UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

[redacted]

PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DOS OSSOS

IGNEZ CARACELLI

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do Título de MESTRE EM FÍSICA APLICADA.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Terrile

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - USP

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos, 1981

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ____

IGNEZ CARACELLI

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 07 DE janeiro DE 1982.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr.(a) Maria Cristina Terrile - Orientador

Dr. Sergio Mascarenhas Oliveira

Dr. Christovam Mendonça Filho

561

A meus grandes amigos:

meus pais, Inre e Eva

meu irmão Antonio Carlos

Este trabalho foi desenvolvido sob o patrocínio de: CNEN, FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Maria Cristina Terrile, que me orientou neste trabalho, por sua amizade e apoio.
- Ao Prof. Sérgio Mascarenhas que propôs este tema, pela colaboração e amizade.
- Ao Prof. Otaciro Rangel Nascimento pelos ensinamentos, dedicação e pela amizade, também nas horas incertas.
- Ao Prof. Rene Ayres Carvalho, por seu apoio e amizade.
- Ao Prof. Aldo Craievich por seu apoio, incentivo e amizade.
- Ao Prof. Marcel Tabak por sua amizade.
- Ao Prof. Marcelo Damy de Souza Santos pela sua participação em minha formação, incentivo e amizade.
- Ao Prof. Ricardo Vitaliano Manrique Sipan pelo incentivo, apoio e grande amizade.
- Ao Prof. Luiz A. M. Scaff, do Hospital Oswaldo Cruz, São Paulo, pela atenção e irradiação das amostras.
- À Profa. Laura Sordi, da Real e Benemérita Sociedade Portuguesa de Beneficência - Hospital São Joaquim, São Paulo, pela atenção e irradiação de amostras.
- Aos amigos Oswaldo Baffa Filho, Milson Tadeu Camargo Silva e Márcio Francisco Colombo, pelo constante apoio em todos os momentos de nosso excelente convívio.
- À Srta. Áurea T. Inumaru, pela grande ajuda no acabamento deste trabalho e principalmente pela amizade.
- A Álvaro de Almeida Caparica, pela tradução de artigos e por sua amizade.
- À Maria Luiza Rizzi Starr e Yvone Maria Mascarenhas Hornos pela amizade.
- À Maria Cristina S. R. Gonçalves Affonso e Maria Eulália Ribeiro Gonçalves, pelo estímulo e amizade.
- À Maria Teresa do Prado Gambardella e Sandra Helena Pulcinelli pelo apoio e ajuda inestimáveis.
- Ao Sr. Salvador Sanches Vera e Srta. Derminda Isabel de Moraes pela colaboração, pelo incentivo e amizade.

- A todos meus colegas do Laboratório de Biofísica e Dosimetria, muito mais que colegas, amigos de todas as horas.
- Aos Srs. Carlos Alberto Trombella e José Geraldo Catarino, pelo apoio e amizade.
- Aos funcionários da Oficina Mecânica, Baixa Temperatura, Vidraria pelo auxílio no desenrolar deste trabalho.
- A todo Departamento de Física e Ciência dos Materiais do IFQSC, pelo carinho que sempre recebi.
- A meus pais, Inre e Eva e meu irmão Antonio Carlos pelo apoio, confiança e estímulo que recebi durante toda minha vida.
- Ao Sr. Lauro T. Cotrim pelo excelente trabalho de datilografia.
- A todos que direta ou indiretamente contribuiram na confecção deste trabalho.
- Ao Povo Brasileiro que contribuiu com seu apoio financeiro, através das instituições de incentivo à pesquisa: FAPESP, CNEN, CNPq BID-FINEP e CAPES.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é o de avaliar as possibilidades do uso do osso como dosímetro. O método baseia-se na medida dos centros paramagnéticos criados por ação da radiação ionizante em ossos, utilizando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Aplicando este método, foi possível medir doses no intervalo de 10 rad a 3 Krad para raios-X e 50 rad a 3 Krad para o raio γ Co^{60}. Foi também estabelecido um padrão de preparação das amostras a serem utilizadas como dosímetros.

Com este método é possível determinar doses recebidas por indivíduos em casos de acidentes, podendo ser decidido o tipo de tratamento médico a partir do conhecimento destas doses. Outra possível aplicação é a monitoração de tratamentos radioterápicos.

Foi também estudado o tipo de centro paramagnético criado em ossos por radiação ionizante.

ABSTRACT

The purpose of this work is to evaluate the possibilities of the use of bone as a dosimeter. This method is based upon measurement of EPR absorption lines intensities of centers created by ionizing radiation. Applying this method it has been possible to measure doses of about 10 rad for X rays and 50 rad for γ rays of Co^{60}. The methodology for sample preparation has been stablished for use as a dosimeter.

With this method it is possible to determine doses received by persons in radiation accidents. Another possible application is the monitoration of radiotherapic treatments.

The physical properties of the paramagnetic centers created by radiation was also studied.

ÍNDICE

RESUMO vii

ABSTRACT viii

LISTA DE FIGURAS xi

LISTA DE TABELAS xiii

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2 - CONCEITOS TEÓRICOS 4

2.1- CONSTITUIÇÃO DO OSSO 4

2.2- CONCEITOS BÁSICOS SOBRE OS EFEITOS DA RADIAÇÃO SOBRE A MATÉRIA 6

2.2.1- Raios γ e Raios X 6
2.2.2- Processos de Interação da Radiação com a Matéria 7
2.2.2.i- Efeito Fotoelétrico 7
2.2.2.ii- Efeito Compton 8
2.2.2.iii- Produção de Pares 10
2.2.2.iv- Coeficientes de Absorção 10
2.2.3- Quantidades Dosimétricas 13
2.2.3.i- Medida da Radiação 13
2.2.3.ii- Camada Semi-Redutora (CSR) 17
2.2.3.iii- Quilovoltagem Equivalente 18
2.2.4- Dosímetros Termoluminescentes (TDL) 18

2.3- RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA 19

2.3.1- Teoria de Ressonância Paramagnética Eletrônica 19
2.3.2- Absorção de Energia, Relaxação Spin-Rede, Saturação .. 21
2.3.3- Tratamento Clássico do Fenômeno de Ressonância 24
2.3.3.1- Equação de Movimento da Magnetização 24
2.3.3.2- Equações de Bloch 26
2.3.3.3- Interação Hiperfina e Hamiltoniano de Spin 28
2.3.4- Fator g Anisotrópico 29
2.3.5- Detecção Experimental de RPE 31

CAPÍTULO 3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS 43

3.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 43

3.2- IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS 44
3.2.1- Raios X 45
3.2.2- Raios γ Co^{60} 45

3.2.3- Raios X (4 MV) Acelerador Linear 46

3.3- DOSIMETRIA 46

3.4- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NAS MEDIDAS DE RPE 47

3.4.1- Cavidade 47

3.4.2- Tamanho da Amostra 48

3.4.3- Potência de Microondas 48

3.4.4- Amplitude de Modulação 49

3.5- DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE SPINS 49

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 56

4.1- DOSE MÍNIMA DETECTÁVEL 56

4.2- REPRODUTIBILIDADE 57

4.3- CURVAS DE CALIBRAÇÃO 57

4.4- DEPENDÊNCIA DA ENERGIA 60

4.5- TRATAMENTO TÉRMICO 60

4.6- DOSAGEM DE CÁLCIO DAS AMOSTRAS 61

4.7- ESPECTRO DE RPE DE OSSOS IRRADIADOS 62

4.8- ESPECTRO DE RPE DE OSSOS NÃO IRRADIADOS 63

4.9- DEPENDÊNCIA ANGULAR DA FORMA DA LINHA DE RPE 64

4.10- COMPARAÇÃO DO SINAL DE RPE DO OSSO COM OUTROS SINAIS PRODUZIDOS EM MATERIAIS INORGÂNICOS QUE SE CONHECEM COMO SENDO CONSTITUINTES DO OSSO MINERAL 65

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES 82

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 85

APÊNDICE I - EFEITOS ESPERADOS EM PESSOAS QUE SOFRERAM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO 86

BIBLIOGRAFIA 88

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 1- Diagrama esquemático da estrutura da fluorapatita. 33

Figura 2- Figura mostrando o eixo de simetria do íon carbonato com relação à hidroxiapatita 33

Figura 3- Esquematização do efeito fotoelétrico 34

Figura 4- Absorção fotoelétrica no Alumínio como função da energia 34

Figura 5- Esquematização do efeito Compton 35

Figura 6- Coeficiente de absorção Compton por elétron, como função da energia 35

Figura 7- Esquematização do processo de produção de pares .. 36

Figura 8- Intervalos de energia nos quais predominam os 3 processos primários como função de Z e da energia do foton 36

Figura 9- Coeficiente de absorção de massa para a água como função da energia do foton 37

Figura 10- Diagrama de blocos do aparelho de leitura de dosímetros termoluminescentes 38

Figura 11- Diagrama de níveis de energia de um elétron no campo magnético 38

Figura 12- Precessão do momento magnético $\vec{M}$ no campo magnético 39

Figura 13- Posição inicial do cristal em relação ao campo magnético com indicação dos eixos cristalinos e do sistema de coordenadas do laboratório 39

Figura 14- Sistema de coordenadas esféricas ou polares, com indicação dos ângulos polar (θ) e azimutal (ϕ) 40

Figura 15- Componentes básicos de um espectrometro de RPE 40

CAPÍTULO 3

Figura 16- Camada semi-redutora relacionada com a quilovoltagem 53

Figura 17- Esquema mostrando como a amostra e o padrão se encontram na cavidade 53

Figura 18- Curva de saturação de potência de microondas para o osso 54

Figura 19- Curva de absorção de RPE 55

Figura 20- 1ª derivada da curva de absorção de RPE 55

CAPÍTULO 4

Figura 21- Curva de calibração para Raios X: 60 KV, 10 mA, 3 mm Al, CSR 2,3 mm Al 67

Figura 22- Curva de calibração para Raios X: 70 KV, 10 mA, 3 mm Al, CSR 2,5 mm Al 68

Figura 23- Curva de calibração para Raios X: 80 KV, 10 mA, 3 mm Al, CSR 3,0 mm Al 69

Figura 24- Curva de calibração para Raios X: 90 KV, 10 mA, 4 mm Al, CSR 3,5 mm Al 70

Figura 25- Curva de calibração para Raios X para osso em pó: 60 KV, 10 mm Al, 3 mm Al, CSR 2,3 mm Al 71

Figura 26- Gráfico onde se mostram as curvas das figuras 21, 22, 23 e 24, juntamente 72

Figura 27- Curva de calibração para raios γ Co^{60} (Beneficência Portuguesa) 73

Figura 28- Curva de calibração para raios γ Co^{60} (IFQSC-DFCM) 74

Figura 29- Gráfico onde se mostram as curvas das figuras 27 e 28 juntamente 75

Figura 30- Curva de calibração para raios X (4 MV) - Acelerador Linear (Hospital Oswaldo Cruz) 76

Figura 31- Correlação do número de centros criados em função da energia da radiação 77

Figura 32- Espectro de RPE de osso irradiado mostrando os fatores g, $g_{\perp}$ e $g_{//}$ 78

Figura 33- Espectro de RPE da parte mineral do osso 78

Figura 34- Espectro de RPE para: a) osso irradiado com raios X; b) osso não irradiado 79

Figura 35- Pedaço de osso mostrando seu eixo longitudinal z com relação à amostra 79

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

TABELA I- Absorção pela parede de equilíbrio eletrônico relacionado com a energia 41

Tabela II- Fator $\bar{f}$ - Conversão Roentgen - Rad 41

Tabela III- Valores de profundidade de equilíbrio eletrônico no tecido em função da energia da radiação 42

Tabela IV- Equivalência entre as camadas semi-redutoras 42

CAPÍTULO 4

Tabela V- Doses mínimas detectadas para raios X e γ Co^{60} .. 80

Tabela VI- Tabela mostrando os resultados das medidas para a reprodutibilidade onde a maior variação é 5% 80

Tabela VII- Valores g e larguras de linha para materiais que participam da estrutura inorgânica do osso 81

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Existe hoje uma grande preocupação em desenvolver um método para estimar dose recebida por pessoas que trabalham (trabalhadores) e aquelas que não trabalham (não trabalhadores) com radiação.

Alguns acidentes já ocorreram em vários países e no caso dos não trabalhadores, houve grande dificuldade em determinar a dose recebida. Mesmo no caso dos trabalhadores, a maioria não costuma estar convenientemente equipada com dosímetros para estimar exposições de 100 R ou mais.

A determinação de tais doses facilitaria saber que tipo de tratamento médico deveria ser aplicado a estes pacientes. Geralmente a avaliação da dose recebida é feita de forma generalizada de maneira que não se pode saber qual a dose recebida por cada indivíduo.

Estes métodos de determinação de tais doses, deveriam incluir um material que todas as pessoas possuissem em quaisquer circunstâncias. Nakajima e Watanabe (1974), colocam isto em evidência e sugerem cabelos, unhas, botões, etc. como material monitor para não trabalhadores.

Neste trabalho, seguindo uma idéia sugerida anteriormente por Panepucci, Mascarenhas e Terrile (1972), propos-se avaliar o osso como possível dosímetro.

O osso irradiado já havia sido anteriormente estudado. Slager e cols. (1962, 1964), Cole e cols. (1963), Swartz (1965) e Termine (1967) foram alguns dos que se interessaram por este assunto, mas suas sugestões sobre a origem dos sinais de RPE em ossos

não foram conclusivas.

Mais tarde, aproveitando o sinal de RPE produzido na parte inorgânica do osso por radiações ionizantes, Panepucci e cols. (1972), propuseram a utilização do osso como dosímetro. Mediram centros paramagnéticos produzidos em ossos e dentes por raios X e verificaram que o número de centros formados está correlacionado com a dose de radiação.

Em 1973, Mascarenhas e cols., demonstraram a longa vida dos centros paramagnéticos em ossos de vítimas da bomba A em Hiroshima, 27 anos após a explosão.

Além da aplicação dos centros paramagnéticos formados em ossos e apatitas de modo geral, há interesse em tentar caracterizar estes centros. Isto deu origem a uma série de trabalhos. Panepucci e Farach (1977), por exemplo, estudaram a dependência angular da linha de RPE de centros paramagnéticos em ossos formados por ação da radiação. Mais tarde, Doi e cols. (1979, 1980) estudaram os íons carbonato contidos na estrutura de hidroxiapatitas. Utilizaram RPE e analisaram a dependência angular dos picos correspondentes aos parâmetros de RPE $g_{\perp}$ e $g_{||}$.

Köberle e cols. (1974) estudaram alguns destes pontos, bem como a possível aplicação do osso à dosimetria.

Continuando esta linha de pesquisa, neste trabalho, procura-se avaliar as possibilidades do uso do osso como dosímetro e para tanto, determinou-se dose mínima, resposta à qualidade da radiação, relação dose e número de centros criados, tamanho da amostra, fatores estes muito importantes na escolha de um dosímetro.

Uma vez caracterizado o dosímetro acima, poderia ser utilizado no caso de algum acidente, extraindo-se um pedaço pequeno de dente, com cerca de 100 - 200 mg (ou mesmo um pedaço de osso), e então determinar a dose recebida. No caso de tratamentos radioterápicos, onde os pacientes são expostos a cerca de 200 rad loca

lizados por aplicação, poder-se-ia utilizar amostras de ossos retiradas por técnica adequada para monitorar o tratamento.

O centro criado é bastante estável, tanto com relação ao tempo (10^6 anos) (Ikeya, 1978) como em relação à temperatura (não decai até 200 ^oC).

Outro aspecto estudado, foi a caracterização dos centros paramagnéticos produzidos na parte mineral do osso, e comparou-se os resultados com aqueles encontrados na literatura.

No Capítulo 2, introduz-se os princípios básicos da teoria necessários para a compreensão do problema. Estuda-se a constituição do osso, aspectos dos efeitos da radiação sobre a matéria e teoria de ressonância paramagnética eletrônica.

No Capítulo 3, tratou-se das técnicas experimentais utilizadas enquanto no Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. As conclusões são apresentadas no Capítulo 5. No Capítulo 6 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

CONCEITOS TEÓRICOS

Para que fosse possível estudar os efeitos da radiação ionizante em ossos, através de ressonância paramagnética eletrônica, foi necessário estudar-se a constituição do osso, os efeitos da radiação sobre a matéria e logicamente, ressonância paramagnética eletrônica. É exatamente sobre estes fundamentos teóricos que se baseia este capítulos.

2.1- CONSTITUIÇÃO DO OSSO

O osso é constituído de uma parte orgânica, uma parte mineral e água. O colágeno, maior fração da parte orgânica, representa cerca de 40% do peso e 60% do volume do osso sólido, enquanto que a parte mineral, representa 60% do peso e 40% do volume.

Cada um destes componentes pode ser removido do osso, e no caso do remanescente ser somente colágeno, ou somente osso mineral, ele será encontrado da mesma forma que no osso original. O colágeno extraído do osso é flexível ao passo que a parte mineral é tão frágil que pode ser desfeita com as mãos.

O colágeno é o principal constituinte da pele, dos ligamentos, da cartilagem e do osso. Normalmente esta proteína se apresenta na forma de feixes de fibrilas, como no caso do osso. Quanto à componente inorgânica do osso, sabe-se que pertence ao grupo das apatitas e é conhecida como hidroxiapatita. Mas, no osso a hidroxiapatita contém carbonato em sua estrutura molecular. Driessens (1980), propõe então a seguinte fórmula para a composição da hidroxiapatita:

$$Ca_8(PO_4)_4CO_3(OH)_2 \cdot xH_2O$$

Na bibliografia consultada não foram encontrados artigos onde fosse revelada a estrutura da hidroxiapatita. Porém, de acordo com essa mesma bibliografia, sua estrutura seria igual à da fluorapatita, com a diferença que na fluorapatita, o eixo colunar da molécula é formado de íons F^- (figura 1), enquanto na hidroxiapatita este eixo é formado de íons OH^-. Como na estrutura da fluorapatita não se encontram íons carbonato, não se sabe exatamente como estes íons participam da estrutura da hidroxiapatita. Sabe-se apenas como está o eixo de simetria destes íons em relação à configuração molecular, bem como em relação ao eixo c do cristal (Doi e cols., 1980), conforme mostrado na figura 2.

Até agora, o colágeno e a hidroxiapatita foram tratados separadamente, porém eles se encontram relacionados, já que a mineralização acompanha a estrutura das fibrilas de colágeno. Engström (1972), verificou que os monocristais de hidroxiapatita se encontram com seu eixo longitudinal paralelo ao das fibras de colágeno. Por outro lado, Boyde (1972), utilizando microscópio eletrônico de varredura, mostrou que as fibras de colágeno podem ter qualquer orientação. Então, como os monocristais de hidroxiapatita acompanham a direção do colágeno, pode-se dizer que a sua orientação é "quase" ao acaso (Panepucci e Farach, 1977).

Estes comentários precedentes foram feitos com o intuito de poder se discutir o tipo de centro que pode ser formado quando o osso é irradiado (Capítulo IV). É preciso ressaltar porém que a única preocupação do presente trabalho foi com a parte mineral do osso.

2.2- CONCEITOS BÁSICOS SOBRE OS EFEITOS DA RADIAÇÃO SOBRE A MATÉRIA[1]

Os problemas fundamentais dos efeitos da radiação sobre a matéria são basicamente a determinação da natureza dos danos produzidos pela radiação e sua interação com a matéria e o mecanismo pelo qual a interação da radiação com a matéria, leva a mudanças nas propriedades físicas, mecânicas e/ou químicas, isto é, o dano.

Estas radiações podem ser corpusculares -partículas α, β, neutrons, protons ou eletromagnéticas -γ, X.

2.2.1- *Raios γ e Raios X*

Raios γ são fotons de alta energia e como tal não possuem carga ou massa.

Os raios X são de mesma natureza que os raios γ, exceto por sua origem e, consequentemente sua energia.

Os raios X são o resultado de um processo extranuclear, enquanto que os raios γ são o resultado de um processo nuclear (aparecem no processo de fissão e também no processo de decaimento de isótopos radioativos).

O mecanismo pelo qual a radiação eletromagnética interage com a matéria é uma função complexa da energia da radiação e do número atômico do material. A maioria dos danos devidos aos raios γ (ou X), é o resultado de três tipos de interações:

- efeito Compton
- efeito fotoelétrico
- produção de pares,

os quais são discutidos a seguir.

---

1 A bibliografia básica consultada para este tópico foi: Cameron & Skofronick (1978), Report 30 do ICRU (1979), Kase e Cols. (1978), Kircher (1964), Scaff (1979) e Sinclair (1969).

2.2.2- *Processos de Interação da Radiação com a Matéria*

i) Efeito Fotoelétrico

Neste processo, um foton é completamente absorvido na colisão com um átomo e um elétron é ejetado do mesmo. Isto pode ocorrer quando a energia do foton é maior do que a energia de ligação do elétron. A diferença entre a energia do elétron ligado e a energia do foton é transferida para o elétron ejetado. Na figura 3 está esquematizado este processo.

A energia cinética do elétron ejetado é dada por:

$$T = h\nu - B \qquad (1)$$

onde $h\nu$ é a energia do foton e

B é a energia de ligação do elétron.

Quanto maior a energia do foton incidente, maior a probabilidade de extrair-se elétrons de camadas mais internas.

A probabilidade para a interação com um dado elétron aumenta quando a energia do foton é ligeiramente maior que a energia de ligação do elétron. Isto leva a uma descontinuidade na derivada da probabilidade da absorção para energias particulares como mostrado na figura 4. Quando a energia do foton é maior que a energia de ligação dos elétrons da camada K, cerca de 80% da absorção ocorre na camada K. Conforme a energia continua a crescer, torna-se mais difícil para o elétron carregar toda a energia dos fotons, e a importância deste processo decresce enquanto a importância dos outros processos aumenta.

Na figura 4, nota-se que a probabilidade, ou coeficiente de absorção, do processo fotoelétrico, para uma dada energia do foton, aumenta com o número atômico Z do material. O coeficiente de absorção varia linearmente com a energia e o número atômico para energias acima da descontinuidade da camada K. Métodos teóricos

para calcular o coeficiente de absorção são possíveis, porém complexos e envolvem várias aproximações para diferentes intervalos da energia do foton. Os fatos importantes deste efeito podem ser resumidos em poucos ítens:

(1) Desprezando-se as descontinuidades, o coeficiente de absorção diminui com $(h\nu)^{-n}$, onde n é aproximadamente 3. O valor de n muda lentamente com o número atômico e com a energia do foton.

