

EFEITOS FÍSICOS-QUÍMICOS DA RADIAÇÃO EM SOLUÇÕES CINTILADORAS CONTENDO PPO E POPOP.

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

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

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

RESUMO

O efeito dos danos da radiação foi avaliado nos componentes cintiladores de uma solução cintiladora, a saber: PPO e de POPOP. Amostras contendo PPO (1% w/v) e POPOP (0.2% w/v) diluídos em tolueno foram irradiados em diferentes níveis de doses usando um irradiador ⁶⁰Co com taxa de dose de 1.8 Gy/s. Experimentalmente foram determinadas a transmitância e a degradação química daqueles solutos em função da dose. As transmitâncias das medidas do PPO foram tomadas em 360 nm e mostrou comportamento exponencial com a dose, enquanto as transmitâncias das medidas do POPOP foram determinadas em 420 nm mostrando comportamento linear em função com o nível de dose. Utilizou-se um modelo matemático bi-exponencial para interpretar a degradação química do PPO e do POPOP. O primeiro termo exponencial (inclinação rápida) foi interpretado como os danos produzidos pelos radicais produzidos no tolueno. O segundo termo exponencial (inclinação lenta) foi interpretado como os danos causados pela interação direta da radiação com alvos, isto é, os fótons que interagiram diretamente nas moléculas de PPO e POPOP. Foram estimados neste trabalho os parâmetros **w** (eV/dano) e **G** (moléculas danificadas/100 eV).

1. INTRODUÇÃO

Há um esforço contínuo para desenvolver novos detectores com capacidade de resistir níveis elevados de radiação para serem usados em aceleradores de alta energia, em reatores nucleares e em irradiadores industriais [1]. Pesquisas no campo dos detectores orgânicos são estimuladas para desenvolver detectores com base nos cintiladores de poliestireno devido às suas características de rendimento de luz elevado, por apresentarem a alta velocidade de decaimento da fluorescência e por apresentarem baixo custo de produção [1.2.3]. Embora esses detectores sejam compostos por diversos componentes químicos, porém, na literatura, os danos produzidos pela radiação geralmente são descritos nos aspectos totais e não nos seus componentes químicos [1,4,5,6]. Os estudos que consideram somente o dano da irradiação no contexto geral são apropriados quando a resistência do detector à radiação é usada para comparar o desempenho entre tipos diferentes de detectores ou avaliar a adequação do detector para ser usado em ambientes inóspitos. É mister considerar que esta abordagem não é apropriada para inferir as causas intrínsecas da perda da qualidade do detector. Por exemplo, os danos nos detectores orgânicos são causados devido a: (i) desarranjos na matriz polimérica (por exemplo, poliestireno) [3] ou (ii) a ruptura ou a degradação dos cintiladores (por exemplo, PPO, POPOP). Além disso, a degradação orgânica do detector constitui tópico complexo que envolve o cerne do sistema detector, isto é, seus componentes cintiladores.

