

# ANÁLISE DA DOSE ABSORVIDA EM DOSÍMETRO DE GEL POLÍMERO TIPO BANG-1 POR ESPECTROSCOPIA DE RMN DE $^1\text{HE}$ $^{13}\text{C}$

*Adriane Hoeldtke<sup>1</sup>  
Tatiane dos Santos Quintana<sup>2</sup>  
Rita Zanlorensi Visneck Costa<sup>3</sup>  
Andersson Barison<sup>4</sup>*

**Resumo:** Esse artigo é parte integrante de um trabalho de conclusão do curso superior de Tecnologia em Radiologia Médica da UTFPR. O ineditismo dessa investigação científica foi o emprego da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear na análise da dose de radiação depositada em dosímetro de gel polímero do tipo BANG-1. A quantidade de dose depositada nesse sistema dosimétrico foi proporcional às variações observadas nos espectros de RMN adquiridos. Realizaram-se análises das modificações estruturais, em função do tempo de exposição das amostras, e conseqüentemente da dose absorvida pelo gel. As análises mostraram que quando o gel apresenta alterações visíveis, ou seja, mudança de cor correspondente ao grau de polimerização do gel, é possível determinar tais alterações e observar o consumo dos compostos formadores do gel polímero.

**Palavras-chave:** RMN, gel dosímetro, dose de radiação absorvida.

**Abstract:** This article is part of a work of completion of Studied Technology in Medical Radiology of UTFPR. The originality that scientific research was the use of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of the analysis of the dose of radiation dosimeter deposited in the polymer gel type BANG-1. The amount of dosimetric dose deposited in that system was proportional to the variations observed in the spectra acquired. There were analyses of structural changes, depending on the time of exposure of the samples, and therefore the dose absorbed by the gel. The analyses showed that when the gel sets visible changes, or change of color corresponding to the degree of

---

<sup>1</sup> Graduada em Tecnologia em Radiologia Médica pela UTFPR. Mestranda em Engenharia de Materiais pela UTFPR. e-mail: adri0510@gmail.com

<sup>2</sup> Graduada em Tecnologia em Radiologia Médica pela UTFPR tatiqint@yahoo.com.br

<sup>3</sup> Bacharel e licenciada em Física pela UFPR, especialista em Magistério Superior pela UTP, mestre em Ensino de Ciências (Modalidade Física) pela USP, doutoranda em Engenharia Elétrica e Informática Industrial pela UTFPR. Professora/Pesquisadora do Departamento Acadêmico de Física da UTFPR. e-mail: ritazve@utfpr.edu.br

<sup>4</sup> Doutor em Ciências pela UFSCar. Professor/Pesquisador do Departamento de Química da UFPR. ander@quimica.ufpr.br

polymerization of the gel, it is possible to determine such changes and observe the consumption of compounds trainers of polymer gel.

**Keywords:** NMR, dosimeter gel, radiation absorbed dose.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente os métodos-padrão de dosimetria, tanto em tratamentos radioterápicos, como para o controle da qualidade dos feixes de radiação nos diversos aparelhos diagnósticos que utilizam radiação ionizante, utilizam dosímetros do tipo termoluminescente (TLD), dosimetria por filme, câmaras de ionização ou dosimetria por gel polímero.

Diferentemente de outros métodos, a dosimetria por gel polímero, desenvolvida por Gore e colaboradores (SILVA, 2005), tem a finalidade de registrar o valor da dose absorvida através da modificação da estrutura molecular após sofrer interações com a radiação X, por exemplo. Esta modificação ocorre na estrutura do gel e dá-se pela formação de cadeias poliméricas. Após determinado período de irradiação, o gel deverá conter regiões polimerizadas, incluindo elevado grau de ligações cruzadas, fato que confere a característica de resposta do gel, sendo o grau de polimerização dependente da quantidade de radicais livres gerados pela radiação incidente e, portanto, da dose absorvida.

As análises da dose absorvida pelo gel podem ser realizadas utilizando aparelhos de ressonância magnética de imagem e tomografia computadorizada. Esses métodos são os mais utilizados atualmente. Entretanto, tais métodos não permitem analisar as modificações moleculares ocorridas com o gel exposto.

