

## ESTUDO DA OXIDAÇÃO NATURAL NO DOSÍMETRO RADIOCRÔMICO FXG

A.M.F. Caldeira<sup>1</sup>, A.M. Neto<sup>2</sup>, M.L. Baesso<sup>2</sup>, A.C. Bento<sup>2</sup>, M.A. Silva<sup>3</sup>, A. de Almeida<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física e Matemática, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, 14090-900, Ribeirão Preto, SP/Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av Colombo 5790, 87020-90, Maringá, PR/Brasil

<sup>3</sup>Centro de Oncologia e Radioterapia Sant' Ana, Av: Tiradentes 1377, 87013-260, Maringá, PR/Brasil

Recebido em 15 de fevereiro de 2005; aceito em 26 de maio de 2007.

**Resumo.** O dosímetro químico sulfato ferroso alaranjado de *xlenol* gel (FXG) é estudado no Departamento de Física e Matemática presente na Universidade de São Paulo em Ribeirão Preto com o objetivo de caracterizá-lo para o uso destes sistemas nas rotinas dosimétricas. No trabalho, o comportamento da oxidação natural no dosímetro químico FXG foi inferido dos valores de absorvância óptica adquiridos com a espectroscopia fotoacústica. O uso desta técnica para fins dosimétricos é inédito. O comportamento e as taxas de oxidação apresentam diferenças quando variadas a temperatura de armazenamento, as doses absorvidas e as concentrações dos componentes ativos sulfato ferroso e alaranjado de *xlenol*.

**Palavras chaves:** dosímetro FXG, técnica fotoacústica, oxidação espontânea.

**Abstract.** The ferrous sulphate *xlenol* orange Gelatin (FXG) gel chemical dosimeter is characterized in this work with objective to the use into dosimetry routines. The behavior of the natural oxidation of FXG dosimeter was inferred from values of optic absorbance measured with the photoacoustics technique. We show that the behavior and the rate of natural oxidation depend on the storage temperature of FXG samples, on the concentrations of ferrous sulphate and *xlenol* orange and on the absorbed dose.

**Keywords:** FXG chemical dosimeter, photoacoustics technique, natural oxidation.

### 1. Introdução

O FXG é um importante e promissor dosímetro de radiação ionizante (Bero et al., 2000; Gambarini et al., 1999, Kelly et al., 1998), pois tem como vantagens a semelhança com os tecidos biológicos moles e a exatidão das câmaras de ionização geralmente utilizadas nas clínicas (Bero et al., 2000, H. Fricke., 1966). A quantidade de dose absorvida pelo FXG forma proporcionalmente o complexo íon férrico-alaranjado de *xlenol* (XO-Fe<sup>3+</sup>) que possui uma banda de absorção óptica centrada em 585nm. Assim, a dose absorvida é determinada através da leitura de absorvância óptica do FXG.

Para um resultado exato na leitura da dose absorvida é necessário que o valor da absorvância óptica correspondente não mude com o tempo, temperatura ou concentração dos componentes ativos. O FXG, dentro da sua classificação, é um dos sistemas mais estáveis que encontramos na literatura (Bero et al., 2001; Gambarini et al., 2004), contudo, ainda apresenta uma oxidação natural (Fricke and Hart. 1966) que altera e compromete a exatidão da medida. Essa oxidação sempre aumenta a concentração do complexo XO-Fe<sup>3+</sup> e, por sua vez, a intensidade da leitura. O conhecimento da oxidação natural e a

quantificação dos erros nas leituras proporcionam maior exatidão na dosimetria.

O equipamento mais comumente utilizado para determinar as absorvâncias ópticas no FXG é o espectrofotômetro (Costa, 2001). Neste trabalho, contudo, exploraremos a técnica da fotoacústica para determinar a absorvância óptica em função do tempo, dose absorvida, temperatura e concentrações de sulfato ferroso e alaranjado de *xlenol*. A partir dos dados obtidos infere-se como a oxidação natural influencia no FXG, a dependência com diversos fatores, as taxas de oxidação e os erros na leitura da dose.

### 2. Material e métodos

O dosímetro FXG é composto por água Milli-Q, pó de gelatina 300 Bloom e os aditivos químicos, sulfato ferroso de amoníaco, alaranjado de *xlenol* e ácido sulfúrico. O pó de gelatina misturado com água Milli-Q forma uma gelatina transparente que tem 75% do volume final. A água Mili-Q com os aditivos químicos providenciam os outros 25%. A mistura dessas duas porcentagens forma o gel FXG que foi disposto em cubetas de PMMA com caminho óptico de 10 mm. Uma fonte de <sup>60</sup>Co com 1,25 MeV foi utilizada para irradiar as amostras.