(2) A absorção fotoelétrica na camada K é cerca de 80% da total (Kircher, 1964).

(3) A absorção fotoelétrica cresce com o número atômico e é aproximadamente proporcional a Z^3.

ii) Efeito Compton

O efeito Compton é o resultado de uma colisão elástica entre um foton e um elétron, na qual parte da energia do foton é transferida ao elétron e o foton é espalhado com energia menor que a inicial.

Na figura 5, está esquematizado este processo. A energia do foton incidente é $h\nu$, e $h\nu'$ a energia do foton espalhado ($h\nu' > h\nu$). O elétron retroespalhado tem uma massa m, relacionada com a massa de repouso do elétron m_o, dada pela expressão:

$$m = \frac{m_o}{(1-\beta^2)^{1/2}} \qquad (2)$$

onde

$$\beta = \frac{v}{c}$$

e v é a velocidade do elétron retroespalhado.

Como a energia e o aumento devem ser conservados, pode ser mostrado que a energia do elétron espalhado é dada pela expressão:

$$T = \frac{h\nu\,[\alpha(1-\cos\phi)]}{[1+\alpha(1-\cos\phi)]} \qquad (3)$$

onde

$$\alpha = \frac{h\nu}{m_o c^2} \tag{4}$$

e ϕ é o ângulo entre a direção de incidência e a direção de espalhamento da radiação. A energia do foton espalhado é dada por:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1+\alpha(1-\cos\phi)} \tag{5}$$

A equação 5 mostra que, para energias baixas do foton incidente, o foton espalhado tem quase a mesma energia que o incidente e que se a energia cresce, a fração removida pelo foton espalhado diminui e o elétron recebe um aumento considerável de energia. Por outro lado, se a energia do foton incidente cresce, a probabilidade do elétron ser espalhado na direção de incidência aumenta.

A probabilidade do efeito Compton ocorrer foi estudada através de tratamento quântico por Klein e Nishina (1929). O coeficiente de absorção Compton total é expresso como segue:

$$\sigma_t = \frac{2\pi e^4}{m_o^2 c^4}\left\{\frac{1+\alpha}{\alpha^2}\left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{\ell n(1+2\alpha)}{\alpha}\right] + \frac{\ell n(1+2\alpha)}{2\alpha} - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2}\right\} \tag{6}$$

onde α é o mesmo que o descrito na equação 4.

É importante notar que o coeficiente de absorção Compton total é a soma do coeficiente de absorção real, isto é, a energia dada ao elétron e então realmente absorvida, e o coeficiente de espalhamento que representa a energia levada pelo foton espalhado. Para baixas energias, os coeficientes total e espalhado são praticamente iguais, já que o elétron recebe pouca energia. Para energias de cerca de 1 MeV, os coeficientes de absorção e espalhamento são aproximadamente iguais, e para energias maiores, o coeficiente de absorção torna-se uma grande fração do total. Estas relações são mostradas na figura 6.

iii) Produção de Pares

Se um foton tem uma energia maior que duas vezes o equivalente à massa de repouso do elétron, então o processo de produção de pares pode ocorrer. Como a massa de repouso do elétron é $m_o c^2$ = 0,511 MeV, a energia mínima para a produção de pares é 1,02 MeV.

Neste processo, o foton interage com um núcleo e desaparece com a produção de duas partículas, uma positiva e outra negativa, conforme esquematizado na figura 7. A energia do foton acima do mínimo 1,02 MeV aparece primariamente como energia cinética do par de partículas.

Os intervalos de energia em que ocorrem estes 3 processos predominantes, são mostrados na figura 8. Pode ser notado que na região de interesse maior, isto é, de uns poucos MeV à vários MeV, o efeito Compton predomina claramente no mecanismo de transferência de energia.

iv) Coeficientes de Absorção

Os efeitos fotoelétricos, Compton e de produção de pares, descrevem os processos de atenuação e absorção para fotons num intervalo de energias de 10^3 a 10^8 eV e a relativa importância de cada processo com relação à energia do foton incidente. Quando um feixe de N fotons atravessa um material de espessura dx, o feixe é atenuado por uma quantidade dN, como resultado do processo. Como os fotons interagem diretamente com os átomos do material, dN é diretamente proporcional ao número de fotons incidentes e à espessura do material. Então:

$$dN = -\mu N_o \, dx \qquad (7)$$

Esta expressão pode também ser escrita em termos da intensidade do feixe de fotons:

$$dI = -\mu I_o dx \tag{8}$$

O sinal negativo indica que se a espessura do material cresce, a intensidade do feixe emergente diminui. Quando se integra esta expressão, obtém-se:

$$I = I_o e^{-\mu x} \tag{9}$$

onde μ é chamado coeficiente de absorção linear e tem dimensão de cm^{-1}.

Como os três processos ocorrem, μ deve ser a soma dos três processos. Então, se os coeficientes de absorção para os processos fotoelétrico, Compton e de produção de pares são respectivamente τ, σ, κ, tem-se:

$$\mu = \tau + \sigma + \kappa \tag{10}$$

e

$$e^{-\mu x} = e^{-(\tau+\sigma+\kappa)x} \tag{11}$$

É importante lembrar que o coeficiente Compton é devido a duas partes, uma relacionada com a absorção real e outra com o espalhamento dos fotons. Então, o coeficiente de absorção pode ser expresso como o coeficiente de absorção real (desprezando o espalhamento) e um coeficiente de atenuação ou absorção total. O coeficiente de atenuação ou absorção total será sempre maior que o coeficiente de absorção real.

Os coeficientes de absorção podem ser expressos de várias formas. A interação dos fotons com a matéria envolve os elétrons dos átomos, de forma que frequentemente se utiliza o coeficiente de absorção por elétron. Este coeficiente é independente do estado físico ou químico do material. O coeficiente de absorção por elétron está relacionado com o coeficiente de absorção por átomo pelo número atômico Z. O coeficiente de absorção de massa, é o coeficiente linear dividido pela densidade do material e também

é independente do estado físico do material. Abaixo estão relacionados os vários coeficientes:

coeficiente de absorção linear, μ	cm^{-1}
coeficiente de absorção de massa, μ/ρ	$cm^2\ g^{-1}$
coeficiente de absorção atômica, $\mu A/\rho N$	cm^2 átomo^{-1}
coeficiente de absorção eletrônica, $\mu A/\rho NZ$	cm^2 elétron^{-1}

onde A representa a massa atômica,

Z o número atômico do material, e

N o número de Avogadro.

Na figura 9, vê-se o coeficiente de absorção de massa para a água como função da energia do foton (Kircher, 1964). Na região de 0,1 até 10 MeV, o processo Compton domina a absorção total. Para materiais com Z maiores, o processo fotoelétrico domina o processo de absorção. Na região em torno de 1 Mev, o processo Compton é o mais importante e esta é a região na qual a maior parte dos trabalhos sobre os efeitos da radiação tem sido desenvolvidos.

Para materiais com baixo Z, incluindo todos os materiais orgânicos, o processo Compton predomina no intervalo de 0,1 até 10 MeV.

A energia de uma ligação química é somente da ordem de uns poucos elétrons-volt, de forma que a natureza da ligação do material pode não ter nenhum efeito no processo em discussão. Então para um composto químico ou uma mistura de materiais, o coeficiente de absorção de massa é a soma dos coeficientes de absorção de cada componente, multiplicado pela fração do componente (W). Tem-se então que:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\mu_1}{\rho_1} W_1 + \frac{\mu_2}{\rho_2} W_2 + \frac{\mu_3}{\rho_3} W_3 + \cdots \qquad (12)$$

onde μ/ρ é o coeficiente de absorção de massa.

2.2.3- *Quantidades Dosimétricas*

Introduz-se aqui um breve sumário dos mais importantes conceitos, para facilitar a discussão das relações entre quantidades dosimétricas e aquelas que descrevem o efeito produzido por radiações ionizantes em materiais biológicos.

i) Medida da Radiação

Exposição (X)

Unidade: Roentgen (R)

1 R = 2,58 10^{-4} Coulombs/kg

Exposição é o quociente dQ/dm, onde dQ é o valor absoluto da carga dos íons de mesmo sinal, produzidos no ar, quando todos os elétrons liberados pelos fotons num elemento de volume de ar de massa dm são completamente absorvidos no ar.

$$X = \frac{dQ}{dm} \tag{13}$$

Dose Absorvida (D)

Unidade fundamental: rad (radiation absorbed dose)

1 rad = 100 erg/g

nova unidade: Gray (Gy)

1 Gy = 100 rad

Dose ou dose absorvida é o quociente dE/dm, onde dE é a energia cedida pela radiação ionizante ao meio, num elemento de volume, de massa dm.

$$D = \frac{dE}{dm} \tag{14}$$

A dose absorvida num dado material, não é medida experimentalmente, mas calculada a partir da exposição.

Cálculo da dose no ar a partir da exposição

Primeiramente, há que se determinar a dose recebida por

um grama de ar, quando submetido a uma exposição de 1 Roentgen. No ar, tem-se:

$$1\ R = 2{,}58 \times 10^{-4}\ C/kg$$

e que a carga do elétron é $1{,}602 \times 10^{-19}$C, portanto:

$$1\ R = 1{,}61 \times 10^{12}\ \text{cargas eletrônicas/g}$$

Quando há ionização, é produzido um par de íons e portanto é liberada uma carga eletrônica. Logo:

$$1\ R = 1{,}61 \times 10^{12}\ \text{pares de íons/g (no ar)}$$

Mas, para se produzir um par de íons no ar, são necessários 33,7 eV de energia. Assim, a energia associada a 1 Roentgen será:

$$E = 1{,}61 \times 10^{12} \times 33{,}7\ eV/g$$

$$E = 86{,}9\ erg/g$$

Portanto, quando um grama de ar é exposto a 1 Roentgen, é absorvida uma energia de 86,9 erg. Lembrando que 1 rad = 100 erg/g, tem-se que:

$$1\ R = 0{,}869\ \text{rad (no ar)}$$

Concluindo: para se determinar a dose no ar a partir da exposição X, será usada a relação

$$D_{ar} = 0{,}869\ X \quad \text{(rad)} \qquad (15)$$

A medida de exposição é realizada com câmaras de ionização. Essa medida depende da absorção da radiação pela espessura da parede da câmara, necessária ao equilíbrio eletrônico.

Esse fator de absorção é representado por Aeq (absorção pela parede de equilíbrio eletrônico, discutido mais à frente) e é diferente para cada valor da energia, conforme pode se ver na tabela I.

Logo:

$$D_{ar} = 0,869 \text{ Aeq } X(R) \quad \text{(rad)} \tag{16}$$

Cálculo da dose para outros materiais

Até agora foi estudada a determinação da dose a partir da exposição, mas só para o ar. Para outros materiais, é necessário levar em conta o coeficiente de absorção de massa (μ/ρ) da substância em questão.

A energia absorvida por grama é dada por:

$$E_a = E \frac{\mu}{\rho} \tag{17}$$

onde E é a energia do feixe,

μ/ρ é o coeficiente de absorção de massa.

Logo:

$$E_{a_{ar}} = E \, (\mu/\rho)_{ar} \tag{18}$$

$$E_{a_{subs.}} = E \, (\mu/\rho)_{subs.} \tag{19}$$

Como estamos tratando de um grama de ar, pode-se utilizar a equação (16) para definir energia em termos da exposição.

$$E_{a_{ar}} = 0,869 \text{ Aeq } X \tag{20}$$

Dividindo-se a equação (18) pela equação (19), vem:

$$E_{a_{subs.}} = 0,869 \text{ Aeq } X \frac{(\mu/\rho)_{subs.}}{(\mu/\rho)_{ar}}$$

Chamando de $\bar{f}$ a $0,869 \frac{(\mu/\rho)_{subs.}}{(\mu/\rho)_{ar}}$, fica:

$$E_{a_{subs.}} = \bar{f} \text{ Aeq } X \quad \text{(rad)} \tag{21}$$

Mas a energia absorvida por grama de substância, é a dose Dm recebida pelo meio, em rad, devida à exposição X em R, portanto, pode-se escrever:

$$Dm = \bar{f} \text{ Aeq } X \quad \text{(rad)} \tag{22}$$

Como os coeficientes de absorção de massa são conhecidos e tabelados, pode-se também tabelar o fator $\bar{f}$, conhecido como fator de conversão Roentgen-Rad, conforme a tabela II. No caso dos ossos, este fator $\bar{f}$ é da ordem de 4 para Raios X e igual a 0,922 para raios γ Co^{60}.

Equilíbrio Eletrônico e "Build-up"

Um tecido irradiado em um dado ponto dentro de um espécime pode ser exposto à partículas secundárias (por exemplo, elétrons de raio γ ou X; protons retroespalhados e núcleos de neutrons rápidos), que se originam muito próximas ao ponto dado, até uma distância do ponto igual ao alcance máximo das partículas carregadas secundárias presentes. Claramente este processo pode resultar numa dose absorvida nas camadas superficiais diferentes daquelas nas porções mais profundas do espécime. Se o tecido adjacente de outro material é de diferente composição e fornece fotoelétrons para substituir aqueles que se originaram nas camadas superficiais do espécime e escapam dele, então a dose absorvida próxima a superfície será muito maior que aquela nas posições mais profundas. A distribuição resultante da dose absorvida no espécime é portanto, não uniforme.

A ausência de equilíbrio eletrônico ocorre mais comumente quando um espécime biológico colocado no ar é irradiado com raios X ou γ. Assumindo que os raios X ou γ que deixam a fonte são acompanhados por elétrons rápidos, os elétrons secundários gerados no ar, próximo ao espécime são usualmente insuficientes para fornecer o equilíbrio eletrônico nas camadas superficiais do espécime. Então, a dose absorvida na superfície do espécime cresce ("builds up"), até seu máximo valor, somente até uma dada profundidade dentro do espécime.

A não uniformidade da dose na superfície do espécime pode ser evitada protegendo-se o espécime com um anteparo de material

com uma composição atômica tão próxima quanto possível da do espécime, e tendo uma espessura igual ao alcance máximo das partículas carregadas secundárias presentes. Vários plásticos (por exemplo poliestireno, polietileno, etc.) tem composição atômica suficientemente próxima de tecido mole para servir como anteparo para espécimes biológicos colocados em campos de raios X ou γ.

No caso de raios γ Co^{60}, cerca de 5 mm de material equivalente ao tecido com uma densidade 4 g/cm^3 é necessário para atingir o máximo "build up" de dose absorvida; para Cs^{137} (0,66 MeV), somente cerca de metade desta espessura é necessária (tabela III).

ii) Camada Semi-Redutora (CSR)

A camada semi-redutora (CSR) é a espessura de um material determinado que atenua o feixe de radiação de forma que a taxa de exposição ou a taxa de dose absorvida num ponto, é reduzida à metade.

A partir da equação 9, pode-se estabelecer o caso em que $I = I_o/2$.

$$I_o/2 = I_o \exp(-\mu x)$$

$$X_{1/2} = 0,693/\mu \qquad (23)$$

onde: $X_{1/2}$ é chamado de semi-espessura ou camada semi-redutora (CSR),

μ é o coeficiente de atenuação linear da energia considerada num dado material.

Para o caso dos ossos, foi necessário determinar-se estas camadas semi-redutoras. Para raios X, 60 kV, tem-se a CSR igual a 2,3 mm $A\ell$, enquanto que para 90 kV, tem-se a CSR igual a 3,5 mm $A\ell$.

Verifica-se pois o fato de que quanto mais energética for a radiação, maior será a espessura necessária para reduzir

sua intensidade à metade.

iii) Quilovoltagem Equivalente

Pode-se identificar a qualidade da radiação em termos da energia máxima dos fótons do feixe, pois ela depende da voltagem máxima aplicada no tubo de raios X (kV). Esta não é uma boa identificação da qualidade porque ignora os filtros utilizados.

A qualidade da radiação pode ser relacionada com a energia equivalente através de sua camada semi-redutora.

Pode-se, conhecida a CSR do feixe de raios X, determinar o coeficiente de atenuação e, através de tabelas padrão de coeficientes de atenuação, verificar qual a energia correspondente ao coeficiente. Esta energia é a chamada quilovoltagem equivalente ao feixe de raios X. A tabela IV, mostra a equivalência entre as camadas semiredutoras quando se utiliza filtros de materiais diferentes, bem como a energia equivalente do foton.

2.2.4- Dosímetros Termoluminescentes (TLD)

Como foram utilizados dosímetros termoluminescentes (TLD), durante os experimentos realizados, procurar-se-á dar uma idéia sobre seus princípios.

O fenômeno básico que ocorre neste tipo de dosímetros é a radiotermoluminescência. Quando os materiais termoluminescentes são submetidos à radiação é produzido um estado de excitação. Se, após terem sido irradiados, forem aquecidos a uma dada temperatura (geralmente entre 200 e 350 ^{o}C), emitem uma quantidade de luz, proporcional à dose de radiação recebida.

O aparelho de leitura é constituído basicamente do circuito de aquecimento do dosímetro, uma válvula fotomultiplicadora destinada a transformar a luz emitida pelo material em correntes elétricas, corrente esta que é amplificada e registrada (figura 10).

O TLD apresenta algumas vantagens:

- sensibilidade desde alguns mrad até Krad
- linearidade perfeita até mais de 5 Krad
- quando a radiação leva a um estado de excitação, este estado persiste, podendo a leitura ser feita a qualquer momento posterior à irradiação.
- consegue-se medir a dose no ar diretamente.

2.3- RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

2.3.1- Teoria de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Para que num sistema seja observado o fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), é necessário que ele seja composto por partículas que possuam elétrons desemparelhados, ou seja, que possuam um momento magnético e momento angular.

Um elétron livre tem momento angular igual a 1/2. Seu momento magnético é dado por:

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar \vec{S} = g \beta \vec{S} \qquad (24)$$

onde γ é a razão giromagnética, β é o magneton de Bohr, e o fator g que é igual a 2,0023 para o elétron livre.

Se o elétron é colocado num campo magnético H, então, existe uma energia de interação entre o elétron e o campo dado por $-\vec{\mu}.\vec{H}$. O hamiltoniano Zeeman para o sistema é:

$$\mathcal{H} = - \vec{\mu}\cdot\vec{H} \qquad (25)$$

Com um sistema de referência tal que a direção do campo magnético estático externo coincida com a direção do eixo z, pode-se reescrever a expressão 25 da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = -\gamma h \, H_o \, S_z \qquad (26)$$

onde S_z é a componente do spin eletrônico na direção z.

No caso presente, considerar-se-á apenas valores $S = 1/2$. Então os autovalores de S_z são $m_s = \pm 1/2$, originando um diagrama de níveis de energia como mostrado na figura 11.

Para que se observe tais níveis de energia, no caso em forma de espectro de absorção, é necessário que se tenha transições induzidas. É preciso então que se tenha uma interação que possa produzir estas transições.

A fim de que seja satisfeita a condição de conservação da energia, deve-se ter:

$$\hbar\omega = \Delta E \tag{27}$$

onde ΔE é diferença entre os níveis de energia inicial e final e ω é a frequência angular do campo alternado. Isto denota a necessidade de se ter uma interação dependente do tempo. Por outro lado, a interação deve conter elementos de matriz diferentes de zero, unindo os estados inicial e final.

O agente de interação mais comumente usado para produzir ressonância magnética é um campo magnético alternado aplicado perpendicularmente ao campo estático. Se o campo alternado aplicado é H_x^o, obtém-se um termo de perturbação no hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{pert.} = -\gamma \hbar H_x^o S_x \cos \omega t \tag{28}$$

sendo H_x^o a amplitude da perturbação na direção x e $H_x^o << H_o$ e S_x a projeção na direção x do spin eletrônico S.

O operador S_x tem elementos de matriz entre os auto-estados $|m\rangle$ e $|m'\rangle$ de $\mathcal{H}$, $(m'|S_x|m)$, que são diferentes de zero para $m' = m \pm 1$. A diferença de energia entre dois níveis é dada por:

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma \hbar H_o \tag{29}$$

ou

$$\omega = \gamma H_o \tag{30}$$

A equação 29 pode ser escrita como:

$$h\nu = \gamma \hbar H \tag{31}$$

ou, como a razão giromagnética é igual a

$$\gamma = \frac{g\ e}{2\ m\ c} \tag{32}$$

e que o magneton de Bohr é igual a

$$\beta = \frac{e\ h}{2\ m\ c} \tag{33}$$

pode-se escrever a equação 31 da seguinte forma:

$$h\nu = g\ \beta\ H \tag{34}$$

onde ν é a frequência do campo magnético alternado que irá provocar as transições.

Conhecidos os valores de h, β e g, pode-se fixar um valor para o campo H e calcular a frequência de ressonância ν. Dados os valores $h = 6{,}6256 \times 10^{-27}$ erg e $\beta = 0{,}92731 \times 10^{-20}$ erg/gauss, para g = 2 (elétron livre) e campos da ordem de 3000 gauss, tem-se $\nu \simeq 9$ GHz.

Na equação 34, observa-se que para a obtenção da absorção de energia num experimento de RPE, pode-se variar ν ou H. Normalmente, por condições de ordem prática, é mais conveniente fixar a frequência ν e variar o campo magnético H.

2.3.2- *Absorção de Energia, Relaxação Spin-Rede, Saturação*

A teoria de probabilidade de transição mostra a necessidade de se ter um campo eletromagnético para produzir transições entre os níveis de spin. Mas, o campo magnético oscilante pode tanto produzir transições do estado superior para o inferior (emissão de energia), como do inferior para o superior (absorção de energia). Ocorre porém, que no equilíbrio térmico, o número de spins no estado inferior é maior que o do estado superior, de forma que

o número de transições em que ocorre absorção de energia é muito maior que aquele em que ocorre emissão de energia.

Parece então que as microondas atuariam de forma tal que igualariam as populações dos dois níveis de energia, mas, na realidade não é o que ocorre, pois os spins estão em contato com um reservatório de calor - a rede - que tende a manter a diferença de população correspondente ao equilíbrio térmico. O fator de Boltzman à temperatura ambiente e num campo da ordem de 3000 gauss, é $\exp(g\beta H/kT) = 1{,}001$, de forma que se nota que a diferença de populações é pequena.