Este tipo de análise é permitido quando se faz o uso de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN), pois neste tipo de aparelho é possível realizar um detalhado estudo da composição química do gel e também das alterações ocorridas quando este dosímetro é irradiado (MURPHY, COSGROVET, LEACH *et al.*, 2000). Além disso, a análise espectrométrica permite uma caracterização deste material e de seus componentes. Com isso é possível analisar outros compostos que poderiam melhorar este tipo de dosímetro. Uma melhora para o dosímetro de gel polímero poderia ampliar a sua utilização dentro da própria área médica, e também expandir o seu uso para outras áreas que utilizem radiação ionizante em seus serviços, como por exemplo, a industrial.

Embora já existam estudos sobre as propriedades do gel dosímetro, este trabalho apresentou uma proposta diferenciada. A diferenciação consistiu em realizar tais estudos através de um espectrômetro de RMN. O objetivo deste trabalho foi realizar o estudo e a análise das modificações químicas ocorridas com o gel dosímetro após exposto a feixe de radiação. Outro ponto bastante importante foi relacionar a quantidade de dose absorvida pelo gel dosímetro com as

modificações observadas nos espectros de RMN resultantes.

Para a realização da irradiação das amostras citadas neste trabalho, foi utilizada uma ampola de radiografia industrial monofásica com alimentação de rede de 127 V. O espectrômetro utilizado para a realização das análises do gel dosímetro e seus compostos possui um campo magnético de 9,4 T, observado os núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  nas frequências de 400,13 e 100,61 MHz, respectivamente.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a confecção do gel foram preparadas cinco amostras de gel polímero, das quais quatro continham aproximadamente 10 ml, e uma amostra continha 30 ml de gel polímero. Dentre as amostras de 10 ml três foram separadas para a exposição a feixe de radiação de baixa energia e uma delas não foi exposta. A amostra de 30 ml foi reservada para a exposição a feixe de radiação de alta energia. Para a preparação da solução em laboratório foram utilizados os seguintes materiais:

- balança gravimétrica (MARTE<sup>®</sup> modelo A-1000);
- gelatina GELITA<sup>®</sup>, N,N'-metileno-bis-acrilamida, acrilamida;
- água destilada;
- aquecedor térmico com agitador magnético (FANEM<sup>®</sup> modelo 258);
- recipiente utilizado para aquecer o balão onde será produzida a solução dosimétrica;
- gás nitrogênio;
- termômetro digital;
- tubo de vidro para acondicionar o gel;
- entre outras vidrarias de laboratório.

Os procedimentos experimentais foram os seguintes:

- 1 Colocação do tubo balão, onde era produzido o gel, em um recipiente com água para aquecimento (“banho maria”), o qual permanecia monitorado por um termômetro digital para evitar que a temperatura da água excedesse 40°C. Enquanto isso, os componentes do gel eram pesados na balança gravimétrica.
- 2 Primeiramente, a água destilada era adicionada ao tubo balão e um pequeno ímã era colocado para realizar a agitação magnética.
- 3 Em seguida, a gelatina e o N, N'-metileno-bis-acrilamida eram colocados no tubo balão e o agitador magnético era ligado, com isso um campo magnético era criado em torno do tubo balão induzindo o movimento do ímã dentro da solução, realizando assim a agitação.
- 4 Durante toda a produção do gel ocorria o borbulhamento do gás nitrogênio

no tubo balão e também no tubo de vidro que iria conter o gel quando pronto.

- 5 A acrilamida era dissolvida separadamente em água destilada e adicionada ao tubo balão após a gelatina e o N,N'-metileno-bis-acrilamida já estarem dissolvidos.
- 6 Depois de todos os componentes do gel já terem sido adicionados ao tubo balão de fundo redondo, um tempo de aproximadamente de 10 a 15 minutos era necessário para que todo o oxigênio contido na solução fosse expelido.
- 7 Após este tempo usando tubos de vidro e cânulas de borracha o gel era transferido do tubo balão para o frasco, onde era acondicionado, por meio da diferença de pressão existente entre os dois tubos.
- 8 Terminado o processo de transferência da solução dosimétrica o frasco era vedado utilizando fita “veda rosca” e papel-filme, para evitar a entrada de oxigênio. Com isso, todo o frasco era envolto em papel alumínio e armazenado na geladeira a uma temperatura de aproximadamente 5 °C para a solidificação da gelatina. O período de armazenamento do gel na geladeira deve ser no mínimo 24 horas antes de qualquer exposição.

