



DETECÇÃO DE RAIOS-X DE ALTA ENERGIA USANDO MATERIAIS ORGÂNCOS LUMINESCENTES: UMA NOVA APLICAÇÃO PARA RADIOTERAPIA¹

Thiago Schimitberger²
Giovana Ribeiro Ferreira³
Mariana de Melo Silva⁴
M.F. Saraiva⁵
Rodrigo Fernando Bianchi⁶

Resumo

Neste trabalho são apresentados a caracterização ótica e a fabricação de um novo sensor de raios-X para monitoramento da terapia de radiação de alta energia (6 MeV). Tal dispositivo foi fabricado a partir de materiais orgânicos luminescentes consolidados como elemento ativo de displays eletroluminescentes nanoestruturados, mas que, até esse momento, foram pouco investigados como sensores de radiação ionizante. Para tanto, foram preparados soluções à base de tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio - Alq₃ e poli(2-metóxi-5-(2-etilhexiloxi)-*p*-fenilenovinileno) – MEH-PPV, cujo espectro de emissão do primeiro material se sobrepõe ao de absorção do segundo. Os resultados obtidos mostram que os espectros de emissão do sistema MEH-PPV/Alq₃ desloca-se do vermelho-laranja ($\lambda_{\max} = 598$ nm) para o verde ($\lambda_{\max} = 545$ nm) quando a dose de radiação vai de 0 a 100 Gy. Essa mudança, consequência da degradação induzida pela radiação do MEH-PPV, foi usada no desenvolvimento de dosímetros para o controle do tratamento de pacientes oncológicos.

Palavras chaves: Oncologia; Eletrônica orgânica; Nanotecnologia.

HIGH-ENERGY X-RAY DETECTION USING ORGANIC LUMINESCENT MATERIALS: A NOVEL APPLICATION FOR RADIATION THERAPY

Abstract

In this work, it is presented the characterization and fabrication of a novel ionizing radiation sensor for high energy x-ray (6 MeV). It is used organic luminescent materials usually applied in light-emitting and nanostructure device, but still few explored in radiation dosimetry. Organic solutions of tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum - Alq₃ and poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylene vinylene] - MEH-PPV were prepared to better study the impact of spectral overlap between the Alq₃ emission and MEH-PPV absorption. It is observed a blue-shift on the photoluminescence of the MEH-PPV/Alq₃ solution system from red-orange ($\lambda_{\max} = 598$ nm) to green ($\lambda_{\max} = 545$ nm) when the radiation dose changes from 0 to 100 Gy. This effect is attributed to the photooxidation process of MEH-PPV and was employed to design dose accumulation sensors in order to represent easily the radiation dose for cancer treatment.

Key words: Cancer; Organic electronic; Nanotechnology.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Bacharel em Física – Universidade Federal de Ouro Preto

³ Mestre em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto

⁴ Licenciada em Química – Universidade de Itaúna

⁵ Físico Médico – USP (Ribeirão Preto)

⁶ Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais (IFSC/USP)