A absorção de microonda pelo conjunto de spins pode ser encarada como uma competição entre o campo de microondas tentando igualar as populações e a rede tentando restaurar o equilíbrio térmico.

De forma quantitativa, pode-se escrever a diferença entre as populações como:

$$n = N\downarrow - N\uparrow \tag{35}$$

onde $N\downarrow$ e $N\uparrow$ são os números de elétrons com spins anti-paralelos e paralelos ao campo magnético por unidade de volume, respectivamente.

A taxa de variação de n é governada pelo campo de microondas e pela rede:

$$\frac{dn}{dt} = \left.\frac{dn}{dt}\right)_{\text{microondas}} + \left.\frac{dn}{dt}\right)_{\text{rede}} \tag{36}$$

Se $P(N\uparrow-N\downarrow)$ é a probabilidade de transição por unidade de tempo (induzida pelo campo de microondas), do estado superior ao inferior, pode-se mostrar que $P(N\uparrow-N\downarrow) = P(N\downarrow-N\uparrow) = P$. Então:

$$\left.\frac{dn}{dt}\right)_{\text{mic.}} = \frac{dN\downarrow}{dt} - \frac{dN\uparrow}{dt} =$$

$$= N\uparrow P\downarrow - N\downarrow P\uparrow - (N\downarrow P\uparrow - N\uparrow P\downarrow) =$$

$$= 2N\uparrow P - 2N\downarrow P =$$

$$= 2P(N\uparrow - N\downarrow) =$$

$$= -2P(N\downarrow - N\uparrow) = -2Pn \qquad (37)$$

A taxa na qual a rede restaura a diferença de população a seu valor de equilíbrio n_o (em ausência de microondas) é governada pelo acoplamento dos spins com a rede. Este acoplamento é descrito por um tempo característico - o tempo T_1 - de relaxação spin-rede. Então, tem-se que:

$$\left.\frac{dn}{dt}\right)_{rede} = (n_o - n)\,\frac{1}{T_1} \qquad (38)$$

e a taxa de variação total será:

$$\frac{dn}{dt} = -2\,Pn + (n_o - n)\,\frac{1}{T_1} \qquad (39)$$

No estado de equilíbrio com microondas $dn/dt = 0$. Então, tem-se que:

$$n = n_o\,\frac{1}{1 + 2\,P\,T_1} \qquad (40)$$

A equação 40 mostra que para $P >> (1/T_1)$, isto é, a situação na qual a rede não consegue mais ser eficiente com relação às transições induzidas pelas microondas, a diferença de população n tende a zero. Em RPE esta condição é chamada saturação de microondas, e pode ser evitada reduzindo-se a potência de microondas incidente.

É necessário aqui introduzir o conceito de temperatura de spin. A temperatura de spin de um sistema é definida pelo fator de Boltzmann, ou seja, pela razão das populações dos níveis de spin.

No caso da saturação completa, por exemplo, as populações se igualam, isto é,

$$\frac{N\uparrow}{N\downarrow} = 1 = e^{g\beta H/k\,Ts} \qquad (41)$$

Esta condição é satisfeita quando o expoente $\frac{g\beta H}{kT_s}$ é nulo, o que quer dizer, quando se tem uma temperatura de spin T_s infinita.

No caso do osso, pretende-se sempre que as condições de medida sejam as que permitam maior sensibilidade do equipamento. Então trabalhou-se com uma alta potência de microondas, evitando porém que ocorresse o fenômeno da saturação.

2.3.3- *Tratamento Clássico do Fenômeno de Ressonância*

2.3.3.1- *Equações do Movimento da Magnetização*

Tratando o fenômeno de ressonância sob o ponto de vista clássico, considera-se a equação do movimento do momento magnético $\vec{\mu}$, tendo um momento angular $\vec{L}$. A taxa de variação do momento angular de um sistema é igual ao torque que atua sobre ele. Então a equação do movimento para um corpo com momento $\vec{L}$, num campo $\vec{H}$ é dada por:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \tag{42}$$

no sistema fixo de laboratório, que pode ser reescrita como

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\, \vec{\mu} \times \vec{H} \tag{43}$$

Será considerado o caso de um sistema com N elétrons com spin S = 1/2. O momento magnético M de tal sistema é dado pelo momento magnético de um spin ($g\beta/2$) vezes ($N\uparrow - N\downarrow$), ou seja:

$$\begin{aligned} M &= \frac{g\beta}{2}\,(N\downarrow - N\uparrow) \\ &= \frac{g\beta}{2}\, N\, \frac{(N\downarrow - N\uparrow)}{(N\downarrow + N\uparrow)} \\ &= \frac{g\beta N}{2}\, \frac{1 - e^{-g\beta H/kT}}{1 + e^{-g\beta H/kT}} \end{aligned} \tag{44}$$

onde N é o número de spins por volume.

Expandindo exp $(g\beta H/2kT)$ em série para $g\beta H/2kT << 1$, a expressão 43 pode ser escrita como:

$$M = N \frac{g^2 \beta^2 H}{4kT} \tag{45}$$

A expressão acima pode ser generalizada para um sistema de elétrons com momento angular $J > 1/2$:

$$M = N\, g^2 \beta^2 \frac{J(J+1)}{3kT} H \tag{46}$$

A equação de movimento macroscópica do sistema é:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\, \vec{M} \times \vec{H}_o \tag{47}$$

A solução para esta equação diferencial está ilustrada na figura 12.

A magnetização precessa com uma velocidade angular constante (frequência de Larmor) $\omega_o = \gamma H_o$, fazendo um ângulo α em relação à H_o. Como α é constante, a energia do sistema $-\vec{M}\cdot\vec{H}_o$ permanece inalterada, enquanto não ocorre absorção de energia neste processo.

Para haver absorção, é necessária uma mudança na magnetização, o que equivale a uma variação do ângulo α. Isto pode ser visto aplicando-se um campo magnético alternado, que gire com frequência de Larmor ω_o, e perpendicular ao campo magnético externo H_o. Este campo magnético deverá estar sincronizado com a precessão da magnetização, produzindo um torque que tende a mudar α (o torque é $\vec{M} \times \vec{H}_1$, onde H_1 é a amplitude do campo alternado). Se a frequência de oscilação do campo é diferente de ω_o, o torque mudará periodicamente de sinal, e, como resultado, não haverá potência resultante absorvida.

O processo de absorção não pode continuar indefinidamente, por que, após M ter mudado 180°, α começa a diminuir. Para ter um estado de absorção, a magnetização deve interagir com um

reservatório de calor - a rede. Torna-se então necessário descrever a magnetização na presença destas interações. Quando varia, equivale dizer que a componente z de M, sai de seu valor de equilíbrio M_o. Z é a direção do campo magnético externo H_o.

2.3.3.2- Equações de Bloch

A rede tentará restaurar a componente z ao seu valor de equilíbrio numa taxa proporcional a $1/T_1$. Para incluir este processo adiciona-se então um termo à equação de movimento na direção z, ou seja:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_z + (M_o - M_z)\frac{1}{T_1} \tag{48}$$

onde T_1 é o tempo de relaxação spin-rede.

As componentes x e y da magnetização são iguais a zero no equilíbrio térmico. Quando a magnetização muda rapidamente por um ângulo α, as componentes x e y decaem a zero com um tempo característico T_2 que, em geral, é diferente de T_1. A diferença básica entre as duas relaxações é que T_1 requer um gasto de energia (α varia), enquanto T_2 não (α é constante). Este processo pode ser visualizado na figura 14.

T_2 é chamado tempo de relaxação spin-spin. Introduzindo T_2 na equação de movimento, pode-se escrever as componentes x e y como:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_x - M_x\frac{1}{T_2} \tag{49a}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_y - M_y\frac{1}{T_2} \tag{49b}$$

As equações 48 e 49 são chamadas equações de Bloch. Elas são plausíveis, porém não exatas. Obter as soluções para o estado estacionário destas equações não é um problema difícil.

Seja o campo magnético d.c = $H_z = H_o$ aplicado e

$H_x = 2H_1 \cos \omega t$, o campo externo oscilante. H_x induzirá uma magnetização com uma componente em fase $2\chi' H_1 \cos \omega t$ e outra fora de fase $2\chi'' H_1 \operatorname{sen} \omega t$, isto é:

$$M_x = 2\chi' H_1 \cos \omega t + 2\chi'' H_1 \operatorname{sen} \omega t \tag{50}$$

onde χ' e χ'' são as partes real e imaginária da susceptibilidade a.c. χ, que pode ser escrita como:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \tag{51}$$

Resolvidas as equações de Bloch para M_x e comparando a solução com (50), obtém-se as seguintes expressões para χ' e χ'':

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi^o \omega_o T_2 \frac{T_2(\omega - \omega_o)}{1 + T_2^2 (\omega_o - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \tag{52}$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi^o \omega_o T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega_o - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \tag{53}$$

Calculando a potência absorvida, que é $\vec{H} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt}$, durante um ciclo do campo de microondas, obtém-se:

$$\text{P. abs.} = \frac{\omega}{2\pi} \int_{t=0}^{t=\frac{2\pi}{\omega}} \vec{H} \frac{d\vec{M}}{dt} \, dt \tag{54}$$

Substituindo o valor de M dado na equação (50), na equação (54), obtém-se:

$$\text{P. abs.} = \frac{1}{2} \omega (2 H_1)^2 \chi'' \tag{55}$$

Substituindo o valor de χ'' em (53), na condição de ressonância ($\omega = \omega_o$), vem:

$$\text{P. abs.} = \omega_o H_1^2 \chi_o \left(\frac{\omega_o}{\Delta\omega}\right) \left[\frac{1}{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}\right] \tag{56}$$

onde χ_o representa a susceptibilidade estática. Comparando (56) com (40), pode-se reconhecer que a expressão seguinte $[1+(\gamma H_1)^2 T_1 T_2]^{-1}$ (conhecido como parâmetro de saturação), representa o grau de

saturação $(1+2PT_1)^{-1}$. Igualando-se estas duas expressões, obtém-se para a probabilidade de transição $P = 1/2\ (\gamma H_1)^2\ T_2$. Vê-se também, através desta comparação que a potência absorvida é proporcional ao número de spins n_o. Pode-se então determinar o número de spins contidos numa amostra a partir da absorção de RPE mostrada pela substância.

As equações de Bloch são fenomenológicas e são aproximadas.

2.3.3.3- Interação Hiperfina e Hamiltoniano de Spin

Por interação hiperfina, entende-se a interação do elétron paramagnético com o momento magnético dos núcleos vizinhos. Há essencialmente dois tipos distintos de interação hiperfina. Uma é a interação clássica de dois dipolos $\vec{\mu}_S$ e $\vec{\mu}_I$ separados por uma distância r. Esta interação depende do ângulo entre os dois dipolos e o campo magnético externo. É portanto uma interação anisotrópica, que tem um papel importante na determinação das orientações de espécies paramagnéticas num sólido, e em experimentos com marcadores de spin.

O segundo tipo de interação é não clássica e se origina da probabilidade finita de se encontrar o elétron numa posição do núcleo. Esta interação é isotrópica e é chamada interação de Fermi (ou de contato). É representada pelo termo $A\ \vec{I}.\vec{S}$ no hamiltoniano, onde I é o spin nuclear e A é a constante de acoplamento.

Então o hamiltoniano fica:

$$\mathcal{H} = g\ \beta\ \vec{H}\cdot\vec{S} + A\ \vec{S}\cdot\vec{I} - g_n\ \beta_n\ \vec{H}\cdot\vec{I} \qquad (57)$$

onde g e g_n são os fatores g eletrônico e nuclear, respectivamente e β e β_n são o magneton de Bohr e magneton nuclear.

Além das interações aqui comentadas, há outras que não serão discutidas, visto não serem do interesse do presente trabalho.

2.3.4- *Fator g Anisotrópico*

O hamiltoniano Zeeman pode ser escrito na notação matricial da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \beta \, \vec{S} \cdot \vec{\vec{g}} \cdot \vec{H} \tag{58}$$

onde $\vec{\vec{g}}$ é um tensor simétrico e real

$$g_{ij} = g_{ji}$$

$$\vec{\vec{g}} = \begin{vmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{vmatrix} \tag{59}$$

cujo traço é dado por:

$$3 \, g_o = g_{xx} + g_{yy} + g_{zz} \tag{60}$$

onde g_o representa a componente isotrópica do fator g. Comumente, o tensor g não é diagonal, e 59 é a expressão mais geral para este fator. É conveniente adotar um sistema de coordenadas onde o campo magnético externo é paralelo a z, e onde o operador S_z é diagonal.

Da equação 58 tem-se as seguintes energias:

$$E = \pm\beta \, H_z \, (g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2)^{1/2} \tag{61}$$

Como resultado, pode-se simplificar a equação 58:

$$\mathcal{H} = g \, \beta \, H_z \, S_z \tag{62}$$

com fator g

$$g = (g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2)^{1/2} \tag{63}$$

Pode-se notar que o fator g contém somente termos da terceira coluna da matriz 59.

A figura 13 mostra a posição inicial de um cristal no campo magnético, com os eixos do cristal (a,b,c) e do sistema laboratório (x,y,z) com z na direção do campo magnético. A figura 14 define os ângulos de rotação para descrição de um cristal com eixo de simetria r num sistema laboratório (x,y,z) com $H_o//z$.

Cada elemento g_{ij} no tensor g é uma função da orientação

$$g_{ij} = g_{ij}(\theta,\phi) \tag{64}$$

sendo θ e ϕ os ângulos polar e azimutal respectivamente (figura 14).

O objetivo de um estudo experimental é determinar a dependência angular do fator g com relação aos 3 eixos coordenados perpendiculares, e então calcular os 3 valores principais g_1, g_2, g_3. Para a simetria axial, dois destes valores principais são idênticos, sendo necessário determinar-se os fatores $g_{//}$ (g paralelo) e $g_{\perp}$ (g perpendicular).

Considerando o caso em que se tem simetria axial, pode-se escrever:

$$\Delta g = g_{//} - g_{\perp} \tag{65}$$

De acordo com a figura 16, verifica-se que:

$$H_r = H_o \cos\theta \tag{66}$$

e

$$S_r = S_z \cos\theta + S_x \operatorname{sen}\theta \cos\phi + S_y \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$$

$$= S_z\cos\theta - \frac{1}{2}\,(S_+e^{-i\phi} + S_-e^{i\phi})\operatorname{sen}\theta \tag{67}$$

O hamiltoniano Zeeman dado por:

$$\mathcal{H}_z = \beta\left[g_{\perp}(X_xH_x + S_yH_y) + g_{//}S_zH_z\right] \tag{68}$$

pode ser escrito em função de Δg e H_r:

$$\mathcal{H}_z = \beta\,\Delta g\,H_r\,S_r + \beta\,g_{\perp}\,\vec{H}_o\cdot\vec{S} \tag{69}$$

Levando em conta as equações 66 e 67, tem-se:

$$\mathcal{H}_Z = \beta H_0 \, (\Delta g \cos^2\theta + g_\perp) \, S_z + \Delta g \cos\theta \, \mathrm{sen}\theta \, \frac{1}{2} \, (S_+ e^{-i\phi} + S_- e^{i\phi}) \qquad (70)$$

Para o caso que tem sido desenvolvido até aqui, ou seja, $S = 1/2$, obtém-se a seguinte equação secular:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(\Delta g \cos^2\theta + g_\perp) - \frac{E}{\beta H_o} & \frac{1}{2}\Delta g \, \mathrm{sen}\theta \cos\theta \\ \frac{1}{2}\Delta g \, \mathrm{sen}\theta \cos\theta & \frac{1}{2}(\Delta g \cos^2\theta + g_\perp) - \frac{E}{\beta H_o} \end{vmatrix} = 0$$

donde:

$$\frac{E}{\beta H_o} = \pm \frac{1}{2} \, (g_{//}^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \, \mathrm{sen}^2\theta)^{1/2} \qquad (71)$$

A condição de ressonância é então:

$$h\nu = g(\theta) \, \beta \, H_o \qquad (72)$$

onde

$$g(\theta) = (g_{//}^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \, \mathrm{sen}^2\theta)^{1/2} \qquad (73)$$

Da mesma foram que foi discutido o fator g anisotrópico, pode-se também encontrar um fator A de acoplamento hiperfino anisotrópico.

2.3.5- *Detecção Experimental de RPE*

As técnicas experimentais de RPE tem atingido um alto grau de sofisticação. Aqui, porém, serão descritos apenas os princípios de operação de um espectrometro simples, colocando seus pontos básicos.

O diagrama de blocos de um espectrometro simples é mostrado na figura 15. No caso mais comum, a fonte de microondas é um klystron. As microondas, saindo da fonte, atingem o T-mágico,

que pode ser encarado como um análogo da ponte de Wheatstone. No fim do braço número 1 da ponte encontra-se a cavidade ressonante com campo de microondas H_1. A amostra é colocada na região onde H_1 é máximo, dentro da cavidade, que por sua vez está situada num campo magnético externo H_o. O campo de microondas refletido da cavidade combina-se com o campo do braço 2 e passa para o braço 3 onde é detectado. Ajustando-se a fase e o atenuador no braço 2, pode-se detectar as componentes da magnetização e por consequência da susceptibilidade em fase (χ') e fora de fase (χ'').

Do ponto de vista de ruídos (em particular, ruídos de baixa frequência), é usualmente melhor processar sinais a.c. que d.c. Então, utilizam-se bobinas auxiliares que permitem a modulação do campo magnético por uma quantidade pequena $H_m \cos \omega_m t$ (as frequências de modulação $\omega_m/2\pi$ usadas variam entre 10 Hz e 10^6 Hz). O sinal em ω_m é então amplificado e detectado. Se a amplitude de modulação H_m é menor que a largura da linha, a saída do espectrometro será proporcional à derivada de χ' e χ''. Este é o modo usual de operação dos espectrometros e, portanto, as curvas experimentais obtidas serão derivadas das curvas de absorção.

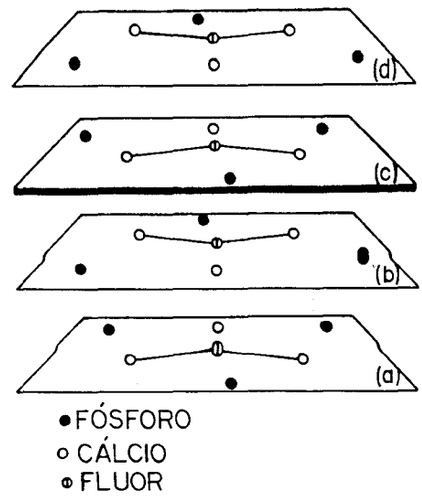

Figura 1- Diagrama esquemático da estrutura da fluorapatita.

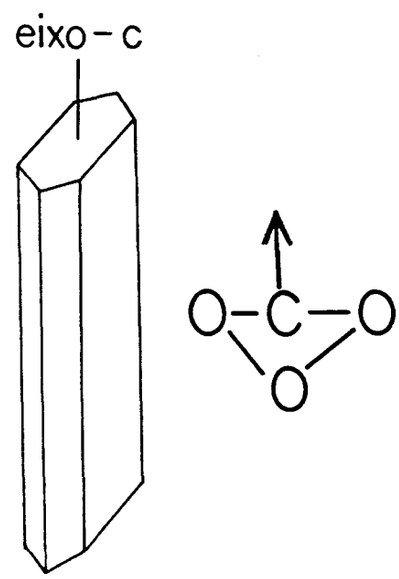

Figura 2- A figura mostra o eixo de simetria do íon carbonato com relação à configuração molecular bem como com relação ao eixo c do cristal de hidroxiapatita.

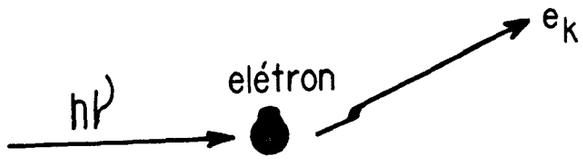

Figura 3- Esquematização do efeito fotoelétrico.

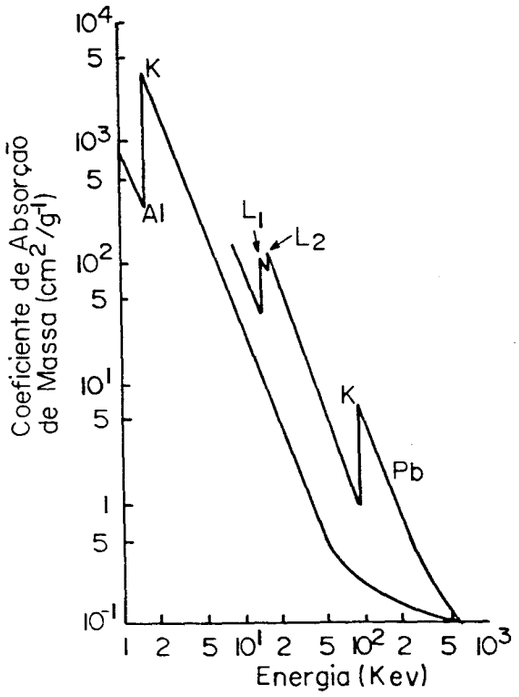

Figura 4- Absorção fotoelétrica no Alumínio como função da energia.

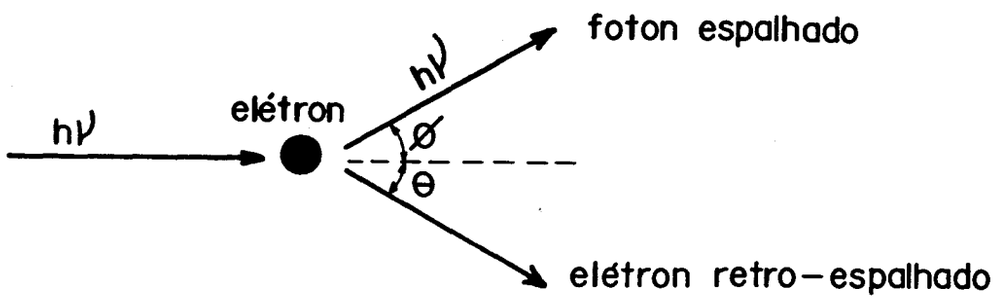

Figura 5- Esquematização do Efeito Compton.

