UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

**Gel *Turnbull Blue* aplicado à dosimetria de
radiação ultravioleta e visível**

EUCLYDES BORGUEZAN NETO

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências. Área: Física aplicada à Medicina e Biologia.

Ribeirão Preto - SP
2016

EUCLYDES BORGUEZAN NETO

**Gel *Turnbull Blue* aplicado à dosimetria de
radiação ultravioleta e visível**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:

Física aplicada à Medicina e Biologia.

Orientador:

Luciano Bachmann.

Versão corrigida

Ribeirão Preto - SP

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Borguezan Neto, Euclides

Gel *Turnbull Blue* aplicado à dosimetria de radiação ultravioleta e visível / Euclides Borguezan Neto; orientador Luciano Bachmann. Ribeirão Preto - SP, 2016.

88 f.:il.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Física aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Dosimetria óptica. 2. Dosímetro *Turnbull Blue*. 3. Controle de qualidade. 4. Espectroscopia.

Nome: BORGUEZAN NETO, Euclydes

Título: Gel *Turnbull Blue* aplicado à dosimetria de radiação ultravioleta e visível

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Aprovado em: ____/____/____.

Banca Examinadora

Prof. Dr. : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

À **Deus**, por me chamar diariamente a caminhar com **Ele**, perdendo constantemente, e imerecidamente, minhas falhas, e me lembrando do Seu **Amor**. Porque d**Ele**, por **Ele** e para **Ele** são todas as coisas.

Aos meus pais, **Hélcio** e **Elizete**, por toda criação, educação, carinho e amor que me concederam. Obrigado por todo incentivo e apoio que sempre pude encontrar em vocês. Ao meu pai, sempre feliz por me ter por perto, por todos os churrascos aos fins de semana, por toda preocupação e incentivo. À minha mãe, por todas conversas, conselhos, sabedoria compartilhada e orações. Obrigado, vocês são minha base. Amo vocês.

À mulher da minha vida, **Poliana**, por simplesmente caminhar comigo aceitando todos meus defeitos. Obrigado, meu amor, por ser sempre minha companheira e melhor amiga. Acordar todos os dias e lembrar que tenho você na minha vida, me encoraja a tentar ser alguém melhor. Obrigado por todo amor, carinho e paciência. Eu te amo!

À minha tata, **Camila**, por toda amizade, companheirismo, cumplicidade e amor, obrigado por deixar, desde sempre, meu caminhar mais leve e feliz. Ao meu primo-irmão, **Felipe**, por todo companheirismo, amor e preocupação, mesmo longe sempre torcendo por mim e contando os dias para me ver. Inúmeras vezes, a satisfação que encontrei em voltar para casa, era por simplesmente saber que eu esperado por vocês. Obrigado também por me transmitir a certeza de que sempre poderei contar com vocês! Eu amo muito vocês! Ao restante da minha amada **família**, tanto o mais longe quanto o mais perto, sempre me apoiando e vibrando com minhas realizações. É sempre muito bom lembrar que tenho vocês para multiplicar minhas alegrias.

Ao **Prof. Dr. Luciano Bachmann**, agradeço por ter me aceitado,

orientado e me encorajado desde a graduação, como aluno de iniciação científica, monitor e até como intercambista. Obrigado pela confiança em ter me aceitado como aluno de mestrado, por todo conhecimento transmitido e pela imensa paciência comigo. Sou grato também por apoiar meus sonhos e sempre me lembrar de que no mundo real, as coisas são mais reais do que idealizo em meus sonhos.

Aos amigos da **ABU** e **X turma de Física Médica** por estarem ao meu lado todos esses anos, não conseguiria imaginar minha estadia em Ribeirão Preto sem vocês, tendo em vista tamanha satisfação e alegria que compartilhamos juntos.

Aos amigos do laboratório e grupo de **fotobiofísica**, aos meus amigos e calouros **Jaqueline** e **Rodolfo**, por toda amizade! Aos meus veteranos e amigos que considero como irmãos, por sempre me apoiarem, ajudarem e sempre se preocuparem comigo, **Fabício** e **Marina**, que, por inúmeras vezes, deixaram de fazer seus afazeres para me ajudarem em algo... Obrigado por compartilharem comigo tantos momentos de aflição e alegria! Sei que sempre poderia contar com vocês e espero que vocês saibam que o mesmo é recíproco! Aos meus "brothers", **Eduardo**, **David**, **Victor** e **Dálcio**, obrigado por caminharem comigo e permitirem que eu dividisse meu fardo tantas vezes com vocês. Obrigado à Prof.**Camila** por todo apoio, conversas e ajuda na escrita deste trabalho.

Aos **funcionários**, **técnicos** e **secretários** do Departamento de Física, sempre que precisei estavam dispostos a me ajudar, e sempre recebi ajuda de altíssima qualidade.

À **Capes** , pela bolsa concedida.

RESUMO

BORGUEZAN NETO, E. **Gel *Turnbull Blue* aplicado à dosimetria de radiação ultravioleta e visível**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Física aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP, 2016.

O gel radiocrômico *Turnbull Blue* (TBG) é sensível a raios γ e x. Este composto tem sido utilizado em dosimetria de radiações ionizantes devido à sua capacidade de simular tecido biológico quando exposto à radiação de alta energia. Após sua irradiação, o TBG sofre uma mudança de cor: o aspecto amarelo torna-se azul devido à formação do corante *Turnbull Blue*. Essa alteração de cor produz uma larga banda de absorção na faixa espectral do visível, com pico localizado em 690 nm. A intensidade desta banda é proporcional à dose de radiação absorvida. Entretanto, o comportamento do TBG, quando exposto a radiações menos energéticas, como luz visível e ultravioleta, ainda não é conhecido. Considerando as recomendações de organizações internacionais sobre os riscos do uso de tais radiações, esta pesquisa teve como objetivo caracterizar a resposta do TBG, quando irradiado por diferentes fontes ultravioletas e visíveis, tais como lâmpadas fluorescentes, LEDs e um simulador solar. O tempo entre a exposição do gel e a leitura de sua resposta foi estudado, assim como a influência da utilização de fontes com diferentes irradiâncias e diferentes temperaturas de irradiação. Um espectrômetro, operando na faixa espectral de 350 nm a 900 nm, foi utilizado para mensurar a mudança de cor no gel. Os resultados mostraram que o gel possui diferentes sensibilidades de acordo com a faixa espectral entregue pela fonte: a radiação UVC produziu a alteração de cor

mais intensa, seguida pela UVB, UVA e visível, respectivamente. A temperatura de irradiação e a irradiância da fonte tiveram influência considerável na mudança de cor do TBG. Os resultados mostraram que é possível usar o gel TBG como um dosímetro de radiação óptica, desde que fatores de correção relacionados à irradiância da fonte e temperatura de irradiação sejam levados em consideração.

Palavras-chave: 1. Dosimetria óptica. 2. Dosímetro *Turnbull Blue*. 3. Controle de qualidade. 4. Espectroscopia.

ABSTRACT

BORGUEZAN NETO, E. **Turnbull Blue Gel applied to ultraviolet and visible radiation dosimetry.** 2016. 88 f. Dissertation (M.Sc. - Postgraduate program in Physics applied to Medicine and Biology) - Faculty of Philosophy, Sciences and Literature, University of São Paulo, Ribeirão Preto - SP, 2016.

The radiochromic gel *Turnbull Blue* (TBG) is sensitive to γ and x-rays. This compound has been utilized in ionizing radiation dosimetry, since it acts as biological tissue simulator when exposed to high-energy radiation. Subsequently to its radiation, TBG shows a color shift: the original yellow aspect becomes blue due to the production of the colorant *Turnbull Blue*. Such chromic shift yields a broad absorption band in the visible spectral range, with a peak located at 690 nm. The intensity of this band is proportional to the absorbed radiation dose. However, the behavior of TBG when exposed to less energetic radiation, e.g. ultraviolet and visible light, remains unclear. Considering the recommendations of international organizations regarding the risks of using such type of radiation, this research aimed to characterize the TBG response when irradiated by different ultraviolet and visible sources as well as to determine its sensitivity to the radiation in the UV-Visible spectral range. Furthermore, this investigation evaluated the viability of TBG as an optical dosimeter. During this study, the gel was exposed to different non-ionizing radiation sources, such as fluorescent lamps, LEDs and a sun simulator. The time between the gel exposition and the measurement of its response was studied, as well as the influence of different source irradiances and temperatures of irradiation. A spectrometer operating on the 350-900 nm spectral range has measured the gel

color shift. The results showed different sensitivities according to the spectral range delivered by the source: UVC has produced the most intense change in color, followed by UVB, UVA and visible, respectively. The temperature of irradiation and the irradiance provided by the sources have shown considerable influence on the color shift. The results showed that it is possible to use the TBG gel as optical radiation dosimeter. The use of correction factors for temperature of irradiation and irradiance of the source are mandatory.

Key-words: 1. Optical dosimetry. 2. *Turnbull Blue* dosimeter. 3. Quality control. 4. Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Espectro eletromagnético, com denominações diferentes para diferentes faixas (adaptada de https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_eletromagnético).	1
2.1	Processo esquemático das três etapas realizadas na manufatura e estocagem do TBG.	12
2.2	Absorbância normalizada das cubetas de plástico e quartzo na região do UV-Visível.	13
3.1	Irradiância espectral do simulador solar utilizado nos experimentos deste capítulo. A emissão foi obtida posicionando-se o detector na mesma posição das amostras do gel.	18
3.2	Espectros de absorção das onze cubetas (a) antes da irradiação, (b) após a irradiação e (c) variação da absorbância. Na figura 3.2 (a) contém a legenda com as informações das cubetas, a mesma é aplicável as Figuras 3.2 (b) e (c).	20
3.3	A resposta do gel é observada analisando a variação da absorção em 690nm em função da fluência entregue pela fonte.	21
3.4	Imagem das onze cubetas utilizadas nesse experimento após a irradiação. O número da cubeta representa o tempo de irradiação em minutos.	22
4.1	Perfil da irradiância espectral média e (b) variação percentual da média, obtidas com os 30 valores.	28
4.2	Espectros de absorção antes da irradiação pelas fontes (a) UVC, (b) UVB, (c) UVA e (d) Visível. A legenda com as informações das cubetas está contida no espectro (a).	29

4.3	Espectros de absorção após irradiação pelas fontes (a) UVC, (b) UVB, (c) UVA e (d) Visível. A legenda com as informações das cubetas está contida no espectro (a).	30
4.4	Espectros da variação da absorção, ΔA , das amostras irradiadas utilizando as fontes (a) UVC, (b) UVB, (c) UVA e (d) Visível. A legenda com as informações das cubetas está contida no espectro (a).	31
4.5	Disposição comparativa das respostas das exposições do TBG às fontes: UVC, UVB, UVA e visível.	32
5.1	Disposição dos equipamentos utilizados nesse experimento. Durante a irradiação, a temperatura no interior da amostra foi mensurada utilizando um termômetro que era lido do lado de fora da estufa.	36
5.2	Variando o número de lâmpadas utilizadas na irradiação, varia-se a irradiância. Para uma mesma fluência nos três casos, é necessário que se varie o tempo de irradiação.	37
5.3	Espectros de absorção antes da irradiação, A_0 , na temperatura de irradiação de: (a) 15°C, (b) 25°C e (c) 35°C. A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro (a).	39
5.4	Espectros de absorção após a irradiação, A , na temperatura de irradiação de: (a) 15°C, (b) 25°C e (c) 35°C. A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro (a).	40
5.5	Espectros da variação da absorção, ΔA , irradiadas na temperatura de: (a) 15°C, (b) 25°C e (c) 35°C. A legenda com as informações das cubetas está contida no espectro (a).	41
5.6	Comparação das respostas do TBG quando irradiado sob diferentes temperaturas de irradiação.	42
5.7	Variação da temperatura do gel durante os quinze minutos, para os três valores de temperatura de irradiação propostos.	42
5.8	Perfil da irradiância espectral das fontes utilizadas para irradiação do gel.	43

5.9	Absorção das cubetas antes da irradiação, A_0 , nos casos: (a) 1, (b) 2 e (c) 3. A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro do caso 1(a).	44
5.10	Absorção das cubetas após irradiação, A , nos casos: (a) 1, (b) 2 e (c) 3. A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro do caso 1(a).	45
5.11	Espectros de ΔA das cubetas irradiadas nos casos: (a) 1, (b) 2 e (c) 3. A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro do caso 1 (a).	46
5.12	Variação da absorção, ΔA , em função da fluência para as amostras expostas sob valor de irradiância I_1 , I_2 e I_3 , dos Casos 1, 2 e 3, respectivamente.	47
5.13	Espectros de absorção antes da irradiação, A_0 , das cubetas irradiadas nos casos: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) não irradiada.	48
5.14	Espectros de absorção após irradiação, A , das cubetas irradiadas nos casos: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) não irradiada.	49
5.15	Espectros de ΔA das cubetas irradiadas nos casos: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) não irradiada.	50
5.16	Variação da absorbância em 690nm do gel irradiado e não irradiado em função do tempo de medida das respostas.	51
6.1	Disposição esquemática do experimento para irradiação das cubetas com gel.	54
6.2	(a) Irradiância Espectral média de cada uma das placas utilizadas no experimento. (b) Variação da média obtida dos valores de irradiância mensurados durante os 12 minutos de irradiação	56
6.3	Espectros de absorção, antes da exposição, A_0 , das amostras utilizadas na irradiação pelas placas de (a) 390nm, (b) 470nm, (c) 525nm e (d) 630nm. Na Figura 6.3 (a) contém a legenda das cubetas, a mesma é aplicável às Figuras 6.3 (b), (c) e (d).	57

6.4	Espectros de absorção, 150 minutos após a exposição, das irradiadas sobre as placas de (a) 390nm, (b) 470nm, (c) 525nm e (d) 630nm. Na Figura 6.4(a) contém a legenda das cubetas, a mesma é aplicável às Figuras 6.4 (b), (c) e (d).	58
6.5	Espectros da variação da absorção das amostras expostas sobre as placas de (a) 390nm, (b) 470nm, (c) 525nm e (d) 630nm. Na Figura 6.5(a) contém a legenda das cubetas, a mesma é aplicável às Figuras 6.5 (b), (c) e (d).	59
6.6	Variação da absorção do gel em 690nm em função das fluências entregues pelas diferentes fontes: placa (a) 390, (b) 470, (c) 525 e (d) 630 nm. Em (e) é possível comparar as respostas do gel quando irradiado por diferentes comprimentos de onda.	60

LISTA DE TABELAS

1.1	Separação do espectro eletromagnético em faixas [4].	3
2.1	Componentes empregados na manufatura do TBG e suas respectivas concentrações.	11
5.1	Valores de irradiâncias, tempos e fluências utilizados nos 3 casos de irradiação.	43

LISTA DE ABREVIATURAS

CIE	<i>International Commission on Illumination.</i>
FXG	Fricke Xilenol Gel.
ICRU	<i>International Commission on Radiation Units and Measurements.</i>
IV	Infravermelho.
LED	<i>Light Emitting Diode.</i>
TB	<i>Turnbull Blue.</i>
TBG	<i>Turnbull Blue Gel.</i>
TC	Tomografia Computadorizada.
TFD	Terapia Fotodinâmica.
UV	Ultravioleta.
UVA	Ultravioleta A.
UVB	Ultravioleta B.
UVC	Ultravioleta C.

