Centro de Energia Nuclear na Agricultura

Seção Técnica de Proteção Radiológica
CENA/USP & SESMT/USP

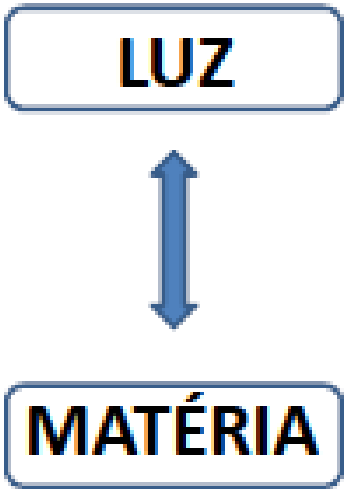
Curso de Atualização e Conhecimento em Proteção Radiológica

Liz Mary Bueno de Moraes

Utilização da Espectrometria de Cintilação Líquida na Pesquisa

- O que é espectrometria?
- O que é cintilação?
- Cintilação Líquida na pesquisa.

Espectrofotometria - Introdução



Análise química
(métodos espectroscópios)

Diferentes substâncias interagem de forma diferente com a RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Espectrometria

- Praticamente tudo o que conhecemos sobre a matéria vem de sua interação com a radiação eletromagnética. Em sua forma mais direta, tais interações definem o que conhecemos como o nome ESPECTROMETRIA.
- A espectrometria é um conjunto de recursos que nos permite identificar a estrutura das partículas que constituem as substâncias.

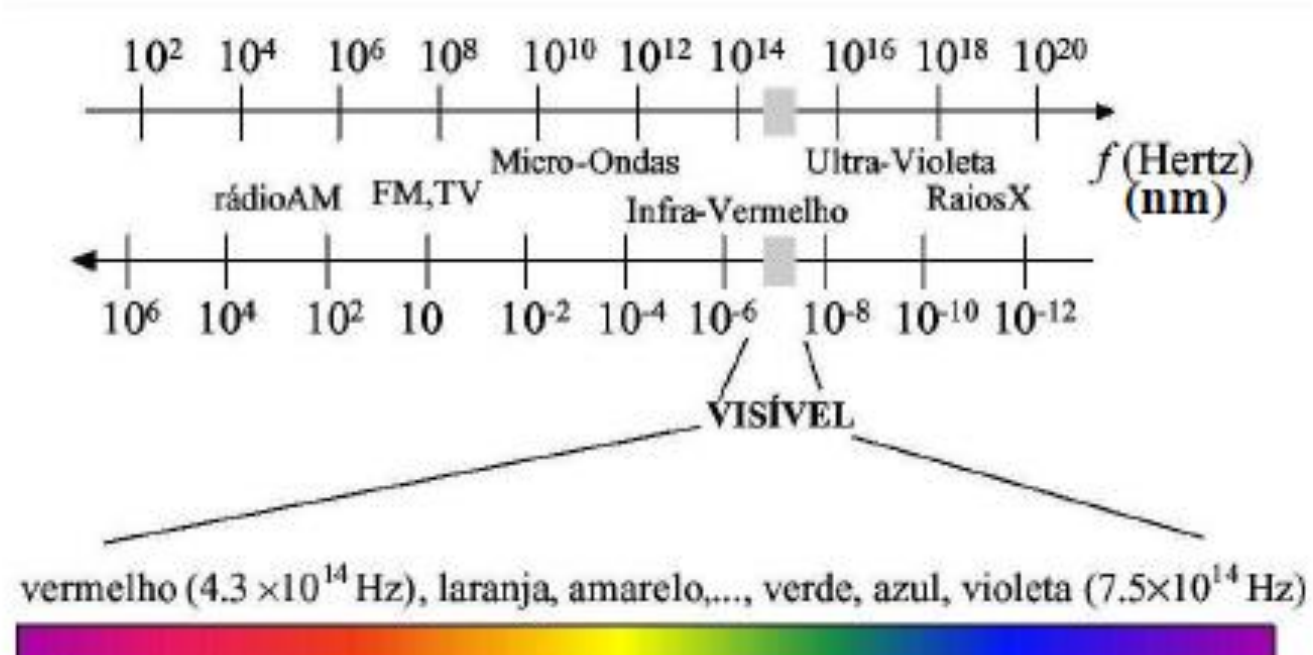
Espectrometria

- A espectrofotometria é o método de análises óptico mais usado nas investigações biológicas e fisico-químicas. O espectrômetro é um instrumento que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por uma solução que contém uma quantidade desconhecida de soluto, e uma quantidade conhecida da mesma substância.

O que é radiação?