A Figura 1 apresenta a configuração experimental utilizada para determinar as absorvâncias ópticas das amostras. Como o FXG é volátil, a amostra altera a pressão dentro da célula fotoacústica (CF) e, portanto o sinal, impondo a utilização da configuração de transmitância (Bento et al., 1989). Nesta configuração, o FXG é posicionado fora da CF. A intensidade da luz modulada (30Hz) pelo chopper, proveniente da lâmpada de Xenônio (800W), é transmitida pela amostra e coletada totalmente dentro da CF. O sinal da CF é convertido no espectro de absorvância óptica através da equação  $A = \log(I_0/I)$ , onde  $A$  é a absorvância óptica,  $I$  é o sinal da intensidade de luz transmitida pelo FXG e  $I_0$  é o sinal de referência provida de uma cubeta preenchida com o gel transparente.

Nesta configuração, a técnica da fotoacústica assemelha-se muito com os espectrofotômetros convencionais, contudo, um estudo realizado (Caldeira, 2004; Wang et al., 1994) mostra que a sensibilidade do detector acústico é maior que a dos detectores geralmente dispostos nos espectrofotômetros. As absorvâncias ópticas do FXG foram obtidas dentro do intervalo de 350 a 620nm. As alterações nos níveis de absorvância óptica devido à oxidação natural foram analisadas principalmente em 585nm, onde é o pico de absorvância óptica com maior sensibilidade para o FXG (Bero et al., 2000).

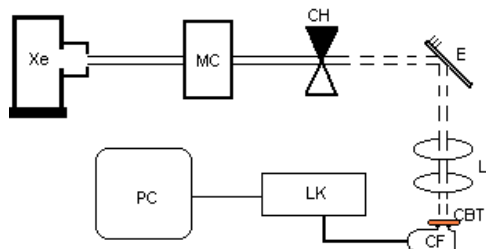


Figura 1. Esquema da montagem fotoacústica para medidas de transmitância óptica, sendo: XE - lâmpada de xenônio; MC - monocromador; CH - chopper; E - espelho; L - lentes; CBT - cubeta com FXG; CF - célula fotoacústica; LK - lock-in; PC - computador.

As amostras irradiadas com 10Gy e as não irradiadas foram armazenadas às temperaturas de 12°C e 25°C e seus valores de absorvância óptica foram determinados no período de 188 horas. Para verificar as influências dos componentes ativos foram usadas as concentrações de 0,5 , 1, 2 e 3mM para o sulfato ferroso e alaranjado de *xylenol* e seus valores de absorvâncias ópticas foram determinados duas horas após o preparo das amostras (Costa, 2001).

### 3. Resultados e discussão

As respostas das alterações na absorvância óptica em função do tempo, dose e temperatura de armazenamento são apresentadas na Figura 2. As amostras inspecionadas no comprimento de onda

de 585nm, foram preparadas com 0,1mM de alaranjado de *xylenol* e 0,5mM de sulfato ferroso.

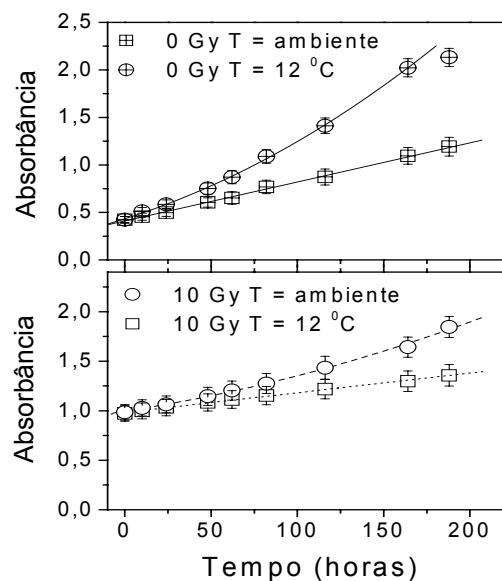


Figura 2. Comportamento da oxidação no FXG em função do tempo, da temperatura de armazenamento e da dose absorvida (◻). Amostra irradiada estocada a 12°C. (○) Amostra irradiada estocada na temperatura de 25°C. (◻) Amostra não irradiada estocada a 12°C. (○) Amostra não irradiada estocada na temperatura 25°C.