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Energia associada ao fóton.
f	Frequência de onda.
h	Constante de Planck.
I_S	Irradiância Espectral.
Φ	Fluxo de fótons.
λ	Comprimento de onda.
I	Irradiância.
F	Fluência.
t	Tempo.
I_0	Intensidade luminosa que chega à amostra.
I_t	Intensidade luminosa transmitida.
A	Absorbância.
A_0	Absorbância antes da irradiação.
ΔA	Variação da Absorbância.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas	xv
Lista de Símbolos	xvi
1 Considerações Iniciais	1
1.1 A radiação óptica no espectro eletromagnético	1
1.2 Cálculos Radiométricos	4
1.3 Estrutura e Organização da dissertação	5
2 O gel dosimétrico <i>Turnbull Blue</i> (TBG)	8
2.1 TBG: Estado da Arte	8
2.2 Manufatura e armazenamento do Gel	11
2.3 Espectroscopia de Absorção Óptica	13
3 Resposta à radiação solar	16
3.1 Introdução	16
3.1.1 Objetivo	17
3.2 Metodologia	17
3.2.1 Manufatura do Gel	17
3.2.2 Irradiação do Gel	17
3.2.3 Obtenção da resposta do gel após irradiação	18
3.3 Resultados de discussão	18
3.4 Conclusão Parcial	23

4	Resposta à radiação ultravioleta e visível	24
4.1	Introdução	24
4.1.1	Objetivo	25
4.2	Metodologia	25
4.2.1	Manufatura do Gel	25
4.2.2	Irradiação do Gel	25
4.2.3	Obtenção da resposta do gel após irradiação	26
4.3	Resultados e discussão	27
4.3.1	Caracterização espectral das fontes	27
4.3.2	Resposta do gel à radiação UV-Visível	29
4.4	Conclusões Parciais	32
5	Caracterização do Gel: Temperatura, Irradiância e Tempo de Resposta	34
5.1	Introdução	34
5.1.1	Objetivo	35
5.2	Metodologia	35
5.2.1	Parte 1: Influência da temperatura durante irradiação	35
5.2.2	Parte 2: Influência da irradiância da fonte na resposta do gel	37
5.2.3	Parte 3: Tempo de resposta do gel	38
5.3	Resultados e discussão	38
5.3.1	Parte 1: Influência da temperatura durante irradiação	38
5.3.2	Parte 2: Influência da irradiância da fonte na resposta do gel	42
5.3.3	Parte 3: Tempo de resposta do gel	46
5.4	Conclusões Parciais	51
6	Resposta a fontes utilizadas em terapias fotodinâmicas	52
6.1	Introdução	52
6.1.1	Objetivo	53
6.2	Metodologia	53
6.2.1	Manufatura do Gel	53
6.2.2	Irradiação	53
6.2.3	Obtenção da resposta do gel após irradiação	54

6.3	Resultados e discussão	55
6.4	Conclusões parciais	61
7	Perspectivas futuras	62
	Referências	63

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 A radiação óptica no espectro eletromagnético

O espectro eletromagnético é o intervalo completo de todas as frequências da radiação eletromagnética. Ele é constituído por ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda que variam numa faixa ampla: desde as ondas de baixa frequência, ondas de rádio, até as de maior frequência como as da radiação gama.

As várias faixas de comprimento de onda ou frequência do espectro eletromagnético receberam denominações especiais, conforme é apresentado na Figura 1.1. A separação entre as faixas não é muito rigorosa, podendo se sobrepor e divergir entre literaturas, uma vez que ela foi feita mais por motivos históricos do que propriamente físicos ou biológicos [1, 2, 3].

Figura 1.1: Espectro eletromagnético, com denominações diferentes para diferentes faixas (adaptada de https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_eletromagnético).

O espectro eletromagnético foi construído ao longo do tempo: a radiação infravermelha foi a primeira a ser descoberta, em 1880, depois da luz. A seguir foram descobertas a radiação ultravioleta, em 1881, as ondas de rádio, em 1888, a radiação X, em 1895, a radiação gama, em 1900, e as micro-ondas, em 1932 [4].

A radiação conhecida como radiação óptica é aquela que compreende a radiação infravermelha, luz visível e raios ultravioleta, e é usualmente caracterizada pelo comprimento de onda. A faixa que compreende os raios X e raios γ é caracterizada pela energia do fóton, em elétron-volt (eV) [3, 4].

Conhecer a energia da radiação é necessário quando se deseja classificar a radiação em ionizante e não ionizante. Uma radiação considerada ionizante é aquela capaz de arrancar um elétron de um átomo ou de uma molécula, ao qual ele está ligado por força elétrica, caso contrário, é considerada não ionizante [3]. Raios X e γ são consideradas radiações ionizantes, enquanto que a radiação visível e radiações com maiores comprimentos de onda maiores, são consideradas não ionizantes.

Para Okuno e Yoshimura (2010), há muita polêmica na classificação da radiação UV, sobre essa ser considerada ionizante ou não. No contexto da radiobiologia a radiação UV, é usualmente considerada não ionizante, por ter uma capacidade de penetração na pele menor que a radiação visível [4]. A *International Commission on Radiation Units and Measurements* (ICRU) sugere que a escolha do limiar de energia abaixo do qual a radiação não é mais ionizante depende da aplicação, e que, em radiobiologia, o valor de 10 eV pode ser apropriado, tendo em vista que quatro principais elementos químicos constituintes do corpo humano não são ionizados a energias abaixo de 10 eV.

Entretanto, é sabido que mais de 90% dos elementos da tabela periódica podem perder seu elétron da camada de valência quando recebe radiação com energia menor que 10 eV, o que permite a radiação UV ser considerada ionizante, tendo em vista suas energias apresentadas na Tabela 1.1, onde é apresentada a separação do espectro eletromagnético em várias faixas, com suas respectivas classificações e energias.

Uma das maneiras de se quantificar a energia (E) de um fóton é por meio da

Equação 1.1, que relaciona essa energia com a frequência (f) do feixe de fótons:

$$E = h.f \quad (1.1)$$

Em que h é a constante de Planck e vale: $6,63 \times 10^{-34}$ J.s.

Assim, conhecendo-se a frequência ou o comprimento de onda de uma onda eletromagnética, podemos calcular a energia do fóton que está na Tabela 1.1

Tabela 1.1: *Separação do espectro eletromagnético em faixas [4].*

Radiação Eletromagnética	Frequência (Hz)	Comprimento de Onda	Energia do fóton (eV)
Raios x e γ	>3P	<100nm	>12
UVC	3 - 1,07 P	100 - 280nm	12,42 - 4,42
UVB	1,07 - 0,952 P	280 - 315nm	4,42 - 3,94
UVA	0,952 - 0,75 P	315 - 400nm	3,94 - 3,10
Ultravioleta			
Luz Visível	0,75 - 0,428 P	400 - 700nm	3,10 - 1,77
Infravermelho	385T - 300G	700nm - 1mm	1,59 - 0,0012
Radiofrequência	300G - 10k	1mm - 30km	Muito pequena
Microonda	300G - 300M	1mm - 1m	Muito Pequena

Para Buston, M. J. et al. (2000), a dosimetria de radiação óptica vem sido realizada por vários tipos de detectores. Radiômetros, um tipo de detector eletrônico, são capazes de medir a irradiância em diferentes faixas espectrais de radiação [5, 6], outros detectores químicos [7, 8, 9] têm sido desenvolvidos para diferentes fins na dosimetria ultravioleta. Um deles, de polissulfona, tem sido amplamente utilizado para medição da exposição da pele humana e tem sido calibrado para exposições que causam eritema [10, 11]. Materiais biológicos também podem ser utilizados como detectores de radiação óptica, uma vez que estes apresentam respostas biológicas proporcionais à radiação recebida. Um exemplo é a utilização de filmes de esporos e estudos têm mostrado que incertezas deste tipo de detector é comparável a dos detectores químicos [12, 13].

Filmes radiocrômicos utilizados em dosimetria de altas energias, raios x e γ , têm sido amplamente estudados e utilizados para dosar radiação óptica [14, 15, 16]

Assim como os filmes, géis dosimétricos utilizados em dosimetria de mega e ortovoltagem também têm sido estudados a fim de viabilizar os mesmos como dosímetros ópticos. Schwarcke, M. et al (2016) utilizou o gel polimérico MAGIC-f como dosímetro de radiação solar, enquanto que Bero, M.A. e Abukassem, I. (2009), utilizaram o gel radiocrômico FXG como dosímetro de radiação UVA [17, 18].

1.2 Cálculos Radiométricos

A radiometria representa a medida acurada da energia, e nisso se inclui a medida acurada da distribuição da energia no espaço, no tempo e no espectro eletromagnético. Essa distribuição está respectivamente associada à medida experimental da exposição radiante, potência e irradiância espectral das fontes emissoras de radiação óptica. As completas nomenclatura e caracterização espectral dosímetros de fontes emissoras de radiação óptica (ultravioleta, visível e infravermelho) podem ser encontradas em literatura específica como, por exemplo, no artigo de Sliney, D. H. (2007), e também em livros técnicos, como o publicado por Parr, A. C. et al. (2005) [19, 20].

O emprego de medidas experimentais e cálculos espectral dosímetros são de grande importância para áreas de pesquisa aplicada e trabalhos clínicos que utilizam radiação óptica, assim como para setores produtivos que utilizam essas fontes na fabricação de equipamentos clínicos.

A grandeza radiométrica mais comumente obtida pelos espectral dosímetros é a irradiância espectral, I_s (Equação 1.2). De acordo com o CIE (*International Commission on Illumination*), essa grandeza fornece o valor da potência [W] recebida por determinada superfície [m^2] em um determinado comprimento de onda [nm]. Matematicamente, a irradiância espectral pode ser representada em termos do fluxo de fótons, Φ , da energia E desses fótons e do seu comprimento de onda λ . A unidade de medida da irradiância espectral é dada por $[W/m^2/nm]$.

$$I_s(\lambda) = \Phi E \frac{1}{\lambda} \quad (1.2)$$

Integrando-se a irradiância espectral sobre toda a faixa de emissão, obtém-se o valor da irradiância, I , ou densidade de potência, que não dependerá do comprimento de onda:

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_s d\lambda \quad (1.3)$$

Após essa integração, obtém-se uma grandeza com unidade $[W/m^2]$, que apresenta a distribuição da potência sobre uma determinada área de interesse.

Finalmente, a fluência, F , pode ser calculada como:

$$F = \int_{t_0}^t I dt \quad (1.4)$$

Com unidade de $[J/m^2]$, esse termo representa a distribuição da energia sobre a área e $(t - t_0)$ o intervalo de tempo em que houve a irradiação [21, 19, 22].

Em radiologia e radioterapia, onde há a utilização de raio x e γ , o termo "dose absorvida" é entendido como a energia depositada, por partículas carregadas, a um volume de massa do tecido $[J/kg]$. Em fotobiologia e fotomedicina, o termo tem sido aplicado numa variedade de maneiras distintas, mas aqui se quer lembrar que o termo "dose" não deveria ser utilizado em fotobiologia, pois não se mensura a quantidade de energia depositada por kilograma. Como a penetração óptica no tecido é superficial, o termo acaba sendo entendido como a energia incidente, da fonte, entregue a um elemento de área $[J/m^2]$, definido como fluência ou densidade de energia. O termo fluência recebe outra conotação em radiologia, que é tida como uma grandeza radiométrica que associa o número de partículas (ou ondas) radiantes que atravessa determinada área $[m^{-2}]$ [23, 24]. Essa definição está adequada para o conceito em fotobiologia, pois, também, é o número de fótons que atravessa a área de irradiação, necessitando apenas converter a energia depositada em número de fótons.

1.3 Estrutura e Organização da dissertação

Esta dissertação foi organizada em capítulos que possuem uma estrutura própria, de modo que podem ser lidos independentemente, apesar de ser recomendado que sejam lidos na ordem que aparecem na dissertação.

Inicialmente, no **Capítulo 1**, são apresentadas as considerações teóricas iniciais e básicas para compreensão dos assuntos descritos em toda dissertação, incluindo a descrição da estrutura e organização do trabalho, a fim de nortear a leitura de toda dissertação.

O **Capítulo 2** tratará do gel dosimétrico *Turnbull Blue* que é utilizado em todo o trabalho. Esse capítulo ainda traz informações de dosimetria em gel, sua resposta radioinduzida, informações de como ele foi manufaturado durante os experimentos e de como se obteve sua resposta após irradiado.

O **Capítulo 3** apresentará a primeira etapa experimental deste trabalho. Nesse capítulo, assim como nos capítulos 4, 5 e 6, será apresentado uma breve introdução sobre o assunto estudado no capítulo, objetivando complementar a bagagem teórica dos capítulos 1 e 2, também serão apresentados objetivos específicos em cada capítulo, além da respectiva metodologia, resultados e discussão e conclusão parcial, referente ao objetivo específico do capítulo. No experimento desse terceiro capítulo, o gel foi irradiado num simulador solar, a fim de observar a resposta do gel exposto à radiação eletromagnética na faixa espectral do UV, visível e infravermelho combinados.

No **Capítulo 4** será apresentado o estudo do gel irradiado por diferentes fontes de radiação: UVC, UVB, UVA e visível. A resposta obtida do gel exposto às quatro fontes será comparada a fim de obter qual faixa espectral o gel é mais sensível.