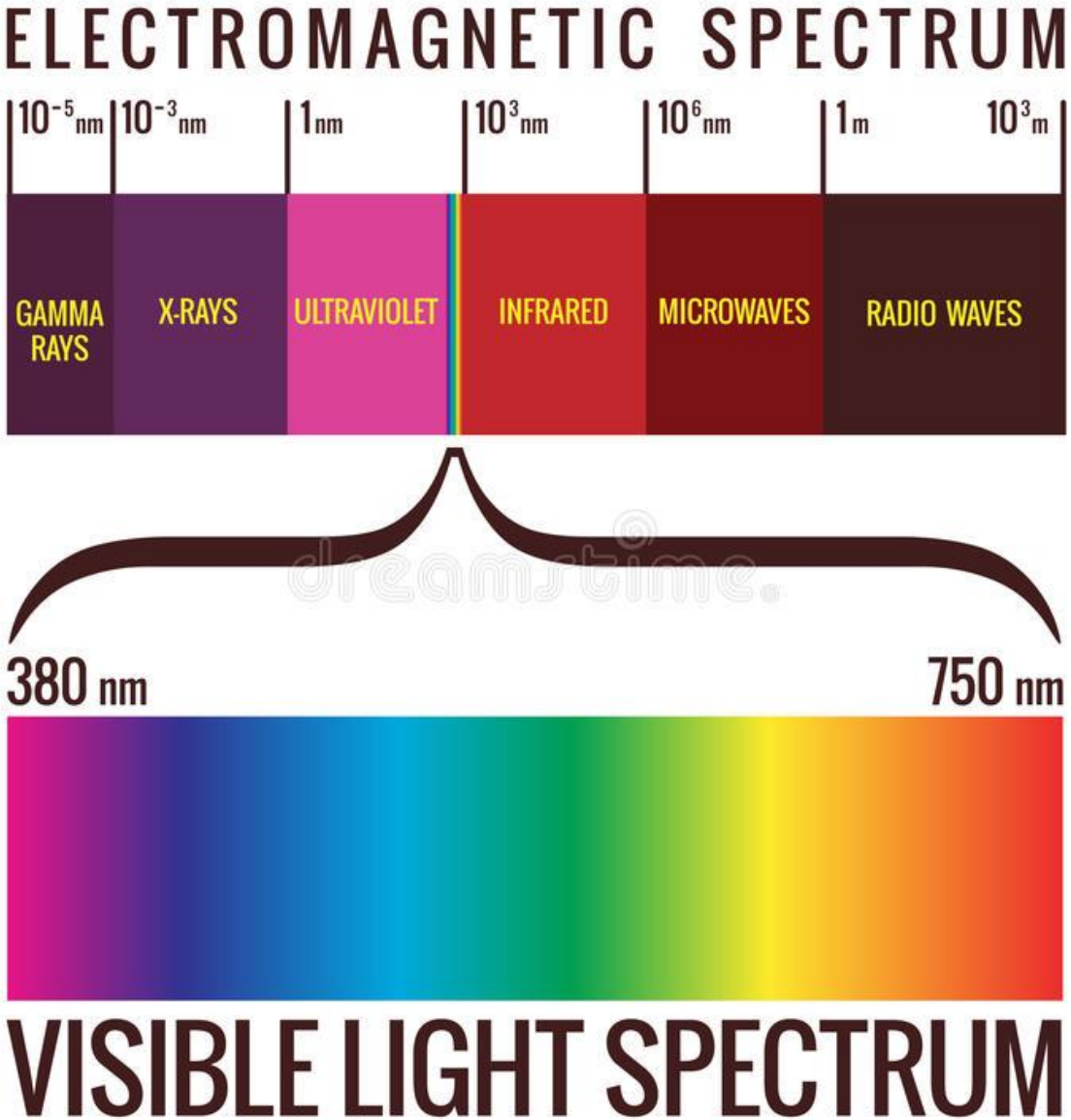
Entendendo o contexto – O espectro eletromagnético

LUZ É RADIAÇÃO ?



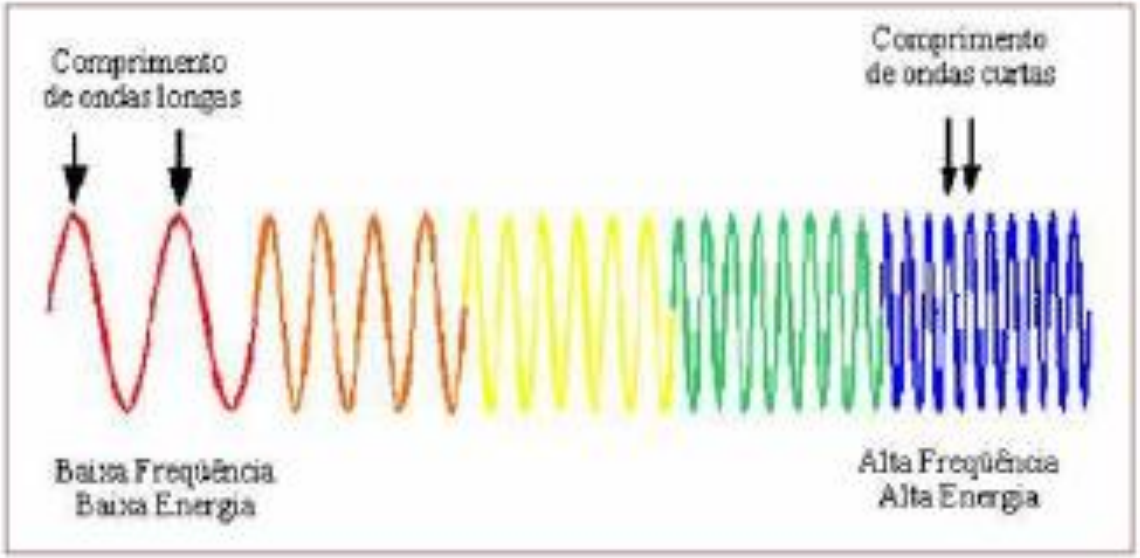
vermelho (4.3×10^{14} Hz), laranja, amarelo,..., verde, azul, violeta (7.5×10^{14} Hz)

➔ luz visível + outras frequencias ➔ FORMAS DE ENERGIA



Fonte: Dreamstime - illustrations

Aspecto ondulatório da radiação eletromagnética



➔ **Relação entre comprimentos de onda e energia**

→ Ondas com diferentes "comprimentos de onda" (λ) → diferentes cores (Vis)

→ Análises instrumentais: medidas de "frações" específicas de luz (visível ou não) → MÁXIMOS DE ABSORÇÃO

Aspecto ondulatório da radiação eletromagnética

Relação entre comprimentos de onda (λ) e energia (E)