1 INTRODUÇÃO

A partir de 1977, com a descoberta das propriedades condutoras do trans-poliacetileno⁽¹⁾ as moléculas orgânicas conjugadas (polímeros ou cristais orgânicos) tornaram-se o foco de estudo de inúmeros grupos de pesquisa em todo mundo, principalmente, devido aos seus baixos custos de preparação atrelados as facilidades de processamento e de manufatura dos seus dispositivos emissores de luz.⁽²⁾ Dessa forma esses polímeros foram considerados como materiais promissores para uso de futura gerações de monitores, não somente devido o seu fácil processamento e leveza, mas também devido a sua alta luminosidade com baixo consumo de energia. No entanto, mesmo como bons candidatos para aplicações em displays luminosos e outros dispositivos nanoestruturados, a literatura tem apresentado problemas em relação a sua instabilidade sob efeito de radiação.⁽³⁾ Devido à sua estrutura química com ligações π -conjugadas, estes materiais são altamente suscetíveis à degradação. Como resultado, esse efeito altera as propriedades óticas e reduz o tempo de vida (durabilidade) dos seus dispositivos emissores de luz. Todavia, se por um lado o efeito da (foto)degradação constitui uma barreira comercial para os dispositivos emissores de luz orgânicos,⁽⁴⁾ por outro, abre a possibilidade de desenvolvimento de dosímetros^(5,6) cujas alterações nas propriedades óticas induzidas pela radiação são mais importantes do que a otimização da durabilidade dos seus dispositivos eletroluminescentes. Em especial, a literatura científica vem apontando a necessidade de desenvolvimento de sensores para o monitoramento de terapias de radiação.⁽⁷⁾ Neste tipo de tratamento, por exemplo, raios-X de alta energia são muito utilizados no tratamento de pacientes oncológicos. Contudo, super exposição à radiação e outros erros operacionais são problemas frequentes discutidos na literatura.⁽⁷⁾ Neste trabalho foi investigado o comportamento da fotoluminescência de soluções de poli(2-metóxi,5-etil(2-hexilóxi)parafenilenovinileno) – MEH-PPV e Tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III) submetidas a baixas doses (0 – 100 Gy) de raios-X (6 MeV) cujos resultados obtidos apontam para o desenvolvimento de dispositivo eficiente e inédito para o monitoramento de raios-X de alta energia.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Nesse trabalho foram preparados soluções de tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio com concentração de 0,1 mg/ml⁽⁶⁾ e poli[2-metóxi,5-(2'etilhexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV dissolvido em clorofórmio (CHCl₃) com concentração de 0,05 mg/ml, de acordo com os resultados prévios e os procedimentos adotados recentemente por Borin.⁽⁸⁾ Os materiais foram obtidos da empresa Sigma Aldrich e usados como recebidos. O sistema MEH-PPV/Alq₃, uma vez preparado, foi exposto a diferentes doses de raios-X com energia de 6 MeV de um acelerador linear Varian Clinac 600C (Figura 1) disponível no Hospital do Câncer em Muriaé-MG. Durante o procedimento de radiação, soluções com 1 ml foram mantidas em ampolas de vidro, cujas pontas capilares foram lacradas afóticamente para evitar a evaporação do solvente e, conseqüentemente, evitar mudanças na concentração da solução durante as medidas óticas. Os sistemas uma vez preparados, foram expostos a diferentes doses de raios-x (0 a 100 Gy) e caracterizadas por meio de medidas de espectroscopia de absorção do ultravioleta visível (UV-VIS), com um espectrofotômetro UV-VIS Shimadzu série 1650, e de fotoemissão, com um

espectrofotômetro Ocean Optics USB650, cuja excitação foi realizada com LED violeta ($\lambda_{\text{máx}}=415$ nm) de baixa intensidade.



Figura 1. Acelerador linear Varian Clinac 600C utilizado em tratamentos de radioterapia e disponível no Hospital do Câncer de Muriaé (Fundação Cristiano Varella), em Minas Gerais. A irradiação das ampolas foi realizada dentro da caixa de acrílico mostrada no centro do equipamento.

3 RESULTADOS

A Figura 2 mostra os espectros de absorção e de fotoluminescência de soluções de MEH-PPV e Alq₃ (a) antes e (b) depois da exposição à radiação (100 Gy). Nos resultados mostrados nessa figura observa-se que não houve mudanças nas propriedades ópticas Alq₃ com a exposição a radiação mas, por outro lado, deslocamentos para menores comprimentos de onda e a diminuição das intensidades dos espectros foram observados para o MEH-PPV. Estes materiais foram estudados separadamente para avaliar e correlacionar a região de sobreposição dos espectros de absorção e de emissão desses sistemas com o objetivo de propor um sistema que tenha sua emissão máxima variada com a exposição a radiação, ou seja, que emita inicialmente no vermelho e passe a emitir na região do verde à medida que a dose de radiação aumenta.⁽⁹⁾ Nesse sentido, a Figura 2 mostra o espectro de emissão obtido com a solução de MEH-PPV/Alq₃ expostos a doses de radiação variando de 0 a 100 Gy. Como pode ser analisado, a radiação atua no sentido de diminuir a contribuição da emissão do MEH-PPV e aumentar a do Alq₃ no sistema investigados. Essas alterações mudam drasticamente as propriedades ópticas dos filmes de MEH-PPV/Alq₃, deslocando o espectro de fotoluminescência do filme do vermelho ao verde, como era esperado. Em resumo, observa-se na Figura 3 que as solução não exposta à radiação apresenta espectro de fotoemissão típico do MEH-PPV, de coloração vermelho-laranja com $\lambda_{\text{máx}} \sim 570$ nm. Entretanto, após a exposição do sistema a doses mais altas de radiação (100 Gy), a mistura polímero-cristal orgânico passa a emitir na região do verde, que é uma característica Alq₃ (Figura 2). No entanto, a cor da radiação emitida não é determinada apenas pelo comprimento de onda máximo e sim por todo o espectro de fotoluminescência. Portanto, a partir das coordenadas de cores virtuais X, Y e Z fornecidas pelo espectrofotômetro foram calculadas as

coordenadas de cromáticas x e y , e o diagrama de cromaticidade é, portanto, apresentado na Figura 5.

