moléculas do tolueno, produzindo uma série de fenômenos físico-químicos, a saber: (a) geração de moléculas excitadas nos estados singletos ($^1X^{**}$) e tripletos ($^3X^{**}$) nos elétrons σ (ligações simples) e π (duplas ligações) e (b) geração de radiolíticos, por exemplo: e^- , X^+ , X^- , F^+ e F^- , sendo X^\pm moléculas de tolueno que ganham ou perdem elétrons, e F^\pm radicais livres positivos ou negativos.

Na molécula de tolueno os elétrons σ (ligações simples) são mais numerosos (88%) do que os elétrons π (12%) e, portanto a probabilidade da energia de excitação encontrar-se nos elétrons tipo σ é maior do que nos elétrons π , embora a energia de excitação nos elétrons tipo π seja a responsável emissão de fótons de luz emitidos no sistema líquido cintilador.

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



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

$$K_e (\text{M}^{-1}) = \frac{[^1D^{**}]}{[^1X^{**}] \cdot [^1X]} \cong \frac{[^3D^{**}]}{[^3X^{**}] \cdot [^3X]} = 0,055 \quad (9)$$

Portanto, a solução cintiladora submetida a um fluxo de radiação constante deve gerar uma população de moléculas excitadas que pode apresentar maior sensibilidade às reações com os radiolíticos, justificando a existência de dois ou mais tipos de alvos, diferentes entre si. As moléculas excitadas liberam a energia de excitação por vários processos que competem entre si conforme descrito por Birks [15].

No presente trabalho, a razão percentual entre as duas populações de alvos foi igual a $I_1 = 74,1\%$ e $I_2 = 25,7\%$ (Tabela 1), valores que podem estar associados às moléculas de PPO que no momento do dano poderiam estar ou não no estado excitado. Uma outra possibilidade reside no fato das moléculas do PPO poderem reagir quimicamente com diferentes radiolíticos produzidos no solvente (tolueno) e cada uma dessas reações possuir propriedades diferentes (alvos distintos) e dessa forma as duas exponenciais estariam refletindo as reações desses diferentes radiolíticos. É sabido que a maioria das reações químicas geralmente são de segunda ordem e, portanto, a velocidade da reação é proporcional ao produto das concentrações dos reagentes. A velocidade da reação dependerá da capacidade reativa (k), do radical livre (F^\pm) e do produto das concentrações da molécula-alvo e dos radicais formados ($[\text{PPO}] \cdot [F^\pm]$), conforme a reação a seguir:



Um outro fator capaz de modificar o volume do alvo é o tempo de sobrevivência do radical livre. Radicais com meia-vida longa podem ser gerados distantemente da molécula-alvo (PPO), mas podem se aproximar do alvo pelo movimento browniano e provocar as reações de danos. Neste caso, o volume do alvo (PPO) é superestimado, pois as interações podem ocorrer num

raio maior do que o do próprio alvo (Figura 1). Em síntese, numa mesma molécula, como o PPO, quando a irradiação é realizada em solvente, a molécula-alvo poderá apresentar mais de um tipo de alvo em consequência (a) da capacidade reativa dos radicais livres, (b) da concentração do alvo e do (c) tempo de sobrevivência dos radicais.

REFERÊNCIAS

- [1] A.P. Casarett, “Radiation Effects on Microorganisms and independent cell Systems” *Radiation Biology*, 1st ed., Prentice-Hall, NJ (USA), cap. 7., p. 136-158, (1968).
- [2] D.E. Lea, **Actions of Radiations on Living Cells**. 2nd ed. London: Cambridge University Press, (1956).
- [3] B.Bicken; U. Holm; Marckmann, T. , K. Wick; M Rohde, . “Recovery and Permanent Radiation-Damage of Plastic Scintillators at Different Dose-rates” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **38**:(2), 188-193, Part. 1, (1991).
- [4] M.M. Hamada; P.R. Rela ;, F.E.Costa, , C.H. “Radiation Damage Studies in Optical and Mechanical Properties of Plastic Scintillators”, *Nuc. Instr. Meth. in Phys. Res. A.*,**422**, 148-154, (1999).
- [5] E.H.M Heijine I. Debusschere, G de Clerck, , G. Vanstraelen straelen, “Development of test structures for silicon particle detectors”, *Nuc. Instr. Meth. in Phys. Res. A.*, **253**(30), 325-332, (1997).
- [6] B. Wulkop; K. Wick, A. Busjan; A. Dannemann; U. Holm, “On the formation of short-lived absorption centers during irradiation of plastic scintillators”. *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)*, **44**, 542-546, (1995).
- [7] F.R. Hallet, T, P.A. Speight ; R.H. Stinson, *Introductory Biophysics*, 1st ed. Chapman and Hall, London., cap. 6, Radiation Biophysics, 78-90, (1977)
- [8] R. Katz , F.A. Cuvinotta, “Tracks to therapy”, *Rad. Meas.*, 31, 379-388, (1999).
- [9] E.S. Kempner; W. Schlegel, “Size determination of enzymes by radiation inactivation”, *Anal. Biochem*, **92**, 2-10, (1979).
- [10] J. H, Miller, G, Bolger, E. Kempner, “Radiation target analysis of enzymes with stable free radicals”. *Radiat. Phys. Chem.*, **62**, 33-38, (2001).
- [11] J.C. Osborne, J. H. Miller, E .S. Kempner, “Molecular mass and volume in radiation target theory”, *Bioph. J.*, **78**(4), 1698-1702, (2000).
- [12] F.M. Salih. “Practical proof of the validity of the target theory by simulating cellular targets”. *Medical Science.*, **2**, p. 81-86, (2000).
- [13] N. Shayesth, N.N. Barthakur, “Mortality and behaviour of two stored-product insect species during microwave irradiation”, *J. Stored Prod. Res.*, **32**(3), 239-246, (1996).
- [14] C.H. Mesquita, J.M. Fernandes Neto, C.L. Duarte, P.R. Rela and M.M. Hamada, “Radiation Damage in Scintillator Detector Chemical Compounds. A New Approach using PPO-Toluene Liquid Scintillator Solution as a Model” *IEEE Trans. on Nucl. Sci.*, **49**(4), 1669-1673 (2002).
- [15] J.B. Birks, “Physics of the liquid scintillation process, *The Current Status of Liquid Scintillation Counting*”, 1st ed. Bransome Jr, E.D., Grune & Stratton., NY, p. 3-12. (1970)
- [16] C.H. Mesquita, “Soluções Cintiladoras – Apontamentos Relativos à Física, Instrumentação, Metodologia e Aplicações Práticas” . *Informação IPEN* **2**., (1980).