No **Capítulo 5**, características e propriedades importantes do gel, quando utilizado em dosimetria, serão apresentadas. Variações experimentais como: temperatura de irradiação do gel, irradiância da fonte e tempo de leitura do gel pós irradiado serão experimentalmente discutidas, na busca de revelar a influência dessas variáveis experimentais na resposta do gel.

O **Capítulo 6** apresentará a quarta e última etapa experimental: o gel foi exposto a quatro placas de LEDs utilizadas em estudos de terapias fotodinâmicas, para obter a sensibilidade à radiação emitida por essas placas, observando a viabilidade de uso como detector e dosímetro dessas fontes, além de analisar a resposta numa faixa pouca energética, o visível.

No **Capítulo 7** serão apresentadas perspectivas futuras baseadas nas

conclusões parciais obtidas nos capítulos 2, 3, 4 e 5.

O GEL DOSIMÉTRICO *Turnbull Blue* (TBG)

2.1 TBG: Estado da Arte

A dosimetria em gel é entendida como aquela que utiliza dosímetros que levam uma matriz de gel em sua manufatura, além de outros componentes químicos radiosensíveis à radiação que se deseja mensurar. Nesse tipo de dosímetro, após a irradiação, ocorre reações químicas que alteram propriedades físicas e químicas do gel, por exemplo, cor, densidade, etc. Essas alterações nas propriedades do gel são proporcionais à dose absorvida e permitem a leitura da resposta do gel e o estudo da distribuição da energia no volume de interesse.

O surgimento do gel como dosímetro iniciou uma revolução na dosimetria, não apenas pela possibilidade de se obter a distribuição da dose em três dimensões, mas também pelo fato de uma alta porcentagem de água compor o gel, o que permite o mesmo ser equivalente ao tecido humano, isso ocorre porque géis e tecido humano possuem semelhantes características físicas de interação com radiações de alta energia (raios x e γ) [25]. Esse fato é importante para viabilizar o controle de qualidade em determinadas técnicas terapêuticas de alta energia. Em radioterapia, por exemplo, os resultados obtidos no tratamento estão relacionados à exatidão e à precisão da dose entregue ao tumor, tanto em termos de maior controle tumoral quanto de complicações da terapia pós-tratamento.

É possível encontrar estudos sobre géis desde a década de 50, como, por exemplo, géis contendo fenol de Folin, que, após irradiações, tinham a coloração

alterada [26]. Em 1954, a dosimetria utilizando sistemas poliméricos foi proposta e houve o estudo dos efeitos da radiação ionizante no polimetilmetacrilato [27]. Ainda na mesma década, houve estudos que apresentaram mais informações sobre os dosímetros radiocrômicos, classe de dosímetros que tem sua coloração alterada quando expostos à radiação, utilizando espectrofotometria para avaliar respostas de géis de agar [28].

Quando se fala da história de dosímetros radiocrômicos, é relevante mencionar o dosímetro Fricke, inicialmente citado em 1927 [29]. Originalmente, sua composição continha apenas sulfato ferroso e ácido sulfúrico, além de água. Esse dosímetro sofreu melhorias ao longo das últimas décadas, especialmente na década de 80 [30]. Hoje, um dos mais utilizados é o Fricke Xilenol Gel (FXG), que consiste na adição da gelatina de pele suína e do corante alaranjado de Xilenol na solução de 1927 [31, 32]. Basicamente, o que ocorre nesses dosímetros é a oxidação dos íons Fe^{II} a íons Fe^{III} , devido à ionização do meio, o que desencadeia a alteração crômica do gel [25, 30].

Atualmente, o desenvolvimento de materiais radiocrômicos, incluindo os géis, continua sendo uma área de interesse na pesquisa. O desenvolvimento de estratégias para produzir materiais de baixa difusão permite que aplicações com altos gradientes de dose sejam efetivamente mensuradas com sistemas radiocrômicos, proporcionando uma alternativa aos géis de polimerização [33]. Há técnicas de leitura dos géis que possuem a capacidade de obter a informação tridimensional retida nos géis dosimétricos: ultrassom, ressonância magnética nuclear, tomografia computadorizada (TC) de raios-x, entre outras. Entretanto, quando falamos de géis dosimétricos radiocrômicos, majoritariamente, utiliza-se TC óptica, pela facilidade de uso e baixo custo quando comparada às demais técnicas disponíveis [33, 34].

O gel dosimétrico utilizado nesse trabalho enquadra-se na categoria de géis radiocrômicos, isto porque esse dosímetro é baseado na criação radioinduzida do corante insolúvel *Turnbull Blue* (TB) [35].

O gel dosimétrico *Turnbull Blue*, TBG, é composto basicamente de uma matriz de gel, responsável por dar consistência ao dosímetro e permitir a obtenção da informação 3D da dose, ferricianeto de potássio e um sal férrico, ambos responsáveis por fornecer os componentes químicos que originarão a molécula do corante TB.

Durante a exposição do gel, íons férricos (Fe^{III}) originários do sal interagem com os elétrons, provenientes da ionização do meio pela radiação, e são reduzidos em íons ferrosos (Fe^{II}) que, posteriormente, interagem com o ferricianeto de potássio formando o corante *Turnbull blue*, $\text{K}[\text{Fe}^{II}\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]$ [35, 36].

A formação do corante TB é apresentada na Equação 2.1: o Fe^{II} , já reduzido, interage com o ferricianeto, $[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]^{3-}$, que já contém o Fe^{III} . Em solução aquosa contendo íons de K^+ , ocorre a reação, formando o corante contendo Fe^{II} e Fe^{III} .

O gel não irradiado tem uma banda de absorção na região do violeta, com pico em 410nm, o que dá um aspecto translúcido com tonalidades amarelas ao gel, devido aos componentes químicos contendo ferro. Mediante irradiação, e formação do corante TB, cria-se uma banda de absorção na região do vermelho, com absorção máxima em 690nm. O aumento desta banda faz com que o gel varie a coloração, ficando translucido a tons de verde e, posteriormente, azul, com o aumento da radiação absorvida. O fato do gel permanecer translucido a diferentes regiões espectrais do visível, antes e após a irradiação, permite que ele seja avaliado utilizando métodos ópticos, por exemplo, espectroscopia de absorção óptica na região do UV e visível [37].

Em trabalhos dosimétricos com raio x e γ , o gel apresenta difusão inibida, resposta linear de 0 a 400 Gy, preparação fácil, não é sensível ao oxigênio, composição não-tóxica e possibilita o uso da TC óptica para quantificação da dose recebida pelo gel. As principais desvantagens do gel são: uma baixa sensibilidade e o envelhecimento natural, causado pela redução espontânea do gel, resultando na produção do *Turnbull Blue*, originalmente não iniciado pela radiação ionizante [38].

Diferentes compostos e concentrações são testados desde o início do uso do gel a fim de alcançar uma alta sensibilidade, esse é o principal fato que faz com que se encontrem diferentes versões do gel na literatura [35].

Há trabalhos sobre TBG que estudaram a sua eficiência quando exposto a fótons com energia de megaelétrons-volt (MeV) [37, 39] e quiloelétrons-volt (KeV) [40, 41], entretanto pouco se fala da sua utilidade para dosimetria utilizando fótons

de poucos elétrons-volt (eV) contidos na região espectral do ultravioleta e visível. Não há trabalhos que apresentem a sensibilidade comparativa do gel quando exposto a diferentes faixas espectrais dentro da região do UV-Vis.

2.2 Manufatura e armazenamento do Gel

A manufatura do TBG utilizado em todo trabalho foi fundamentada em uma das versões apresentadas no trabalho de Solc e Speváček (2009).

A Tabela 2.1 mostra os componentes utilizados para preparação do gel e suas respectivas concentrações.

Tabela 2.1: Componentes empregados na manufatura do TBG e suas respectivas concentrações.

Componentes	Fórmula molecular	Concentração
Ferricianeto de Potássio	$K_3Fe(CN)_6$	1,5mM
Cloreto de Ferro (III) hexahidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,5mM
Agarose	-	4% de massa

A Figura 2.1 apresenta as três etapas de manufatura do gel.

Na primeira etapa cada um dos três componentes é solubilizado em água Milli-Q (temperatura 25°C para os sais de ferro e 80°C para a agarose) em béqueres sobre um agitador magnético em constante agitação. A massa de cada um dos componentes foi aferida utilizando-se uma balança analítica (precisão 0,1mg) e a temperatura mensurada utilizando-se um termômetro de mercúrio (precisão 0,5°C). Não houve adição de ácidos na solubilização dos sais de ferro. A solução da agarose foi mantida no agitador com o aquecedor desligado até atingir uma temperatura aproximada de 45°C. Em seguida, misturou-se as três soluções, como esquematizado na etapa 2 (figura 2.1). A sequência na mistura das soluções foi sempre respeitada: a solução de Ferricianeto de Potássio foi adicionada primeiramente, seguida pela solução de Cloreto de Ferro (III), em ambiente de baixa luminosidade. A mistura foi deixada à temperatura ambiente até atingir 40°C.

Na etapa 3, a solução final começa a apresentar indícios de solidificação. Neste momento, com o auxílio de uma pipeta volumétrica (precisão 0,005 ml) um

Figura 2.1: Processo esquemático das três etapas realizadas na manufatura e estocagem do TBG.

volume de 3 ml é transferido para cada cubeta de quartzo (dimensões 1 x 1 x 4,5cm). Estas cubetas foram alocadas em um suporte escuro dentro de uma geladeira, à temperatura de 5°C. Três horas foram suficientes para o total endurecimento do gel, tornando o mesmo útil para os experimentos.

O TBG foi estocado em cubetas de quartzo, pois seriam nessas que ocorreriam as exposições à radiação, e subsequente leitura de resposta do gel. As cubetas de quartzo foram escolhidas porque apresentam baixa absorção na região espectral do UV-Visível, garantindo que o gel receberia o valor mais próximo da radiação

emitida pelas fontes. Diferente das cubetas de plástico, por exemplo, que absorvem boa parte da radiação UVC e UVB. Como pode ser visto na Figura 2.2, as paredes das cubetas de plástico absorvem toda radiação eletromagnética compreendida na região espectral de 200 à 280nm, além de um pequeno percentual na região do UVB e UVA.

Figura 2.2: Absorbância normalizada das cubetas de plástico e quartzo na região do UV-Visível.

O mesmo procedimento de manufatura e estocagem do gel foi repetido em todos os experimentos mencionados nos capítulos 3, 4, 5 e 6 desta dissertação. Sendo assim, essas informações serão referenciadas nos próximos capítulos quando necessário, sem a necessidade de sua repetição.

2.3 Espectroscopia de Absorção Óptica

Como já descrito na Seção 2.1, após a irradiação ocorre uma alteração na coloração do gel, de amarelo para verde e depois azul. Sendo assim, escolheu-se a espectroscopia de absorção óptica UV-vis para mensurar a variação da coloração do gel a fim de correlacionar a mesma com a fluência entregue pela fonte de irradiação.

Para se obter a absorção óptica do gel na região espectral de interesse, a amostra foi posicionada no interior do espectrofotômetro, onde recebeu um feixe

de luz incidente, compreendido na região de 350 à 900nm de intensidade conhecida (I_0). Quando esse feixe de luz atinge a amostra, parte dessa intensidade luminosa incidente é transmitida (I_t) através da amostra e quantificada por um detector no interior do espectrofotômetro.

O espectro de absorção geralmente é representado como a absorbância da amostra em função do comprimento de onda (λ). A absorbância (A) relaciona-se com as intensidades I_0 e I_t através da lei de Lambert-Beer [42]:

$$I_t = I_0 10^{-A} \quad (2.2)$$

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} \quad (2.3)$$

Em alguns trabalhos, já é utilizada a espectroscopia de absorção óptica para quantificar a variação crômica do gel [35, 37]. Nesses trabalhos, a banda gerada na região espectral do visível devido a formação do corante TB, tem pico de absorção máxima em 690 nm, logo, nesse comprimento de onda ocorre os estudos das variações dos valores de absorbância antes e após exposição.

Neste trabalho, uma das técnicas adotadas para inferir a fluência entregue pela fonte ao dosímetro TBG foi a de correlacionar essa grandeza com a variação de absorbância em 690nm, ΔA , da amostra irradiada. O valor de ΔA é obtido da seguinte forma:

$$\Delta A = A - A_0 \quad (2.4)$$

Onde:

ΔA : variação da absorbância em 690 nm.

A : absorbância da amostra, após irradiação, em 690 nm.

A_0 : absorbância da amostra, antes da irradiação, em 690 nm.

É importante lembrar que, em medições espectrofotométricas, há a necessidade de se adotar uma medida de referência, comumente conhecida como linha de base ou blank (do inglês, branco). Por definição, o blank é o solvente utilizado na confecção da amostra analisada, sem o soluto absorvedor. Nas medidas

auferidas neste trabalho, utilizou-se a água Milli-Q como blank, a mesma utilizada na composição das amostras, na qual forneceu o background para medida do gel.

Ao longo de todo este trabalho, o equipamento utilizado para as medidas de absorção foi o espectrofotômetro Amersham Ultrospec 2100 pro, do laboratório de Fotobiofísica do departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

RESPOSTA À RADIAÇÃO SOLAR

3.1 Introdução

A principal fonte natural de radiação óptica a qual estamos expostos é o Sol. Pessoas ficam expostas à radiação solar durante muito tempo devido às suas ocupações, dessa forma, torna-se importante conhecermos a irradiância solar em função das horas do dia, da estação do ano, da latitude, da altitude, da presença de nuvens, da espessura da camada de ozônio, etc [4].

A maior parte da radiação óptica emitida pelo Sol é infravermelho, seguida pela radiação visível e uma parte menor é radiação UV. Nem toda radiação óptica emitida pelo sol ultrapassa nossa atmosfera, boa parte da radiação ultravioleta, por exemplo, é absorvida pela camada de ozônio. Entretanto, a parte restante que chega à superfície terrestre é capaz de causar inúmeros efeitos nocivos e benéficos.

Exposições excessivas à radiação solar podem causar desde queimaduras leves da pele até cânceres de pele, por outro lado, pequenas exposições são necessárias, para formação de vitaminas requeridas no corpo humano, por exemplo [43]. Não apenas nas respostas biológicas se fazem necessários estudos da exposição à radiação solar, mas também na produção agrícola, tendo em vista a necessidade vegetal da luz solar nos processos fotossintetizantes, além do controle de fungos e outros microrganismos [44, 45].