Embora a compreensão do mecanismo dos danos nos constituintes químicos possa ser valiosa para desenvolver detectores otimizados, capazes de resistir níveis elevados de radiação, poucos são os estudos dedicados a este tema [8]. A energia necessária para produzir os danos pode ser um parâmetro importante para selecionar os cintiladores e os solventes desses detectores. Sabe-se que os efeitos do dano de irradiação são diferentes quando se irradia diretamente os cintiladores (a seco) e com a presença dos solventes isto porque os danos podem ocorrer por ações diretas e indiretas da radiação [7]. Basicamente há dois modos que contribuem para a ação do dano: o dano provocado pela interação direta do fóton gama na molécula alvo (cintilador) e o dano indireto induzido por radicais livres produzidos primariamente no solvente. Conseqüentemente, os cintiladores com seção de choque baixa para a radiação gama dissolvidos em solventes com baixa produção de radicais livres são parâmetros importantes a ser considerados na proposta de desenvolver novos detectores orgânicos capazes de resistir à radiação de alto nível. Neste trabalho, os danos de radiação produzidos nos cintiladores PPO e POPOP devido à exposição de uma fonte gama de ^{60}Co foram avaliados. O dano de irradiação foi avaliado por dois tipos de medida, a saber: (a) perda da capacidade de transmissão da luz e (b) a energia envolvida nas degradações químicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Embora no campo da Física de altas-energias os cintiladores plásticos sejam utilizados com frequência [1] a solução cintiladora foi o objeto escolhido para a análise no presente trabalho devido à possibilidade de se poder isolar, por evaporação, os cintiladores irradiados na solução contendo tolueno como solvente. Por outro lado, o tolueno foi selecionado como o solvente neste estudo, pois o mesmo não se polimerizar sob o efeito da irradiação gama. Neste estudo utilizou-se (a) vinte amostras, em duplicata, contendo PPO diluído em tolueno e (b) outras vinte amostras contendo POPOP diluído em tolueno. Foi utilizado um irradiador tipo Gammacell contendo fonte ^{60}Co com atividade de 334 TBq (9021 Ci), apresentando taxa de dose de 1.8 Gy/s. As amostras foram irradiadas no intervalo de 0 até 1000 kGy. Após a irradiação, uma alíquota de 1 mL de cada amostra foi usada para medir a transmitância (Espectrofotômetro Shimadzu, PC UV-1601). Outra alíquota da solução irradiada foi evaporada em um forno à temperatura de 40°C e rediluída com pentano. Desta, tomou-se 1 μL para fins da análise de identificação e quantificação química no analisador GCMS (Shimadzu. GCMS-QP5000). Os dados experimentais relativos à degradação do PPO e do POPOP foram ajustados por regressão não-linear ao modelo matemático bi-exponencial. Para cada um dos componentes exponenciais estimou-se o parâmetro $D^{1/2}$. (dose de irradiação que leva a medida do dano à metade). A partir deste parâmetro estimou-se a energia necessária " w " para produzir um mol de moléculas danificadas (6.02×10^{23} moléculas) no alvo considerado (PPO ou POPOP), utilizando a equação:

$$w(\text{J/mol}) = MM(\text{g/mol}) \times \frac{D^{1/2}}{\log_e(2)} \quad (1)$$

sendo $MM(\text{g/mol})$ a massa molecular do alvo. Por outro lado, a energia " w " requerida para produzir uma molécula danificada, foi estimada pela equação:

$$\boxed{w(\text{eV/damage}) = w(\text{J/mol}) \times 1,036 \times 10^{-5}} \quad (2)$$

O fator da conversão, $1,036 \times 10^{-5}$, provém da relação seguinte:

$$G(\text{mol/J}) = \frac{1}{w(\text{J/mol})} \quad (3)$$

O valor de G é o número de moléculas danificadas quando submetidas à energia de um joule de radiação gama dissipada na solução cintiladora. Na literatura, o valor de G é freqüentemente descrito em termos de moléculas danificadas por 100 eV, isto é:

$$G\left(\frac{\text{damaged molecules}}{100 \text{ eV}}\right) = \frac{1}{w(\text{eV/damage})} \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas da transmitância para as amostras irradiadas contendo tolueno e PPO no intervalo de comprimento de onda entre 320 a 800 nm são mostradas na Fig.1. O mesmo tipo de resultado para as amostras contendo POPOP encontram-se na Fig. 2.