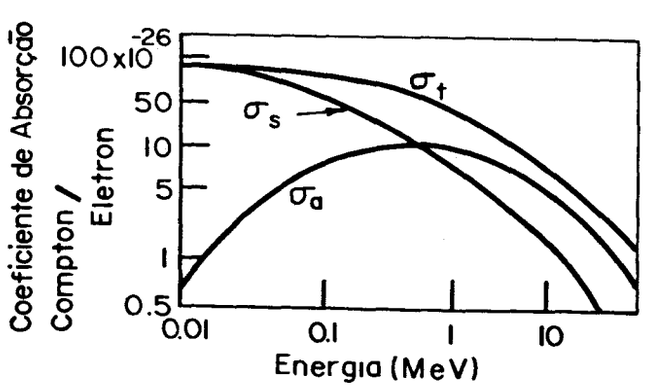

Figura 6- Coeficiente de Absorção Compton por elétron, como função da energia.

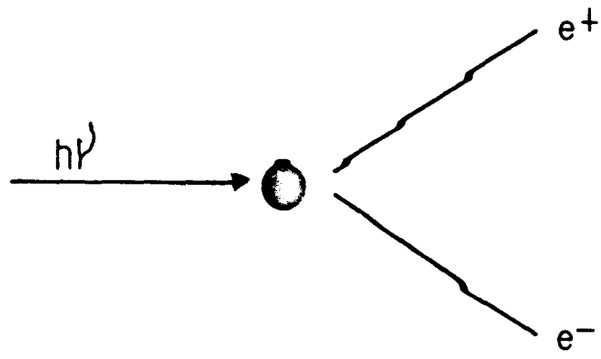

Figura 7- Esquematização do processo de produção de pares.

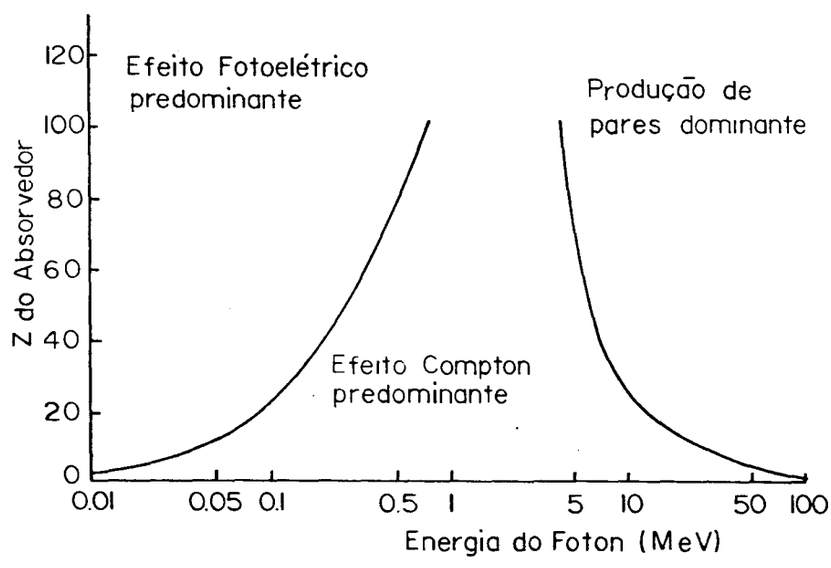

Figura 8- Intervalos de energia nos quais predominam os 3 processos primários, como função de Z e da energia do foton.

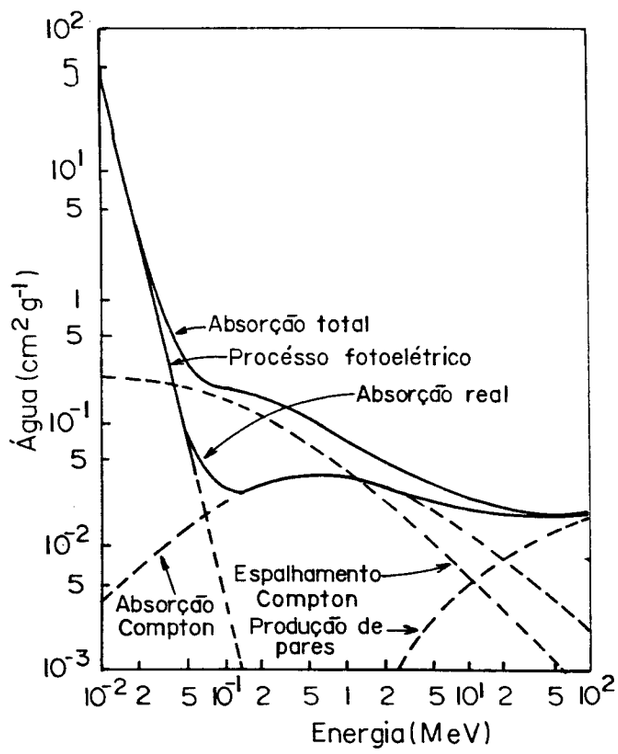

Figura 9- Coeficiente de absorção de massa para a água como função da energia do foton (Kircher, 1964).

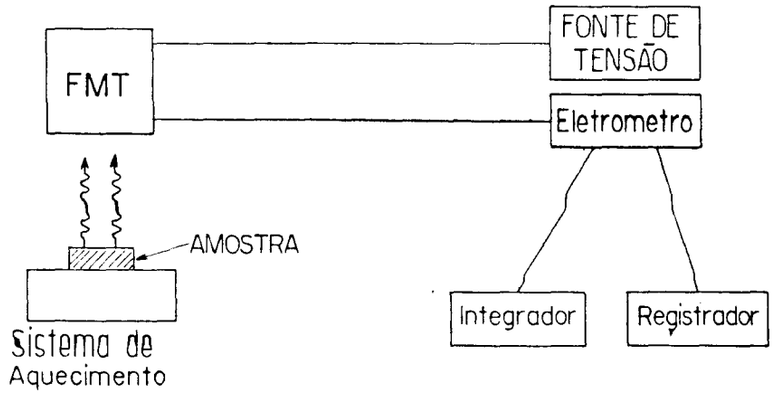

Figura 10- Diagrama de blocos do aparelho de leitura de dosímetros termoluminescentes.

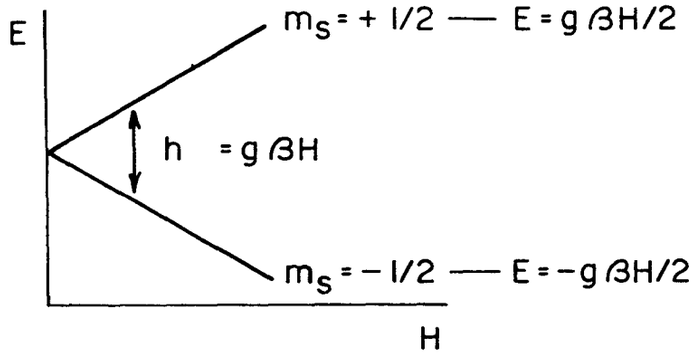

Figura 11- Diagrama de níveis de energia de um elétron no campo magnético.

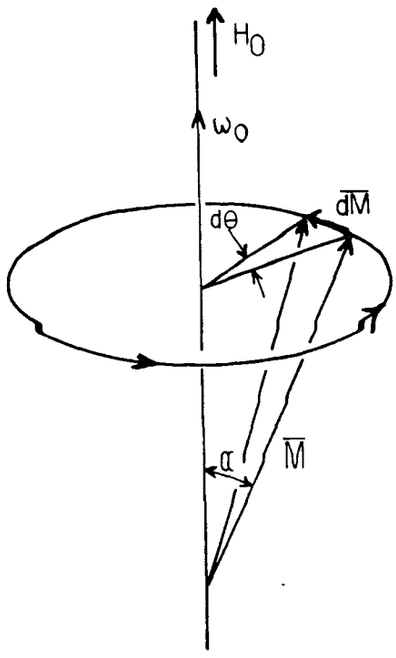

Figura 12- Precessão do momento magnético $\vec{M}$ no campo magnético.

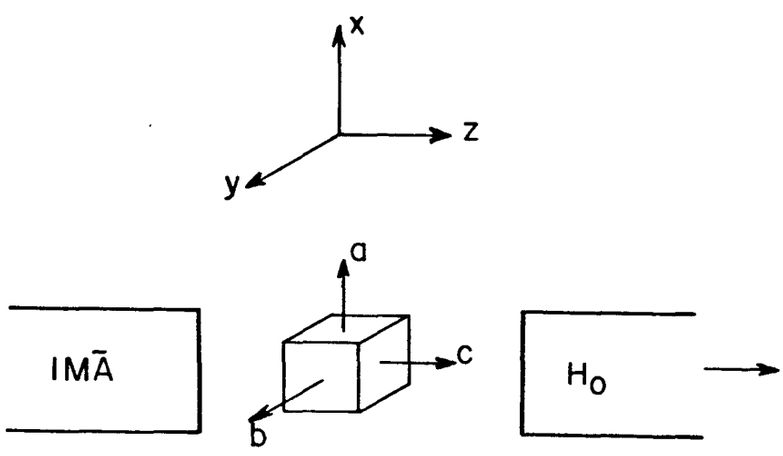

Figura 13- Posição inicial do cristal em relação ao campo magnético com indicação dos eixos cristalinos (a,b,c) e do sistema de coordenadas do laboratório (x,y,z).

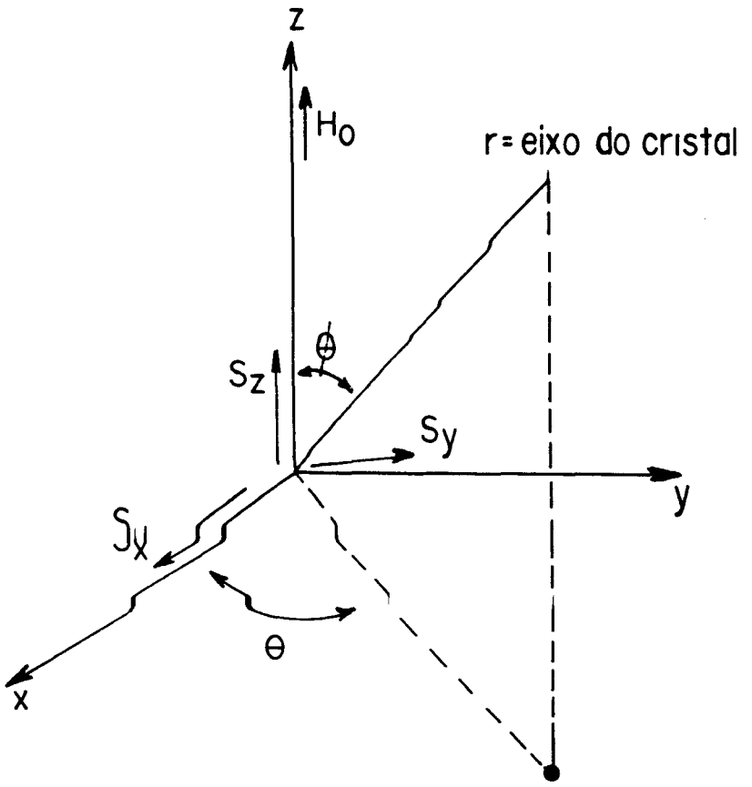

Figura 14- Sistema de coordenadas esféricas ou polares, com indicação dos ângulos polar (θ) e azimutal (ϕ).

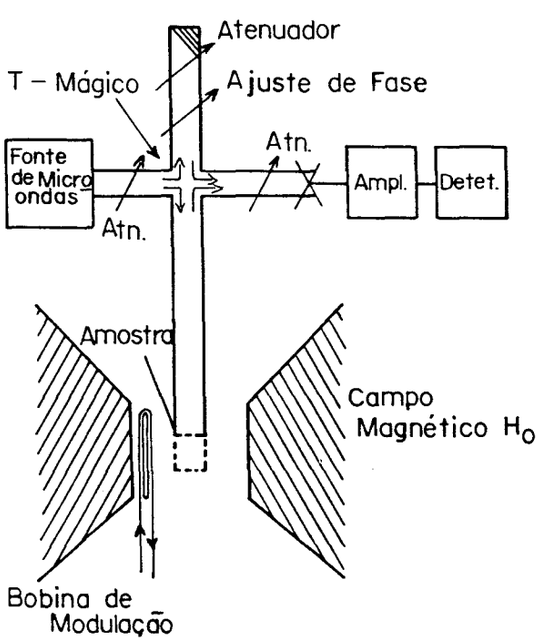

Figura 15- Componentes básicos de um espectrometro de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Tabela I- Aeq (Absorção pela parede de equilíbrio eletrônico) relacionado com a energia (Scaff, 1979).

Qualidade da radiação	Aeq
até 400 KV	1,000
Cs^{137}	0,990
Co^{60} e 3 MV	0,985
Ra^{226}	0,985

Tabela II- Fator $\bar{f}$ - Conversão Roentgen-Rad (Scaff, 1979).

ENERGIA DO FÓTON (MeV)	ÁGUA/AR	OSSO/AR	MÚSCULO/AR
0,01	0,903	3,62	0,918
0,015	0,876	4,00	0,907
0,02	0,871	4,18	0,903
0,03	0,871	4,23	0,904
0,04	0,883	3,95	0,912
0,05	0,895	3,45	0,922
0,06	0,912	2,84	0,933
0,08	0,937	1,92	0,944
0,10	0,950	1,44	0,951
0,15	0,961	1,06	0,955
0,2	0,964	0,976	0,957
0,3	0,966	0,939	0,958
0,4	0,967	0,931	0,959
0,5	0,968	0,927	0,959
0,6	0,968	0,924	0,959
^{137}Cs 0,662	0,968	0,923	0,958
0,8	0,968	0,922	0,958
1,0	0,967	0,922	0,957
^{60}Co 1,25	0,966	0,922	0,957
1,5	0,966	0,923	0,956
2,0	0,965	0,925	0,954
3,0	0,962	0,928	0,951
4,0	0,958	0,933	0,948
5,0	0,956	0,938	0,945
6,0	0,954	0,943	0,943
8,0	0,949	0,955	0,937
10,0	0,945	0,956	0,929

Tabela III- Valores de profundidades de equilíbrio eletrônico no tecido, em função da energia da radiação (Scaff, 1979).

Radiação	Profundidade de equilíbrio eletrônico (cm)
Cs^{137}	0,12
Co^{60}	0,50
4 MV	1,00
6 MV	1,50
22 MV	5,00

Tabela IV- Equivalência entre camadas semi-redutoras (Scaff, 1979).

Energia do Fóton (MeV)	mm de Alumínio	mm de Cobre	mm de Estanho	mm de Chumbo
0,026	1,5	0,041		
0,029	2,0	0,059		
0,033	3,0	0,10		
0,039	4,0	0,15		
0,043	5,0	0,20		
0,048	6,0	0,26		
0,056	8,0	0,39		
0,062	9,5	0,50	0,20	
	10,0	0,54		
0,082	15,0	1,0	0,35	0,10
		1,5	0,55	0,15
0,112		2,0	0,75	0,20
0,137		3,0	1,25	0,30
0,165		4,0	1,85	0,42
0,206		5,0	2,90	0,65
0,247		6,0	4,25	1,00
0,309		7,0	5,65	1,55
0,375		8,0	7,25	2,25
0,475		9,0	8,9	3,2
0,538		10,0	10,5	4,3
0,726		12,0	13,6	6,8
1,03		14,0		9,4
1,37		16,0		12,0

CAPÍTULO 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas foram extraídas de tíbia medial bovina. Foram cortadas no sentido do eixo longitudinal do osso. A forma mais adequada encontrada para a amostra, a fim de que se pudesse obter maior sensibilidade do espectrometro de RPE, com a cavidade utilizada foi a de palitos cilíndricos de 1 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro.

Para cortar o osso utilizou-se serra elétrica e de diamante; e em seguida as amostras foram lixadas até adquirir a forma desejada.

Como este processo poderia eventualmente introduzir impurezas, tomou-se a precaução de verificar o sinal de RPE, não tendo sido detectados sinais espúrios.

O osso contém uma grande quantidade de água, que faz com que sua constante dielétrica seja muito alta, diminuindo assim o Q da cavidade. Tornou-se necessário então secar as amostras. Para tal, foram secas à vácuo (10^{-2} Torr) à temperatura ambiente, durante 48 horas.

Como já foi citado anteriormente, o osso, além da parte inorgânica, que é objeto de estudo neste trabalho, contém uma parte orgânica, o colágeno.

O colágeno quando irradiado também apresenta sinal de RPE, o que não é desejável neste tipo de experimento. Quando o osso é aquecido, a intensidade deste sinal decai, desaparecendo a 60 ^{o}C. Portanto, a fim de eliminar este sinal, aqueceu-se as

amostras a 70 ^{o}C por 10 minutos, antes de se efetuarem as medidas de RPE.

Quando se utilizou a sensibilidade máxima do espectrometro, para verificar se havia sinal de RPE, constatou-se que o osso não irradiado possui um sinal de RPE, contrariamente ao que havia sido encontrado na literatura.

Foram feitos vários testes para avaliar a possibilidade deste sinal ser devido a algum tipo de contaminação durante a preparação das amostras:

- para constatar que não havia contaminação pelo fato de as amostras terem sido cortadas com serra elétrica, preparou-se novas amostras, cortadas com serra de diamante;
- para verificar que não se tratava de contaminação superficial, atritou-se a amostra com plástico. Além disso, constatou-se que o sinal é proporcional ao volume da amostra;
- para certificar-se que o sinal não era devido à parte orgânica, foi feito um tratamento térmico a 100 ^{o}C durante 15 minutos (se este sinal fosse devido ao colágeno, a 60 ^{o}C teria decaido).

Durante todos estes testes, o sinal de RPE manteve as mesmas características. Ficou então constatado que este sinal não se tratava de contaminação na preparação das amostras, mas sim de um sinal existente no osso não irradiado.

Não fica pois, excluída a possibilidade de haver outros centros paramagnéticos existentes como impurezas nos ossos.

3.2- IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram irradiadas com raios X e γ Co^{60} com diferentes doses. As irradiações foram feitas em diferentes locais.

3.2.1- *Raios X*

Como já foi dito, as amostras foram irradiadas em:

i) Hospital Oswaldo Cruz, pelo Dr. Luiz A. M. Scaff.

Foram irradiadas 8 amostras com 50, 100, 200, 500, 1000, 1500, 2000 e 3000 rad.

ii) Instituto de Física e Química de São Carlos - Departamento de Física e Ciência dos Materiais (IFQSC-DFCM).

As amostras foram irradiadas com 60, 70, 80 e 90 KV, 10 mA de corrente. Para obter-se as doses desejadas variou-se o tempo de exposição.

Todas as amostras foram irradiadas utilizando filtros de alumínio (variou-se a espessura destes filtros de acordo com a camada semi-redutora) e estavam a 5 cm da janela do tubo de raios X. O equipamento usado foi um Müller MG 150, tubo PW2164, alvo de tungstênio.

Foi então determinada a camada semi-redutora (CSR) para cada energia. Na tabela IV estão relacionadas as CSR para cada quilovoltagem, bem como a quilovoltagem equivalente.

As energias equivalentes relacionadas com as camadas semi-redutoras foram obtidas do gráfico mostrado na figura 16.

Para os cálculos de dose, foi utilizada a tabela II de conversão Roentgen-Rad.

3.2.2- *Raios γ Co^{60}*

i) Real e Benemérita Sociedade Portuguesa de Beneficência - Hospital São Joaquim (Beneficência Portuguesa) - São Paulo, pela Dra. Laura Sordi.

Foi utilizada uma fonte Theratron 780 (Atomic Energy of

Canada Limited). Sete amostras foram irradiadas a 80 cm com uma taxa de dose de 167 rad/min, com doses de 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 3000 rad.

ii) Hospital Oswaldo Cruz, pelo Dr. Luiz A. M. Scaff.

Foram irradiadas 8 amostras com 50, 100, 200, 500, 1000, 1500, 2000, 3000 rad.

iii) IFQSC-DFCM

A fonte utilizada de Co^{60} possui uma atividade de 1 Ci.

Foi feito um dispositivo para que a amostra ficasse sempre na mesma posição em relação à fonte. Foi utilizado 4 mm de flexiglass (build-up).

3.2.3- *Raios X (4 MV) - Acelerador Linear*

i) Hospital Oswaldo Cruz, pelo Dr. Luiz A. M. Scaff

Foram irradiadas 7 amostras com 200, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 rad.

3.3- *DOSIMETRIA*

Para as amostras irradiadas no IFQSC, tanto com raios X como γ, utilizaram-se dosímetros termoluminescentes (TLD) de CaF_2:Mn (Victoreen).

Foi feita uma análise prévia destes TLD. Foram selecionadas pastilhas que tivessem boa repetitividade e destas, um grupo que tivesse resposta semelhante.

Todas as pastilhas após terem sido irradiadas, sofreram um aquecimento a 100 ^{o}C por 15 minutos. Para a medida das doses, utilizou-se o "Thermoluminescent Dosimeter Reader" modelo 2800 Victoreen. Após a leitura dos TLD, as pastilhas foram aquecidas

a 400 ^{o}C durante 1 hora, a fim de que pudessem ser reutilizadas.

Os TLD foram calibrados com um "Condenser R-Meter Victoreen" modelo 570 sendo que as câmaras de ionização utilizadas para raios X foram modelo 70-5 (25 R), modelo 131 (100 R) e modelo 154 (250 R) e para raios γ Co^{60}, modelo 553 (25 R) e modelo 621 (100R).

Durante a irradiação das amostras, os dosímetros foram colocados nas mesmas condições (posição, distância, filtro, etc.) que as amostras.

3.4- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NAS MEDIDAS DE RPE

As amostras foram coladas num suporte de cobre e inseridas na cavidade.

Na parte inferior da cavidade, foi preso um rubi que serviu como padrão secundário (conforme descrito em 3.5) durante as medidas, conforme a figura 17.

Antes porém de se iniciarem as medidas, foram feitos vários testes a fim de otimizar as condições que influem na sensibilidade do espectrometro.

O equipamento utilizado foi um espectrometro Varian série "E-Line Century", modelo E-109, banda X (9 GHz), 100 KHz de frequência de modulação.

3.4.1- Cavidade

Para as amostras de osso, verificou-se considerável melhora na sensibilidade quando se passou a usar a cavidade retangular ao invés da cilíndrica.