A confecção do gel polímero tipo BANG-1 foi baseada em valores disponíveis na literatura (SILVA, 2005 e CRUZ, 2003), conforme a Tabela 01.

**Tabela 01** – Porcentagem dos componentes para a confecção do gel

Material	Percentual (%)
Água	88
Acrilamida	3
N,N'-metileno-bis-acrilamida	3
Gealtina tipo A 300 Bloom	6

A irradiação das amostras se deu da seguinte maneira: os frascos contendo 10 ml do gel dosímetro foram irradiados no Laboratório de Física das Radiações Ionizantes da UTFPR. Para a exposição utilizou-se uma ampola de radiografia industrial monofásica com alimentação de rede de 127 V e alvo fixo.

A escolha pelo uso de uma ampola de radiografia industrial no lugar de uma ampola de radiografia diagnóstica deu-se pelo fato da necessidade de usar tempos de exposição razoavelmente longos, o que não seria permitido por uma ampola de radiografia diagnóstica.

A técnica utilizada para a exposição das amostras foi de 120 kVp para tensão de tubo e 5 mA de corrente de tubo (sendo este o valor máximo permitido pelo aparelho), com o tempo de exposição variando conforme a Tabela 02. A distância fonte-objeto foi de 24 cm. Antes da realização das exposições, a ampola de raios

X foi aquecida utilizando tempo de exposição de 4 minutos e variando a corrente de tubo de uma em uma unidade, até atingir o valor que foi utilizado para a exposição dos frascos (5 mA).

**Tabela 02** – Tempos de exposição para as diferentes amostras

Amostras	Tempo de exposição (min)
1	0
2	9
3	18
4	27

Para a análise foram preparadas sete amostras ao todo, quatro amostras de gel e três amostras dos componentes. Primeiramente, prepararam-se amostras para cada um dos componentes formadores do gel. Para isso utilizou-se uma pequena quantidade de cada componente colocada em diferentes recipientes de tubos de microcentrífuga, completando com água deuterada até o volume de 1 ml. Depois disso, a amostra era sonicada, ou seja, colocada na cuba ultrassônica, por 5 minutos e também era imersa em água aquecida a temperatura de aproximadamente 40 °C na cuba aquecedora. Os dois processos citados eram utilizados para auxiliar na dissolução das amostras.

Para a preparação das amostras do gel dosímetro foi utilizado o mesmo procedimento citado acima, exceto pelo fato de que não houve a necessidade de utilizar a cuba aquecedora para a dissolução, pois o gel dosímetro é facilmente dissolvido em água.

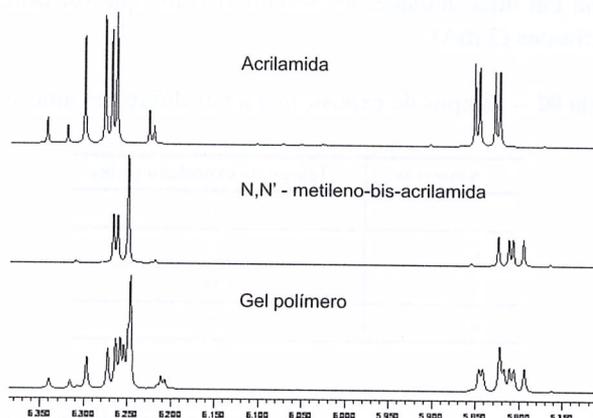
Após as amostras estarem preparadas, elas eram transferidas para os tubos de RMN específicos, para a obtenção dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A obtenção dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foi realizada em um espectrômetro de RMN Bruker® Avance 400 com campo magnético principal de 9,4 T e frequência de 400,13 MHz para o  $^1\text{H}$  e 100,61 MHz para o  $^{13}\text{C}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A preparação da amostra de gelatina, devido a sua baixa solubilidade em água, foi de difícil realização. O tempo para o preparo desta amostra foi de aproximadamente 2 horas e, mesmo assim, a quantidade de gelatina dissolvida foi muito pequena.