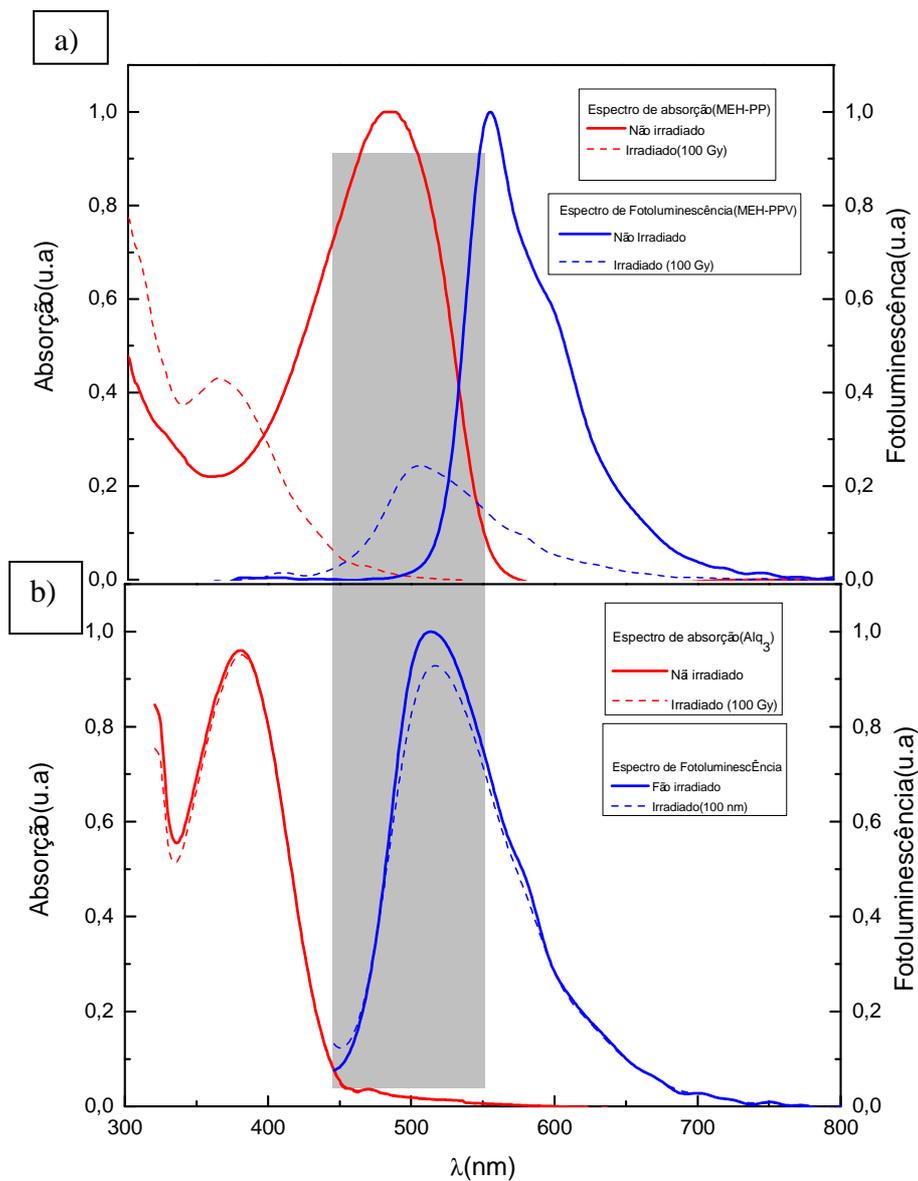


Figura 2: a) Espectros de absorção e fotoluminescência de soluções de a) MEH-PPV e b) Alq₃, não irradiados e depois de receberem 100Gy.