⇩

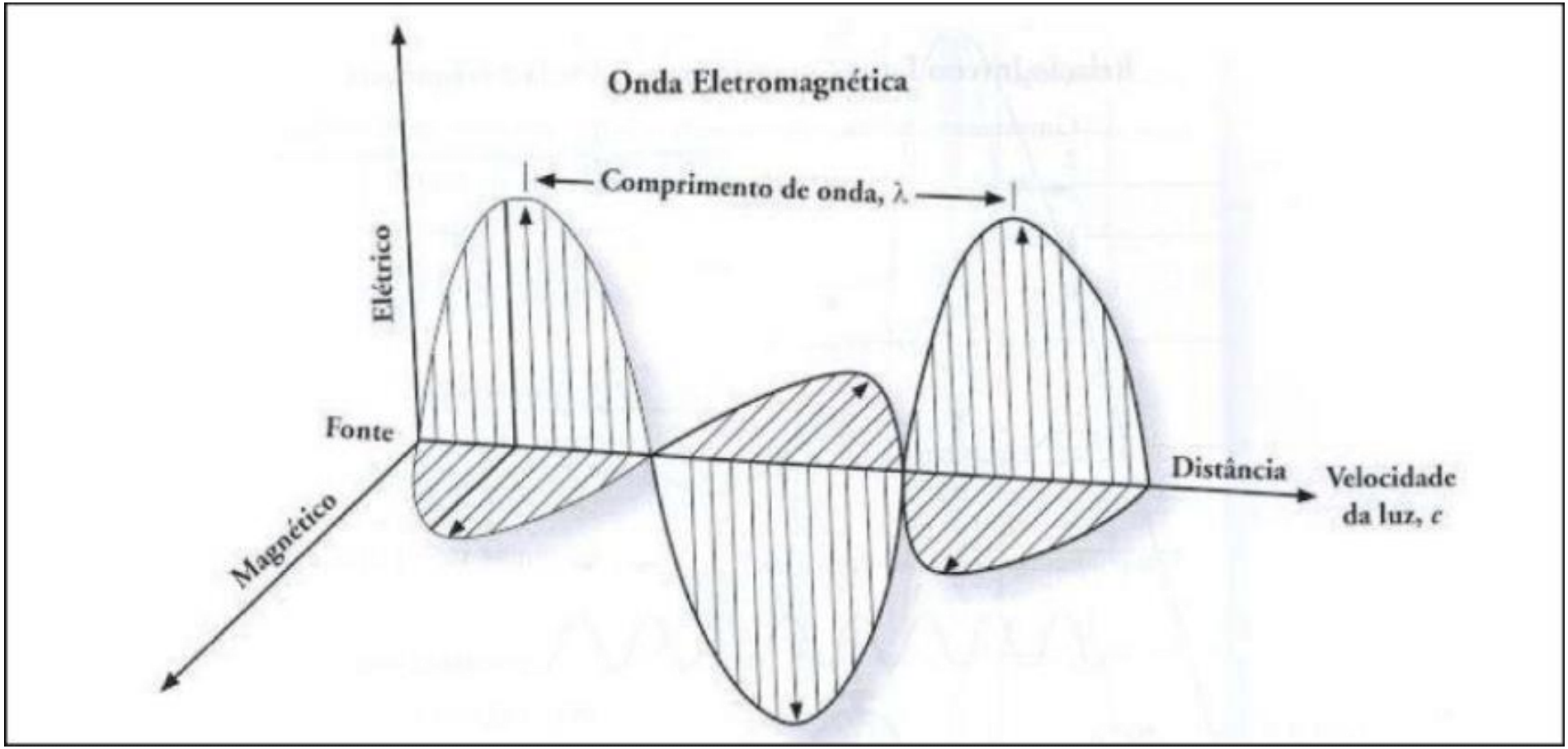
Modelo matemático

***h*= constante de Planck (6,63 10^{-34} Js)**

***c*= veloc. luz no vácuo (2,99 10^{8} ms^{-1})**

$$E = h\nu = \frac{h\,c}{\lambda}$$

➔ ***E* é inversamente proporcional ao *λ***



Researchgate: Representação de uma onda Eletromagnética composta por vetores elétrico e magnético, que são ortogonais entre si. As ondas deslocam-se da fonte à velocidade da luz (3.10^8 $m.s^{-1}$). Fonte: Jensen (2000).

Espectrometria

- Alguns termos básicos:
- Comprimento de onda (λ) – é a distância em metros, de um pico a outro da onda;
- Frequência (ν) – Número de ciclos por unidade de tempo.

Cintilação

- É um termo genérico usado para descrever rápidas variações no brilho aparente ou cor de uma fonte de luz.

Cintilação

O termo pode referir-se a:

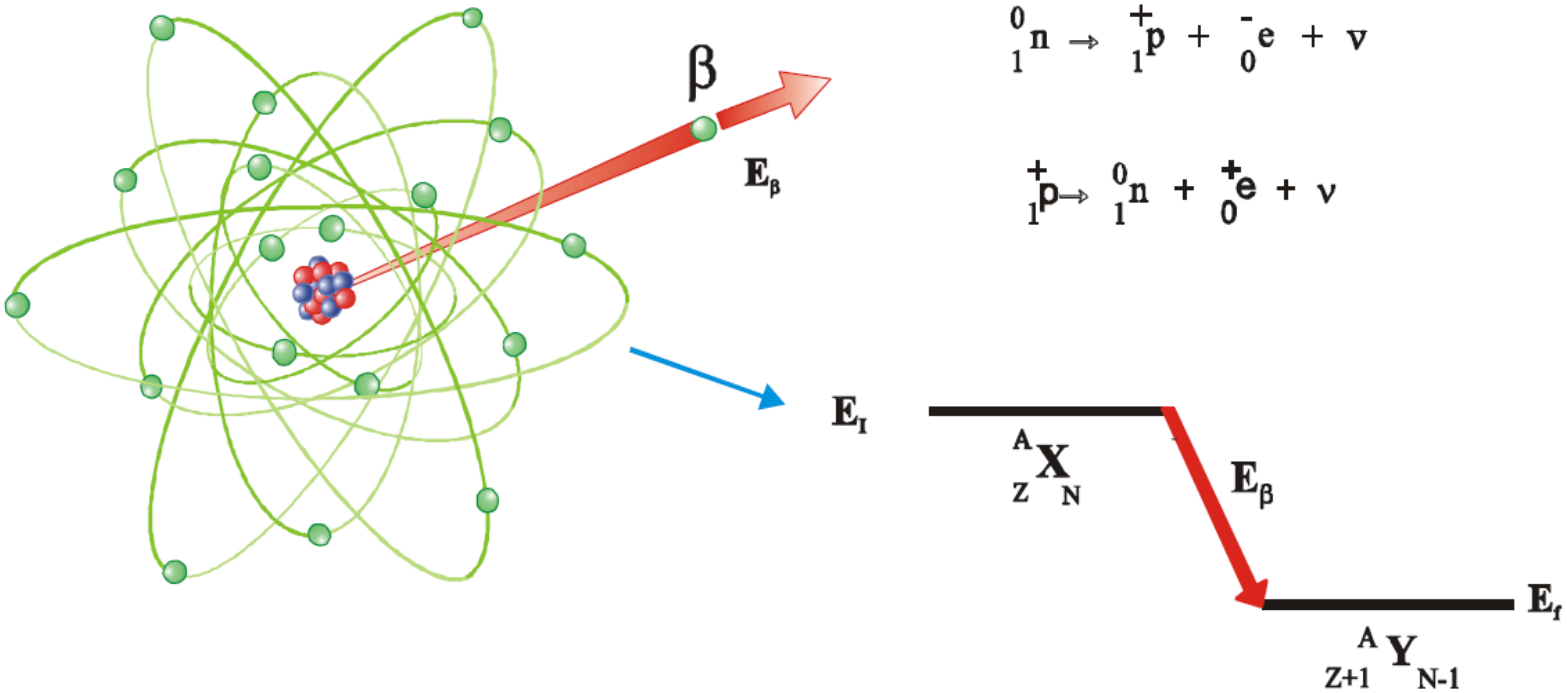
- Cintilação (astronômica) - os efeitos atmosféricos que influenciam as características ópticas dos objetos celestes observados a partir da Terra;
- Cintilação interplanetária - flutuações das ondas de rádio causadas pelo vento solar;
- Cintilação Física - o pulso de luz produzido por certos materiais ao absorverem radiação ionizante;
- Cintilação (radar) - a rápida deslocação aparente de um alvo num monitor de radar;
- Cintilação (ilusão óptica) - uma imagem cuja composição cromática causa uma ilusão óptica.
- **Contador de cintilação** - um equipamento utilizado para detectar radiação ionizante;

Cintilação Líquida

- Amostra radioativa é incorporada à uma solução cintiladora.
- Solução cintiladora – propriedade de emitir fótons de luz como consequência da interação com a radiação.
- Fótons capitados por válvulas fotomultiplicadoras e convertidos em pulsos elétricos

Emissão beta

- Radiação beta (β) é o termo usado para descrever elétrons (negatrons e pósitrons) de origem nuclear, carregados positiva (β^+) ou negativamente (β^-). Sua emissão constitui um processo comum em núcleos de massa pequena ou intermediária, que possuem excesso de nêutrons ou de prótons em relação à estrutura estável correspondente.



Emissão β.

Fonte: Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. Instituto de Radioproteção e Dosimetria - CNEN