Devido à oxidação natural, todas as amostras apresentam um aumento no valor da absorvância óptica com o tempo. Um aumento linear é observado para as amostras armazenadas a 12°C, e o ajuste linear expressa uma taxa de variação de absorvância óptica no tempo de  $4,1 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  para as amostras não irradiadas e de  $1,9 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  para as irradiadas com 10Gy. Por outro lado, as amostras armazenadas em temperatura ambiente apresentam uma oxidação mais acentuada e o ajuste quadrático é o mais adequado,  $R^2 = 0,989$ .

Os resultados indicam que quanto menor a temperatura de armazenamento, menor será a variação no valor de absorvância óptica no tempo e, conseqüentemente, maior exatidão na medida de dose absorvida. Este comportamento pode ser explicado pela mobilidade espacial do íon ferroso que diminui com a temperatura (Chung, 1985). Contudo, uma investigação mais detalhada para temperaturas menores que 0°C é necessário, devido à solidificação da água.

O estudo realizado por Gupta and Narayan (1985) indica que a oxidação natural tem dependência com a concentração de íons ferrosos e oxigênio presente no FXG. Considerando que a radiação ionizante reduz a concentração desses componentes (Bhat et al., 2003; Chung, 1985; Ohno et al., 2001; Ohno et al., 1999), é esperado que a variação de absorvância óptica no tempo seja maior para as amostras não irradiadas.

A Figura 3 apresenta os espectros de absorvância óptica para amostras com diferentes concentrações de alaranjado de *xylenol* duas horas após o preparo. As amostras FXG não foram

irradiadas e têm uma concentração fixa de 0,5mM para o sulfato ferroso.

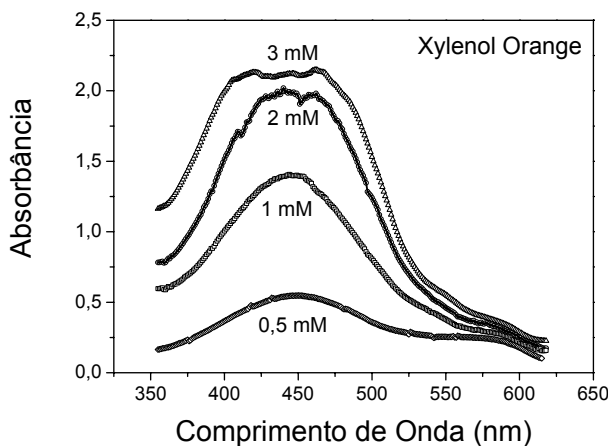


Figura 3. Espectros de absorvância óptica para as concentrações de 0,5; 1; 2 e 3 mM de alaranjado de *xlenol*.

O primeiro pico de absorvância óptica, centrado próximo a 440nm, apresenta o aumento mais acentuado de intensidade. Esta banda é referente à absorção óptica do alaranjado de *xlenol* livre na solução (Craig et al., 1999a). Em 585nm, um leve aumento no valor da absorvância óptica é observado devido à maior concentração de alaranjado de *xlenol*. Esse efeito pode ser explicado por três motivos: i) a banda centrada em 440nm é larga o suficiente para contribuir no valor da absorvância óptica em 585nm; ii) o alaranjado de *xlenol* pode promover um pequeno aumento na oxidação, aumentando assim, a banda em 585nm; e iii) a soma das duas suposições.

Os espectros de absorvância óptica para o estudo da influência da concentração de sulfato ferroso na oxidação do FXG duas horas após o preparo são apresentados na Figura 4. Foi mantida fixa a concentração de alaranjado de *xlenol* em 0,1mM.

O aumento da concentração de sulfato ferroso diminui a intensidade do primeiro pico de absorvância óptica e translada seu centro para uma região de menor energia de 440nm para 453nm. A intensidade da absorvância óptica em 585nm aumenta linearmente com a concentração de sulfato ferroso na solução mantendo-se o mesmo tempo de duas horas para todas as amostras de FXG.

A partir das Figuras 3 e 4 observa-se que o componente ativo que produz maior oxidação no dosímetro FXG é o sulfato ferroso, pois para iguais valores de concentração e mesmo tempo de espera (duas horas), o sulfato ferroso provoca maior mudança na absorvância óptica em 585nm do que o alaranjado de *xlenol*. São conhecidas poucas reações de oxidações dos íons ferrosos ( $Fe^{+2}$ ) influenciadas pela presença de alaranjado de *xlenol* livres na solução (Brendann et al., 1996; G. Craig et al, 1999b), o que indica que esse componente quase não afeta a oxidação natural

(Figura 3). Por outro lado, o componente sulfato ferroso reage facilmente com os outros reagentes da solução e fica mais predisposto a oxidar e a formar o complexo  $XO-Fe^{3+}$ , aumentando a absorvância óptica em 585nm.