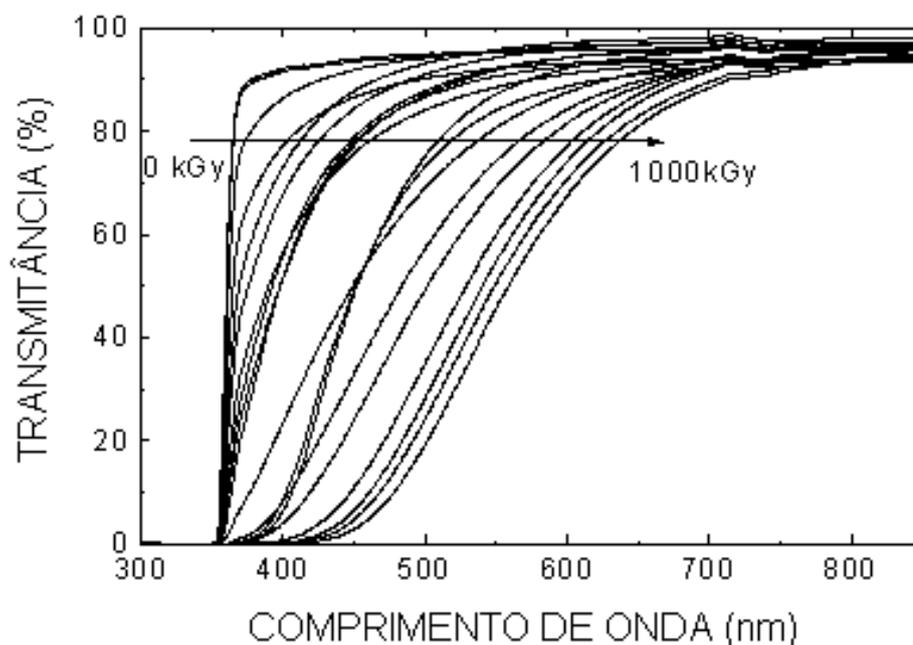


Fig. 1 – Transmitância das amostras irradiadas contendo PPO (1% m/v) em tolueno com subsequente evaporação do tolueno irradiado e rediluídas em tolueno não irradiado.

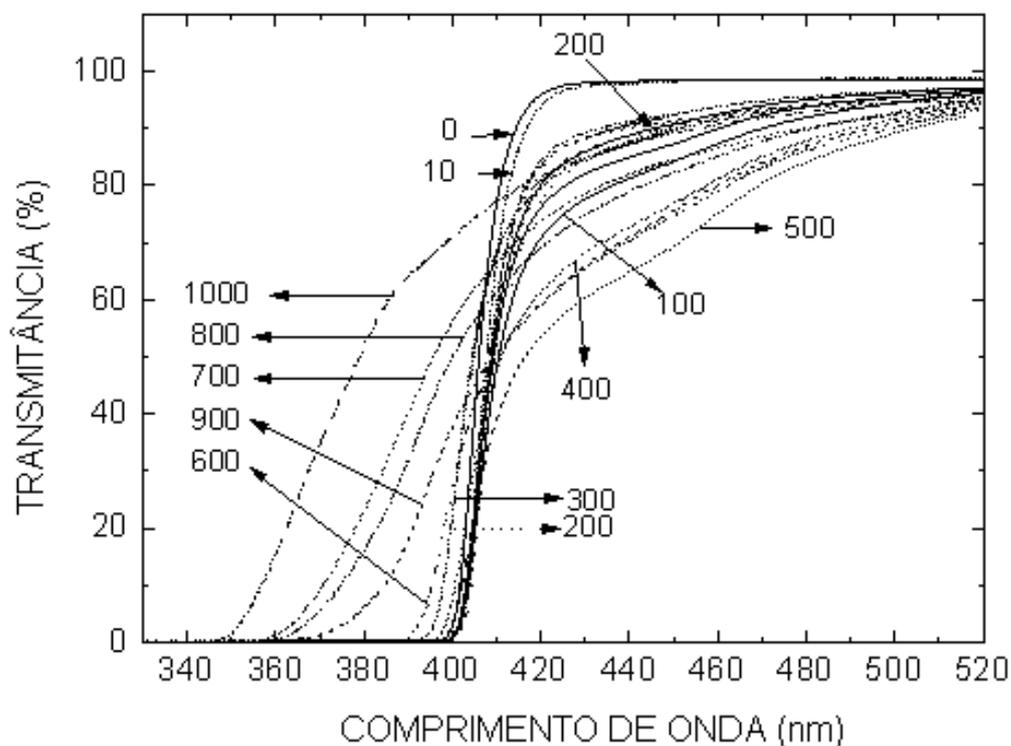


Fig. 2 – Transmítância das amostras irradiadas contendo POPOP (0,1% m/v) em tolueno com subsequente evaporação do tolueno irradiado e rediluídas em tolueno não irradiado.

Como se infere das Fig 1 e 2, a transmítância diminuí em função do dose tanto para o PPO como o POPOP. Resultados similares foram descritos por Hamada et al.[4] e Chong et al. [3]. Considerando que o pico de fluorescência do PPO ocorre em 360 nm e do POPOP em 420 nm, a transmítância foi avaliada nestes níveis respectivamente (Fig. 3 e 4). Para o PPO a transmítância diminuiu exponencialmente em função da dose mostrando uma correlação alta ($r=0.9989$) como é mostrado na Fig. 3. O mesmo comportamento não foi propriamente observado para o POPOP. Para este, utilizou-se o modelo linear como sugestão tendo em vista que a dispersão dos dados foi relativamente alta (Fig. 4).