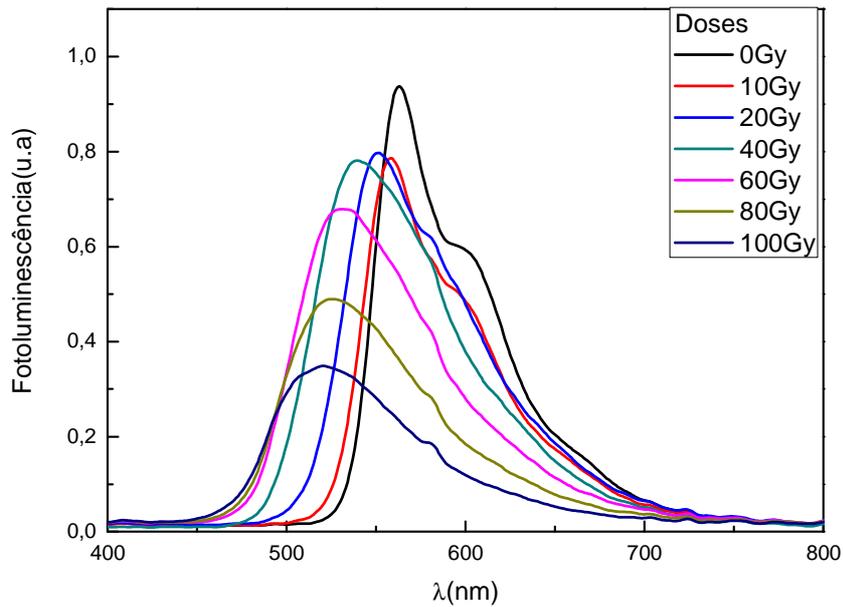


Figura 3: Espectro de fotoluminescência de soluções de MEHPPV/Alq₃ exposta à diferentes doses.

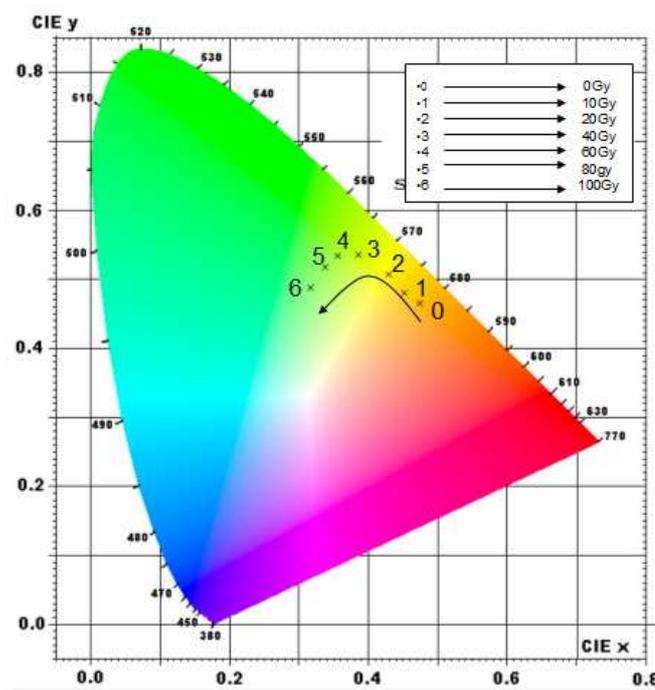


Figura 4. Diagrama de cromaticidade representando a mudança de cores apresentada pela solução exposta à doses de 0, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 Gy de raios-X de alta energia .

Na Figura 4, observa-se claramente que a solução orgânica muda do vermelho ao verde com a exposição a radiação. Isso é corroborado pela análise direta de soluções de MEH-PPV/Alq₃ expostas a diferentes doses de radiação e excitadas com luz azul (430 nm - 460 nm). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