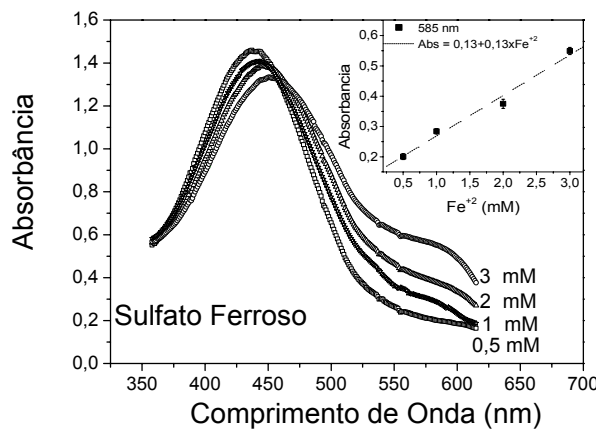


Figura 4. Espectros de absorvância óptica para as concentrações de 0,5; 1; 2 e 3 mM de sulfato ferroso.

Um exemplo da influência da oxidação natural sobre o valor da dose absorvida vinte quatro horas após o preparo do dosímetro FXG é apresentado. Foi usada a amostra não irradiada (0Gy), armazenada a 12°C. Para o cálculo do erro na dose absorvida, uma curva de calibração para o FXG que forneça a relação linear da absorvância óptica com a dose absorvida é necessária (Figura 5).

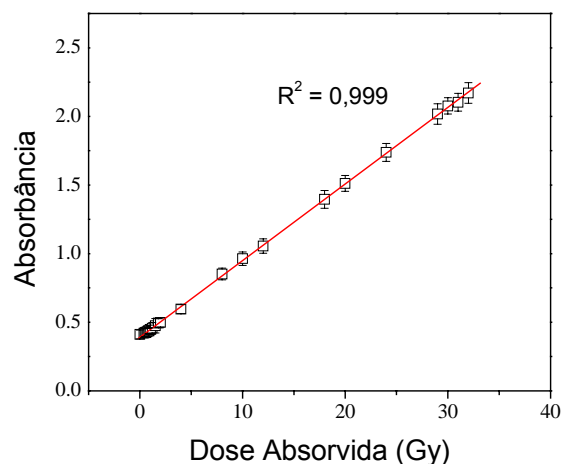


Figura 5. Curva de calibração no intervalo de dose de 0 a 32 Gy para o FXG (Caldeira, 2004).

A Equação (1) descreve como a leitura da dose muda para o sistema utilizado nesse trabalho,

$$D = [A(t) - 0,392] / 0,056 \quad (1)$$

onde: A(t) é o valor da absorvância óptica em função do tempo (Figura 2); O valor 0,392 é coeficiente linear da curva de calibração (Figura 5); O valor  $0,056 \text{ Gy}^{-1}$  é a sensibilidade (coeficiente angular da curva de calibração) do FXG para a

concentração de 0,5mM de sulfato ferroso e 0,1mM alaranjado de *xilenol* (Figura 5).

É evidente que o profissional que trabalhar com qualquer modificação do FXG apresentado aqui terá outra curva de calibração, outra taxa de oxidação e, conseqüentemente, valores distintos dos apresentados nesta equação.

O valor da absorvância óptica para a amostra não irradiada 24h após o preparo é  $A_{(t=24h)} = 0,51$ . Substituindo este valor na expressão acima, obtém-se a alteração na leitura da dose absorvida de 0 para 2,10Gy, representando um erro significativo na medida. Para amostras irradiadas com doses maiores e armazenadas em temperaturas menores, o erro provocado pela oxidação natural tende a diminuir.

#### 4. Conclusão

Dentro das características do dosímetro FXG, a oxidação natural corresponde ao fator predominante que altera a exatidão na medida da dose absorvida. O estudo evidencia que a absorvância óptica do FXG aumenta naturalmente com o tempo devido à oxidação, mas que a taxa com que este aumento ocorre é influenciada pela temperatura de armazenamento e dose absorvida.