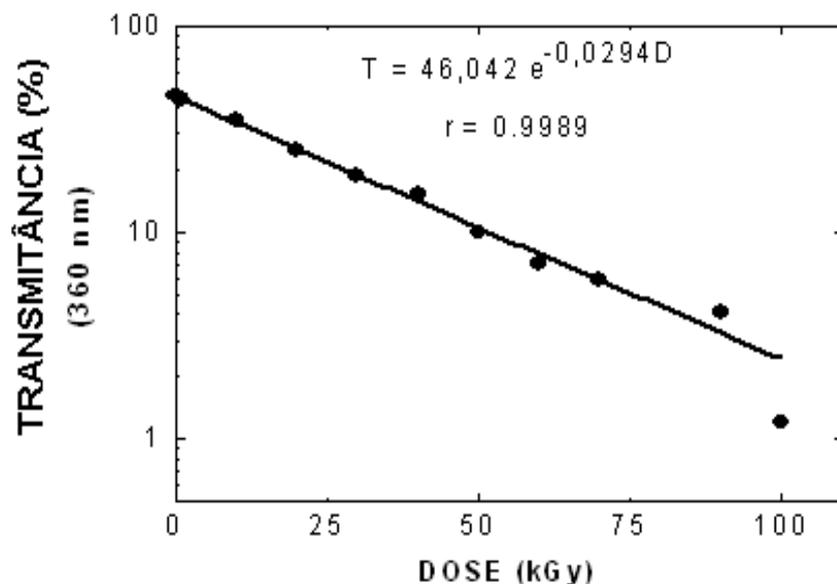


Fig. 3. Transmitância a 360 nm das amostras irradiadas contendo PPO (1% m/v) em tolueno com subsequente evaporação do tolueno irradiado e rediluição em tolueno não irradiado.

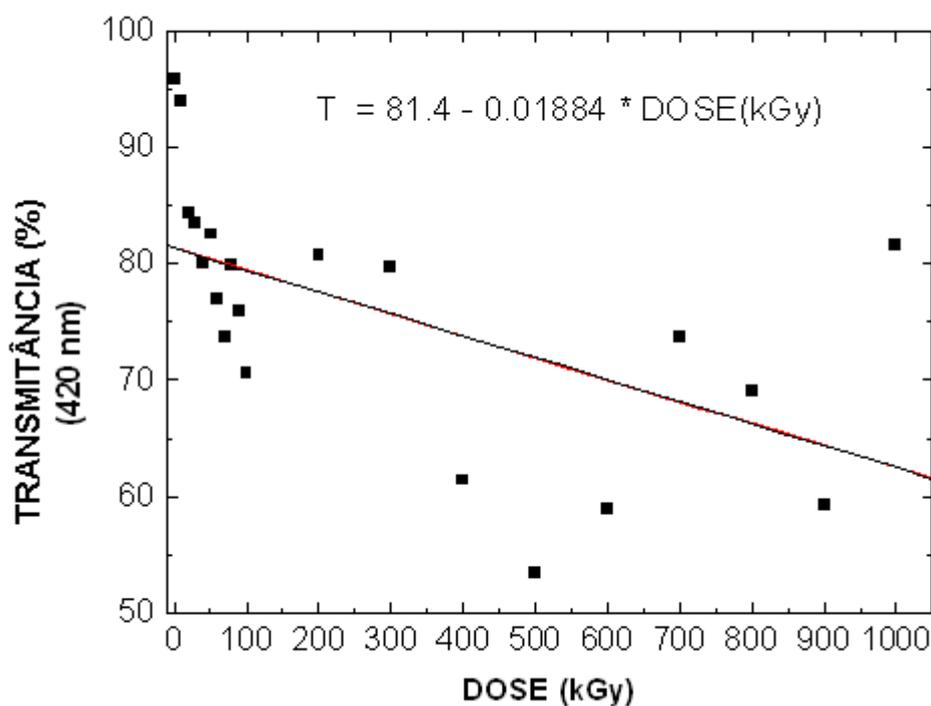


Fig. 4. Transmitância a 420 nm das amostras irradiadas contendo POPOP (0,1% m/v) em tolueno com subsequente evaporação do tolueno irradiado e rediluição em tolueno não irradiado.