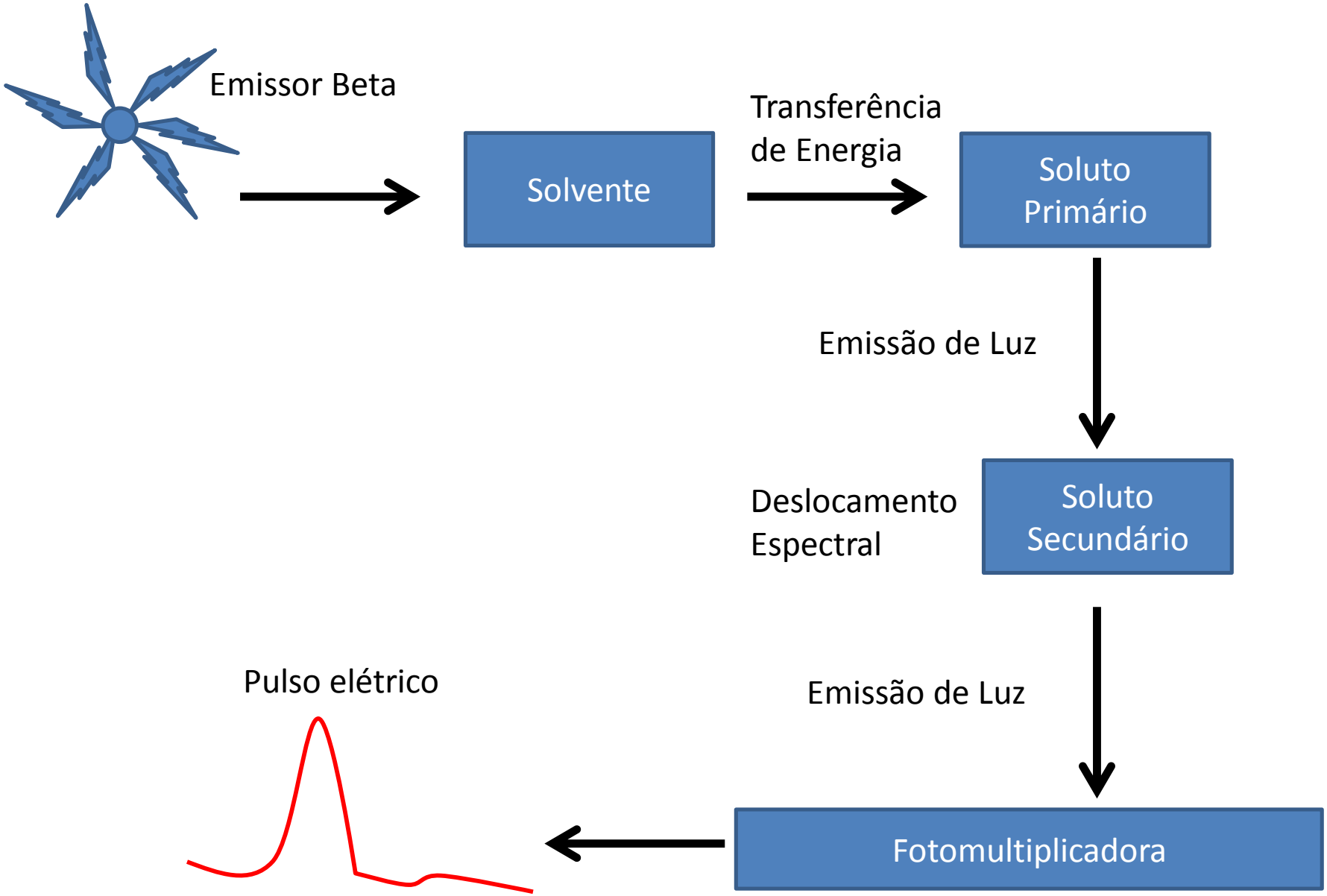
Emissores β puros

Nuclídeo	Meia-vida	Energia máxima (MeV)
^{3}H	(12,34 ± 0,02) a	0,01862
^{14}C	(5 370 ± 40) a	0,1565
^{32}P	(14,28 ± 0,02) d	1,7104
^{33}P	(25,56 ± 0,07) d	0,2485
^{35}S	(87,44 ± 0,07) d	0,1675
^{36}Cl	$(3,01 \pm 0,03)\cdot 10^{5}$ a	0,7095
^{45}Ca	(163 ± 1) d	0,2569
^{63}Ni	(100,1 ± 2,0) a	0,0669
^{90}Sr	(28,15 ± 0,1) a	0,546
^{99}Tc	$(2,14 \pm 0,08)\cdot 10^{5}$ a	0,2936
^{147}Pm	(2,6234 ± 0,0004) a	0,2247
^{204}Tl	(3,79 ± 0,02) a	0,7634

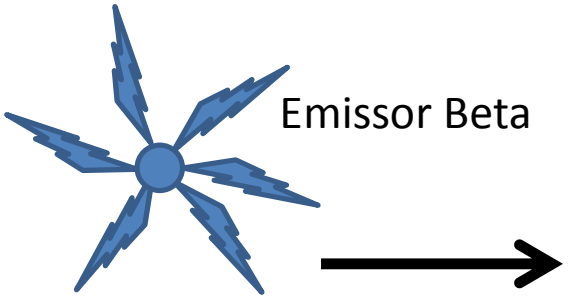
DETECTORES À CINTILAÇÃO

- A utilização de materiais cintiladores para detecção de radiação é muito antiga - o sulfeto de zinco já era usado nas primeiras experiências com partículas *α - e continua sendo uma das técnicas mais úteis para detecção e espectroscopia de radiações.*

Processo de Cintilação Líquida



Processo de Cintilação Líquida

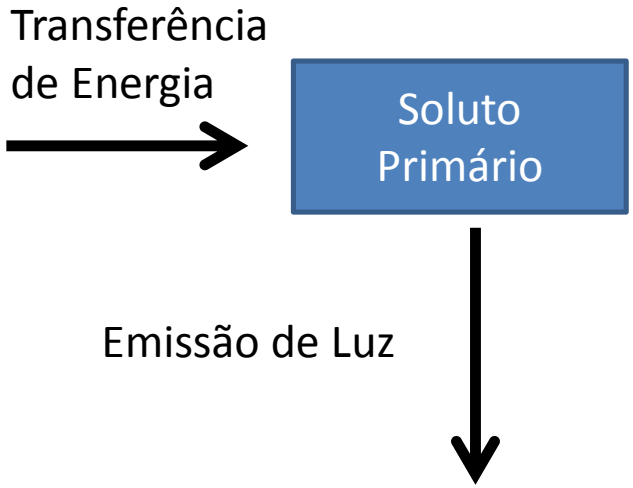


Durante o processo de decaimento radioativo, a energia cinética das partículas emitidas é transferida para o solvente

Processo de Cintilação Líquida

- A transferência de energia pode causar a ionização e a excitação das moléculas do solvente.
- A energia de excitação é rapidamente transferida para as moléculas do soluto primário

Processo de Cintilação Líquida

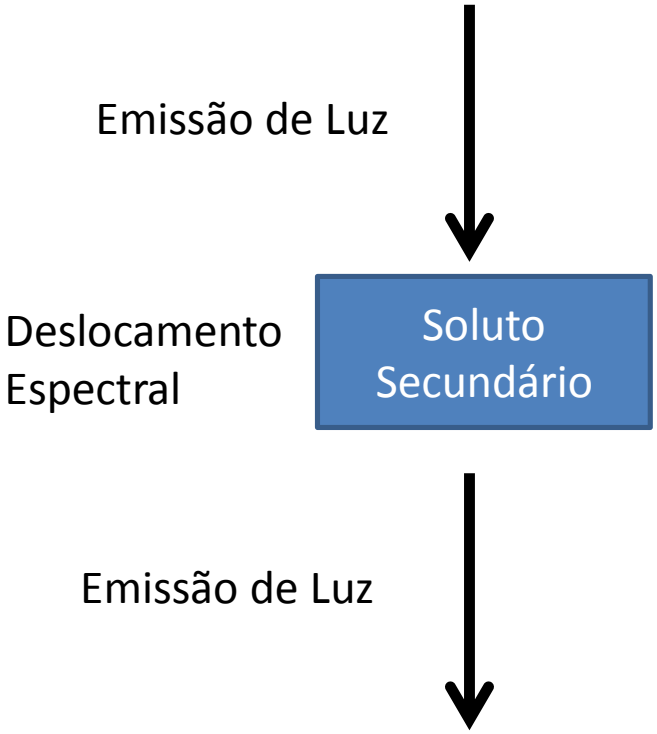


As moléculas do soluto primário retornam do estado excitado ao fundamental emitindo fótons de luz ($t \approx 10^{-9}$ segundos).