Isto pode ser entendido se for levado em conta o fator de qualidade (Q) e o fator de preenchimento (η) da cavidade. O fator de qualidade Q mede a energia armazenada na cavidade comparada com a energia dissipada. Já o fator de preenchimento mede a

quantidade de amostra no campo de microondas comparado com o volume total ocupado pelo campo de microondas. Quando se considera os fatores Q e η, vê-se que a cavidade cilíndrica possui um fator Q maior que a retangular, ao passo que o fator η da retangular é maior que o da cilíndrica.

O parâmetro para a otimização é o produto Q x η. Neste caso, a cavidade retangular mostrou ser a mais adequada.

As cavidades analisadas foram: cavidade cilíndrica Varian (E-233) e cavidade retangular Varian "Multi-Purpose" (E-231).

3.4.2- *Tamanho da Amostra*

Para as amostras cortadas em formas de palitos cilíndricos, quanto maior o diâmetro, menor o fator Q da cavidade.

Escolheu-se então um diâmetro (0,3 cm) que afetasse o menos possível o fator Q, e que ao mesmo tempo, pudesse conter a maior quantidade de amostra.

3.4.3- *Potência de Microondas*

A sensibilidade do espectrometro aumenta consideravelmente com o aumento da potência de microondas. Entretanto é preciso salientar que esta potência não pode ser aumentada indiscriminadamente, pois pode ocorrer saturação da linha de RPE, conforme discutido no ítem 2.3.2. Então um aumento indefinido da potência de microondas não faz com que haja um aumento da sensibilidade.

Foi então feita a curva de saturação de potência de microondas para o sinal de RPE do osso irradiado. Do gráfico mostrado na figura 18, vê-se que o ponto onde a intensidade do sinal ainda está aumentando e não se atingiu a saturação é de 5 dB, o que equivale, a 60 mW para a fonte de microondas utilizada.

Durante todas as medidas este parâmetro foi mantido

constante.

3.4.4- *Amplitude de Modulação*

Deve-se ter uma amplitude de modulação tal que o sinal seja o mais intenso possível sem ocasionar um alargamento da linha.

Foram feitos testes neste sentido, e chegou-se à conclusão de que a melhor amplitude de modulação é 2 gauss pico a pico.

3.5- *DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE SPINS*

O método utilizado para a determinação do número de spins foi o método do padrão secundário, descrito por Singer (1959). Há vários outros métodos que são utilizados. Os dois métodos mais comuns compreendem ou a substituição da amostra por uma com número de spins conhecido, ou que se coloque na cavidade ressonante junto com a amostra a ser medida, a amostra padrão. O método da substituição tem a desvantagem de que a sensibilidade do sistema é alterada por mudanças que geralmente ocorrem no Q da cavidade e no acoplamento, devido à diferenças nas propriedades dielétricas entre a amostra desconhecida e o padrão. O segundo elimina este problema, mas apresenta o problema de se encontrar um padrão que tenha uma ressonância tal que não interfira com o sinal de ressonância a medir. A maioria dos materiais tem absorção de RPE num campo magnético que corresponde a $g \simeq 2$, e esta interferência é frequentemente problemática. Existe também a dificuldade que a maioria dos materiais paramagnéticos utilizados como padrão não são estáveis quimicamente por longos períodos de tempo.

O método descrito por Singer, utiliza um padrão que permanece fixo na cavidade durante o experimento e não interfere no sinal de ressonância desejado. O padrão secundário por ele proposto é o Rubi sintético (Al_2O_3, contendo cerca de 5% de Cr^{3+} por

peso), que é quimicamente estável e não interfere nas ressonâncias em torno de $g = 2$. O espectro do rubi consiste de um pico intenso de absorção em ≈5 Kgauss (em banda X) e três picos de absorção superpostos em ≈2 Kgauss (com eixo $z // H$). Este padrão é calibrado contra um outro padrão de número de spins conhecido, o qual é medido na mesma posição da cavidade em que ficará a amostra desconhecida. No caso, o padrão com número de spins conhecido utilizado foi um pitch KCl Varian com 10^{13} spins/cm.

Neste tipo de medidas, é importante levar-se em consideração a forma, a largura e a intensidade das linhas.

Seja y' a derivada do sinal de absorção de RPE determinado experimentalmente. As figuras 19 e 20 mostram respectivamente, as curvas de absorção e a 1a. derivada da absorção.

O número de spins N será proporcional à área da curva, ou seja:

$$N \alpha \iint y' \, dx^2 \tag{74}$$

Por outro lado, a determinação gráfica do primeiro momento da ressonância experimental é igual à integral dupla (Andrew, 1953):

$$\iint y' \, dx^2 = \int x \, y' \, dx \tag{75}$$

Halbach (1960), propõe a aproximação em que o primeiro momento é proporcional à amplitude de modulação Hm vezes o número de spins N:

$$\int x \, y' \, dx \; \alpha \; Hm \; N \tag{76}$$

A expressão matemática da forma de uma raia de absorção tipo Lorentz (p. ex., Poole, Farach, 1976), em função da intensidade do campo magnético H é:

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP

$$y(H) = \frac{y_m}{1 - \frac{(H-H_o)^2}{(1/2\Delta H_{1/2})^2}} \tag{77}$$

onde y_m representa a amplitude máxima em $H = H_o$; $\Delta H_{1/2}$ é a largura de linha medida onde a amplitude é a metade da máxima, conforme mostrado na figura 21.

A primeira derivada y', terá então a seguinte forma:

$$y'(H) = \frac{16\ y'_m \left[\frac{H - H_o}{1/2\ \Delta H_{pp}}\right]}{\left[3 + \left(\frac{H - H_o}{1/2\ \Delta H_{1/2}}\right)^2\right]^2} \tag{78}$$

onde ΔH_{pp} é a largura da linha medida de pico a pico na 1ª derivada da curva de absorção.

A expressão para a intensidade y'_m é a seguinte:

$$y'_m = \frac{3}{4}\ y_m\ (\Delta H_{pp})^{-1} \tag{79}$$

e para a largura de linha $\Delta H_{1/2}$:

$$\Delta H_{1/2} = \sqrt{3}\ \Delta H_{pp} \tag{80}$$

Estas expressões estão normalizadas com relação à amplitude.

Da expressão 76, vem:

$$N = \frac{k'}{H_m} \iint y'\ (x)\ dx^2$$

$$= \frac{k'}{H_m} \int x\ y'\ (x)\ dx \tag{81}$$

onde k' é constante.

Mas, $x = H - H_o$, logo:

$$N = \frac{k'}{H_m} \int (H-H_o)\ y'\ dH \qquad (82)$$

Utilizando a equação 77 e calculando a integral, chega-se a:

$$N = \frac{k'\ y'_m}{H_m}\ \Delta H^2_{pp} \qquad (83)$$

onde y'_m é a intensidade da 1ª derivada;

H_m a amplitude de modulação;

ΔH_{pp} a largura da linha (figura 20).

Considerando então que N é o número de spins da amostra e N* o número de spins do padrão e dividindo N por N*, vem:

$$\frac{N}{N^*} = \frac{k'}{k'^*}\ \frac{y'_m}{y'^*_m}\ \frac{H^*_m}{H'_m}\ \frac{\Delta H^2_{pp}}{\Delta H^{2*}_{pp}} \qquad (84)$$

e então:

$$N = k\ \frac{y'_m}{y'^*_m}\ \frac{H_m^*}{H_m}\ \Delta H^2_{pp} \qquad (85)$$

onde

$$k = \frac{N^*}{\Delta H^2_{pp}}\ \frac{k'}{k'^*} \qquad (86)$$

e k é uma constante que será determinada medindo-se o espectro de RPE do padrão secundário junto com um padrão que tenha número de spins conhecido.

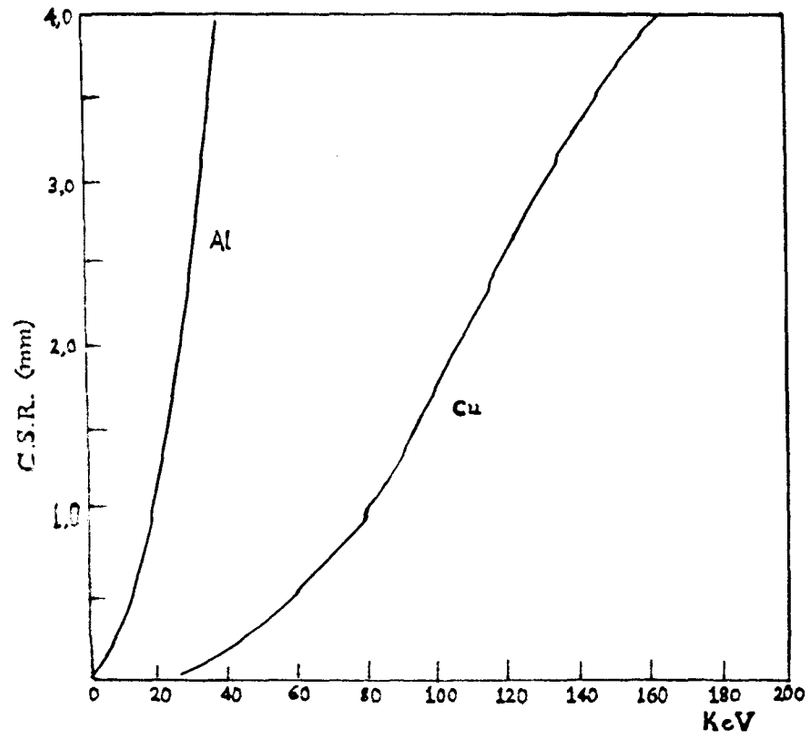

Figura 16- Camada semi-redutora relacionada com a Quilovoltagem equivalente (Scaff, 1979).

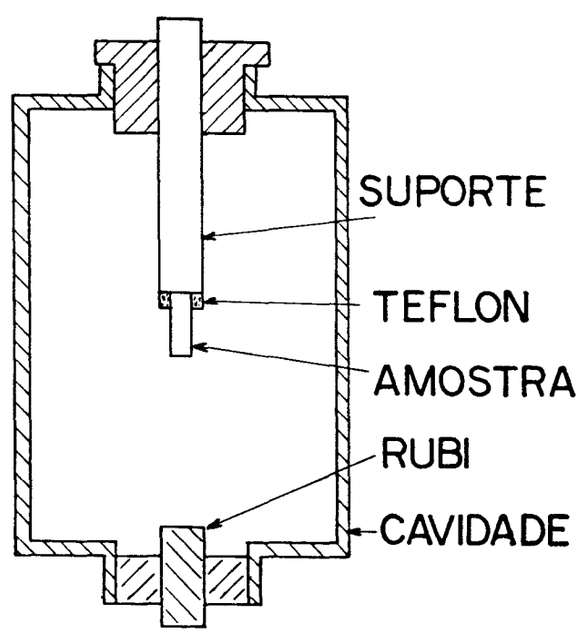

Figura 17- Esquema mostrando como a amostra e o padrão se encontram na cavidade.

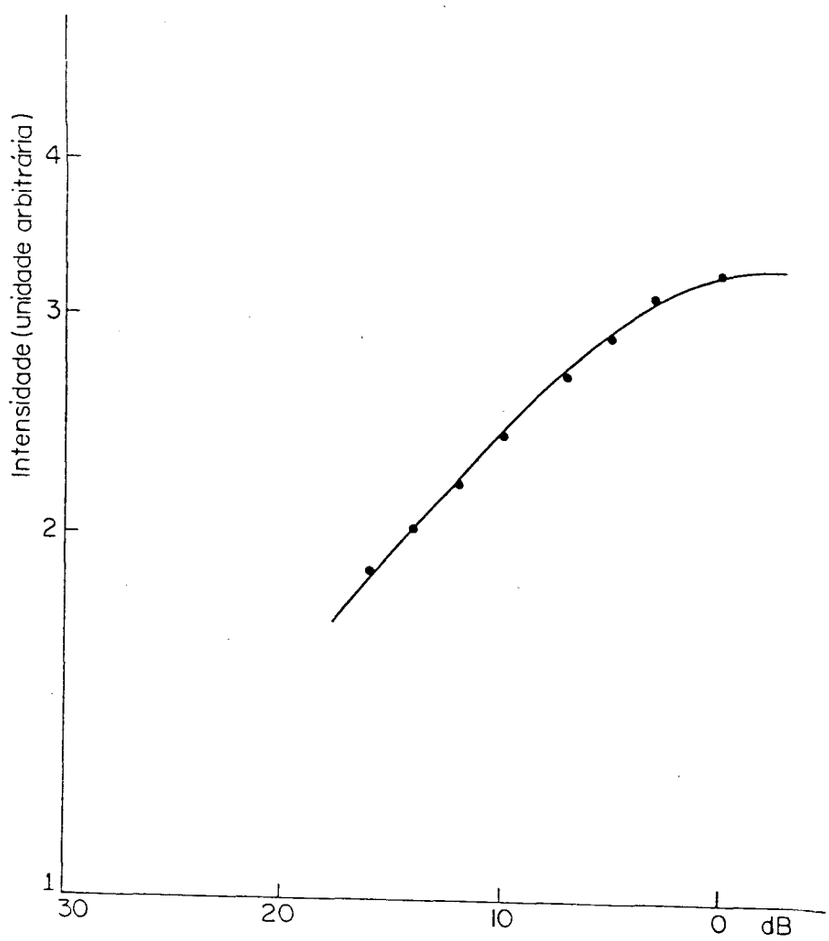

Figura 18- Curva de saturação de potência de microondas para o osso.

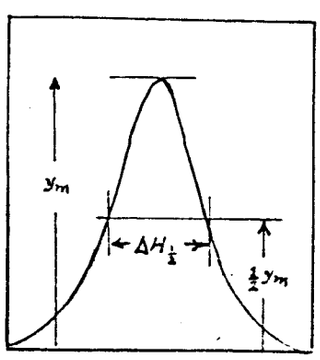

Figura 19- Curva de absorção de RPE.

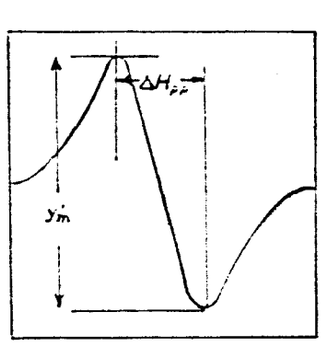

Figura 20- 1ª derivada da curva de absorção de RPE.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo do presente trabalho é o de avaliar as possibilidades do uso de ossos como dosímetros. De forma geral, um bom dosímetro deve ser sensível (responder à exposições de 100-1000 R), reprodutível (5% ou melhor), independente da taxa de dose, pequeno em tamanho, praticamente insensível às condições ambientais. Estes e outros parâmetros foram considerados durante o trabalho. O primeiro destes parâmetros a ser estudado, foi a dose mínima detectável, em seguida considerou-se a reprodutibilidade, estudou-se a dependência do número de spins/mg/dose com a energia, foram feitas curvas de calibração (dose x número de spins/mg).

4.1- DOSE MÍNIMA DETECTÁVEL

O método de detecção dos centros para detectar tais doses é o mesmo descrito no capítulo 3.

As doses mínimas detectadas foram 10 rad para raios X e 50 rad para raios γ Co^{60}, ambos com uma relação sinal/ruído de 6/1, conforme mostra a tabela V.

Não foi possível detectar doses menores pelo fato de que o osso possui um sinal de RPE sem ter sido irradiado, sinal este que tem da ordem de 10^{10} centros paramagnéticos/mg e portanto igual ao número de centros obtidos para as doses mínimas. (Este número de centros é inferior ao valor medido anteriormente por Köberle que era da ordem de 10^{13} spins/mg já que o sistema por ele utilizado possuia uma sensibilidade menor que o da Varian).

Estes resultados estão muito bons para um dosímetro deste

tipo, pois obteve-se um limite inferior melhor que o esperado. Seria desejável, segundo Sinclair (1969), para um bom dosímetro biológico um limite inferior de 100 R. Isto no caso do osso daria uma dose da ordem de 400 rad. Pode-se então considerar a resposta inferior deste dosímetro de osso muito boa e além do esperado.

4.2- REPRODUTIBILIDADE

Foram utilizadas 10 amostras extraídas de diferentes peças de tíbia bovina, irradiadas mantendo-se os mesmos parâmetros (KV, mA, filtro Al, distância) e medidas mantendo-se as mesmas condições do espectrometro. Cada uma das amostras possuia massa diferente.

Calculou-se o número de spins utilizando o método descrito no ítem 3.5. O número de spins/mg de amostra está indicado na tabela VI.

Observa-se então que a maior variação é da ordem de 5%, o que está dentro do erro experimental.

Nota-se então que a reprodutibilidade é boa e está dentro da faixa desejável para um bom dosímetro biológico.

4.3- CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Foram traçadas curvas de dose x número de spins/mg. Os pontos experimentais obtidos mostraram ser lineares para as doses de radiação, exceto para o caso da curva mostrada na figura 30, onde tem-se a saturação dos centros. Este fato pode ter sido devido a uma alta taxa de dose. Nos outros casos em que as doses eram menores (outras curvas de calibração), não se verificou dependência da taxa de dose.

A curva de melhor ajuste que passa pelos pontos experi

mentais foi traçada utilizando o método dos mínimos quadrados.

As doses foram calculadas conforme o descrito no ítem 3.3 e o cálculo do número de spins foi feito utilizando o método do padrão secundário descrito no ítem 3.5.

Foram então obtidas as seguintes curvas:

i) RAIOS X

a) 60 KV, 10 mA, 3mm Al
CSR 2,3 mm Al
Energia do foton: 28 Kev
Taxa de dose 100 rad/min (figura 21).

b) 70 KV, 10 mA, 3 mm Al
CSR 2,5 mm Al
Energia do foton: 30 Kev
Taxa de dose 130 rad/min (figura 22).

c) 80 KV, 10 mA, 3 mm Al
CSR 3,0 mm Al
Energia do foton: 32 Kev
Taxa de dose 200 rad/min (figura 23).

d) 90 KV, 10 mA, 4 mm Al
CSR 3,5 mm Al
Energia do foton: 28 Kev
Taxa de dose 350 rad/min (figura 24).

e) Osso em pó
60 KV, 10 mA, 3 mm Al
CSR 2,3 mm Al
Energia do foton: 28 Kev
Taxa de dose 100 rad/min (figura 25).

f) gráfico onde se mostram as curvas a,b,c,d juntamente. (figura 26).

Para as curvas apresentadas, vê-se que a resposta foi linear para as doses de radiação.

Comparando-se as curvas a e e nota-se que a dispersão é menor para a curva e, onde foi utilizado osso em pó. Isto se deve ao fato de que, estando a amostra em forma de pó, a distribuição dos centros é de fato aleatória, enquanto que no caso da amostra compacta, esta distribuição é quase ao acaso. O espectro obtido é, então, o de diagrama de pó de materiais com simetria axial (Vänngard e Aasa, 1962).

As curvas obtidas são semelhantes às de Köberle (1974), porém com uma inclinação diferente.

ii) RAIOS γ Co^{60}

g) 6 amostras irradiadas na Beneficiência Portuguesa taxa de dose 167 rad/min (figura 27).

h) amostras irradiadas no IFQSC-DFCM 4 mm Flexiglass (build-up) (figura 28).

i) gráfico onde se mostra as duas curvas g e h juntamente. (figura 29).

Vê-se que há boa concordância entre as duas curvas obtidas, o que é importante, visto terem sido irradiadas em locais diferentes.

iii) RAIOS X (4 MV) - ACELERADOR LINEAR

j) 7 amostras irradiadas no Hospital Oswaldo Cruz (figura 30)

Esta curva já apresenta saturação dos centros, fato que não se verificou nas outras curvas.

Stachowicz e cols. (1972) descreveram o uso de ossos como dosímetro para a radiação γ Co^{60} usando doses de 1 a 10^7 rad. A relação dose e concentração de spins mostrou ser linear até

$3,5 \times 10^6$ rad, tendendo depois os centros a uma saturação.

Köberle (1974), verificou esta linearidade até 8 Krad para ossos irradiados com γ Co^{60}.

Neste trabalho, foi verificada a linearidade tanto para raios X como γ Co^{60} até 3 Krad (as amostras não foram irradiadas com doses superiores a 3 Krad).

Estas curvas são importantes, pois a partir delas, pode-se a partir da medida de RPE, determinar-se a dose de radiação recebida por um osso com um desvio de ±10%.

Levando em conta estas considerações e as medidas realizadas, vê-se que a possibilidade do osso ser utilizado como um dosímetro é muito boa.

4.4- DEPENDÊNCIA DA ENERGIA

No gráfico k (figura 31), foi lançada a densidade de centros (10^9 spins/mg de osso) em relação à dose (em rad) contra a energia da radiação (KV).

Neste caso, nota-se que quanto menor a energia, maior o número de centros criados, em relação à dose absorvida. No caso de radiações com energias muito altas, estas podem atravessar o material sem criar centros paramagnéticos.

No caso em questão, predominam o efeito fotoelétrico e o efeito Compton, conforme mostra a figura 9 e a discussão no Capítulo 2.

4.5- TRATAMENTO TÉRMICO

Verificou-se que os centros paramagnéticos criados por radiação ionizante são bastante estáveis com relação à temperatura e que a intensidade do sinal de RPE decai exponencialmente com o

tempo. Este fato é apreciável para temperaturas acima de 200 ^{o}C.

De acordo com Sinclair (1969), para que um material seja considerado um bom dosímetro biológico, é necessário que seja:

a) sensível (responde à exposições de 100 - 1000 R)

b) reprodutível (5% ou melhor)

c) independente da taxa de dose

d) relativamente insensível às condições ambientais

e) insensível às mudanças biológicas

f) pequeno em tamanho.

O osso mostrou ser bastante sensível, ter boa reprodutibilidade (≃5%), independente da taxa de dose. Quanto a ser insensível às condições ambientais e biológicas, isto pode ser conseguido se a amostra for aquecida a 70 ^{o}C por cerca de 10 minutos antes de se efetuarem as medidas de RPE. Ficou evidente também que a amostra pode ser pequena.

No caso de se querer conhecer a dose recebida pelo osso, poder-se-ia utilizar as curvas de calibração (dose x número de spins/mg), bastando determinar-se a intensidade da absorção de RPE. Caso não se tenha esta curva, pode-se utilizar o método que Mascarenhas e cols. (1981) usaram para datação de ossos fósseis. Neste método, constroi-se a curva de calibração para a amostra já irradiada e posteriormente, por extrapolação pode-se determinar a dose que a amostra havia recebido inicialmente.