A Fig. 5 mostra o comportamento da concentração do PPO e do POPOP em função da dose. As curvas mostraram que ambos cintiladores se ajustam ao modelo de decaimento da

concentração do PPO e do POPOP a função bi-exponencial (Fig. 5). A inclinação rápida pode ser explicada como os danos indiretos. Primeiramente, os fótons gama interagem com as moléculas do tolueno, gerando produtos radiolíticos. As interações tipo efeito fotoelétrico e efeito Compton são capazes de gerar os radicais livres primários ionizados e radicais neutros, porém com spins eletrônicos excitados. Todos esses radicais podem numa seqüência de eventos produzir novos radicais secundários. Os elétrons produzidos primariamente pelos efeitos fotoelétrico e Compton subsequentemente, são termalizados e se combinam eletrostaticamente com os íons e as moléculas polarizadas, produzindo elétrons solvatados [7].

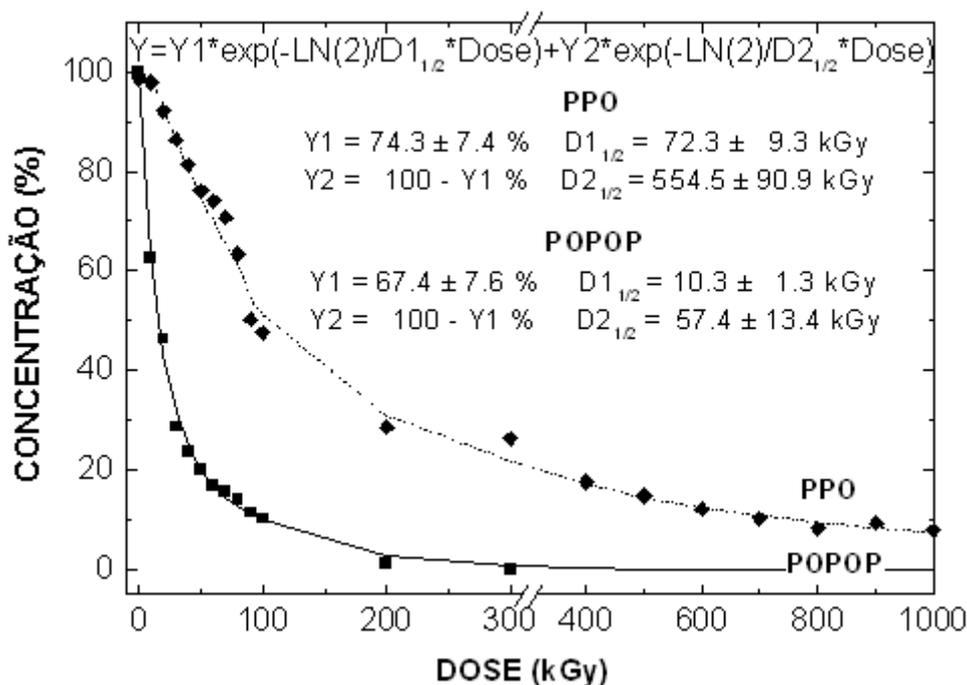


Fig. 5. Concentração do PPO (2,5-difeniloxazol) e POPOP 1,4-bis(5-fenil-2-oxazolil)benzeno em função da dose (kGy).

Por outro lado, a primeira componente (lenta) da inclinação pode ser interpretada como os danos causados pela interação primária da radiação com os alvos, isto é, os fótons interagem diretamente com as moléculas do cintilador. Com o aumentar da dose, a quantidade de produtos radiolíticos tende a saturação ou alcança o equilíbrio pela ação neutralizadora de *scavengers* (limpadores ou neutralizadores dos radicais livres). Assim, para doses absorvidas (razão entre a massa/energia) elevadas aumenta-se a probabilidade dos fótons gamas interagirem diretamente com as moléculas dos cintiladores. As interações diretas com os fótons e as moléculas dos cintiladores dá-nos a informação sobre o processo dos danos do detetor. A Tabela 1 mostra os parâmetros principais relacionados à degradação dos cintiladores. O PPO é mais resistente à radiação do que POPOP, ou seja, a secção de choque (cross-section) da radiação gama com o alvo do POPOP é mais elevada do que o alvo PPO. Provavelmente, isto é devido à complexidade e ao maior tamanho da molécula de POPOP comparada ao de PPO.