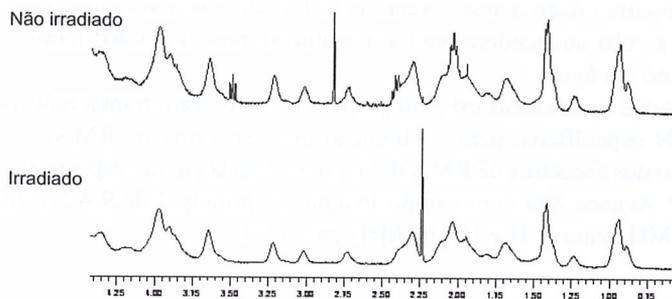
Os primeiros espectros obtidos foram os dos componentes do gel, para proporcionar um prévio conhecimento dos sinais gerados por cada um deles,

facilitando assim a futura análise do espectro gerado pelo gel polímero (Figura 1).



**Figura 1** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (região 6,4 a 5,7 ppm) da acrilamida, N,N'- metileno-bis-acrilamida e do gel polímero, respectivamente.

A Figura 2 corresponde aos espectros da gelatina contida em duas amostras de gel polímero, uma não irradiada e outra irradiada. Os picos indicados com seta correspondem aos sinais da acetona utilizada para realizar a limpeza dos tubos de RMN.

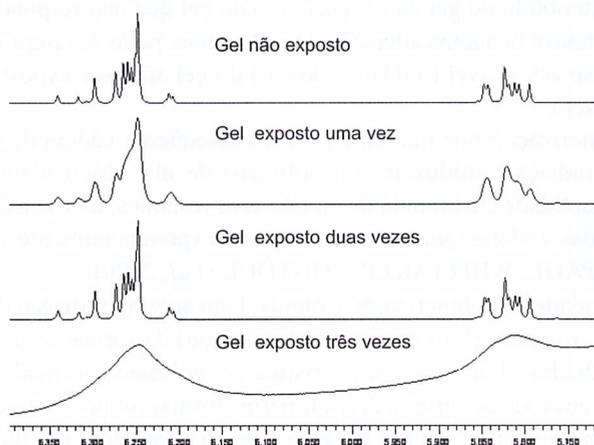


**Figura 2** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (região 4,5 a 0,5 ppm) da gelatina contida em uma amostra de gel polímero não irradiado e irradiado, respectivamente.

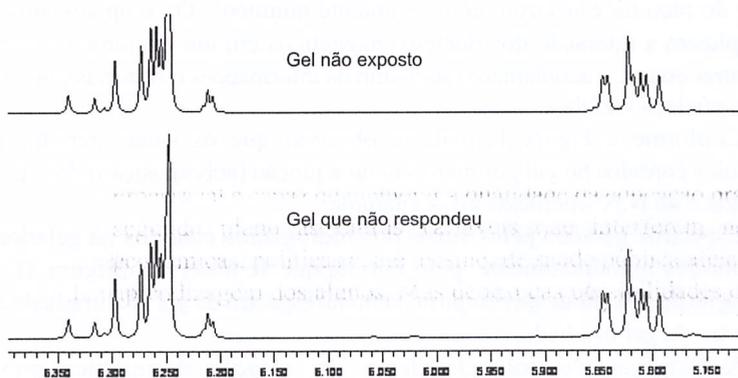
Depois da obtenção dos espectros dos componentes, obtiveram-se os espectros das restantes amostras, ou seja, do gel não irradiado, do gel irradiado uma vez (9 minutos), do gel irradiado duas vezes (18 minutos) e do gel irradiado três vezes (27 minutos), como pode ser visto na Figura 3.