Tendo em vista as necessidades e problemas das exposições à radiação solar, uma compreensão completa do ambiente da radiação solar é necessária. Conforme recomendado pela Organização Mundial da Saúde, a monitorização de exposições pessoais à radiação solar é importante para estabelecer a porcentagem de radiação

solar ambiente recebida pela população, nessa missão, dosímetros ópticos tornam-se uma ferramenta importante [45, 46].

3.1.1 Objetivo

O objetivo específico deste capítulo é avaliar se o gel responde à radiação solar, avaliando a sua potencialidade como dosímetro de radiação solar.

3.2 Metodologia

3.2.1 Manufatura do Gel

Na realização do trabalho descrito neste capítulo, foram manufaturadas onze cubetas de gel por experimento, realizado em triplicata. Todas as informações sobre a manufatura e estocagem do gel utilizada neste capítulo estão na Seção 2.2.

3.2.2 Irradiação do Gel

As onze cubetas foram retiradas da geladeira e deixadas no escuro em temperatura ambiente (25°C) por uma hora, tempo necessário para que o gel alcançasse a temperatura ambiente do laboratório.

Durante esse tempo, utilizou-se um espectroradiômetro (USB2000, Ocean Optics, USA) para a obtenção da irradiância espectral da fonte. O detector do equipamento foi posicionado no local onde as amostras seriam expostas, garantindo assim que o valor mensurado de irradiância fosse o mesmo que as amostras receberiam.

A fonte utilizada neste experimento foi um simulador solar (Xe-3, Q-Lab Corporation, USA). O simulador utiliza três lâmpadas de arco de Xenon, que, somadas a filtros, conseguem proporcionar uma reprodução do espectro total da luz solar na região espectral do ultravioleta, visível e infravermelho.

As cubetas foram numeradas de 0 a 10, de modo que o número da cubeta representa o tempo (em minutos) que a mesma foi exposta à radiação emitida pelo simulador, ou seja, as cubetas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 ficaram expostas durante 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 minutos, respectivamente. A outra cubeta, numerada cubeta 0, não foi irradiada. A irradiância da fonte foi mantida constante durante

o tempo de irradiação. Finalizada a irradiação, as amostras foram retiradas do simulador e mantidas no escuro e a temperatura ambiente até o momento da leitura no espectrofotômetro.

3.2.3 Obtenção da resposta do gel após irradiação

O espectro de absorção de cada amostra foi obtido antes e após a exposição. Esses espectros foram utilizados para o cálculo de ΔA , conforme Equação 2.3. O espectro de absorção de cada uma das amostras após a exposição foi obtido 1 hora após o término da exposição. Esse tempo foi necessário, pois é o tempo de deslocamento entre os laboratórios, onde se realizam a exposição e a leitura das amostras. Todos os espectros foram obtidos no intervalo de 350 a 900nm.

3.3 Resultados de discussão

A Figura 3.1 apresenta a irradiância espectral emitida pelo simulador solar. O valor da Irradiância da fonte é obtido integrando-se o espectro na região espectral do ultravioleta, visível e infravermelho (250-800nm).

Figura 3.1: Irradiância espectral do simulador solar utilizado nos experimentos deste capítulo. A emissão foi obtida posicionando-se o detector na mesma posição das amostras do gel.

A emissão espectral da fonte inicia-se em 300nm e tem o valor de irradiância

crescente e sem grandes picos de emissão até 400nm, comprimento de onda onde há o término da região espectral do UV e o início a região visível. Na faixa visível encontram-se muitos picos de emissão, alguns mais predominantes entre 450 e 500nm, região do azul e 600-700nm, região em que predomina o laranja e vermelho. Na faixa do infravermelho, também acontecem picos intensos de emissão.

O valor total de irradiância, 443,81 W/m², foi obtido pela integração de todo o espectro, sendo a região espectral do UV responsável por 11% desse valor, a região do visível responsável pela maior parte, 71%, e os 18% restantes referem-se à faixa do IV.

Obtidas as informações necessárias da fonte, podem-se obter as informações da resposta do gel através dos espectros de absorção das amostras expostas. Na Figura 3.2, podem-se encontrar os espectros obtidos em todas as etapas do experimento.

Na Figura 3.2(a), nota-se que todas as amostras apresentam o mesmo perfil de absorbância antes da irradiação. Existe um pico de absorção entre 360 e 430nm, com valor de absorbância próximo a 2,5. A absorbância torna-se mínima e com variação desprezível para comprimento de ondas maiores que 600nm. Após a irradiação das amostras, Figura 3.2(b), nota-se o surgimento de uma banda larga na região espectral do visível, com pico em 690nm, enquanto ocorre uma ligeira diminuição na banda localizada entre 360 e 430nm, com pico de banda em 415 nm. Ambas variações, diminuição da banda de pico em 415nm e aumento da banda de pico de 690nm, são mais perceptíveis na Figura 3.2(c), que mostra a diferença entre os espectros apresentados nas partes (a) e (b) da Figura 3.2.

A maior variação entre os picos localizados em 690nm ocorre entre as cubetas de número 0 e 1. É possível verificar que a fluência recebida em apenas um minuto de irradiação já é suficiente para a obtenção de uma resposta notória por parte do gel. Considerando que a variação da cubeta exposta a dez minutos, como sendo a variação máxima da resposta do gel, o primeiro minuto de exposição corresponde a 20% da resposta máxima, enquanto que os outros nove minutos correspondem aos restantes 80% da variação máxima. A menor variação ocorre entre as cubetas irradiadas com nove e dez minutos, a variação entre ambas é menor que 5%, esse fato revela que uma provável saturação da resposta do gel não está tão distante.

(a)

(b)

(c)

Figura 3.2: Espectros de absorção das onze cubetas (a) antes da irradiação, (b) após a irradiação e (c) variação da absorbância. Na figura 3.2 (a) contém a legenda com as informações das cubetas, a mesma é aplicável as Figuras 3.2 (b) e (c).

A relação entre a resposta da amostra e a energia entregue pela fonte pode ser melhor compreendida quando se relaciona a variação da absorção em 690nm em função dos valores de fluência que ocasionaram essa variação. A Figura 3.3 mostra essa relação:

Figura 3.3: A resposta do gel é observada analisando a variação da absorção em 690nm em função da fluência entregue pela fonte.

Além da resposta espectral, na Figura 3.4 é possível observar a variação da coloração das cubetas irradiadas, devido à formação do corante TB.

Na Figura 3.2, observa-se que a banda de pico em 690nm é a mesma criada no espectro de absorção do gel irradiado na faixa energética da radiação utilizada em radioterapia [35], e o pico de absorção em 690nm revela a formação do corante *Turnbull Blue*. Analisando a Figura 3.4, é possível visualizar o gradiente de cores entre as cubetas 0 e 11, do amarelo, passando pelo verde e chegando ao azul, consequência da formação do corante TB. Qualquer outra técnica óptica que possa mensurar esta variação crômica pode ser utilizada na detecção da resposta do gel. O fato das amostras permanecerem parcialmente transparentes após a irradiação, amplia a opção de técnicas que podem ser adotadas para obter a resposta do gel.

A distribuição dos pontos na Figura 3.3 nos revela uma relação não linear entre a resposta do gel e os valores de fluência entregue às amostras. A pequena variação de absorbância entre os pontos referentes às cubetas 9, 10 e 11, revela,

Figura 3.4: Imagem das onze cubetas utilizadas nesse experimento após a irradiação. O número da cubeta representa o tempo de irradiação em minutos.

mais uma vez, que a saturação da resposta do gel está próxima, ou seja, que após determinado valor de fluência a resposta do gel permanecerá constante. É possível aceitar a possibilidade de que exista uma relação linear para valores menores de fluência e que a curva apresentada no gráfico já é uma curva obtida após essa possível relação linear entre a resposta do gel e valores menores de fluência.

O espectro emitido pelo simulador solar é um espectro largo (300-800nm), contendo comprimentos de onda da região espectral do ultravioleta (B e A), todo o espectro visível e parte da faixa do infravermelho. Sendo assim, não é possível dizer a qual faixa de radiação o gel é sensível para a formação do corante. Pode ser que a resposta obtida no gel seja de apenas um comprimento de onda específico que interage com o gel ou da combinação de vários outros. A questão é que esta configuração espectral emitida pelo simulador foi capaz desencadear a formação do corante TB no gel.

Uma característica, muitas vezes, requerida de um dosímetro, gel ou não, é a sua linearidade de resposta, ou seja, espera-se que exista uma relação linear entre o sinal do detector e a grandeza medida. Para Emiko Okuno e Elisabeth [3], essa característica não é uma condição necessária ao detector, embora seja desejável. O importante é que haja uma relação matemática conhecida e unívoca entre resposta e estímulo.

Observando as incertezas obtidas nos pontos do gráfico, oriundas das três medidas realizadas para diminuir as incertezas do experimento, nota-se que é possível obter uma relação matemática da curva com pequenas incertezas associadas. Não foi

objetivo deste experimento obter e analisar esta relação matemática, mas apresentar a potencialidade da obtenção de uma.

3.4 Conclusão Parcial

O gel em estudo apresentou resposta mensurável e reprodutível, quando exposto a um simulador solar, o que revela sua sensibilidade à radiação compreendida na região do ultravioleta, visível e infravermelho.

Desta forma, revelou sua potencialidade de uso como detector e dosímetro de radiação solar.

RESPOSTA À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

4.1 Introdução

Não é novo o conhecimento de como a radiação óptica pode atuar no contexto da fotomedicina e fotobiologia. Em 1896 o médico dinamarquês Niels Ryberg Finsen, fundou o Instituto Fototerapêutico, em Copenhague. Pouco depois, em 1903, ganhou o prêmio Nobel de Medicina, por ter sido o primeiro a usar a radiação ultravioleta no tratamento de lúpus vulgaris. Pouco antes disso, em 1877, Downes & Blunt relataram que a luz solar tinha a capacidade de destruir bactérias. Só mais tarde Duclaux, em 1885, e Ward, em 1892, demonstraram que a radiação ultravioleta era a responsável pela ação bactericida. Dois dos colaboradores de Finsen, V. Bie e S. Bang, estabeleceram, em 1900, que, ondas eletromagnéticas com comprimento de onda menor do que 300nm, eram as mais eficientes para matar bactérias [4].

Inúmeras outras descobertas foram realizadas ressaltando o sucesso do uso da luz solar no tratamento de patologias, fato esse que incentivou a população contemporânea a utilizar a luz solar como "desinfetante universal". Entretanto, só na década de 1940, o fisiologista H. F. Blum estudou a correlação entre exposição à radiação ultravioleta e o câncer de pele. Publicou, em 1959, o livro intitulado *Carcinogenesis by ultravioleta light*, correlação que tem sido muito questionada e estudada nos dias de hoje.

Dentro da região do UV, a classificação em UVA, UVB e UVC foi feita visando a seus diferentes efeitos biológicos. Em aplicações clínicas, acadêmicas e industriais

dessa radiação faz-se necessário, muitas vezes, o uso de fontes artificiais. As fontes UVC, popularmente conhecidas como fontes germicidas, recebem esse nome por serem capazes de destruir germes (vírus, bactérias e protozoários), amplamente utilizada como germicida em tratamentos de água [47]. As fontes eritematogênicas, fontes UVB, são chamadas assim por terem a capacidade de causar eritemas, que são queimaduras de pele, além de poderem induzir câncer de pele, assim como as fontes germicidas. As fontes UVA são comumente conhecidas como "fontes de luz negra", devido à sua utilização em casas noturnas e seu efeito, popularmente chamado de, "fluorescente"[4].

Estudos acadêmicos, avaliando os efeitos biológicos que estas radiações geram, apresentam resultados como indução de câncer de pele, danos aos olhos, tratamento de depressão, irradiação de sangue, tratamento para recém-nascidos, bronzamento artificial, desinfecção de ambientes, fototerapias clínicas, etc. Esses trabalhos usam fontes artificiais, assim se torna necessário o controle de qualidade dessas fontes [4, 48, 49].

4.1.1 Objetivo

Obter a resposta do dosímetro TBG quando exposto às fontes UV e visível e avaliar a sensibilidade e dependência espectral do TBG como dosímetro de fontes UVC, UVB, UVA e visível.

4.2 Metodologia

4.2.1 Manufatura do Gel

Foram manufaturadas 52 cubetas de gel em cada experimento, realizado em triplicata. Todas as informações sobre a manufatura e estocagem do gel estão na Seção 2.2.

4.2.2 Irradiação do Gel

As irradiações das amostras foram realizadas em uma estufa refrigerada (410/7DR, Ethiktechnology, Brasil). A estufa possui 9 entradas de lâmpadas na parte interna superior, localizadas $30,00 \pm 0,05$ cm acima do local, onde as

amostras foram posicionadas. As lâmpadas eram removíveis, logo era possível substituir e distribuir as lâmpadas conforme a necessidade de cada uma das etapas do experimento.

O experimento foi dividido em 4 etapas, em cada uma delas utilizou-se uma lâmpada com emissão espectral diferente. A metodologia utilizada nas 4 etapas foi a mesma, alterando-se apenas as fontes de irradiação. Os 4 tipos das fontes utilizadas nas 4 etapas do experimento foram:

- Fonte UVC: uma lâmpada Germicida (G15T8-UVC, Halotech, Brasil)
- Fonte UVB: uma lâmpada Narrow band UVB (Light Tech, Hungria)
- Fonte UVA: uma lâmpada Black Light (F12T12-BL, GE, EUA)
- Fonte Visível: três lâmpadas T8 Led Tube 6000K

A irradiância espectral de cada fonte foi mensurada utilizando-se um espectroradiômetro (USB2000, Ocean Optics, USA). Para tal, antes da irradiação, o detector do equipamento foi posicionado no local onde as amostras seriam irradiadas.

Antes da irradiação, as cubetas permaneceram uma hora no interior da estufa para que alcançassem a temperatura ambiente (25°C). As cubetas foram numeradas de 0 a 12, de modo que o número da cubeta representasse o tempo em minutos em que a mesma foi irradiada, independentemente da fonte utilizada. Desta forma, em todas as etapas do experimento, as cubetas foram irradiadas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 minutos, a cubeta 0 não foi irradiada.

Avaliou-se a irradiância espectral das fontes durante 15 minutos para se obter a estabilidade das fontes durante as irradiações.

Ao fim de cada uma das etapas da irradiação, as cubetas eram retiradas da estufa e, imediatamente, posicionadas no espectrofotômetro para leitura das mesmas.