O componente ativo sulfato ferroso induz maior oxidação que o alaranjado de *xilenol*. Os resultados indicam que a leitura rápida e armazenamento em temperaturas baixas podem reduzir a oxidação nas amostras, aumentando a exatidão na leitura de dose absorvida.

#### Agradecimentos

À CAPES pelo suporte financeiro, ao CNPq e ao Centro de Oncologia e Radioterapia Sant' Ana.

#### Referências

- Bento A. C., Aguiar M. M. F., Vargas H., Da Silva M. D., Bandeira I. N. and Miranda L. C. M. (1989), "Open photoacoustic cell X-ray detection". *Appl. Phys. B.48*, p. 269-272.
- Bero M. A., Gilboy W. B., Glover P. M. and El-Masri D. (2000), "Tissue-equivalent gel for non-invasive spatial radiation dose measurements". *Nucl. Instr. and Meth. B. 166-167*, p. 820-825.
- Bero M. A., Gilboy W. B., Glover P. M. (2001), "Radiochromic gel dosimeter for three-dimensional dosimetry". *Radiat. Phys. Chem. 61 (3-6)*, p. 433-435.
- Bhat N. N., Choudhary D., Sarma A., Gupta B. L. and Siddappa K. (2003), "Response of an FBX dosimeter to high LET 7Li and 12C ions". *Radiat. Phys. Chem 68 (5)* p. 909-916.
- Brendan J. T., Jardine A. P. and Doorn T.V. (1996), "Laser-scanned agarose gel sections for radiation field mapping". *J. Radiation Oncology Biol. Phys. 36 (96)*, p. 175-179.
- Caldeira A. M. F. (2004), *Análise da solução Fricke modificada e irradiada através da espectroscopia fotoacústica*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto São Paulo. p. 60-64.
- Chung W. H. (1985), "Chemical Dosimeter". In: Mahesh K., *Techniques of Radiation Dosimetry*. Indian. p. 373-400.
- Costa R. T. (2001), "Avaliando a Viabilidade do Uso do Dosímetro Fricke Modificado na Radioterapia", Dissertação de mestrado – Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. p. 48.

- Craig G., James C. and Janusz M. G. (1999)a., "Determination of iron in solutions with the ferric-xylene orange complex". *Anal. Biochem. 273 (2)*, p.143-148.
- Craig G., James C. and Janusz M. G. (1999)b., "Hydroperoxide assay with the ferric-xylene complex". *Anal. Biochem. 273 (2)*, p.149-155.
- Fricke H. and Hart E. J. (1966), "Chemical Dosimeter". In: *Attix and Roesch, W.C., Radiation Dosimetry*. Vol. 2, New York. p. 171-195.
- Gambarini G., Gomarasca G., Marchesini R., Pecci A., Pirolo L. and Yomatis S. (1999), "Three-dimensional determination of absorbed dose by spectrophotometric analysis of ferrous-sulphate agarose gel". *Nucl. Instr. and Meth. A. 422 (1-3)*, p. 643-648.
- Gambarini G., Birattari C., Marian M., Marchesini R., Prestini P., Pirolo L., Sella M. and Yomatis S. (2004), "Study of light transmittance from layer of Fricke-xylene orange-gel dosimeters". *Nucl. Instr. and Meth. B. 213 (1-2)*, p.321-324.
- Gupta B. L. and Narayan G. R. (1985), "G(Fe3+) values in the FBX dosimeter". *Phys. Med. Biol. 30 (4)*, p.337-340.
- Kelly R. G., Jordan K. J. and Battista J. J. (1998), "Optical CT reconstruction of 3D distributions using the ferrous-benzoic xylene gel dosimeter". *Med. Phys. 25 (9)*, p.1741-1750.
- Ohno S., Furukawa K., Taguchi M., Kojima T., Watanabe H. (2001), "An ion-track structure model based on experimental measurements and its application to calculate radiolysis yields". *Radiat. Phys. Chem. 49 (641)*, p.259-262.
- Ohno S., Furukawa K., Taguchi M., Kojima T., Watanabe H. (1999), "Predicted radiolysis yield in a Fricke solution irradiated with various heavy ions". *Radiat. Phys. Chem. 55 (5-6)*, p.503-506.
- Wang J., Sowa M. G., Ahmed M. K. and Mantsch H. H. (1994), "Photoacoustic nearinfrared investigation of homo polypeptides". *Journal of Physical Chemistry. 98 (17)*, p.4748-4755.