4.6- DOSAGEM DE CÁLCIO DAS AMOSTRAS

Como a porcentagem de cálcio das amostras varia de osso para osso, conforme a região de onde tenham sido extraídas, pensou-se que talvez fosse melhor utilizar este parâmetro como fator de normalização e não a massa da amostra. Para todas as curvas de

calibração, o fator de normalização utilizado foi a massa da amostra.

Para as medidas de absorção atômica, foi utilizado um espectrofotometro de absorção atômica Varian AA-175; a solução padrão usada foi uma solução de $CaCO_3$ conforme descrito no Manual de Operação do Equipamento, e para evitar interferências, foi usada uma solução anti-interferente de óxido de Lantânio.

As medidas foram feitas em 10 amostras de osso, porém extraídas do mesmo local (tíbias bovinas).

O valor médio das absorbâncias foi de 2,4±0,2. (A dispersão das medidas está dentro do erro experimental). Isto equivale a dizer que cerca de 37% da massa da amostra é cálcio.

Como neste caso, a massa das amostras e a absorbância de cálcio, demonstraram ser proporcionais, continuou-se usando como fator de normalização a massa das amostras.

Porém no caso de serem utilizadas amostras de diferentes regiões (tíbias, femures, etc.) é necessário fazer a medida de absorbância.

4.7- ESPECTRO DE RPE DE OSSOS IRRADIADOS

A figura 32 mostra um espectro típico de osso irradiado. Este espectro foi explicado como sendo uma superposição de dois sinais: um largo (20 gauss), com g = 2,005, que desaparece quando a amostra é aquecida a 60 ^{o}C e foi atribuído ao colágeno. O outro sinal, devido à hidroxiapatita poderia ser interpretado como: interação elétron-núcleo (estrutura hiperfina), poderia ser devido a um fator g anisotrópico ou tratar-se de duas ressonâncias diferentes.

A possibilidade de haver interação hiperfina não é plausível, de acordo com as medidas feitas em banda Q (Baffa e Nascimento,

comunicação pessoal), onde verificou-se não haver variação do parâmetro A de interação hiperfina.

A suposição de que se tratassem de duas ressonâncias diferentes também foi descartada pois os centros teriam que ser semelhantes já que apresentam o mesmo comportamento.

A suposição mais de acordo com os resultados experimentais, foi o de tratar-se de um fator g anisotrópico. Isto significa que se pode atribuir um valor $g_{\perp}$ e $_{//}$, similar ao diagrama de pó de materiais com simetria axial (Vänngard e Aasa, 1962).

Este sinal possui 3,5 gauss de largura de linha, $g_{\perp}$ = 2,001 e $g_{//}$ = 1,997, decai exponencialmente com o tempo para temperaturas acima de 200 ^{o}C.

É importante ressaltar o fato de que os ossos irradiados com raios X e raios γ Co^{60} apresentam o mesmo tipo de espectro (figura 33).

4.8- ESPECTRO DE RPE DE OSSOS NÃO IRRADIADOS

Como já foi dito, ossos não irradiados possuem sinal de RPE. Este sinal possui as seguintes características: fator g = 2,002, largura de linha 7,5 gauss, enquanto no sinal de RPE de ossos irradiados, tem-se $g_{\perp}$ = 2,001, $g_{//}$ = 1,997 e largura de linha igual a 3,5 gauss.

Este sinal satura com 10 mW de potência de microondas (a temperatura ambiente), ao passo que o sinal proveniente de radiação ionizante, satura com 60 mW.

Com medidas em banda X, não foi detectada variação angular deste sinal.

Um ponto importante é que esta linha de absorção não cresce com a radiação.

O sinal de RPE do osso irradiado é mais estreito que o

de osso não irradiado e tem fator g ligeiramente diferente (figura 34). Assim sendo, este sinal não interfere nas medidas, somente limita o menor número de centros que podem ser detectados (10^{10} spins/mg).

4.9- DEPENDÊNCIA ANGULAR DA FORMA DA LINHA DE RPE

Foi feita a variação angular em banda X de uma amostra de osso cortical, cortada em forma cúbica, conforme a figura 35, na qual o eixo z foi escolhido como sendo paralelo à orientação do osso. No caso do vetor campo magnético estar perpendicular ao eixo z, a intensidade relativa dos picos de $g_{\perp}$ e $g_{//}$ mostra pequena dependência angular. Isto parece indicar que o eixo de simetria da amostra está distribuido ao longo de uma direção preferencial, ou seja, o eixo z.

Panepucci e Farach, já haviam estudado a dependência angular da forma de linha de RPE de amostras policristalinas de aleatoriedade incompleta, com pequeno grau de ordem devido à direção preferencial existente na amostra. O efeito de uma direção preferencial é considerado e os resultados foram aplicados ao caso de centros paramagnéticos formados por radiação em ossos. No osso, os monocristais de hidroxiapatita estão parcialmente orientados em cada fibra de colágeno, fazendo que haja uma pequena variação angular na forma das linhas de RPE. Este experimento foi realizado em banda Q (30 GHz).

Doi e cols. (1979), estudaram a orientação dos íons carbonato de hidroxiapatita de esmalte de dentes. Este estudo foi realizado em banda Q. Concluiram que a maior parte dos íons carbonato na rede da apatita estão alinhados com eixo de simetria paralelo ao eixo c do cristal de apatita, enquanto os restantes ficam alinhados com seu eixo de simetria perpendicular ao cristal.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

4.10- COMPARAÇÃO DO SINAL DE RPE DO OSSO COM OUTROS SINAIS PRODUZIDOS EM MATERIAIS INORGÂNICOS QUE SE CONHECEM COMO SENDO CONSTITUINTES DO OSSO MINERAL

Como já foi comentado no ítem 2.1, a parte mineral do osso pertence ao grupo das apatitas (hidroxiapatita com íons carbonato).

Muitos estudos tem sido feitos sobre as apatitas biológicas, que contêm íons carbonato em sua estrutura cristalina. Quando estas apatitas são irradiadas com radiação ionizante, há a formação de íons CO_3^- e CO_3^{3-} que se originam dos carbonatos presentes nos cristais de apatita.

Para melhor caracterização dos centros paramagnéticos criados na parte inorgânica do osso, comparou-se o sinal de RPE do osso com o de outros sinais produzidos em alguns materiais inorgânicos (hidroxiapatita artificial, carbonatos) que se conhecem como sendo constituintes desta parte do osso.

Para tanto, determinou-se os valores dos fatores g e mediu-se as larguras das linhas. As medidas experimentais foram realizadas detectando-se as las. (100 KHz de modulação) e 2as. derivadas (1 KHz de modulação) dos sinais de RPE dos materiais descritos na tabela IX. Os marcadores utilizados para medida de campo foram DPPH e Cr^{3+} em MgO, que tem valores de g conhecidos.

Os materiais utilizados foram os seguintes:

a) osso compacto irradiado
b) osso em pó irradiado
c) $CaCO_3$ irradiado
d) hidroxiapatita artificial (produzida no Instituto de Química pelo Dr. Walter Colli) irradiada
e) osso compacto não irradiado
f) hidroxiapatita artificial não irradiada.

Nos materiais a, b, c, d, tem-se fatores g com simetria axial e portanto $g_{\perp}$ e $g_{//}$, enquanto nos materiais e, f, tem-se apenas g isotrópico.

A tabela VIII mostra os valores determinados dos fatores g e larguras de linha para estes materiais. É importante ressaltar que para medir os valores das larguras de linha foi utilizada a 2ª derivada do sinal de RPE.

Os valores de g e larguras de linha encontrados para o osso estão de acordo com a bibliografia consultada. Por outro lado, como os valores dos parâmetros g e larguras de linha para os ossos e $CaCO_3$ irradiados são bem próximos parece provável que o centro paramagnético criado por ação da radiação seja mesmo nos carbonatos.

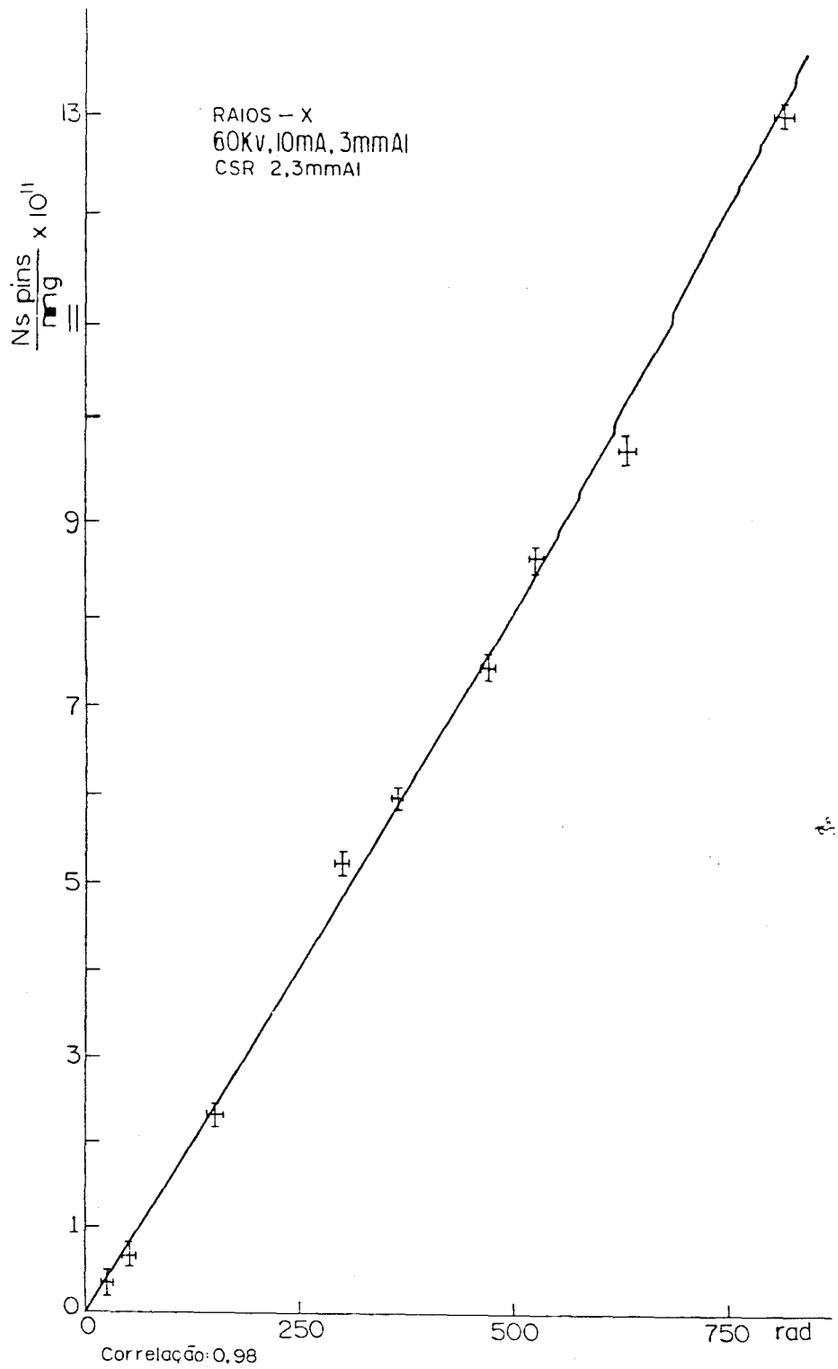

Figura 21- Curva de calibração para raios X: 60 KV, 10 mA, 3 mm Al, CSR 2,3 mm A.

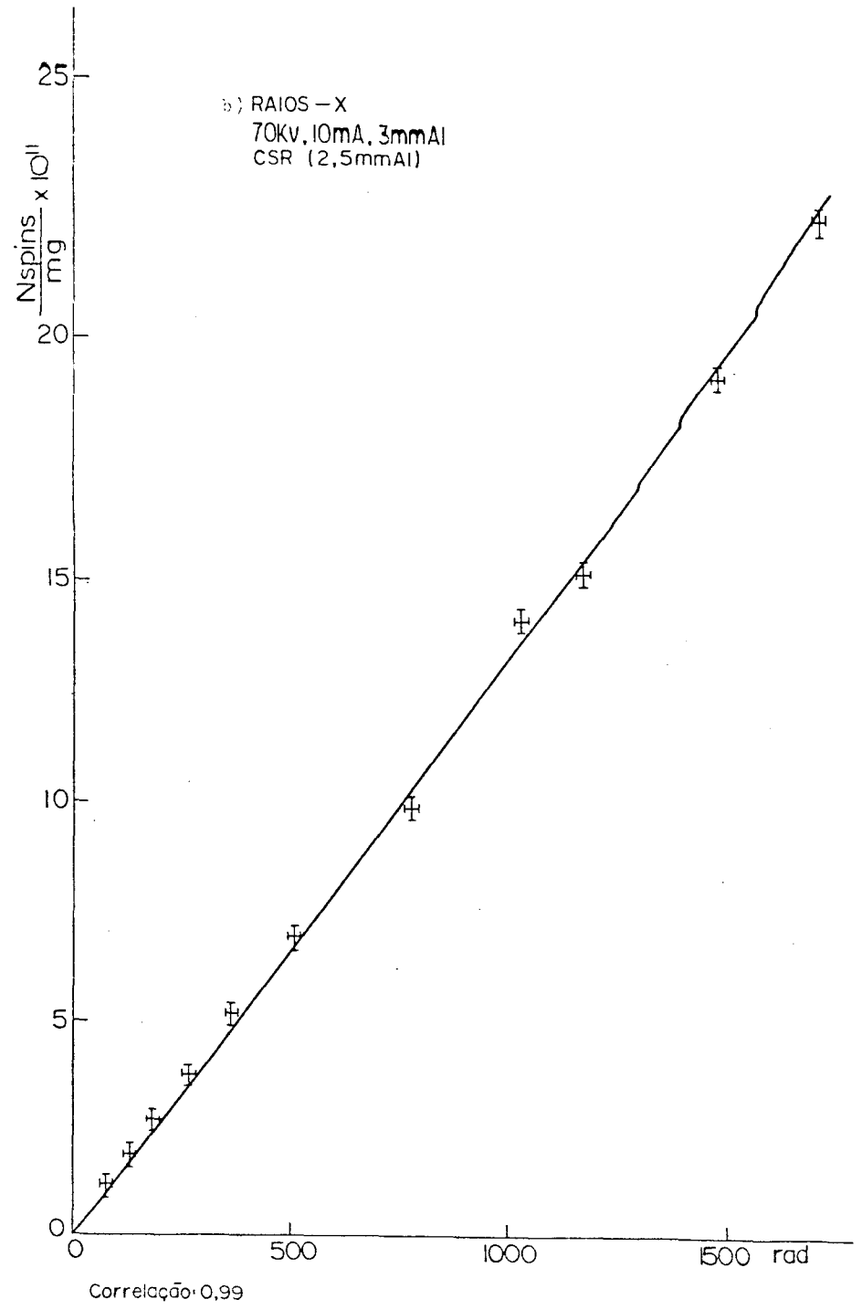

Figura 22- Curva de calibração para raios X: 70 KV, 10 mA, 3 mm Al, CSR 2,5 mm Al.

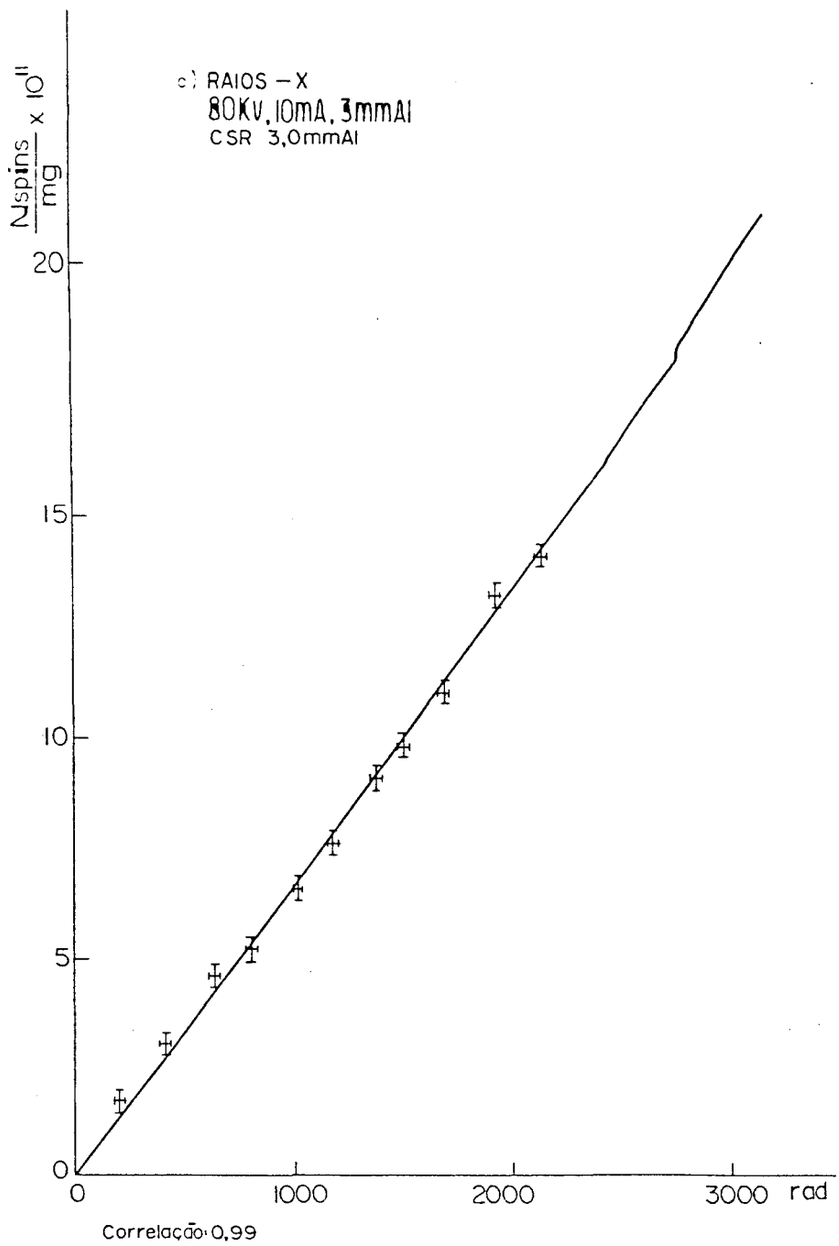

Figura 23- Curva de calibração para raios X: 80 KV, 10 mA, 3 mm Al, CSR 3,0 mm Al.

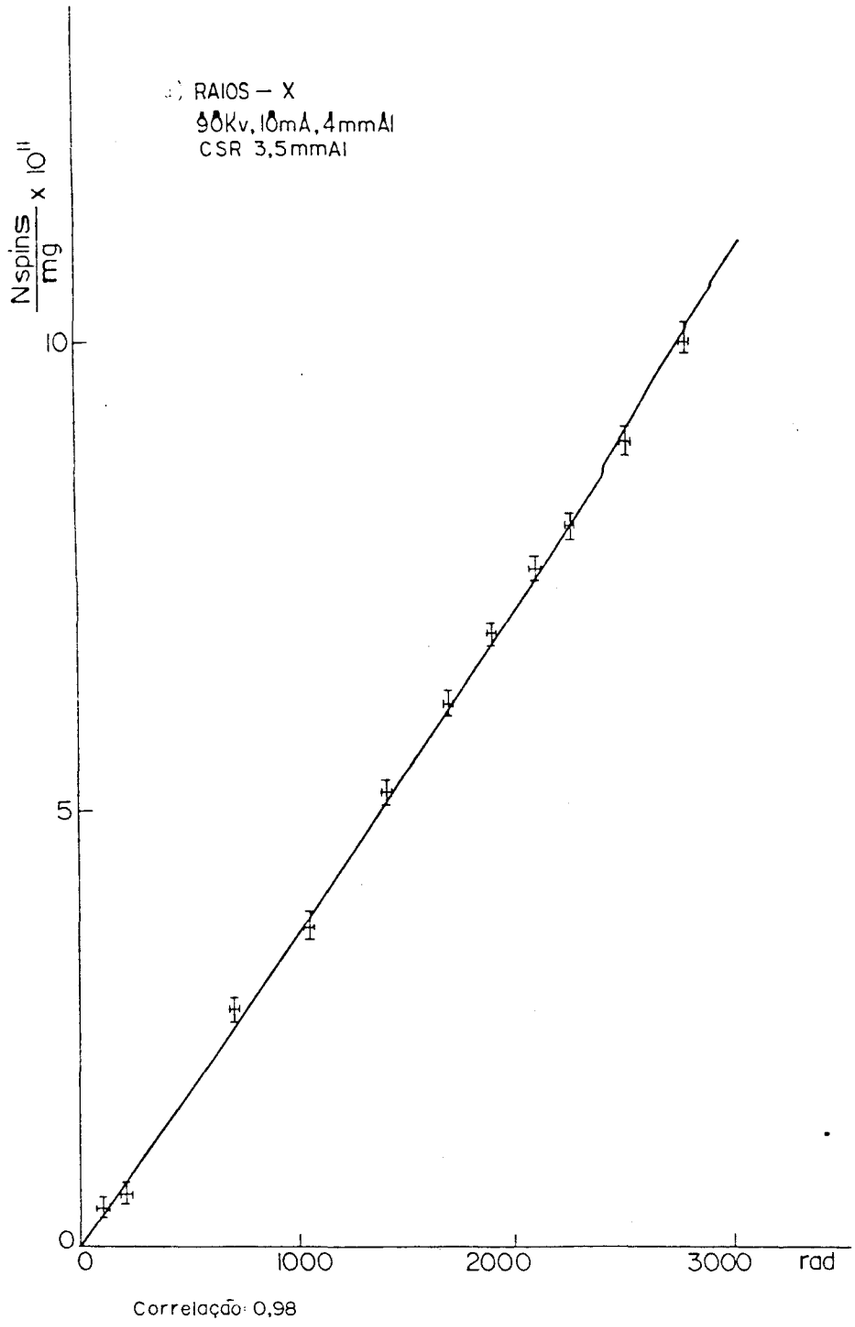

Figura 24- Curva de calibração para raios X: 90 KV, 10 mA, 4 mm Al, CSR 3,5 mm Al.