A Figura 4 mostra os espectros do gel não expostos à radiação, e do gel

exposto duas vezes, totalizando um tempo de exposição de 18 minutos, o qual não respondeu (não apresentou modificações visíveis – mudança de cor).



**Figura 3** – Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (região 6,4 a 5,7 ppm) do gel não irradiado, e dos géis irradiados uma, duas e três vezes, respectivamente



**Figura 4** – Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (região 6,4 a 5,7 ppm) do gel não exposto e do gel exposto duas vezes e que não respondeu, respectivamente.

Com relação ao gel que não respondeu mesmo exposto duas vezes, totalizando 18 minutos de exposição, pode-se supor que isso ocorreu devido à presença do oxigênio na solução dosimétrica. Pois, se sabe que o oxigênio é um inibidor dos radicais livres formados pela radiólise da água os quais interagem com

as duplas ligações dos monômeros acrilamida e N,N'-metileno-bis-acrilamida, inibindo assim o processo de polimerização (SILVA, 2005 e CRUZ, 2003).

Isso pode ser observado na Figura 4, a qual mostra claramente a igualdade entre o espectro obtido do gel não exposto e o do gel que não respondeu, ou seja, realmente não houve nenhuma alteração. Devido a isso, pode-se inferir que, quando não há uma resposta visível (mudança de cor) do gel após ser exposto, o mesmo permanece intacto.

A polimerização dos monômeros e a subsequente cadeia de propagação induzida por radiação produzem um polímero de alta viscosidade dentro da gelatina. A quantidade encontrada de monômeros restantes, não sensibilizados ou participantes das cadeias poliméricas, diminui exponencialmente com a dose absorvida (LEPAGE, WHITTAKER, RINTOUL *et al*, 2000).

A velocidade de polimerização é rápida; logo após a irradiação das amostras por raios X já era possível a visualização (a olho nu) da formação de névoas nas amostras irradiadas. Por esta característica, o polímero formado na matriz gelatinosa se encaixa no grupo de polímeros formados por poliadição. Uma característica bastante importante é a não-formação de subprodutos durante e após a reação (MANO e MENDES, 1999).

A interpretação dos espectros de RMN baseia-se em três tipos de informações: a integração dos picos, o deslocamento químico e o acoplamento spin-spin. A integração dos picos dá a razão entre os átomos de hidrogênio do composto e o sinal da referência. O conceito de deslocamento químico relaciona a posição do pico no espectro com o "ambiente químico". Os acoplamentos spin-spin explicam a interação dos núcleos magnéticos em um conjunto de núcleos. Entre outras coisas, o acoplamento spin-spin dá informações estruturais importantes sobre os núcleos vizinhos.

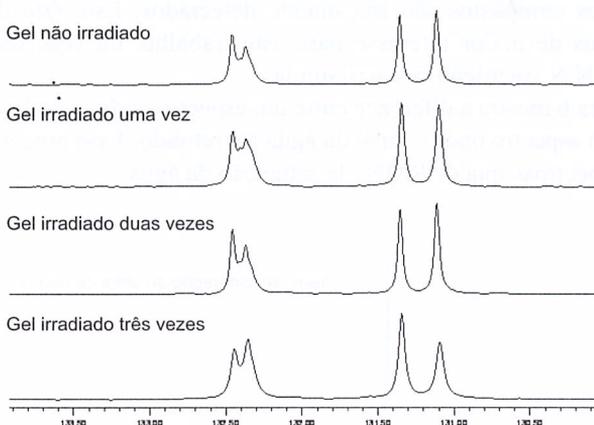
Conforme a Figura 1, pôde-se observar que os sinais gerados pelos hidrogênios contidos no gel polímero são uma junção (sobreposição) dos sinais da acrilamida e do N,N'-metileno-bis-acrilamida.

Espectros gerados pelos sinais dos hidrogênios contidos na gelatina não foram obtidos individualmente, pelo fato de que se observou (Figura 2) a não modificação dos sinais deste composto tanto no espectro do gel não irradiado como no espectro do gel irradiado.