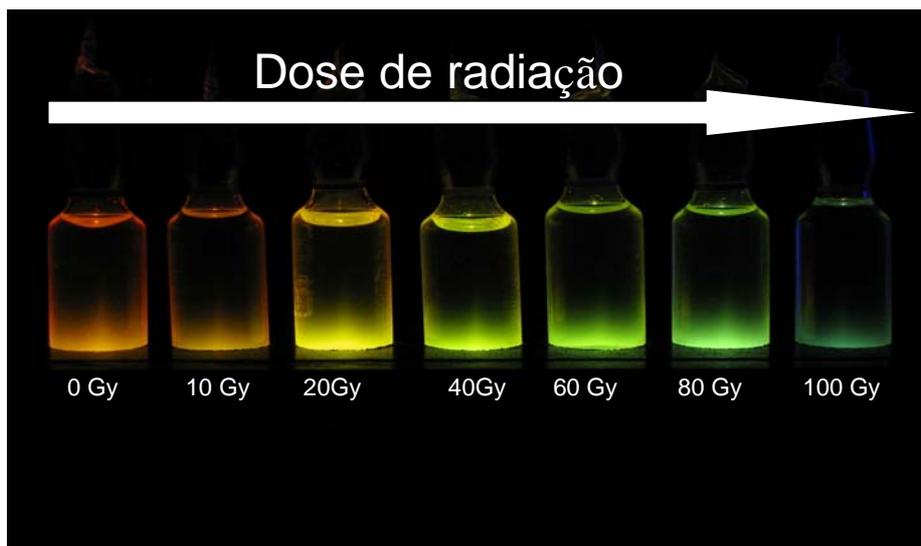


Figura 5 . sistema constituído pelas ampolas de vidro preenchidas com o sistema híbrido solução do polímero luminescente e do cristal orgânico submetidas a diferentes doses exposição à radiação. Nesse caso, a coloração do material muda do vermelho-laranja para o verde, passando pelo laranja e depois pelo amarelo, à medida que a amostra vai sendo exposta aos raios-x.

4 DISCUSSÃO

O uso de MEH-PPV e Alq₃ como elemento ativo de sensores de radiação é ainda muito recente na literatura e não deixa dúvidas quanto à atualidade desse tema para desenvolvimento de sensores de radiação inéditos e eficientes. Ademais, os poucos resultados existentes^(6,9), foram obtidos expondo esses sistemas a radiação visível e, portanto, não há relato do uso desses dois materiais para uso como sensores de radiação ionizante, tampouco para raios-x de alta energia. Destaca-se ainda que a radiação X proveniente de aceleradores lineares tem apresentado graves problemas médico e hospitalares causados, na maioria das vezes, por erros operacionais^[7], que podem ser evitados com o uso de sensores em tempo real empregados junto aos pacientes oncológicos durante o tratamento radioterápico. Esse foi o foco desse trabalho: propor a solução para um problema operacional baseado na resposta ótica de materiais bem consolidados como elemento ativo de dispositivos eletroluminescentes mas pouco explorados como sensores de radiação.

5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nesse trabalho mostram, pela primeira vez na literatura, que soluções orgânicas baseadas em cristal orgânico luminescente, Alq₃, e um polímero cujas propriedades óticas são alteradas pela radiação, o MEH-PPV, são candidatos potenciais para o monitoramento e controle dos tratamentos de pacientes oncológicos via radioterapia com raios-X. Vantagens desse sistema são: facilidade de leitura de dose, facilidade de processamento e baixo custo (<R\$ 1,00).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao INEO/CNPq, a CAPES, ao CNPq e a FAPEMIG pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 CHIANG C. K; FINGER C. R.; PARK Y. W.; HEEGER A.J.; SHIRAKAWA H.;LOUIS E. J.; GRAUS. C. & MACDIARMID A.G; Eletrical conductivity in doped
- 2 polyacetylene, Phis. Rev. Let.v. 39, p. 1098 (1997).
- 3 NALWA, H. S. - “Organic Conductive Molecules and Polymers”,
- 4 John Wiley & Sons, 1st Ed. (1997).
- 5 BIANCHI, R. F.; BALOGH, D. T.; TINANI, M.; FARIA, R. M. &
- 6 IRENE, E.A. - J. Pol. Sci. Part B: Pol. Phys. **42**, 6, 1033 (2004).
- 7 4 FORDONAR, R. - Newsweek, 23 February (2004).
- 8 5 K. B. de VASCONCELOS; R. F. BIANCHI. *Polímeros*. 2007, 17, 325-327.
- 9 G. R. FERREIRA; C. K. B. de VASCONCELOS; R. F. BIANCHI. *Medical Physics*. 2009, 36, 642-644.
- 10 W. BOGDANICH. The Radiation Boom “Radiation Offers New Cures, and Ways to Do Harm”. Disponível em:
- 11 <http://www.nytimes.com/2010/01/24/health/24radiation.html>. Acesso em:
- 12 mar.2010
- 13 E. A. B. SILVA, J. F. BORIN, P. NICOLUCCI, C. F. O. GRAEFF, T. G. NETTO and R. F. BIANCHI, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 131902.
- 14 VASCONCELOS, C. K. B. ; BIANCHI, R.F. . A blue-light dosimeter which indicates the dose accumulation by a multicoloured change of photodegraded polymer. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 143, p. 30-34, 2009.