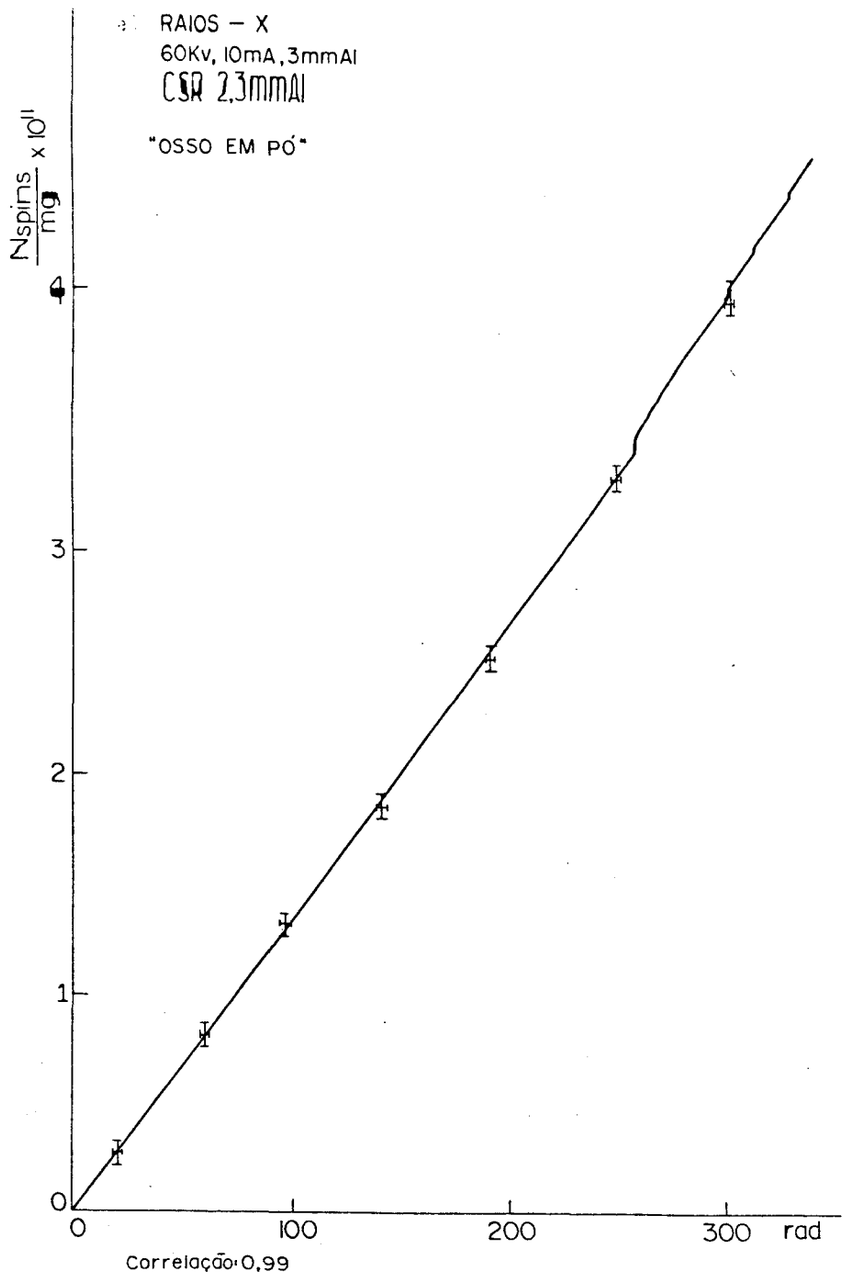

Figura 25- Curva de calibração para raios X para osso em pó: 60 KV, 10 mm Al, 3 mm Al, CSR 2,3 mm Al.

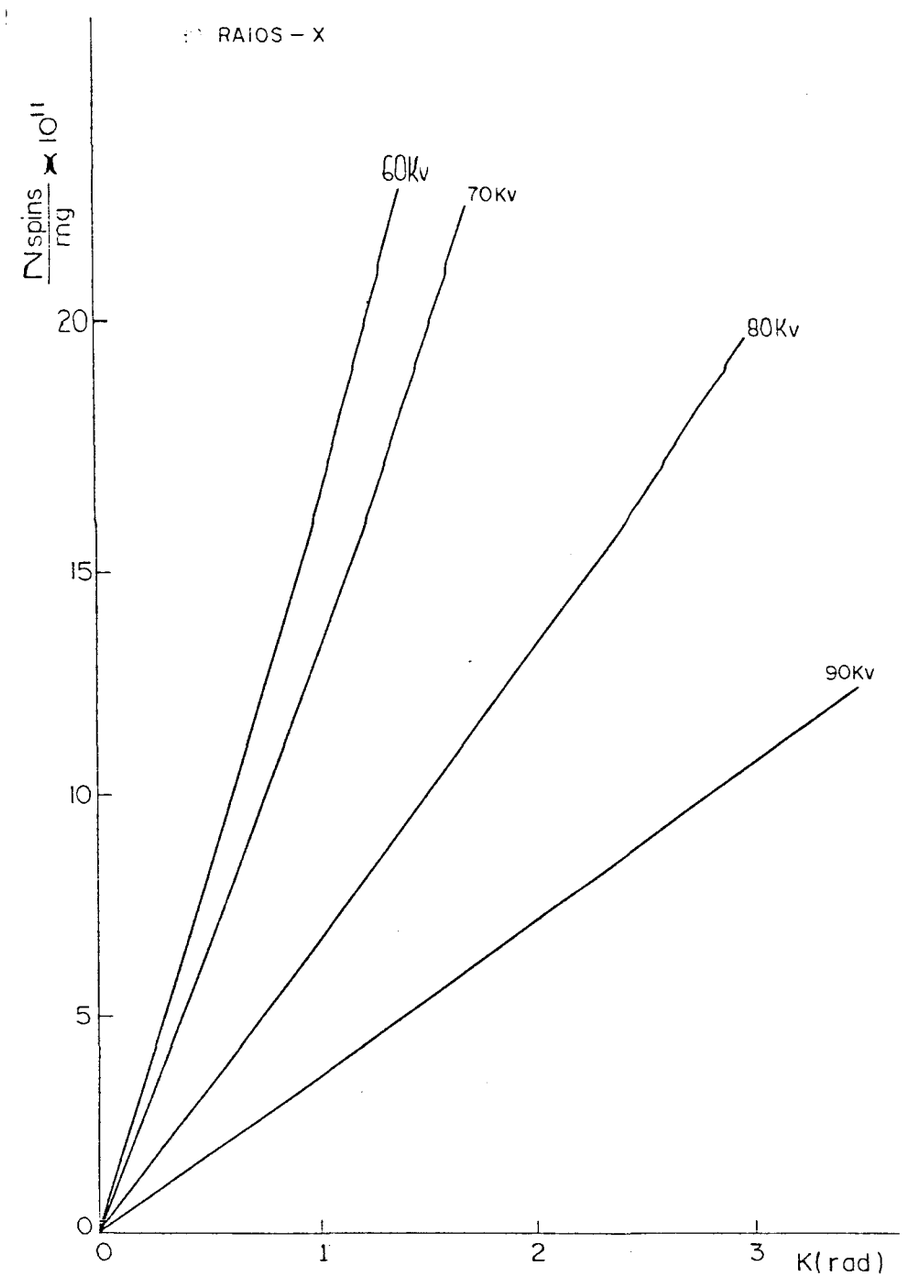

Figura 26- Gráfico onde se mostram as curvas das figuras 21, 22, 23 e 24 juntamente.

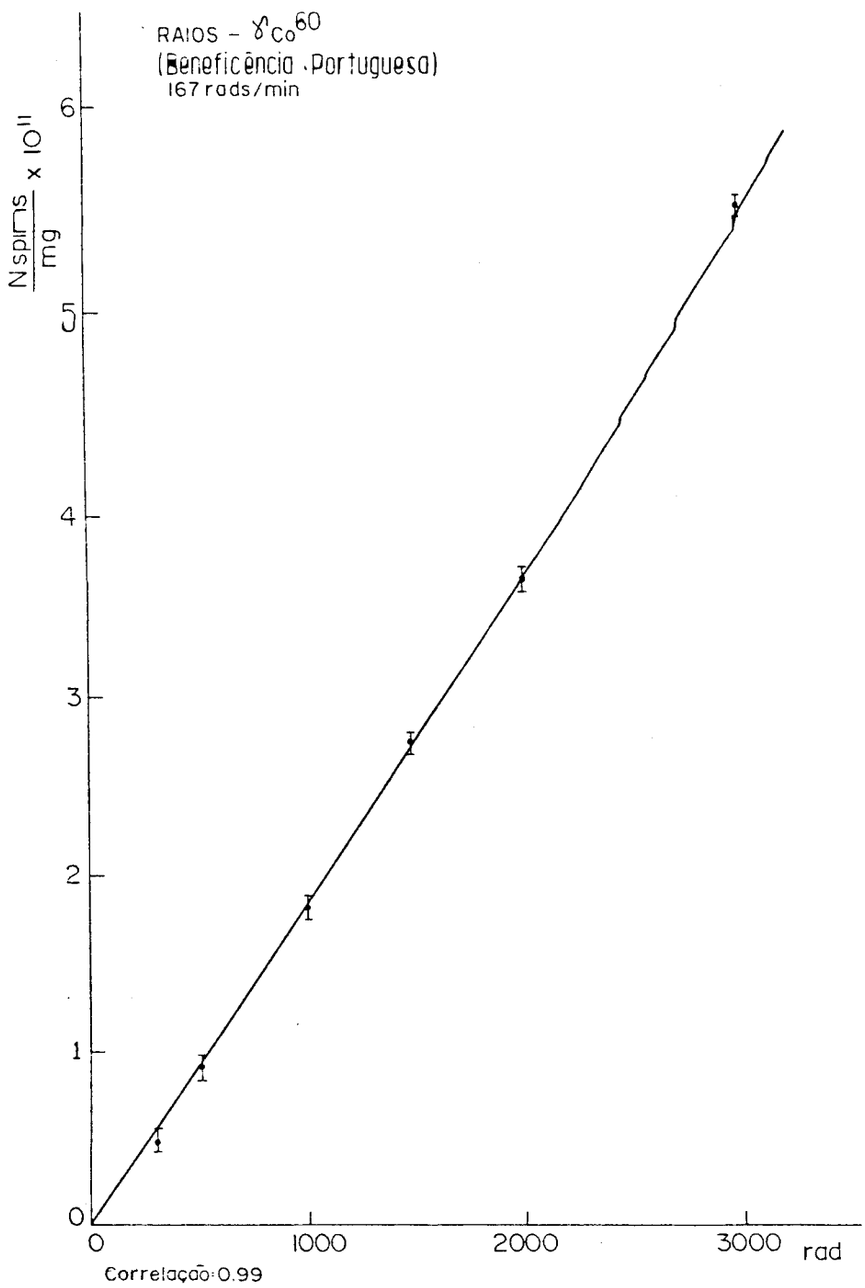

Figura 27- Curva de calibração para raios γ Co^{60} (Beneficência Portuguesa).

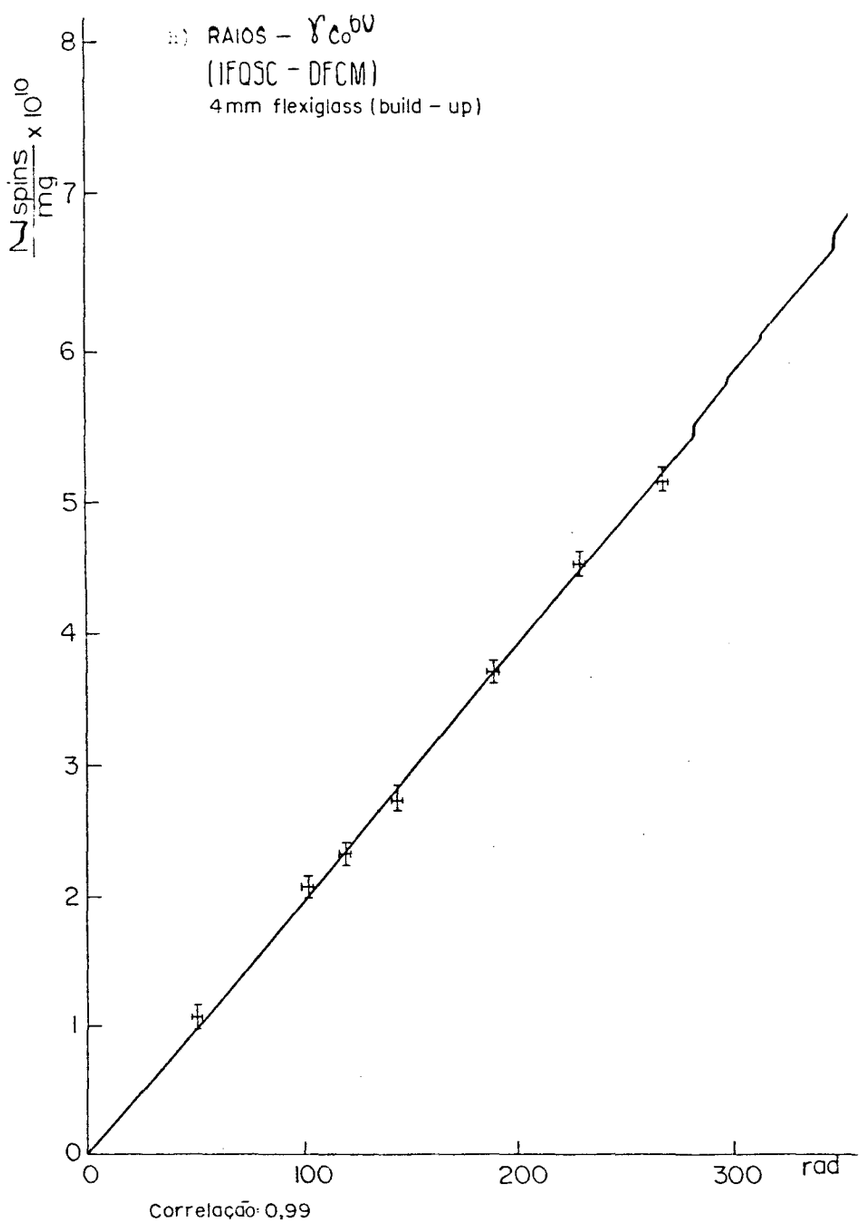

Figura 28- Curva de calibração para raios γ Co^{60} (IFQSC - DFCM).

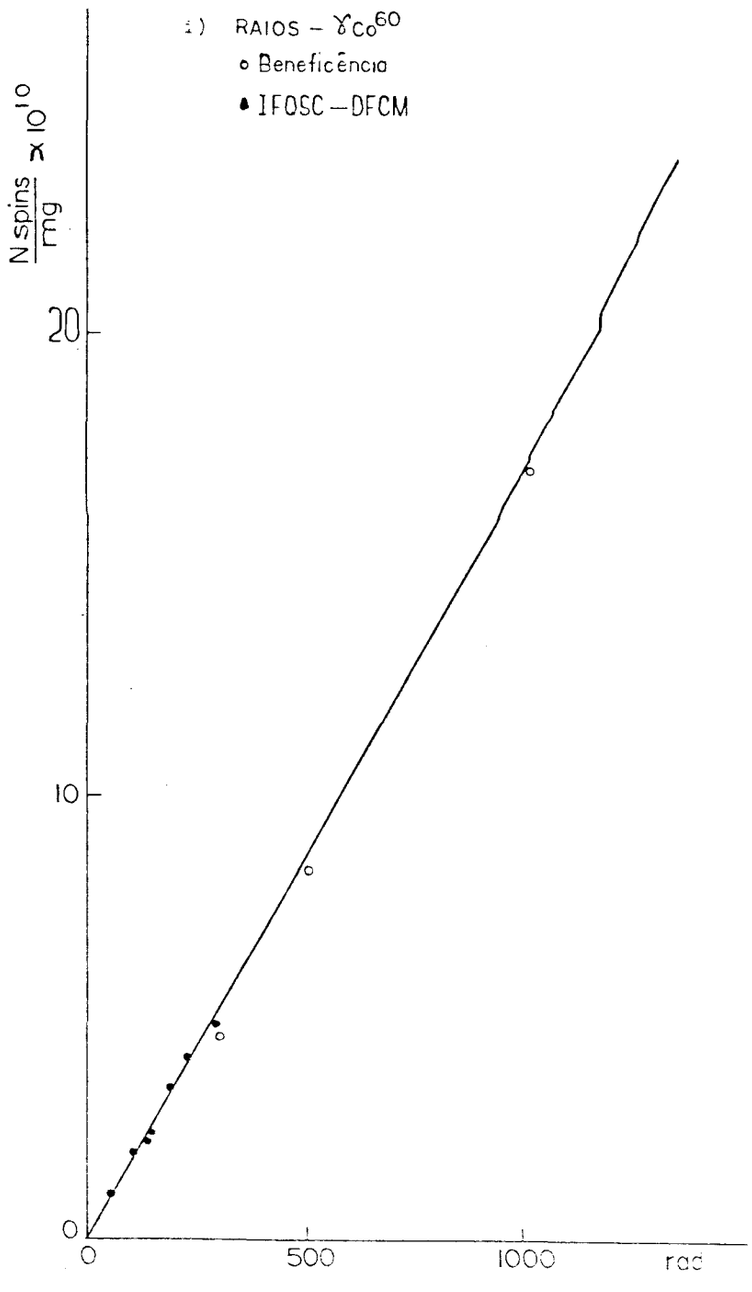

Figura 29- Gráfico onde se mostram as curvas das figuras 27 e 28 juntamente.

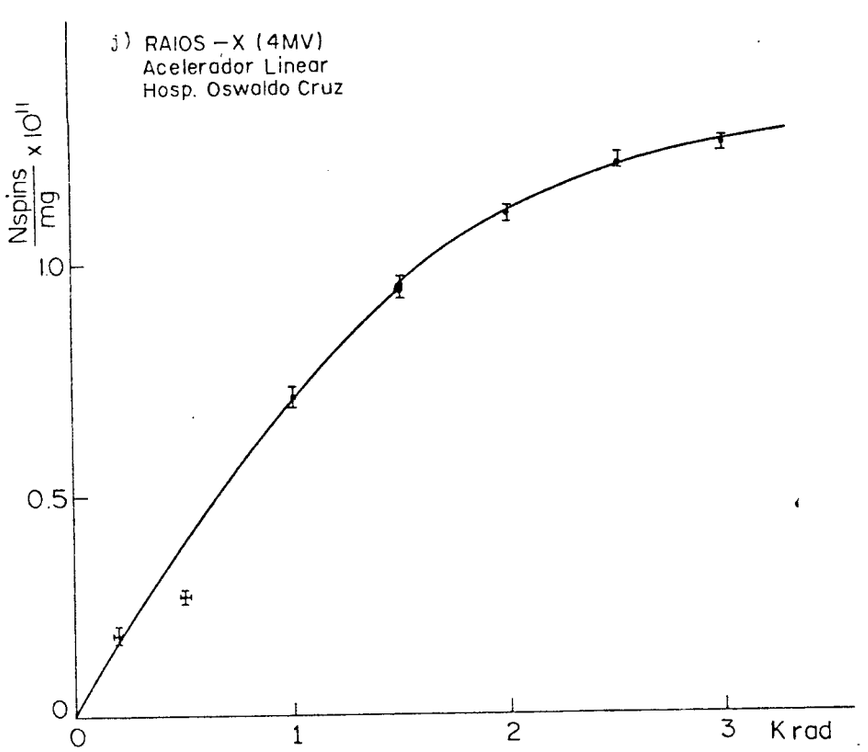

Figura 30- Curva de calibração para raios X (4 MV) - Acelerador Linear (Hospital Oswaldo Cruz).

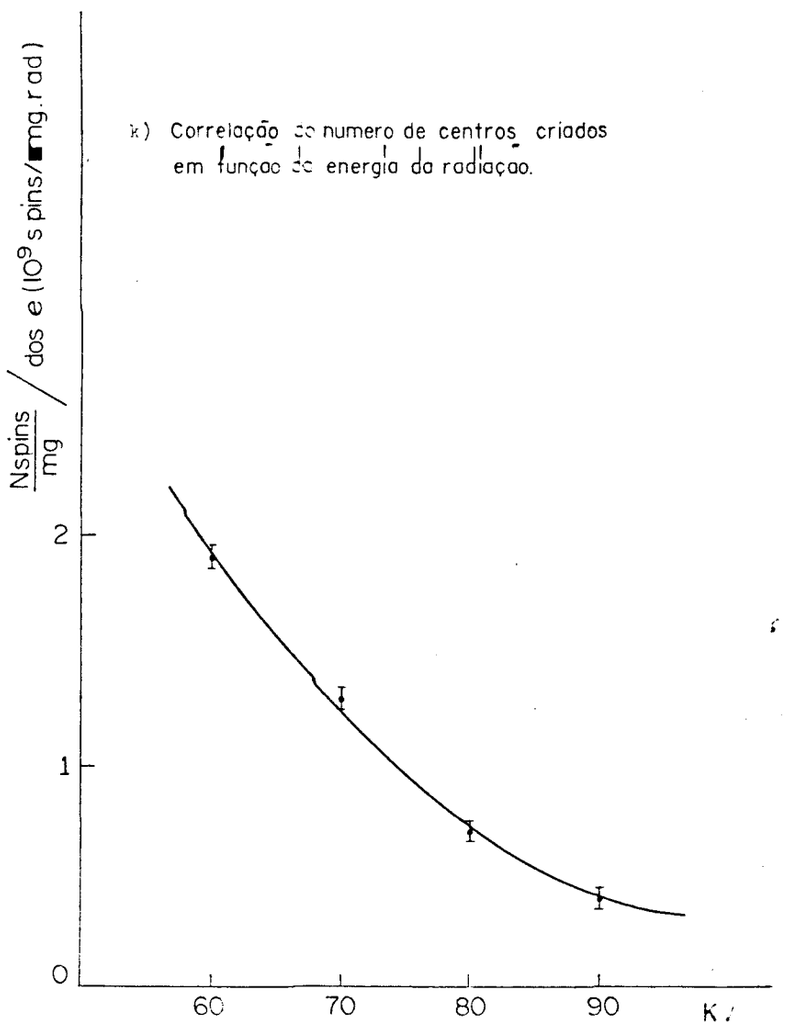

Figura 31- Correlação do número de centros criados em função da energia da radiação.