4.2.3 Obtenção da resposta do gel após irradiação

Em todas as etapas do experimento foram obtidos dois espectros de absorção das cubetas: i) A_0 , antes da irradiação; ii) A , coletado imediatamente após a irradiação. Outras informações sobre a técnica estão contidas na Seção 2.3.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Caracterização espectral das fontes

A Figura 4.1(a) apresenta o perfil da irradiância espectral média de cada uma das fontes e (b) sua respectiva variação percentual da média. Analisando o perfil da irradiância espectral média nota-se que as duas maiores e mais estreitas bandas de emissão são as oriundas das fontes UVC e UVB: seus picos têm valores de 1,11 e 0,73 W/m²/nm localizados, respectivamente, em 253 e 313 nm. A irradiância da fonte UVC é 2,62 W/m², enquanto que da fonte UVB 2,56 W/m². Ainda que o da banda da fonte UVC seja 35% mais intenso que o valor da fonte UVB, os valores de irradiância variam apenas 0,06 W/m², uma diferença menor que 3%. Isso ocorre porque a banda localizada na região espectral do UVC é estreita, enquanto que a banda localizada na região do UVB apresenta um pico estreito, mas há um alargamento em torno do pico. Uma vez que a irradiância é representada pela área sob toda a banda, esse alargamento na base da banda da fonte UVB é o que torna tão próximo os valores de irradiância de ambas as fontes.

A luz emitida pela fonte UVA, assim como as fontes UVC e UVB, tem uma única banda, entretanto, menos intensa e mais larga. Essa banda apresenta valor máximo de 0,23 W/m²/nm no comprimento de onda de 368nm. Sua irradiância vale 5,06 W/m². Diferente das fontes de emissão na região do ultravioleta, a fonte visível tem a irradiância espectral distribuída sob duas bandas: i) uma mais estreita e intensa, com pico no azul, em 444nm; ii) outra menos intensa e mais larga, localizada na região que compreende o verde, amarelo, laranja e vermelho, com pico em 549nm. O valor de irradiância da fonte visível é a maior entre todas as fontes utilizadas: 19,72 W/m².

Os valores apresentados de irradiância, de cada uma das fontes, são os valores médios das trinta medidas realizadas em quinze minutos de leitura. Na Figura 4.1(b), é apresentado o perfil da irradiância de todas as fontes, durante estes 15 minutos de leitura.

Faz-se constar agora que cada uma das fontes fora intitulada fonte UVC, UVB, UVA e Visível, justamente por seus picos de bandas de emissão encontrarem-se nas regiões espectrais do ultravioleta C, B, A e visível, respectivamente.

(a)

(b)

Figura 4.1: Perfil da irradiância espectral média e (b) variação percentual da média, obtidas com os 30 valores.

4.3.2 Resposta do gel à radiação UV-Visível

Na Figura 4.2, consta todos os espectros de absorção das amostras antes da irradiação pelas fontes apresentadas. É possível observar que todas as amostras apresentam mesmo perfil antes da irradiação.

Figura 4.2: Espectros de absorção antes da irradiação pelas fontes (a) UVC, (b) UVB, (c) UVA e (d) Visível. A legenda com as informações das cubetas está contida no espectro (a).

Na Figura 4.3, é possível notar a variação de absorção das amostras, esse fato revela a sensibilidade e resposta do gel quando irradiado por cada uma das quatro fontes. Na Figura 4.4, observando os valores de ΔA , a resposta do gel é mais perceptível.

Ainda que o gel responda para todas as fontes (Figura 4.4), ele responde de maneira diferente. No espectro da Figura 4.4(a), observa-se que a variação máxima da absorbância chega a 0,40, na Figura 4.4(b), a variação máxima é próxima de 0,25. Na Figura 4.4(c) e (d), observa-se as menores variações, ambas têm a variação

Figura 4.3: Espectros de absorção após irradiação pelas fontes (a) UVC, (b) UVB, (c) UVA e (d) Visível. A legenda com as informações das cubetas está contida no espectro (a).

próxima a 0,20. Para se obter a real relação entre variação espectral e energia entregue pela fonte, é necessário observar a resposta em um gráfico de ΔA em 690nm em função da fluência entregue pela fonte, como o apresentado na Figura 4.5.

Observando-se as curvas obtidas entre a relação de ΔA do gel e fluência entregue pelas fontes, foram obtidas apenas relações lineares. Essa informação é evidenciada observando os valores R^2 nos espectros, que pode ser entendido como o quão próximo a distribuição dos pontos gráficos essa da curva obtida, nesse caso, uma reta.

Em dosimetria, é usual chamar de sensibilidade a inclinação da reta obtida na relação entre resposta do gel e energia entregue a ele. Dessa forma, observando-se o coeficiente angular das retas obtidas na Figura 4.5, pode-se avaliar a sensibilidade

Figura 4.4: Espectros da variação da absorção, ΔA , das amostras irradiadas utilizando as fontes (a) UVC, (b) UVB, (c) UVA e (d) Visível. A legenda com as informações das cubetas está contida no espectro (a).

do dosímetro para cada uma das quatro regiões espectrais estudadas neste capítulo. Sendo assim, a reta que apresentou maior coeficiente angular, e, portando, maior sensibilidade, foi a obtida pelas amostras irradiadas pela fonte UVC ($0,193 \pm 0,005$), seguida pelas fontes UVB ($0,124 \pm 0,002$), UVA ($0,075 \pm 0,001$) e visível ($0,0120 \pm 0,0001$).

É possível observar que a sensibilidade do gel está diretamente relacionada à energia da radiação entregue às amostras. A radiação da fonte UVC foi a que causou a maior resposta, enquanto a visível causou menor resposta no gel. As fontes UVB e UVA causaram respostas intermediárias.

Não apenas à energia da radiação, mas, também, à sensibilidade do gel pode ser associada a absorção óptica, sendo que esse apresenta uma absorção maior para comprimento de onda menores e quase nenhuma absorção após os 500nm, conforme

Figura 4.5: Disposição comparativa das respostas das exposições do TBG às fontes: UVC, UVB, UVA e visível.

pode ser visto nos espectros de absorção das amostras antes da irradiação, os quais revelam uma maior absorbância para radiação UV do que para radiação visível.

O espectro da fonte visível é mais largo em relação às fontes UV, o que implica um maior valor de irradiância que, consequentemente, implica um maior valor de fluência. Supondo que dentro desse largo espectro de emissão da fonte visível haja alguma faixa de energia que não sensibilize o gel (possivelmente a menos energética), ainda assim, a irradiância dessa faixa foi contabilizada no cálculo da fluência, pois o espectro de emissão da fonte foi todo integrado, esse fato faz com que a reta tenha um coeficiente angular menor do que o real. Desse modo, para se obter a real sensibilidade do gel, quando irradiado por luz visível, é necessário que a irradiação ocorra utilizando uma fonte que contenha apenas comprimentos de onda com energia suficiente para sensibilizar o gel.

4.4 Conclusões Parciais

O TBG mostrou-se sensível a todas as faixas espectrais estudadas neste capítulo.

Dentro dos valores das fluências utilizadas, a resposta do gel foi linear. Dessa

forma, pode-se analisar a sensibilidade do TBG quando exposto às diferentes faixas espectrais.

O dosímetro é mais sensível à radiação eletromagnética dentro da faixa espectral do UVC, seguido pela UVB e UVA e menos sensível à radiação visível. Logo, a resposta do TBG frente às exposições, viabilizam o uso do mesmo como um dosímetro para fontes que emitem radiação dentro da região do ultravioleta e violeta.

CARACTERIZAÇÃO DO GEL: TEMPERATURA, IRRADIÂNCIA E TEMPO DE RESPOSTA

5.1 Introdução

Na utilização de géis em dosimetria, faz-se necessária a criação de protocolos de controle de qualidade. Esses protocolos podem ser entendidos como uma série de recomendações específicas, que vão desde como a manufatura do gel deve ocorrer, passando pelos procedimentos de irradiações, até como deve ser a obtenção da resposta do gel.

Essas recomendações objetivam a padronização dos métodos, garantindo uma melhor qualidade na reprodutibilidade, minimizando erros associados à experimentação.

Na criação de protocolos, é importante conhecer as características físicas e químicas do gel dosimétrico, bem como a maneira como essas interagem com as características da fonte de radiação e da técnica para leitura do gel.

Como o gel é um dosímetro químico, entende-se que a sua preparação é delicada, devendo ser bem controlada para que apresente respostas reprodutíveis. É sabido que o histórico térmico durante o preparo de alguns géis influencia nas respostas dos mesmos [50]. E, por ser um dosímetro químico, a variação da temperatura do meio durante a irradiação, também pode afetar a resposta do gel [51]. Características da fonte de irradiação, como a taxa de dose, em algumas fontes de radioterapia, por exemplo, são capazes de influenciar na resposta do gel [52].

Conhecer a cinética das reações químicas do gel é de suma importância, assim se pode obter uma resposta mais segura do gel, quando esse atinge uma estabilidade química maior.

Dessa forma, informações da temperatura do gel no momento da irradiação, características da irradiância da fonte de radiação e o tempo para se obter a resposta mais segura do gel, devem ser conhecidos na criação e execução de protocolos de controle de qualidade em dosimetria em gel.

5.1.1 Objetivo

Avaliar a resposta do TBG: i) irradiado em diferentes temperaturas, ii) irradiado sob fontes com diferentes irradiâncias recebendo mesma fluência e iii) no intervalo de tempo de 3 horas subsequentes à irradiação.

5.2 Metodologia

Esse experimento foi organizado em três partes e, em todas elas, o gel foi manufaturado e estocado conforme as etapas descritas na Seção 2.2. Nas três partes do experimento, as irradiações ocorreram no interior da estufa refrigerada (410/7DR, Ethiktechnology, Brasil) e os perfis espectrais das fontes foram obtidos utilizando um espectroradiômetro (USB2000, Ocean Optics, USA). As informações sobre a metodologia empregada na obtenção da resposta do gel estão contidas na Seção 2.3.

5.2.1 Parte 1: Influência da temperatura durante irradiação

Foram escolhidos 3 valores de temperatura em que o gel TB foi irradiado. A fonte de emissão utilizada foi a UVA, já apresentada na Seção 4.2.2. As condições de irradiação foram as mesmas para todas as amostras, com exceção da temperatura. As temperaturas de irradiação escolhidas foram: 15, 25 e 35°C, a estufa refrigerada foi configurada para que alcançasse essas temperaturas e as mantivessem estáveis durante o tempo de irradiação.

As amostras permaneceram 1 horas dentro da estufa antes da irradiação para que o equilíbrio térmico fosse alcançado. A temperatura das cubetas foi aferida com um termômetro digital ($\pm 1^\circ\text{C}$) que teve o sensor colocado dentro de uma das cubetas

irradiadas, chamada cubeta controle, utilizada para controlar a temperatura do gel no interior da estufa durante a irradiação. A disposição dos equipamentos utilizados no experimento é apresentada na Figura 5.1.

Figura 5.1: Disposição dos equipamentos utilizados nesse experimento. Durante a irradiação, a temperatura no interior da amostra foi mensurada utilizando um termômetro que era lido do lado de fora da estufa.

Para cada uma das temperaturas de irradiação, foram irradiadas 4 cubetas, numeradas 0, 5, 10 e 15, irradiadas 0, 5, 10 e 15 minutos respectivamente, além da cubeta controle, que permaneceu dentro da estufa durante a irradiação apenas para informar a temperatura do gel. Portanto, 12 cubetas foram irradiadas e tiveram as respostas mensuradas, sendo 4 delas irradiadas a 15°C, outras 4, a 25°C e, as últimas 4 cubetas, a 35°C. A temperatura foi aferida a cada minuto durante as irradiações.

Imediatamente após o fim das irradiações, as cubetas irradiadas, nas três diferentes temperaturas de irradiação, foram levadas ao espectrofotômetro e tiveram as respostas mensuradas.

5.2.2 Parte 2: Influência da irradiância da fonte na resposta do gel

A fim de se obter três valores diferentes de irradiância durante a irradiação das amostras, variou-se a quantidade de lâmpadas. Logo, foram três os casos de irradiação, chamados: Caso 1, 2 e 3, que utilizaram 1, 2 e 3 lâmpadas UVA no interior da estufa, obtendo as irradiâncias: I_1 , I_2 e I_3 , respectivamente. Em todos os casos, as amostras foram expostas à temperatura ambiente do laboratório, 25°C .

Com a finalidade das amostras dos 3 casos receberem mesmas fluências utilizando fontes com diferentes irradiâncias, fez-se necessário diferentes tempos de irradiação, conforme relação apresentada na Equação 1.4, assim, nos casos com maior irradiância (mais lâmpadas), o tempo de irradiação foi menor.

Em cada um dos três casos de irradiação, foram utilizadas cinco cubetas, cada uma recebeu um valor de fluência: F_0 , F_1 , F_2 , F_3 e F_4 . As cubetas foram nomeadas de acordo com a fluência recebida, portanto, foram chamadas de F_0 , F_1 , F_2 , F_3 ou F_4 . Na Figura 5.2, é apresentado um esquema simplificado dos três casos descritos.

Figura 5.2: Variando o número de lâmpadas utilizadas na irradiação, varia-se a irradiância. Para uma mesma fluência nos três casos, é necessário que se varie o tempo de irradiação.

Os quinze tempos de irradiação foram calculados após a obtenção dos valores de I_1 , I_2 e I_3 . Esses valores serão apresentados na Tabela 5.1.

Após o fim da irradiação, as amostras foram levadas ao espectrofotômetro para obtenção da resposta do gel.

5.2.3 Parte 3: Tempo de resposta do gel

Nesta parte, as irradiações ocorreram utilizando-se a configuração das fontes descritas nos três casos de irradiação da Seção 5.2.2.

Em cada caso de irradiação, uma única cubeta foi irradiada, totalizando três cubetas irradiadas. Uma quarta cubeta não foi irradiada, tida como cubeta controle.

A fim de se obter a resposta do gel, num intervalo de até três horas, após o término da irradiação, as três cubetas irradiadas receberam um mesmo valor de fluência, de modo que cada uma foi irradiada com um valor de irradiância da sessão anterior: I_1 , I_2 ou I_3 . O tempo em que cada uma foi irradiada foi calculado após os valores de irradiâncias terem sido obtidos.