Geralmente o λ emitido não corresponde à melhor resposta da fotomultiplicadora (soluto secundário).

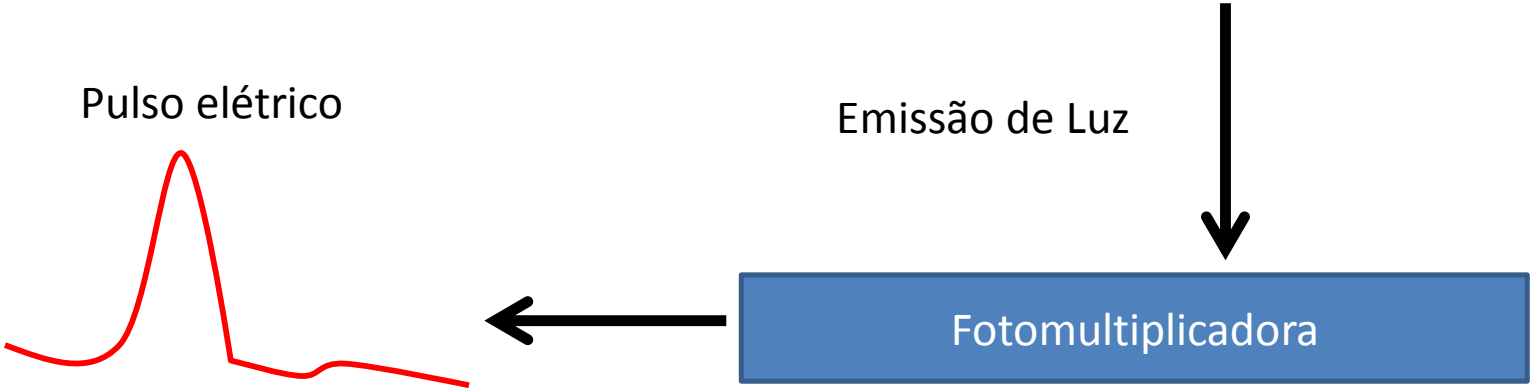
Processo de Cintilação Líquida

- Reemite os fótons de luz num novo λ, melhorando a eficiência do sistema de detecção.
- λ mais apropriado a faixa espectral de resposta da fotomultiplicadora.



Processo de Cintilação Líquida

- Fótons de luz captados pelas fotomultiplicadoras liberam elétrons no fotocatodo.
- São multiplicados em dinodos, produzindo o pulso elétrico na saída.
- A altura do pulso é proporcional a energia transferida das partículas β para o solvente.



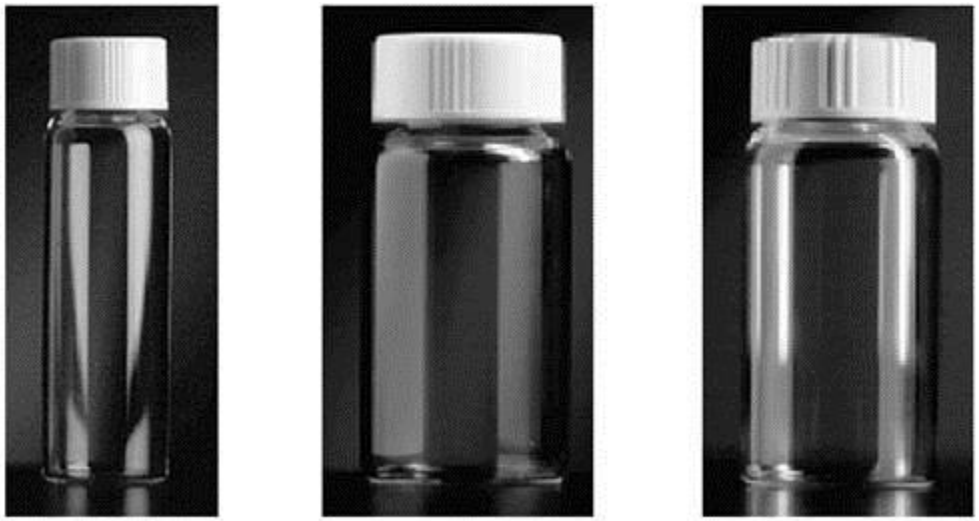
DETECTORES À CINTILAÇÃO LÍQUIDA

A solução cintiladora

- Uma solução cintiladora, ou coquetel de cintilação, é constituído por duas ou mais substâncias que possuem a função de produzir fótons, com comprimentos de onda adequados à máxima sensibilização do tubo fotomultiplicador utilizado, e ao mesmo tempo servir de suporte de fonte para a amostra radioativa que se deseja medir.