A formação do polímero dentro da solução dosimétrica promove modificações químicas estruturais no gel dosímetro. Tais modificações foram observadas através da obtenção dos espectros de  $^1\text{H}$  dos géis expostos. A escolha pela obtenção e posterior análise somente dos espectros de hidrogênio foi baseada na literatura (MURPHY, COSGROVET, LEACH *et al*, 2000) e também em dados experimentais.

A Figura 5 apresenta uma determinada região do espectro de  $^{13}\text{C}$  dos géis não irradiado, irradiado uma, duas e três vezes, respectivamente. Observa-se uma sutil modificação entre esses espectros. Essas variações espectrais são

proporcionais à quantidade de dose absorvida pelo gel. Quando se analisaram as mesmas amostras pela obtenção dos espectros de  $^1\text{H}$  as mudanças espectrais observadas foram bastante acentuadas, proporcionando melhores resultados de análise, conforme a Figura 3.



**Figura 5** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (região de 134,0 a 130,0 ppm) das amostras de gel não exposto, exposto uma, duas e três vezes, respectivamente.

Realizando uma comparação entre os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  pode-se observar claramente que as modificações na altura dos picos são mais acentuadas nos espectros de  $^1\text{H}$ . Além disso, o alargamento das bases dos picos também é maior nos espectros de hidrogênios, característica pertencente aos espectros de polímeros.

Quanto maior a quantidade de polímero presente na amostra analisada, maior será o alargamento nas bases dos picos. Portanto, o espectro que apresentar maior alargamento nas bases será o espectro da amostra mais polimerizada, ou seja, será o espectro da amostra que mais absorveu radiação. Isso pode ser facilmente observado na Figura 3, fato que comprovou que as modificações ocorridas nos espectros de  $^1\text{H}$  do gel dosímetro tipo BANG-1 são correspondentes ao grau de polimerização, sendo este proporcional à dose de radiação recebida.

É possível notar claramente uma modificação muito acentuada no espectro do gel exposto três vezes, o qual apresentou um grau de polimerização muito superior às outras amostras. O alargamento deste espectro mostra que praticamente toda a acrilamida e todo o  $\text{N,N}'$ -metileno-bis-acrilamida foram consumidos no processo.

O sinal do polímero propriamente dito não pode ser observado pelo fato de o espectro de tal composto ser extremamente alargado, não permitindo a realização de uma análise mais concreta; esta é uma característica presente no espectro de todo composto polimérico, não sendo observado somente para alguns

tipos de polímeros, e sim para todos os polímeros. Para que todos os espectros pudessem ser analisados com bastante clareza foi necessário retirar o sinal da água em todas as análises. Isso foi necessário devido à quantidade de água presente na amostra ser muito grande, afinal, o gel é composto por 88% de água. A grande abundância deste composto faz com que ocorra uma saturação dos detectores, e os sinais dos outros compostos são fracamente detectados. Este fato dificultaria analisar os sinais de maior interesse para este trabalho, ou seja, os sinais da acrilamida e do N,N'-metileno-bis-acrilamida.

A Figura 6 mostra a diferença entre um espectro onde o sinal da água não foi retirado e um espectro onde o sinal da água foi retirado. Esse processo chama-se, dentro da espectroscopia de RMN, de saturação da água.

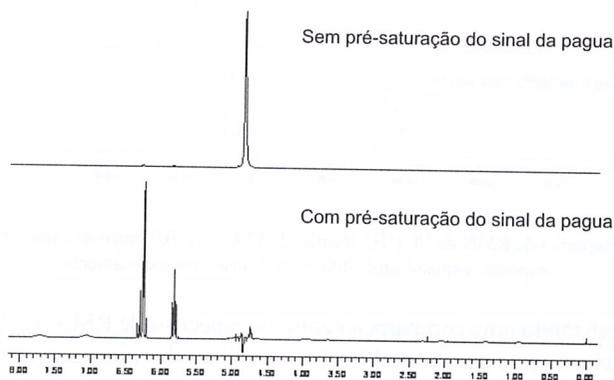


Figura 6 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sem e com pré-saturação do sinal da água, respectivamente.