Após a irradiação, as cubetas foram imediatamente posicionadas no espectrofotômetro e tiveram a absorbância mensuradas de três em três minutos, durante cento e oitenta minutos (três horas). Esse procedimento também foi realizado para a cubeta controle que, mesmo não sendo irradiada, teve sua absorbância avaliada durante as três horas.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Parte 1: Influência da temperatura durante irradiação

Na Figura 5.3, estão apresentados os espectros de absorção das cubetas não irradiadas, todas apresentam mesmo perfil, como esperado. A Figura 5.4 mostra a resposta do gel após a irradiação, em que é possível notar uma diferença na resposta das amostras. Há um aumento nas bandas de absorção das cubetas irradiadas a 35°C, quando comparadas às bandas obtidas nos espectros das amostras irradiadas a 15 e 25°C. Essa ligeira diferença entre as respostas é evidenciada na Figura 5.5, que contém os espectros de ΔA .

As variações da absorção em 690nm, em função dos tempos de irradiação, são apresentadas na Figura 5.6. As distribuições dos pontos das três retas obtidas fornecem uma relação linear, evidenciada pelos valores de R^2 obtidos: todos são superiores a 0,99. De acordo com a análise apresentada na Seção 4.3.2, já era esperado o comportamento linear obtido, entretanto, o que se buscou comparar foram as inclinações das retas nas três temperaturas de irradiação, utilizando os

Figura 5.3: Espectros de absorção antes da irradiação, A_0 , na temperatura de irradiação de: (a) 15°C, (b) 25°C e (c) 35°C. A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro (a).

respectivos coeficientes angulares.

As amostras irradiadas a 15, 25 e 35°C, apresentaram retas com coeficientes angulares iguais a: $(138 \pm 1) \cdot 10^{-4}$, $(233 \pm 4) \cdot 10^{-4}$ e $(270 \pm 4) \cdot 10^{-4}$, respectivamente.

Dessa forma, é possível assumir que, em temperaturas maiores, o gel responde fornecendo um coeficiente angular maior no ajuste linear obtido, quando comparado a amostras irradiadas em temperaturas menores.

Relacionando os valores de temperatura do gel com seus respectivos coeficientes angulares, observa-se que o aumento de 10°C na temperatura de irradiação foi suficiente para aumentar em 50% a sensibilidade do gel (15 e 25°C). Comparando a sensibilidade do gel irradiado a 15 e 35°C, nota-se que 20°C de diferença foram capazes de dobrar a sensibilidade do gel: $(138 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ para $(270 \pm 4) \cdot 10^{-4}$. Assim, é possível assumir que a formação radioinduzida do corante TB

Figura 5.4: Espectros de absorção após a irradiação, A , na temperatura de irradiação de: (a) 15°C , (b) 25°C e (c) 35°C . A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro (a).

é uma reação endotérmica, portanto a presença de calor favorece a reação química de formação do corante TB.

As variações da temperatura do gel durante a irradiação são apresentadas na Figura 5.7. É possível notar que houve pequenas variações do valor da temperatura configurada na estufa. A partir desses valores, foi calculada a temperatura média das cubetas durante a irradiação.

Para os tempos de irradiação propostos: 15, 25 e 35°C , a média da temperatura das cubetas durante a irradiação foram $(14,7 \pm 0,4)$, (25 ± 1) e $(35,7 \pm 0,4)^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Variações de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ocorreram nas cubetas irradiadas a 15 e 35°C . A maior variação ocorreu para a cubeta de 25°C , chegando a variar 2°C da temperatura inicial e permanecendo quase o todo o período de irradiação com temperatura maior que a da estufa.

Figura 5.5: Espectros da variação da absorção, ΔA , irradiadas na temperatura de: (a) 15°C, (b) 25°C e (c) 35°C. A legenda com as informações das cubetas está contida no espectro (a).

A hipótese de a variação da temperatura do gel ser devida a formação do corante TB foi descartada. Esse descarte ocorreu, pois faria da reação química do gel uma reação exotérmica, ou seja, uma reação que libera calor em sua formação, e já é sabido que a reação química radioinduzida no gel é uma reação endotérmica, como já discutido neste capítulo. Portanto, as variações das temperaturas das amostras nos 3 casos, provavelmente, ocorreram pela abertura da estufa para troca de amostras durante a irradiação, o que ocasionou uma alteração na temperatura do interior da estufa, e até mesmo pelo aumento da temperatura no interior da estufa devido ao calor dissipado pela lâmpada UVA, ligada durante irradiação.

Figura 5.6: Comparação das respostas do TBG quando irradiado sob diferentes temperaturas de irradiação.

Figura 5.7: Variação da temperatura do gel durante os quinze minutos, para os três valores de temperatura de irradiação propostos.

5.3.2 Parte 2: Influência da irradiância da fonte na resposta do gel

O perfil espectral e os valores de irradiância das fontes nos três casos de exposição são apresentados na Figura 5.8.

A Tabela 5.1 correlaciona os valores de irradiância obtidos com os tempos de

Figura 5.8: Perfil da irradiância espectral das fontes utilizadas para irradiação do gel.

irradiação calculados de acordo com a Equação 1.4. Os valores de irradiância foram obtidos experimentalmente, os valores de fluência foram escolhidos e, só então, foi calculado o tempo de cada irradiação.

Tabela 5.1: Valores de irradiâncias, tempos e fluências utilizados nos 3 casos de irradiação.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
	Irradiância (W/m ²)		
	I ₁ = 4,37	I ₂ = 9,54	I ₃ = 13,94
Fluência (kJ/m ²)	Tempo (± 1s)		
F ₀ = 0	T ₁₀ = 0	T ₂₀ = 0	T ₃₀ = 0
F ₁ = 1,31	T ₁₁ = 300	T ₂₁ = 138	T ₃₁ = 94
F ₂ = 2,62	T ₁₂ = 600	T ₂₂ = 275	T ₃₂ = 188
F ₃ = 3,93	T ₁₃ = 900	T ₂₃ = 412	T ₃₃ = 282
F ₄ = 5,24	T ₁₄ = 1200	T ₂₄ = 550	T ₃₄ = 376

Nas Figura 5.9, 5.10 e 5.11, são apresentados os espectros das amostras antes da irradiação, depois da irradiação e a variação da absorção, respectivamente.

Figura 5.9: Absorção das cubetas antes da irradiação, A_0 , nos casos: (a) 1, (b) 2 e (c) 3. A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro do caso 1(a).

Na Figura 5.12, é possível observar que, nos três casos de irradiação, a resposta do gel foi linear. O gel conseguiu manter a linearidade de resposta ao variar o valor de irradiância da fonte e, conseqüentemente, valor de tempo de irradiação. Entretanto, ao observar os valores obtidos dos coeficientes angulares das retas ajustadas, nota-se uma pequena diferença entre elas. O gel irradiado com a fonte menos intensa, foi irradiado por mais tempo, e apresentou maior coeficiente angular. Seguido pelo gel irradiado pelo tempo intermediário e, por fim, o gel irradiado por menos tempo apresentou menor valor de sensibilidade.

Esse fato revela que, ainda que as cubetas tenham recebido o mesmo valor de fluência, apresentam valores de respostas distintos. Dessa forma, é possível levantar a hipótese de que a resposta do gel não está relacionada apenas à energia entregue pela fonte, mas, também, pelas maneira que essa é entregue. Tempos maiores de irradiação sob fontes com menor irradiância, causam maiores respostas no gel.

Figura 5.10: Absorção das cubetas após irradiação, A , nos casos: (a) 1, (b) 2 e (c) 3. A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro do caso 1(a).

Essa variação entre as respostas é possível de ser compreendida levantando a hipótese de que as cubetas irradiadas no caso 1 (mais tempo irradiadas) tiveram mais tempo para produzir o corante TB durante a irradiação, enquanto que as amostras irradiadas por menos tempo (caso 3), ainda que, recebendo mesma fluência, não tiveram tempo necessário para formar o corante.

Portanto, torna-se compreensível a existência de uma velocidade de reação radioinduzida no gel. Uma vez que a velocidade de reação de resposta do gel é mais lenta que a taxa de fluência entregue ao gel, assim de nada adiantam fontes com altas irradiâncias. A resposta do gel não será otimizada, se o gel não tiver a capacidade de produzir resposta na velocidade da entrega de fluência da fonte. A otimização da irradiação ocorreria em um caso no qual a taxa de entrega de energia pela fonte, irradiância, ocorresse no valor máximo da taxa de resposta do gel.

Da mesma forma que, em protocolos de dosimetria em gel, é levado em conta

Figura 5.11: Espectros de ΔA das cubetas irradiadas nos casos: (a) 1, (b) 2 e (c) 3. A legenda contendo as informações das cubetas está contida no espectro do caso 1 (a).

a taxa de dose de determinada fonte radioativa, em dosimetria de radiação UV e Visível utilizando gel, também torna-se importante levar em conta a irradiância da fonte na obtenção da resposta do gel.

5.3.3 Parte 3: Tempo de resposta do gel

As três cubetas irradiadas receberam uma fluência de $1,31 \text{ kJ/m}^2$. Irradiadas com as mesmas irradiâncias da Seção 5.3.2: $I_1 = 4,37$, $I_2 = 9,54$ e $I_3 = 13,94 \text{ W/m}^2$, o que fez com que as cubetas irradiadas nos casos 1, 2 e 3, permanecessem expostas à radiação: 300, 138 e 94 segundos.

Na Figura 5.13, pode-se observar o perfil espectral das cubetas antes da irradiação. A resposta espectral delas, durante as 3 horas após a irradiação, pode ser vista na Figura 5.14. A variação entre os espectros da Figura 5.13 e 5.14 são apresentados na Figura 5.15, onde é possível observar a variação da absorvância

Figura 5.12: Variação da absorção, ΔA , em função da fluência para as amostras expostas sob valor de irradiância I_1 , I_2 e I_3 , dos Casos 1, 2 e 3, respectivamente.

durante as 3 horas de medida.

Na Figura 5.15, observa-se que, diferente dos espectros apresentados em outros capítulos desta dissertação, o pico de banda em 690nm, após as primeiras medidas de absorbância deslocou-se para o sentido de maior comprimento de onda. Na cubeta irradiada no caso 1, por exemplo, o pico na primeira medida está localizado em 689nm, três horas após, esse pico localiza-se em 749nm. O pico, não só ficou mais intenso, como deslocou 60nm.

Esse deslocamento de pico é identificado na cubeta não irradiada também, esse fato favorece a hipótese de que o envelhecimento natural do gel forma espécies químicas com absorção em comprimentos de onda maiores que 690 nm, o que justifica o deslocamento do pico, enquanto ocorre o envelhecimento do gel.

A variação da absorção em 690nm das cubetas irradiadas e não irradiada, é apresentada na Figura 5.16, onde observa-se a variação de resposta do gel em função dos 180 minutos de medida. O fato das respostas não apresentarem um valor constante de absorbância e terem as absorbâncias crescentes, revela que a produção do corante TB, após a irradiação, continuou acontecendo até o fim do tempo de medida. Não é possível associar essa variação na resposta das cubetas irradiadas somente à radiação recebida, pois a cubeta não irradiada também apresentou

Figura 5.13: Espectros de absorção antes da irradiação, A_0 , das cubetas irradiadas nos casos: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) não irradiada.

variação na absorção durante os 180 minutos de medida. Entretanto, observa-se que a variação de absorção, nos 180 minutos de medida da amostra não irradiada, é muito menor (0,04), quando comparada com a média da variação das amostras irradiadas (0,11). Logo, a energia entregue na irradiação otimiza a variação da absorção das cubetas irradiadas, mas não é a única responsável em variar a absorbância do gel num intervalo de até 3 horas.

Na Figura 5.16, observa-se que, enquanto a disposição dos pontos obtidos da cubeta não irradiada mostrou-se linear durante os 180 minutos de medida, a distribuição dos pontos das amostras irradiadas apresentam duas regiões de resposta: i) uma não linear, encontrada, nos primeiros 40 minutos de medida, e ii) relação linear nos 140 minutos restantes.

É na primeira região de resposta que ocorre a maior variação na resposta do gel. Nos três casos de irradiação, os valores de absorbância aumentam em mais

Figura 5.14: Espectros de absorção após irradiação, A , das cubetas irradiadas nos casos: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) não irradiada.

de 100% nos 40 primeiros minutos pós-irradiação. Tamanha variação não ocorre novamente nos 140 minutos restantes, onde se obtém uma resposta linear. Essa grande variação, nos primeiros minutos após o fim da irradiação, deve-se à resposta não momentânea do gel à radiação. Provavelmente, houve redução do Fe^{III} para Fe^{II} no meio, entretanto, o mesmo continuou reagindo no meio durante os próximos 40 minutos após o fim da irradiação, formando o corante TB.

Essas informações devem ser levadas em conta quando a resposta do gel for mensurada, a fim de minimizar erros. No período de até 40 minutos, após o fim da irradiação do gel, o atraso de poucos minutos na medida da resposta pode gerar erros consideráveis no valor da absorbância. Enquanto que o erro associado ao tempo de medida após os 40 minutos iniciais, é menor.

Na comparação das respostas dos 3 casos de irradiação, nota-se que, ainda que as cubetas tenham recebido mesma fluência, todas elas apresentam respostas

Figura 5.15: Espectros de ΔA das cubetas irradiadas nos casos: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) não irradiada.

diferentes logo na primeira medida. Esse resultado é consequência da diferença entre tempos de irradiação, conforme mencionado na Seção 5.3.2. A diferença média entre os 3 casos é de 0,0017 na primeira medida (minuto 0) e 0,0013 na última medida (minuto 180). Esse fato revela uma aproximação entre as respostas dos 3 casos no decorrer do tempo.

Num primeiro momento, a variação da absorção da cubeta não irradiada pode ser justificada como sendo a redução espontânea do gel, capaz de viabilizar a formação do corante TB. Todavia, não se pode negligenciar o fato de que no procedimento de leitura das amostras, o espectrofotômetro emite um feixe pouco intenso, de 350 e 900nm, e, nessa faixa espectral, contém radiação eletromagnética com energia suficiente para sensibilizar o gel. Dessa forma, por mais que o feixe seja pouco intenso em relação a irradiância das fontes, não se pode desprezar a possibilidade de um número alto de medidas ocasionar uma alteração na absorbância

Figura 5.16: Variação da absorbância em 690nm do gel irradiado e não irradiado em função do tempo de medida das respostas.

do gel, devido à radiação absorvida do feixe do espectrofotômetro.

5.4 Conclusões Parciais

O gel mostrou diferentes sensibilidades, quando irradiados em temperaturas diferentes. Sendo mais sensível irradiado a 35°C, sensibilidade intermediária a 25°C e menos sensível a 15°C.