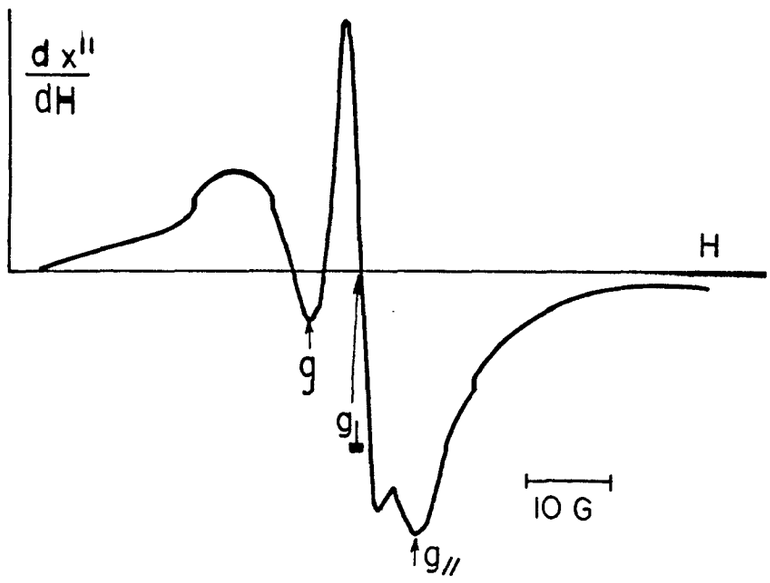

Figura 32- Espectro de RPE de osso irradiado mostrando os fatores g, $g_{\perp}$ e $g_{//}$.

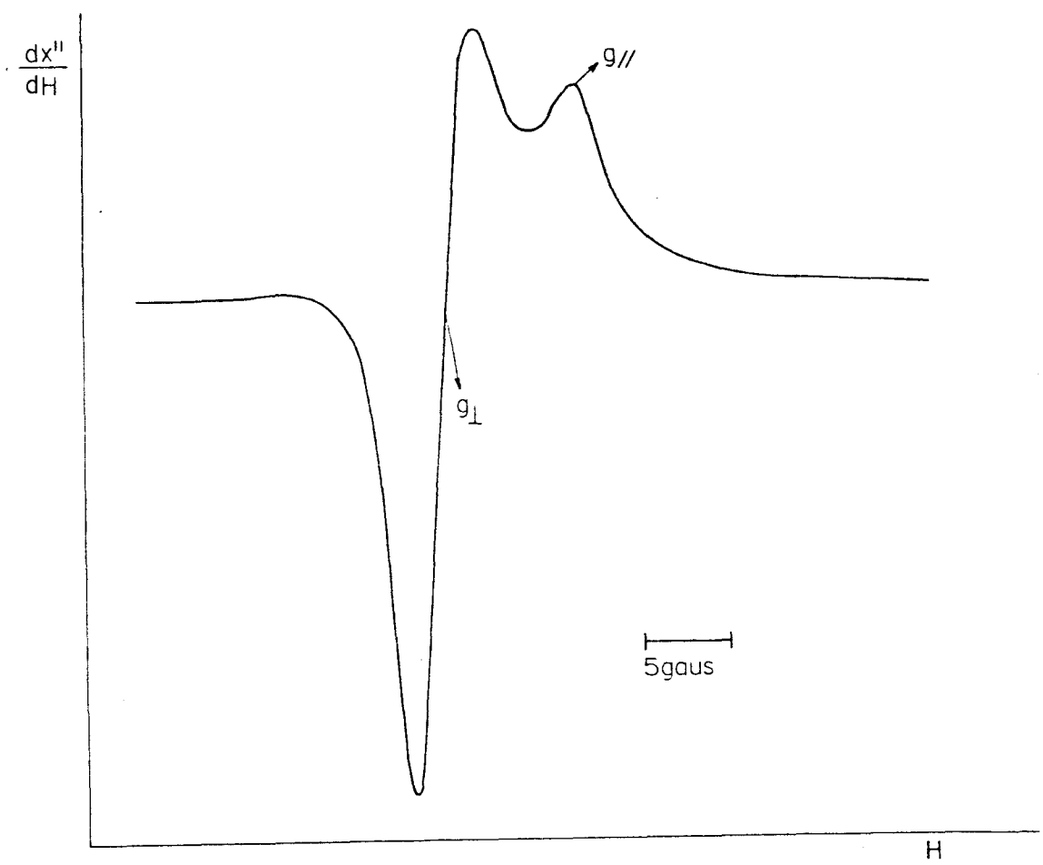

Figura 33- Espectro de RPE da parte mineral do osso.

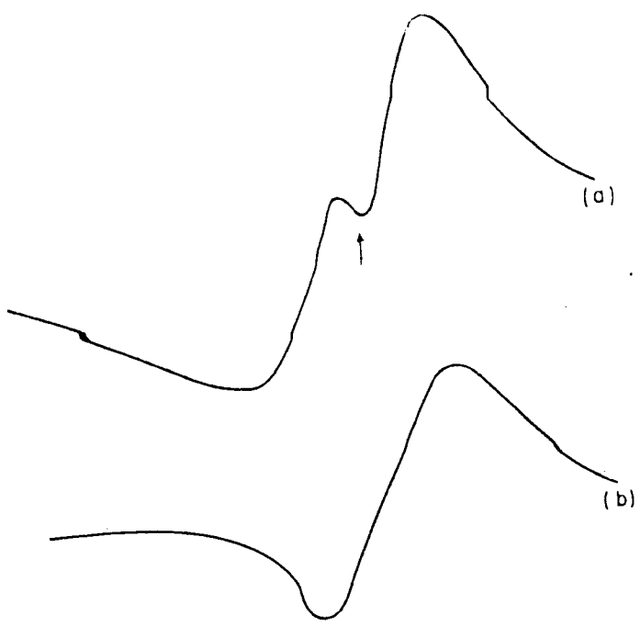

Figura 34- Espectro de RPE para: a) osso irradiado com raios X; b) osso não irradiado.

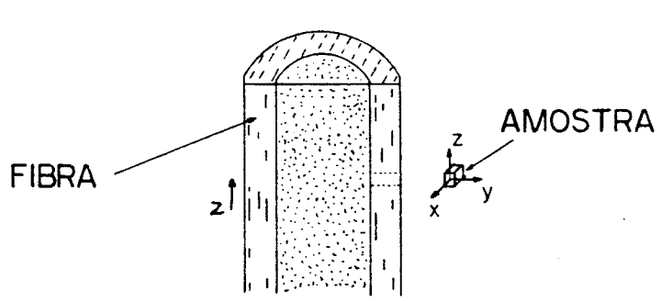

Figura 35- Pedaço de osso mostrando seu eixo longitudinal z com relação à amostra.

Tabela V- Doses mínimas detectadas para raios X e γ Co^{60}.

Energia	Dose (rad)	nº centros/mg	relação sinal/ruído
60 - 90 KV	10	$1,3 \; 10^{10}$	6/1
1,3 MeV	50	$1,1 \; 10^{10}$	6/1

Tabela VI- Tabela mostrando os resultados das medidas para a reprodutibilidade. As amostras foram irradiadas com mesma dose. Nota-se que a variação maior é da ordem 5%.

Amostra	Número de spins/mg $\times 10^4$	Massa das amostras (mg)
1	9,72	53,8
2	9,65	60,5
3	9,50	80,7
4	9,48	52,6
5	9,95	90,7
6	9,82	100,5
7	9,69	235,8
8	9,79	345,4
9	9,58	123,9

Tabela VII- Valores g e larguras de linha para materiais que participam da estrutura inorgânica do osso.

	$g_{\perp}$	$g_{//}$	ΔH(gauss)	g
a)	1,9997±0,0005	1,9973±0,0005	3,52±0,05	
b)	1,9996±0,0005	1,9974±0,0005	4,12±0,05	
c)	2,0006±0,0005	1,9966±0,0005	3,63±0,05	
d)	2,0008±0,0005	1,9966±0,0005	4,01±0,05	
e)			7,52±0,05	2,0018±0,0005
f)			7,50±0,05	2,0024±0,0005

a) osso compacto irradiado

b) osso em pó irradiado

c) $CaCO_3$ irradiado

d) hidroxiapatita artificial irradiada

e) osso compacto não irradiado

f) hidroxiapatita artificial não irradiada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Foi estabelecida uma metodologia para a preparação das amostras de forma a se obter a melhor sensibilidade possível do equipamento de RPE utilizado para a detecção dos centros paramagnéticos, bem como as melhores condições para a amostra, ou seja:

- cortar as amostras com uma forma tal que permita obter a melhor resposta do equipamento de RPE. No caso, as amostras utilizadas foram cortadas em formas de palitos cilíndricos com 1 cm de comprimento x 0,3 cm de diâmetro, que foi a forma encontrada mais adequada para a cavidade utilizada.
- as amostras devem ser secas à vácuo, a fim de eliminar a água nelas contida, fator este que diminui consideravelmente a sensibilidade do espectrometro, devido à sua alta constante dielétrica.
- aquecer as amostras a 70 ^{o}C por 10 min a fim de eliminar o sinal de RPE do colágeno.

O dosímetro feito segundo esta metodologia pode ser considerado um bom dosímetro biológico pois:

- é sensível: foram detectadas doses mínimas de 10 rad para raios X e 50 rad para raios γ Co^{60}. De acordo com Sinclair (1969), seria desejável que fosse possível detectar exposições de 100 R (limite inferior), o que equivale no caso dos ossos a 2,5 R para raios X e ≈50 R para raios γ Co^{60}.
- é pequeno em tamanho: as amostras utilizadas possuiam 1 cm de comprimento x 0,3 cm de diâmetro com massas da ordem de

200 mg.

- reprodutível (≈5%): de acordo com as medidas realizadas (tabela VI), verificou-se que a reprodutibilidade se encontra na faixa desejada de aproximadamente 5%.

- praticamente insensível às condições ambientais: este fato é verificável se se segue a metodologia indicada, secando-se e aquecendo-se as amostras.

- independente da taxa de dose: verificou-se que o número de centros criados é independente da taxa de dose, pelo menos para o intervalo de doses que foi objeto de estudo neste trabalho (10 rad - 3 Krad), conforme pode-se verificar pelos gráficos (figuras 21 a 29), exceto o gráfico 30, conforme foi discutido no ítem 4.3.

- linearidade: este dosímetro mostrou ser linear para doses desde 10 rad até 3 Krad tanto para raios X como para raios γ Co^{60}.

Outros fatores importantes devem ser destacados:

- os centros paramagnéticos criados por radiação ionizante nos ossos é bastante estável (10^6 anos) (Ikeya, 1978).

- os centros paramagnéticos são estáveis também em relação à temperatura (não decaem com temperaturas até 200 ^oC).

- verifica-se o fato de que quanto menor a energia, maior o número de centros criados, em relação à dose absorvida. Portanto, no caso de radiações com energias muito altas, estas podem atravessar o material sem criar centros paramagnéticos (figura 31).

Dentro das aplicações sugeridas para este dosímetro, ou seja, medir doses em casos de acidentes ou monitoração de tratamentos radioterápicos, estes fatores acima descritos são de grande valia.

Em acidentes, por exemplo, a informação que um médico utiliza para determinar o tipo de tratamento adequado à pacientes que sofreram radiação, se divide em intervalos a) abaixo de 100 rad; b) entre 100 e 300 rad e c) acima de 300 rad. Portanto, este método baseado em RPE tem uma enorme eficiência, pois se aplica aos três tipos de acidentes.

Quanto ao tipo de centro paramagnético criado por radiação, parece bastante plausível o fato de que este seja devido aos íons carbonato que participam da estrutura cristalina da hidroxiapatita. Foram determinados os fatores $g_{\perp}$ = 1,9997±0,0005 e $g_{//}$ = 1,9973±0,0005 e largura de linha 3,52±0,05 gauss.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros podem ser encaradas sob dois aspectos: um, a aplicação deste método e outro, a caracterização dos centros paramagnéticos criados por radiação ionizante.

Dentro do primeiro aspecto, pode-se utilizar o presente método para:

- determinar-se a dose de radiação em amostras obtidas em acidentes nucleares;
- determinar-se a dose de radiação em amostras de tratamentos radioterápicos;
- investigações semelhantes com dentes (em andamento em nosso laboratório, por Mascarenhas e Rodas).

Para poder caracterizar melhor os centros, sugere-se:

- utilizar a técnica de ressonância dupla nuclear e eletrônica (ENDOR);
- estudar a dependência angular em banda Q (em andamento em nosso laboratório por Baffa e cols.);
- estudar os efeitos da temperatura sobre os centros.

APÊNDICE I

EFEITOS ESPERADOS EM PESSOAS QUE SOFRERAM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO (Harley, 1968)

Exposição (R)	Efeitos Prováveis
0-50	Nenhum efeito óbvio.
80-120	Vômitos e náuseas por cerca de 1 dia em 5-10% do pessoal exposto.
130-170	Vômitos e náuseas por cerca de 1 dia, seguidos por outros sintomas de males provocados por radiação em aproximadamente 25% do pessoal exposto.
180-220	Vômitos e náuseas por cerca de 1 dia, seguidos por outros males provocados por radiação em aproximadamente 50% do pessoal exposto.
270-330	Vômitos e náuseas em quase todo pessoal no 1º dia, seguido por outros sintomas de males provocados por radiação. Cerca de 20% de mortes em 2-6 semanas depois da exposição; sobreviventes convalescendo por cerca de 3 meses.
400-500	Mesmos sintomas que acima. Cerca de 50% mortes em 1 semana; sobreviventes convalescendo por cerca de 6 meses.
550-750	Vômitos e náuseas em todo pessoal dentro de 4 horas à partir da exposição, seguido por outros sintomas de males provocados por radiação. Até 100% mortes; poucos sobreviventes convalesdo por 6 meses.

1000	Vômitos e náuseas em todo pessoal dentro de 1 a 2 horas. Provavelmente nenhum sobrevivente dos males provocados por radiação.
5000	Incapacitação quase imediata. Todo pessoal deve morrer dentro de 1 semana.

BIBLIOGRAFIA

(1) ANDERSON, W.A.: Classical Versus Quantum Mechanical Description of Electron Spin Resonance. Varian Associates, Palo Alto, California, 9th Anual NMR-EPR Work-shop, 1965.

(2) ANDREW, R.: Nuclear Magnetic Resonance Modulation Correction Phys. Rev. 91: 425 (1953).

(3) ARENDS, D.E.: Ultrastructural studies of synthetic apatite crystals. J. Dent. Res.: 58 (B): 829-834 (1979).

(4) BOYDE, A: Scanning Electron Microscope Studies of Bone. Em Bourne, G.H. ed. The Biochemistry and Physiology of Bone. Vol.I: pg. 259-310. Acad. Press Inc., New York, 1972.

(5) CAMERON, D.A.: The ultrasonic structure of bone. Em Bourne, G. H. ed. The Biochemistry and Physiology of Bone. Vol. I, pg. 192-236. Acad. Press Inc., New York, 1972.

(6) CAMERON, J.R. & SKOFRONICK, J.G. "Medical Physics". John Wiley & Sons, New York, 1978.

(7) COLE, T. & SILVER, A.H.: Production of Hydrogen Atoms in Teeth by X-irradiation. Nature, 200: 700-701, 1963.

(8) DOI, Y.; AOBA, T.; OKAZAKI, M.; TAKAHASHI, J.; MORIWAKI, Y.: Analysis of paramagnetic Centers in X-ray Irradiated Enamel, Bone and Carbonate - Containing Hydroxyapatite by ESR Spectroscopy. Calcif. Tissue Int. 107-112 (1979).

(9) DOI, Y.; AOBA, T.; MORIWAKI, M.; TAKAHASHI, J.: Orientations of carbonate ions in human tooth enamel studied with use of the CO_3^{3-} radical ions as probes. J. Dent. Res. 59,1473-1477 (1980).

(10) DRIESSENS, F.C.M.: Probable phase compostition of the mineral in bone. Z. Naturforsch, 35 c: 357-362 (1980).

(11) EANES, D.E.: Enamel apatite: chemistry, structure and properties. J. Dent. Res. 58 (B): 829-834 (1979).

(12) ENGSTRÖM, A.: Aspects of the molecular structure of Bone. Em Bourne, G.H. ed. The Biochemistry and Physiology of Bone. Vol. I: pg. 259-310. Acad. Press Inc., New York, 1972.

(13) GORDY, W.; ARD, W.B. & SHIELDS, H.: Microwave Spectroscopy of Biological Substances I. Paramagnetic Resonance of

X-irradiated Amino Acids and Proteins. Proc. Nat.Acad.Sci. (Wash.), 41: 983-996, 1955.

(14) FEHER, G.: Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology. Gorgon & Breach, New York (1969).

(15) GROSS, J.: Colágeno em A Célula Viva, Textos do Scientific American: 194-203. Ed. Polígono São Paulo (1969).

(16) HALBACH, K.: Modulation Effect Corrections for Moments of Magnetic Resonance Line Shapes. Phys.Rev., 119: 1230 (1960).

(17) HARLEY, J.H.: "Radiation Hazards" in Dangerous Properties of Industrial Materials. N. Irving Sax ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York (1968).

(18) ICRU - International Comission on Units and Measurements - "Quantitative Concepts and Dosimetry in Radiobiology", ICRU Report 30 - Washington (1979).

(19) IKEYA, M.: Electron Spin Resonance as a Method of Dating. Archaeometry, 20, 2, 147-158 (1978).

(20) INGRAM, D.J.E.: Biological and Biochemical Applications of ESR - Adam Hilger Ltd., London, (1969).

(21) KASE, K.R. & NELSON, W.R. "Concepts of Radiation Dosimetry". Pergamon Press, New York (1978).

(22) KIRCHER, J.F.: "Basic Concepts of Radiation Effects" in Effects of Radiation on Materials and Components, Kircher, J.F. & Bowman, R.E. Eds. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964.

(23) KIRCHER, J.F. "Dosimetry" in Effects of Radiation on Materials and Components, Kircher, J.F. and Bowman R.E. Eds., Reinhold Publishing Corporation, New York (1964).

(24) KÖBERLE, G.: Estudos Físicos e Biológicos em Tecido Ósseo. Ribeirão Preto, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, USP, 1974, 144 p., Tese (Livre Docência).

(25) KÖBERLE, G.; TERRILE, C.; PANEPUCCI, H.C. & MASCARENHAS, S.: On Paramagnetism of Bone Irradiated in vivo. An.Acad.Bras. Cien. 45: 157-160 (1973).

(26) MANUAL DE OPERAÇÃO DO ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA VARIAN Modelo AA-175.

(27) MASCARENHAS, S.: Defeitos Pontuais em Ossos Irradiados. Ciência e Cultura, 24: 259 (1972).

(28) MASCARENHAS, S.; HASEGAWA, A. & TAKESHITA, K.: ESR Dosimetry of Bones from Hiroshima A-Bomb Site. Bull. Amer.Phys.Soc., 18: 579, ref. BK-8 (1973).

(29) MASCARENHAS, S.; BAFFA, O.; IKEYA, M.: ESR Dating of Human Bones from Brazilian Shell-Mounds (Sambaquis) - A ser publicado.

(30) NAKAJIMA, T. & WATANABE, S.: New Method for Estimating Gamma Ray Exposure Sustained in Radiation Accidents. Journ. Nuclear Sci. Tech., 11: 575-582 (1974).

(31) PAKE, G.E.: "Paramagnetic Resonance", Benjamin, Inc., New York, 1962.

(32) PANEPUCCI, H.; MASCARENHAS, S.M. & TERRILE, M.C.: Bone as a Dosimeter. Proceed. 1st. Latin American Conference on Medical Physics and Radiation Protection, São Paulo (1972).

(33) PANEPUCCI, H.; FARACH, H.; ESR spectra of quasirandomly oriented centers: Applications to radiation damage Centers in Bone. Medical Physics, vol. 4 nº 1 jan/feb. (1977).

(34) POOLE, C.P.; FARACH, H.: Teoria de La Resonancia Magnética, Editorial Reverté, S.A., Barcelona (1976).

(35) SERWAY, R.A. & MARSHALL, S.A.: Electron Spin Resonance Absorption Spectra of CO_3^- and CO_3^{3-} Molecules Ions in Irradiated Single-Crystal Calcite. J.Chem.Phys., 46: 1949-1952 (1967).

(36) SINGER, L.S.: Synthetic Ruby as a Secondary Standard for the measurement of Intensities in EPR. J.Appl.Phys., 30: 1463-1464 (1959).

(37) SLAGER, U.T.; ZUCKER, M.J.: The Ocurrence of Electron Spin Resonance Signals in Bone Grafts Sterelized with High Voltage Electrons Beams. Transplant Bull. 30: 536-537 (1962).

(38) SLAGER, U.T.; ZUCKER, M.J. & REILLEY, E.B.: The Persistence of ESR in Bone Grafts Sterelized with Ionizing Radiation. Radiot. Res. 22, 556-563, 1964.

(39) SCAFF, L.A.M. - Bases Físicas de Radiologia - Diagnóstico e Terapia. Sarvier - São Paulo (1979).

(40) SLICHTER, C.P.: Principles of Magnetic Resonance. Harper & Row, New York (1965).

(41) SINCLAIR, W.K. "Radiobiological Dosimetry", 617-676 em Radiation Dosimetry, Vol. III. Attix, F.H. and Tochilin, E. Eds. Academic Press, New York (1969).

(42) STACHOWICZ, W.; OSTROSWKY, K.; MICHALIK, J.; DZIEDZIC; GOCLAWASKA, A.: ESR Study of Bone Tissue Sterelized by Gamma Irradiation. Nukleoniks, 15: 131-143 (1970).

(43) SWARTZ, H.M.: Long-lived electron spin resonance in rats irradiated at room temperature. Radiat.Res. 24: 579-586 (1965).

(44) TERMINE, J.D.; PULLMAN, I. & POSNER, A.S.: Electron Spin Resonance Study of Irradiated Bone and its Constituents. Arch.Bioch. Biophys. 122: 318-330 (1967).

(45) VANNGARD, T. & AASA, R.: ESR Line Shapes of Polycristalline Shamples of S' = 1/2 Transition Element Ions. Em Low, W., Paramagnetic Resonance, pg. 509-519. Academic Press, New York, (1962).