Constituintes de um coquetel de cintilação

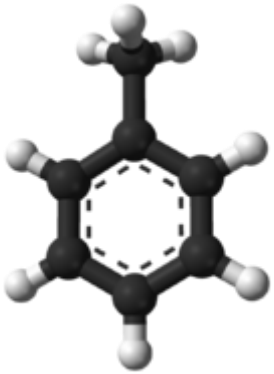
- *Frasco de cintilação: possui a função de conter a solução cintiladora assegurando-lhe estabilidade durante o tempo que for necessário, devendo ser mantido hermeticamente fechado.*

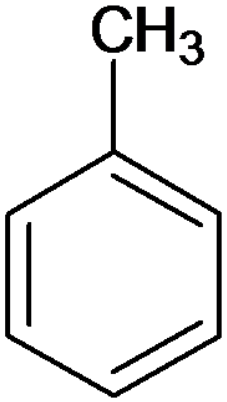


Pico Glass Vial Glass Vial Oximate vial

Fonte: www.perkimelmer.com

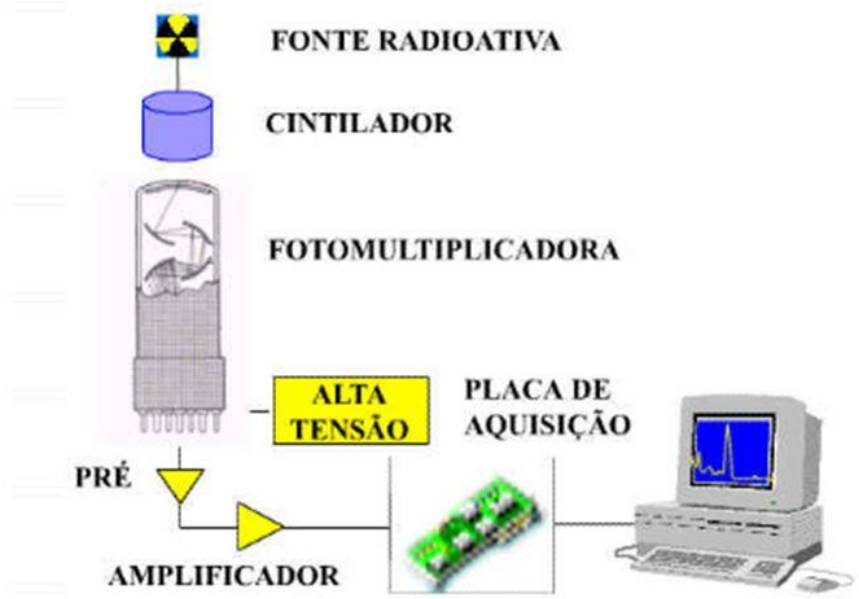
- *Solvente: normalmente são hidrocarbonetos aromáticos com a finalidade de absorver a energia liberada pelas partículas, transferindo-a para outras moléculas existentes no coquetel de cintilação, que emitirão os fótons desejados. Entre as substâncias mais utilizadas encontra-se o tolueno, que apresenta as seguintes características: baixo ponto de solidificação; custo reduzido; fácil disponibilidade no mercado; e elevado rendimento luminoso.*



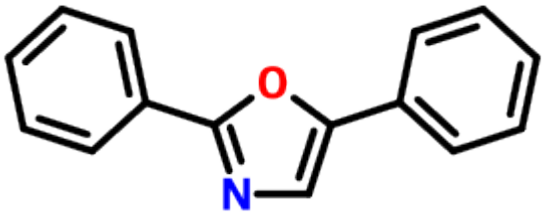


- *Cintilador primário: possui a função principal de absorver a excitação das moléculas do solvente e emitir esta energia absorvida em forma de luz.*

Cintiladores



- *PPO (Fenil-Fenil-Oxazol) - É um dos cintiladores primários mais utilizados, apresentando boa solubilidade na presença de soluções aquosas e em baixas temperaturas.* Possui uma emissão máxima de *3800 Å e deve vir acompanhado de um cintilador secundário, para que a sua faixa de resposta máxima seja aproximada da faixa de sensibilidade das fotomultiplicadoras, entre 4200 Å a 4400 Å, dos antigos sistemas de cintilação líquida;*

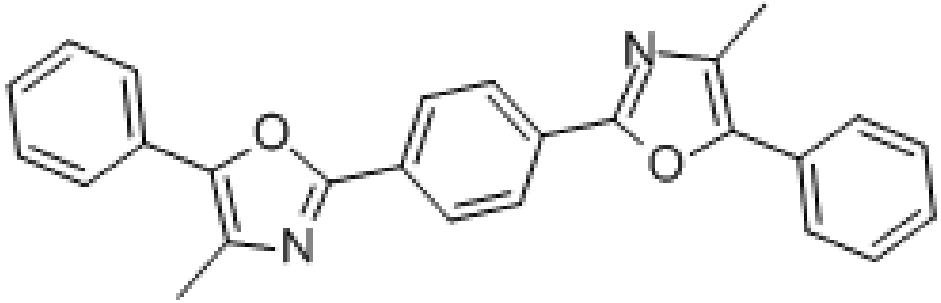


- *p-terfenil - Foi o mais utilizado nos primeiros trabalhos com cintilação líquida, mas teve que ser abandonado por apresentar pouca solubilidade em baixas temperaturas, mesmo sendo quimicamente estável e também mais econômico e eficaz que o PPO;*

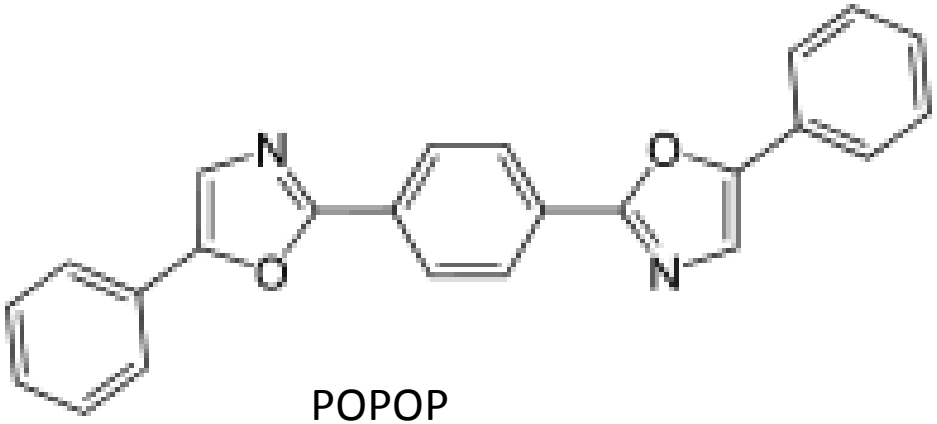
- *PBD (Fenil-Bifenil-Oxidiazol) - É um excelente cintilador, tanto em relação a sua eficiência luminosa como pelo comprimento de onda que emite, porém possui baixa solubilidade e é mais caro que o PPO;*