Nas interações indiretas, o PPO requer 0.239 ± 0.03 eV por cada molécula danificada enquanto o mesmo valor para o POPOP é de 0.0561 ± 0.0071 eV. Por outro lado, para as interações diretas o PPO requer 1.83 ± 0.30 eV por dano enquanto o POPOP necessita somente 0.313 ± 0.073 eV. Inferências similares foram encontradas para os valores de G (tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros da degradação para o PPO (2,5-difeniloxazol) e POPOP (1,4-bis(5-fenil-2-oxazolil)benzeno). PPO e POPOP degradaram bi-exponencialmente em função da dose (kGy). A primeira exponencial foi interpretada como representativa da degradação das moléculas pela rota 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 ou de POPOP

COMPOSTOS	CONCENTRAÇÃO		MEIA DOSE (kGy)	w		G (danos/100 eV)
	(%)	(g)		(J/mol) x 10 ³	(eV/dano)	
PPO (C ₁₅ H ₁₁ NO)	74.3 ± 4.6	0.0743	72.3 ± 9.3	23 ± 3	0.239 ± 0.031	418 ± 54
Massa Molar: 221.26 g/mol	25.7 ± 4.1	0.0257	554.5 ± 90.9	177 ± 29	1.83 ± 0.30	55 ± 9
POPOP (C ₂₄ H ₁₆ N ₂ O ₂)	67.4 ± 7.6	0.0135	10.3 ± 1.3	5 ± 1	0.0561 ± 0.0071	1782 ± 225
Massa Molar: 364.40 g/mol	32.6 ± 7.6	0.0065	57.4 ± 13.4	30 ± 7	0.313 ± 0.073	320 ± 75

As degradações químicas de PPO e de POPOP obedecem ao modelo bi-exponencial em função da dose; 74,3 ± 4,6 por cento do PPO degradou com meia dose 72,3 do ± 9,3 kGy. Esta rota de degradação pode ser associada aos danos induzidos pelos radicais livres produzidos no tolueno. Os radicais livres realçam os danos no PPO e conseqüentemente somente 0,239 ± 0,031 eV é capaz de danificar a molécula de PPO. Um segundo caminho de dano contribui com 25,7 ± 4,1 por cento da degradação de PPO. A energia de 1.83 ± 0.30 kGy é necessária para produzir danos na molécula de PPO pela interação direta da radiação. As mesmas considerações no tocante ao POPOP podem ser inferidas. A energia de 0.0561 ± 0.0071 eV é necessária para produzir danos pela rota dos radicais livres (67.4 ± 7.6 % das moléculas). A energia de 0.313 ± 0.073 eV é necessária para produzir os danos nas moléculas de POPOP pela ação direta da radiação.

REFERÊNCIAS

- [1] V.G. Vasilchenko, A.I. Lapshin, A.I. Peresyphkin, AA Konstantinchenlo, “New results on radiation damage studies of plastic scintillators”, *Nucl. Instr. and Meth. A.* **369**, 551-561 (1996).
- [2] Barasshkova & V.B. Ivanov, “The comparison of radiation and photochemical stability of luminophoros in polystyrene scintillators”, *Polymer Degradation and Stability.* **60**, 339- 343 (1998).
- [3] C.S. Chong, I. Ishak, R.H. Mahat and Y.M. Amin, “UV_VIS and FTIR spectral sutides of CR-39 plastics irradiated with X-rays”, *Radiation Measurements*, **28(1-6)**,119-122 (1997).
- [4] M.M. Hamada, P.R. Rela, F.E. Costa, C.H.Mesquita, “Radiation Damage studies in Optical and Mechanical Properties of Plastic Scintillators”, *Nucl. Instr. and Meth. A.* **422**, 148- 154 (1999).
- [5] E.S. Kempner, W. Schlegel, “Size determination of enzymes by radiation inactivation” *Anal. Biochem.*, **92**, 2.-10 (1979).
- [6] Pla-Dalmau, A.D. Bross, C.R Hurlbut; S.W. Moser, “Radiation effects in polymers for plastic scintillation detectors”, *Proc. of Am. Chem. Soc. Nat. Meeting.* Washington, p. 21-26, Aug 1994.
- [7] N. Getoff, “Pulse radiolysis of aromatic amino acids – State of the art”, *Amino Acids.* **2**, 195-214 (1992).
- [8] 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).