Quando irradiados sob fontes com diferentes irradiancias, o gel apresentou comportamento diferente, respondendo com mais sensibilidade a fontes com menos irradiancia.

O gel apresentou uma grande variação de resposta aos primeiros 40 min após a irradiação. Depois deste tempo, e até o final das 3 horas de medida, o gel apresentou uma variação menor, sendo linear com o tempo, igual ao comportamento do gel não irradiado.

RESPOSTA A FONTES UTILIZADAS EM TERAPIAS FOTODINÂMICAS

6.1 Introdução

O emprego de fontes de luz visível tem crescido continuamente em aplicações de experimentação acadêmica, pesquisas biomédicas e no desenvolvimento de protótipos para aplicação na área clínica, em fototerapias. Esse fato torna necessário o controle de qualidade dessas fontes.

Dentro das terapias que utilizam fontes de UV e visível, encontra-se a terapia fotodinâmica (TFD), técnica utilizada em tratamentos odontológicos e dermatológicos, tratamentos de doenças virais, bacterianas e fungicas, além de tumores superficiais [53, 54, 55]. Essa consiste na interação de três elementos: um agente fotossensibilizador, luz e oxigênio molecular que, agindo em conjunto, levam à morte a célula irradiada.

A escolha da fonte de luz é muito importante para o sucesso da TFD. Uma das características fundamentais é que a luz deve ter o comprimento de onda adequado para ser absorvido pelo fotossensibilizador. Várias fontes de luz podem ser utilizadas em TFD, entre eles os diodos emissores de luz (LED, do inglês *light emitting diode*) [56].

Os LEDs vêm se destacando não somente na aplicação clínica, mas laboratorial também: placas de cultura celular são comumente utilizadas em pesquisas onde amostras são expostas à radiação com emissão no UV, visível e infravermelho próximo. A caracterização dessa radiação faz-se necessária uma vez

que essa não se mantém constante durante o tempo de uso (envelhecimento) do LED e numa placa de cultura essa grandeza pode apresentar emissão da radiação de maneira não homogênea ao longo da placa [57, 58].

A combinação das técnicas de TFD e radioterapia tem sido explorada para tratamento de câncer, estudos têm usado ambas as técnicas em linhagens celulares de carcinomas de células escamosas de cabeça e pescoço [59], células de câncer de mama [60] e melhoras na efetividade do tratamento de doenças de Bowen [61]. Para essa nova aplicação combinada, faz-se necessário o desenvolvimento e uso de dosímetros que respondam à radiação com energia utilizada em radioterapia, e com a radiação UV e visível, para controle de qualidade das novas técnicas.

6.1.1 Objetivo

Obter a sensibilidade do gel TB, quando irradiados com fontes que emitam dentro da região espectral do visível (470nm, 525nm e 630nm) e UV (390nm).

Avaliar a dependência com o comprimento de onda numa região pouco sensível ao gel, mas de grande interesse para fototerapias, empregando placas de LEDs, a fim de se avaliar a viabilidade de uso do gel TB como dosímetro para fontes de emissão utilizadas em fototerapias.

6.2 Metodologia

6.2.1 Manufatura do Gel

Foram manufaturadas 20 amostras, divididas em quatro grupos de cinco cubetas. Cada grupo de cubetas foi irradiado utilizando-se um tipo de fonte. Todas as informações sobre a manufatura e estocagem do gel, utilizado neste capítulo, estão presentes na Seção 2.2.

6.2.2 Irradiação

As irradiações das amostras foram realizadas utilizando-se quatro placas com 140 LEDs (disposição 10x14) cada. O pico de emissão das placas acontece em: 390nm, 470nm, 525nm e 630nm, emitindo no UV, azul, verde e vermelho, respectivamente.

Em cada um dos grupos de irradiação, as cinco cubetas foram numeradas de acordo com o tempo de irradiação: 0, 3, 6, 9 e 12 minutos.

As amostras foram posicionadas $5,00 \pm 0,05$ cm acima dos LEDs, sobre uma placa de petri de vidro, local onde a emissão dos LEDs já era homogênea. Nesse mesmo local, foi posicionado o detector do espectrofotômetro para obtenção da irradiância espectral das placas durante a exposição das cubetas. A disposição do experimento pode ser visualizada na Figura 6.1:

Figura 6.1: Disposição esquemática do experimento para irradiação das cubetas com gel.

A irradiância espectral das fontes foi coletada a cada 30 segundos durante os 12 minutos de exposição, totalizando 24 medidas. Com esses dados foi possível avaliar a estabilidade de emissão das fontes.

Para cada uma das placas, o grupo de cinco amostras foi irradiado com seus determinados tempos e à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e mantidas no escuro até a obtenção da resposta do gel no espectrofotômetro.

6.2.3 Obtenção da resposta do gel após irradiação

As amostras tiveram as respectivas respostas mensuradas pelo espectrofotômetro 150 minutos após a irradiação, tempo considerado adequado em um intervalo de leitura de até 3 horas, conforme mostrado na Seção 5.3.3. Mais informações sobre a técnica utilizada para leitura das amostras estão na Seção 2.3.

6.3 Resultados e discussão

Primeiramente, foi analisado o perfil espectral de cada uma das placas irradiadoras para obtenção da fluência entregue às amostras. A Figura 6.2(a) apresenta o perfil espectral médio de cada uma das placas durante os 12 minutos de exposição, a variação percentual da média do valor de irradiância de cada uma das placas pode ser observada na figura 6.2(b).

Na Figura 6.2(a), é possível observar que a placa com maior irradiância é a de 470nm, com um valor de $171,6 \pm 0,9 \text{ W/m}^2$, seguida pela placa 630nm com $84,2 \pm 0,6 \text{ W/m}^2$, e pela placa 525nm com emissão de $47,6 \pm 0,5 \text{ W/m}^2$. Ainda que a placa de 390nm apresente um valor de pico maior que a 525nm, a emissão da placa de 390nm apresenta uma menor largura espectral, culminando em um menor valor de irradiância, $25,1 \pm 0,3 \text{ W/m}^2$.

Na figura 6.2(b), é possível observar a estabilidade da emissão das placas, os valores apresentados mostram que a placa de 525nm é a mais estável. Nota-se que foram nos primeiros 3 minutos que esta apresentou sua maior variação, enquanto que durante todo o tempo de irradiação restante, ela variou menos que $\pm 0,5\%$. A placa de 390nm foi a segunda mais estável, também teve sua maior variação nos primeiros minutos e variou menos que 1% após os 5 primeiros minutos de irradiação. As placas de 470 e 630nm foram as que apresentaram a maior variação na irradiância. A placa de 630nm foi a mais instável, variou 3% nos primeiros 5 minutos e, pouco mais de 1%, durante os minutos restantes de irradiação.

Durante a aferição da irradiância espectral das fontes, constatou-se que havia um pico de emissão muito intenso logo após as placas serem ligadas. A fim de não mensurar essa alta emissão nos primeiros segundos das placas ligadas, todas elas foram ligadas 5 minutos antes de iniciar a irradiação e medida da irradiância. Dessa forma, todas as placas tiveram uma variação desprezível para os cálculos de fluência, a variação de todas elas estão dentro do intervalo de $\pm 3\%$.

Os espectros de A_0 , A e ΔA são todos apresentados nas Figuras 6.3, 6.4 e 6.5, respectivamente.

Os espectros da Figura 6.3 mostram que as amostras apresentavam mesmo perfil de absorção antes da irradiação. Após a irradiação, na Figura 6.4, observa-se

(a)

(b)

Figura 6.2: (a) Irradiância Espectral média de cada uma das placas utilizadas no experimento. (b) Variação da média obtida dos valores de irradiância mensurados durante os 12 minutos de irradiação

que houve uma grande resposta para as amostras irradiadas sobre as placas de 390 e 470nm quando comparadas com as placas 525 e 630nm. Essa resposta é mais evidente na Figura 6.5, onde a resposta do gel irradiado pela placa de 470nm é a maior, seguida pela placa de 390, 525 e 630nm. Entretanto, observando somente a Figura 6.5, não é possível assumir que o gel é mais sensível ao comprimento de onda

Figura 6.3: Espectros de absorção, antes da exposição, A_0 , das amostras utilizadas na irradiação pelas placas de (a) 390nm, (b) 470nm, (c) 525nm e (d) 630nm. Na Figura 6.3 (a) contém a legenda das cubetas, a mesma é aplicável às Figuras 6.3 (b), (c) e (d).

do azul, para fazer tal colocação, é necessário a análise da resposta do gel em função da fluência entregue pela placa irradiadora.

Na Figura 6.6, é apresentada comparativamente as relações lineares obtidas entre a variação da absorção em 690nm em função da fluência.

O gel se apresentou mais sensível quando exposto às placas com emissão em 390 e 470nm. A sensibilidade do gel, quando exposto sobre a placa de 390nm, já era esperada, uma vez que, na Seção 4.3.2 dessa dissertação, foi apresentada a resposta do gel, quando exposto a uma lâmpada UVA. O fato da lâmpada com emissão na região espectral do visível, também apresentada no Capítulo 4, ter um largo espectro de emissão (400 à 700nm), cria a possibilidade do questionamento: há comprimentos de onda específicos dentro da região do visível, responsável pela sensibilização do gel? Ou, há comprimentos de onda que causam respostas diferentes

Figura 6.4: Espectros de absorção, 150 minutos após a exposição, das irradiadas sobre as placas de (a) 390nm, (b) 470nm, (c) 525nm e (d) 630nm. Na Figura 6.4(a) contém a legenda das cubetas, a mesma é aplicável às Figuras 6.4 (b), (c) e (d).

no gel? Na Seção 4.3.2, foi visto que diferentes faixas espectrais, dentro da região do ultravioleta, geram respostas diferentes no gel.

A análise comparativa das retas contidas na Figura 6.6 nos mostra que há diferentes sensibilidades dentre as cores da região espectral do visível utilizadas neste experimento.

A avaliação dos coeficientes angulares das retas ajustadas revela uma sensibilidade maior do gel ao comprimento de onda de 390nm (coef. Angular = $0,057 \pm 0,002$), quando comparada à sensibilidade do gel ao comprimento de onda de 470nm (coef. Angular = $0,0095 \pm 0,0004$). Aos comprimentos de onda de 525 e 630nm, o TBG apresentou uma sensibilidade relativamente baixa, de ordem de 10^{-4} .

As relações lineares obtidas para as amostras irradiadas com as placas UV,

Figura 6.5: Espectros da variação da absorção das amostras expostas sobre as placas de (a) 390nm, (b) 470nm, (c) 525nm e (d) 630nm. Na Figura 6.5(a) contém a legenda das cubetas, a mesma é aplicável às Figuras 6.5 (b), (c) e (d).

azul e verde, apresentam uma melhor linearidade, $R^2 = 0,993$, $0,991$ e $0,915$ respectivamente, quando comparadas às amostras que receberam radiação da placa vermelha, $R^2 = 0,278$.

É possível notar que os comprimentos de onda que foram capazes de sensibilizar mais o gel, são os comprimentos de onda mais energéticos, 390 e 470nm, os quais são absorvidos antes da irradiação, conforme apresentado na Figura 6.3.

A comparação da resposta do gel, quando irradiado pelos três comprimentos de onda do visível, 470, 525 e 630nm, proporciona a visualização de um gradiente de sensibilização do gel. Somente as ondas eletromagnéticas de maior energia, região do azul, foram capazes de causar uma resposta considerável do gel. Possivelmente, na região do violeta, região mais energética do visível, a resposta obtida do gel seria maior. A formação do corante TB não pode ser relacionada apenas à energia da

Figura 6.6: Variação da absorção do gel em 690nm em função das fluências entregues pelas diferentes fontes: placa (a) 390, (b) 470, (c) 525 e (d) 630 nm. Em (e) é possível comparar as respostas do gel quando irradiado por diferentes comprimentos de onda.

radiação, mas também à absorção do gel dentro da região espectral do visível, onde pode-se observar um pico de absorção na faixa que contém o azul. Na região do verde, menos energética do que a do azul, já é quase desprezível a resposta, assim como a resposta causada pelo vermelho, que talvez seja fruto da redução natural do gel em ambas as regiões dentro da região do visível, a absorbância é quase nula antes da irradiação do gel.

Sabe-se que o gel responde à radiação eletromagnética contida na região espectral de raios- γ e raios-x, mas não se sabe exatamente até qual energia de radiação é possível sensibilizar o gel. Entretanto, observa-se que, diminuindo a energia da radiação e chegando à radiação ultravioleta, ele é mais sensível à região espectral do UVC, seguida pelas regiões UVB, UVA, e continua tendo a sensibilidade diminuída quando passa pela região do visível: azul, verde e vermelho. Esse fato permite levantar a hipótese de que, ainda que não seja possível definir até qual faixa energética de radiação o gel responde, a região onde provavelmente finaliza a sensibilização do gel é a região do visível, de modo que aumentando o comprimento de onda dentro do visível, e, conseqüentemente diminuindo a energia, a sensibilidade do gel diminui, chegando a ser praticamente nula na região do final do vermelho.

6.4 Conclusões parciais

O gel mostrou maior sensibilidade para o comprimento de onda do UV que para qualquer outro comprimento de onda dentro da região espectral do visível.

Dentre os comprimentos de onda visíveis utilizados, somente o comprimento de onda do azul (470nm) apresentou resposta considerável, o que permite a utilização do TBG como dosímetro.

Portanto, o gel revelou potencial de utilização para atuar como dosímetro em terapias que utilizem radiação UV e para o azul.

PERSPECTIVAS FUTURAS

As conclusões parciais apresentadas nos capítulos anteriores permitiram a conclusão de que o gel pode ser utilizado como dosímetro óptico, o que abre caminho para pesquisa do mesmo, visando a aplicações clínicas e acadêmicas.

Dentro das perspectivas futuras, faz-se necessário conhecer os valores mínimo e máximo de fluência, capazes de causar resposta e saturar o TBG de maneira mensurável e reproduzível. Estudando esses limites de fluência, é possível avaliar em quais casos de irradiação o TBG pode ser melhor utilizado como dosímetro.