A integração da área dos sinais nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  é uma forma de analisar-se o consumo dos componentes do gel. A integração destes sinais deve ser realizada em relação a um mesmo sinal de referência que apresente a mesma intensidade em todas as amostras, isso é necessário para que se obtenham valores confiáveis. Desta forma, a área normalizada para 1 do sinal da substância de referência (TMSP -  $d_4$ ) em 0,0 ppm foi utilizada na integração dos sinais, uma vez que a mesma quantidade desta substância foi adicionada em todas as amostras.

O valor da área é obtido utilizando uma das ferramentas do próprio *software* fornecido com o aparelho. Os valores calculados encontram-se na Tabela 03. Observando os resultados da Tabela 03, pode-se notar claramente a diminuição do valor da área de acordo com o tempo de exposição das amostras. O único valor que não obedece à proporcionalidade é aquele obtido para a amostra 2, que não respondeu a irradiação.

**Tabela 03** – Área dos sinais nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de acordo com o tempo de exposição.

Amostra	Tempo de exposição (min)	Área
0	0	50
1	9	33
2	18	51
3	27	15

Com todos os resultados obtidos percebeu-se claramente a relação entre a dose absorvida pelo dosímetro de gel polímero tipo BANG-1 e as modificações ocorridas com seus respectivos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ . Quanto maior o tempo de exposição das amostras (quando apresentaram resposta), maior a dose absorvida pelo gel, com isso maior o grau de polimerização do gel e conseqüentemente mais explícitas foram as modificações nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ .

#### 4. CONCLUSÃO

Com a realização deste trabalho foi possível concluir, com muita clareza, que a Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  é capaz de realizar a análise da dose absorvida em dosímetros de gel polímero através das modificações nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , como o utilizado.

A análise realizada proporcionou melhor conhecimento sobre a estrutura química do gel e de seus componentes e uma melhor caracterização do processo de polimerização ocorrido com a acrilamida e o N,N'-metileno-bis-acrilamida. Além disso, foi possível concluir que a gelatina não sofre modificações após ser exposta à radiação e, que quando uma amostra não apresenta resposta visível ao processo de exposição, ela permanece intacta em sua configuração molecular.

O gel dosímetro apresentou uma resposta linear à dose depositada; afinal, o tempo de exposição está diretamente ligado à quantidade de dose recebida pelo gel dosímetro e o valor de integração está ligado à quantidade de acrilamida e N, N'-metileno-bis-acrilamida presentes nas amostras.

A gelatina presente no gel dosímetro não sofre modificações quando o sistema é irradiado, como citado anteriormente; pode-se então dizer que, a presença ou não da gelatina é indiferente quando se realizam as análises de dose absorvida por espectroscopia de RMN. Pois, se não ocorrem modificações, nenhuma conclusão pode-se tirar dos sinais deste composto.

O gel dosímetro associado à espectroscopia de RMN demonstrou que um sistema dosimétrico sensível e estável para a verificação das modificações ocorridas com o dosímetro após exposto e a correlação destas modificações com a quantidade de dose absorvida.

## REFERÊNCIAS

- CRUZ, A. *Desenvolvimento de um dosímetro para análise tridimensional de radiação ionizante utilizando gel polímero*. 2003. Dissertação Mestrado- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
- LEPAGE, M. ; WHITTAKER, A.K.; RINTOUL, L.; BALDOCK, C. <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR and FT-Raman study of the radiation-induced modifications in radiation dosimetry polymer gels. J. Appl. Polym. Sci, v. 79, 2000, p. 1572-1581.
- MANO, E.B.; MENDES, L.C. *Introdução a polímeros*. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999.
- MURPHY, P.S.; COSGROVET, V.P.; LEACH, M.O.; WEBB, S. *A modified polymer gel for radiotherapy dosimetry: assessment by MRI and MRS*. 2000. Joint Department of Physics, The Institute of Cancer Research, UK.
- SILVA, J. H. H. *Análise qualitativa do dosímetro tipo BANG-1 em imagens de ressonância magnética e tomografia computadorizada*. 2005. Monografia apresentada ao Curso Superior de Tecnologia em Radiologia- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.