Materiais sensíveis a determinados comprimentos de onda têm sido estudados como simuladores de tecidos. Sabendo que o TBG é sensível a algumas faixas dentro do espectro UV e visível, ele revela-se como potencial tecido simulador quando irradiado por esse tipo de radiação. A adição de agentes químicos capazes de alterar o espalhamento e absorção do gel, simulando gordura e melanina, podem tornar o TBG um simulador de tecido mais real, obtendo, assim, não apenas um simulador de tecido biológico, mas, também, um dosímetro capaz de simular e reter as informações da distribuição da radiação no meio.

Por fim, utilizando um sistema capaz de obter as imagens das amostras irradiadas, é possível empregar o TBG para avaliar a profundidade de penetração da luz no TBG e sua distribuição planar.

REFERÊNCIAS¹

- [1] HECHT, E. *OPTICS*. 2. ed. EUA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1987.
- [2] RODITI, I. *Dicionário Houaiss de física*. Rio de Janeiro: Objetiva, 2005.
- [3] OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. *Física das Radiações*. 1. ed. São Paulo: [s.n.], 2010.
- [4] OKUNO, E.; VILELA, M. A. C. *Radiação ultravioleta: características e efeitos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- [5] BERGER, D. S. THE SUNBURNING ULTRAVIOLET METER: DESIGN AND PERFORMANCE. *Photochemistry and Photobiology*, Wiley-Blackwell, v. 24, n. 6, p. 587–593, dec 1976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.1976.tb06877.x>>.
- [6] WENGRAITIS, S.; BENEDETTA, D.; SLINNEY, D. H. Intercomparison of effective erythema irradiance measurements from two types of broad-band instruments during June 1995. *Photochemistry and Photobiology*, Wiley-Blackwell, v. 68, n. 2, p. 179–182, aug 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.1998.tb02486.x>>.
- [7] DAVIS, A.; DEANE, G. H. W.; DIFFEY, B. L. Possible dosimeter for ultraviolet radiation. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 261, n. 5556, p. 169–170, may 1976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/261169a0>>.
- [8] DIFFEY, B. Ultraviolet radiation dosimetry with polysulphone film. *Radiation measurement in photobiology*, Academic Press, New York, p. 136–159, 1989.

¹De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

- [9] WONG, C. F.; FLEMING, R.; CARTER, S. J. A NEW DOSIMETER FOR ULTRAVIOLET-b RADIATION. *Photochemistry and Photobiology*, Wiley-Blackwell, v. 50, n. 5, p. 611–615, nov 1989. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.1989.tb04316.x>>.
- [10] AIREY, D. K. et al. An estimate of the total UV-b exposure for outdoor workers during a south east queensland summer. *Health Physics*, Ovid Technologies (Wolters Kluwer Health), v. 72, n. 4, p. 544–549, apr 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1097/00004032-199704000-00005>>.
- [11] KIMLIN, M. G.; PARISI, A. V.; WONG, J. C. F. Quantification of personal solar UV exposure of outdoor workers, indoor workers and adolescents at two locations in southeast queensland. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, Wiley-Blackwell, v. 14, n. 1, p. 7–11, feb 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0781.1998.tb00002.x>>.
- [12] HORNECK, G. et al. Biological dosimetry of solar uv radiation. *Biologic Effects of Light*, p. 501–506, 1993.
- [13] QUINTERN, L. et al. Characterization and application of UV detector spore films: the sensitivity curve of a new detector system provides good similarity to the action spectrum for UV-induced erythema in human skin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Elsevier BV, v. 37, n. 1-2, p. 158–166, jan 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1011-1344\(96\)04414-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1011-1344(96)04414-4)>.
- [14] MCLAUGHLIN, W. et al. Sensitometry of the response of a new radiochromic film dosimeter to gamma radiation and electron beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Elsevier BV, v. 302, n. 1, p. 165–176, apr 1991. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002\(91\)90506-L](http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(91)90506-L)>.
- [15] MUENCH, P. J. Photon energy dependence of the sensitivity of radiochromic film and comparison with silver halide film and LiF TLDs used for brachytherapy dosimetry. *Med. Phys.*, American Association of Physicists in Medicine (AAPM), v. 18, n. 4, p. 769, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1118/1.596630>>.

- [16] BUTSON, M. J.; YU, P. K. N.; METCALFE, P. E. Measurement of off-axis and peripheral skin dose using radiochromic film. *Physics in Medicine and Biology*, IOP Publishing, v. 43, n. 9, p. 2647–2650, sep 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0031-9155/43/9/015>>.
- [17] SCHWARCKE, M. M. B. et al. Resultado preliminar sobre o uso do gel polimérico magic-f para a medida da energia absorvida do espectro solar. *Disciplinarum Scientia/ Naturais e Tecnológicas*, v. 16, n. 3, p. 477–487, 2015.
- [18] BERO, M. A.; ABUKASSEM, I. Detection of ultraviolet radiation using tissue equivalent radiochromic gel materials. *J. Phys.: Conf. Ser.*, IOP Publishing, v. 164, p. 012064, may 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/164/1/012064>>.
- [19] SLINEY, D. H. Radiometric quantities and units used in photobiology and photochemistry: recommendations of the commission internationale de éclairage (international commission on illumination). *Photochemistry and photobiology*, Wiley Online Library, v. 83, n. 2, p. 425–432, 2007.
- [20] PARR, A. C.; DATLA, R.; GARDNER, J. *Optical radiometry*. [S.l.]: Academic Press, 2005.
- [21] KARHA, P. et al. A novel facility for ageing materials with narrow-band ultraviolet radiation exposure. *Rev. Sci. Instrum.*, AIP Publishing, v. 82, n. 2, p. 023107, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3541798>>.
- [22] LIMA, F. A. D.; BACHMANN, L. Spectroradiometry applied to dental composite light curing. *Applied Spectroscopy Reviews*, Informa UK Limited, v. 47, n. 4, p. 256–271, may 2012.
- [23] REPORT_60, I. *International Commission on Radiation Units, Measurements (ICRU)*. Bethesda, Maryland, USA: Measurements (ICRU) Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation, 1998.
- [24] TAUHATA, L. et al. *RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA: FUNDAMENTOS*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2014.

- [25] ATAEL, G. R.; ABOLFAZLI, M. K. Three-dimensional dosimeter: Past until future. *Scholars Academic Journal of Biosciences (SAJB)*, p. 501–508, 2015.
- [26] DAY, M. J.; STEIN, G. Chemical effects of ionizing radiation in some gels. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 166, n. 4212, p. 146–147, jul 1950. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/166146a0>>.
- [27] ALEXANDER, P.; CHARLESBY, A.; ROSS, M. The degradation of solid polymethylmethacrylate by ionizing radiation. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 223, n. 1154, p. 392–404, may 1954. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1954.0123>>.
- [28] ANDREWS, H. L.; MURPHY, R. E.; LEBRUN, E. J. Gel dosimeter for depth-dose measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, AIP Publishing, v. 28, n. 5, p. 329, 1957. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1715877>>.
- [29] FRICKE, H.; MORSE, S. The chemical action of roentgen rays on dilute ferrosulphate solutions as a measure of dose. *American Journal of Roentgenology, Radium Therapy, and Nuclear Medicine*, v. 18, p. 430–432, 1927.
- [30] GORE, J. C.; KANG, Y. S.; SCHULZ, R. J. Measurement of radiation dose distributions by nuclear magnetic resonance (nmr) imaging. *Physics in Medicine and Biology*, v. 29, n. 10, p. 1189–1197, 1984.
- [31] BERO, M. et al. Tissue-equivalent gel for non-invasive spatial radiation dose measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier BV, v. 166-167, p. 820–825, may 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00873-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00873-3)>.
- [32] BERO, M. et al. Three-dimensional radiation dose measurements with ferrous benzoic acid xylenol orange in gelatin gel and optical absorption tomography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Elsevier BV, v. 422, n. 1-3, p. 617–620, feb 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)00970-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(98)00970-X)>.

- [33] JORDAN, K. Review of recent advances in radiochromic materials for 3d dosimetry. *J. Phys.: Conf. Ser.*, IOP Publishing, v. 250, p. 012043, nov 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/250/1/012043>>.
- [34] BERO, M.; GILBOY, W.; GLOVER, P. Radiochromic gel dosimeter for three-dimensional dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier BV, v. 61, n. 3-6, p. 433–435, jun 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00289-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00289-4)>.
- [35] ŠOLC, J.; SPĚVÁČEK, V. New 3d radiochromic gel dosimeters with inhibited diffusion. *J. Phys.: Conf. Ser.*, IOP Publishing, v. 164, p. 012047, may 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/164/1/012047>>.
- [36] BALOG, J.; WOJNÁROVITS, L.; SCHILLER, R. Radiation chemical formation and precipitation of turnbull blue from fe (iii)-oxalate. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier, v. 55, n. 5, p. 483–487, 1999.
- [37] ŠOLC, J.; SPĚVÁČEK, V. New radiochromic gel for 3d dosimetry based on turnbull blue: basic properties. *Physics in Medicine and Biology*, IOP Publishing, v. 54, n. 17, p. 5095–5107, aug 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0031-9155/54/17/002>>.
- [38] KOZUBIKOVA, P. et al. Assessment of radiochromic gel dosimeter based on turnbull blue dye for relative output factor measurements of the leksell gamma knife perfexion TM. *J. Phys.: Conf. Ser.*, IOP Publishing, v. 573, p. 012049, jan 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/573/1/012049>>.
- [39] (VÁVRŮ), K. P. et al. Characteristics of polyacrylamide gel with THPC and turnbull blue gel dosimeters evaluated using optical tomography. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier BV, v. 104, p. 283–286, nov 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.05.039>>.
- [40] ŠOLC, J.; SOCHOR, V. Feasibility of radiochromic gels for 3D dosimetry of brachytherapy sources. *Metrologia*, IOP Publishing, v. 49, n. 5, p. S231–S236, aug 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/49/5/S231>>.

- [41] ŠOLC, J.; SOCHOR, V.; KOZUBÍKOVÁ, P. Energy dependence of fricke-xylenol orange gel and gel based on turnbull blue for low-energy photons. *J. Phys.: Conf. Ser.*, IOP Publishing, v. 573, p. 012069, jan 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/573/1/012069>>.
- [42] KNOWLES, P. Biophysical chemistry: Part II ‘techniques for the study of biological structure and function’. *Biochemical Education*, Elsevier BV, v. 9, n. 4, p. 157, oct 1981. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0307-4412\(81\)90143-6](http://dx.doi.org/10.1016/0307-4412(81)90143-6)>.
- [43] HOLICK, M. F. Vitamin d: importance in the prevention of cancers, type 1 diabetes, heart disease, and osteoporosis. *The American journal of clinical nutrition*, Am Soc Nutrition, v. 79, n. 3, p. 362–371, 2004.
- [44] BRAGA, G. U. L. et al. Both solar UVA and UVB radiation impair conidial culturability and delay germination in the entomopathogenic fungus metarhizium anisopliae. *Photochemistry and Photobiology*, American Society for Photobiology, v. 74, n. 5, p. 734–739, may 2007. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1562/0031-8655\(2001\)0740734BSUAUR2.0.CO2](http://dx.doi.org/10.1562/0031-8655(2001)0740734BSUAUR2.0.CO2)>.
- [45] PARISI, A. V. et al. Techniques for solar dosimetry in different environments. In: *UV Radiation in Global Climate Change*. Springer Science & Business Media, 2010. p. 192–204. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-03313-1_7>.
- [46] ORGANIZATION, W. H. et al. *Environmental health criteria 160: ultraviolet radiation*. Geneva, Switzerland: WHO; 1994 [cited 2010 March 17].
- [47] HIJNEN, W.; BEERENDONK, E.; MEDEMA, G. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Research*, Elsevier BV, v. 40, n. 1, p. 3–22, jan 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.030>>.
- [48] DEEG, H. J. et al. Ultraviolet irradiation of blood prevents transfusion-induced sensitization and marrow graft rejection in dogs. *Blood*, Am Soc Hematology, v. 67, n. 2, p. 537–539, 1986.

- [49] LAM, R. W. et al. Ultraviolet versus non-ultraviolet light therapy for seasonal affective disorder. *Journal of Clinical Psychiatry*, v. 52, p. 213–216, May 1991.
- [50] DEENE, Y. D. et al. An investigation of the chemical stability of a monomer/polymer gel dosimeter. *Phys Med Biol*, p. 859–878, 2000.
- [51] HOUSECROFT, C.; SHARPE, A. *Inorganic chemistry*. 2. ed. [S.l.: s.n.], 2005.
- [52] DEENE, Y. D. On the accuracy and precision of gel dosimetry. *J. Phys.: Conf. Ser.*, IOP Publishing, v. 56, p. 72–85, dec 2006.
- [53] Subject index. In: POTTIER, R. et al. (Ed.). *Photodynamic Therapy with ALA*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry (RSC). p. 269–276.
- [54] BABILAS, P. et al. Photodynamic therapy in dermatology: state of the art. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, Wiley-Blackwell, v. 26, n. 3, p. 118–132, jun 2010.
- [55] FANTINI, F. et al. Photodynamic therapy for basal cell carcinoma: clinical and pathological determinants of response. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, Wiley-Blackwell, v. 25, n. 8, p. 896–901, nov 2010.
- [56] ANDRADE, C. T. de et al. Photodynamic therapy for non-melanoma skin cancer. In: *Highlights in Skin Cancer*. InTech, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/55242>>.
- [57] CHANG, M.-H. et al. Light emitting diodes reliability review. *Microelectronics Reliability*, Elsevier BV, v. 52, n. 5, p. 762–782, may 2012.
- [58] OLIVER, H.; MOSELEY, H. The use of diode array spectroradiometers for dosimetry in phototherapy. *Physics in Medicine and Biology*, IOP Publishing, v. 47, n. 24, p. 4411–4421, dec 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0031-9155/47/24/308>>.
- [59] ALLMAN, R.; COWBURN, P.; MASON, M. Effect of photodynamic therapy in combination with ionizing radiation on human squamous cell carcinoma cell lines of the head and neck. *Br J Cancer*, Nature Publishing Group, v. 83, n. 5, p. 655–661, aug 2000.

-
- [60] SAZGARNIA, A. et al. In vitro survival of mcf-7 breast cancer cells following combined treatment with ionizing radiation and mitoxantrone-mediated photodynamic therapy. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, Elsevier BV, v. 10, n. 1, p. 72–78, feb 2013.
- [61] NAKANO, A. et al. Treatment efficiency of combining photodynamic therapy and ionizing radiation for bowen’s disease. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, Wiley-Blackwell, v. 25, n. 4, p. 475–478, mar 2011.