- *Cintilador secundário: o primeiro motivo para a adição dos cintiladores secundários aos coquetéis de cintilação foi para que absorvessem os fótons emitidos pelos cintiladores primários e emitissem outros em uma faixa de frequência menor, adequando-os à faixa de sensibilidade máxima das fotomultiplicadoras usadas nos primeiros sistemas de detecção.*

- Entre os cintiladores secundários mais utilizados estão o *dimetil-POPOP e o POPOP, sendo que este último vem perdendo popularidade por causa de sua baixa solubilidade.*



Dimetil-POPOP



POPOP

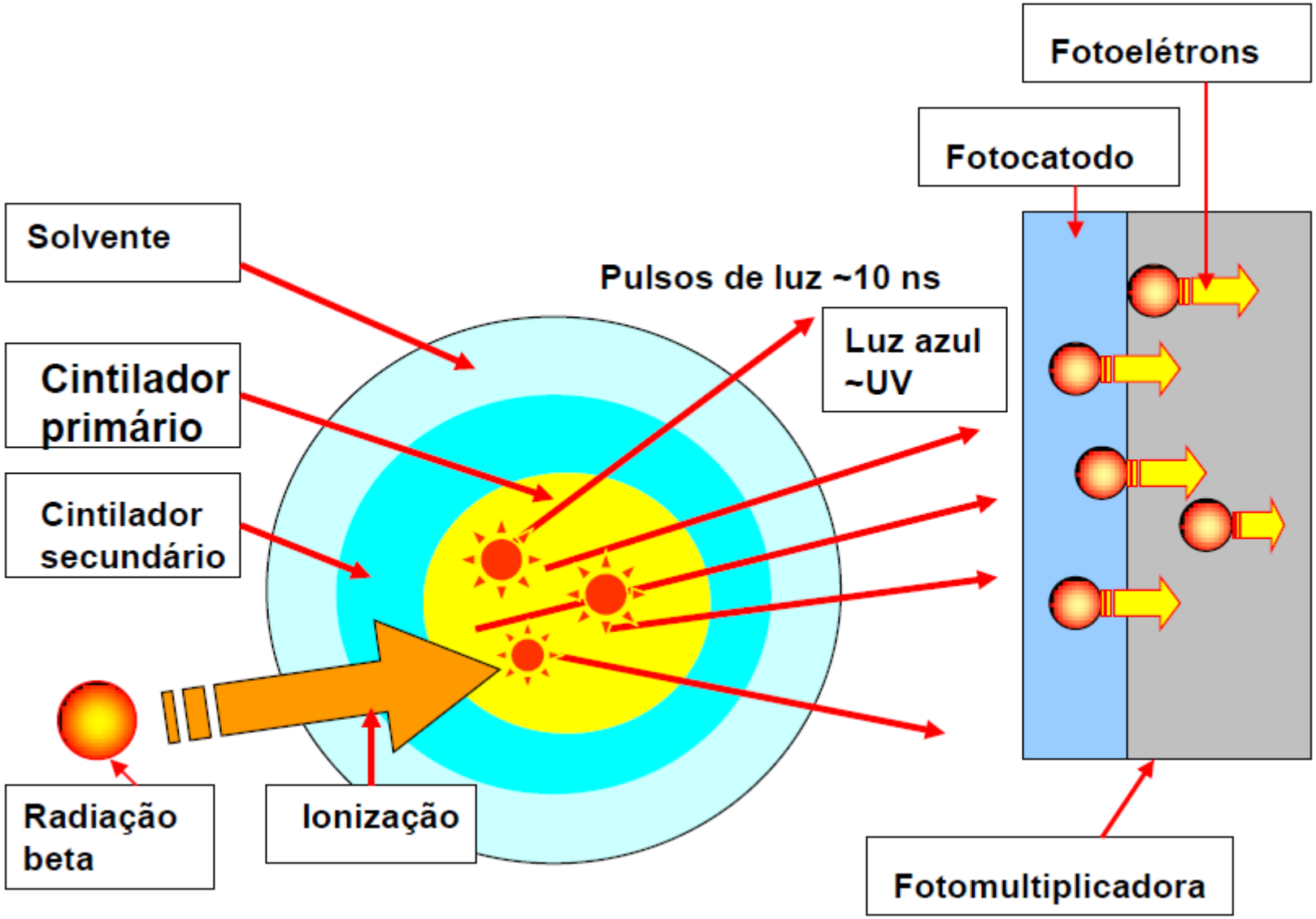
Solutos

Nome comercial	Produto	Tipo de Cintilador	Solubilidade em tolueno a 25°C (g/L)	Pico de fluorescência (nm)
PPO	2,5-difeniloxazol	Primário	400	375
Butil-PBD	2-(4’-t-butilfenil)-5-(4”-difenil-1,3,4-oxadiazol)	Primário	130	385
p-terfenil	p-terfenil	Primário	5	342
POPOP	1,4-di[2-(5-feniloxazolil)]-benzeno	Secundário	0,95	415
Dimetil-POPOP	1,4-di[2-(4-Metil-5-feniloxazolil)]-benzeno	Secundário	3,1	427
Bis-MSB	p-di-(0-metilestiril)-benzeno	Secundário	-	425

Processo quantitativo de detecção com cintilação líquida

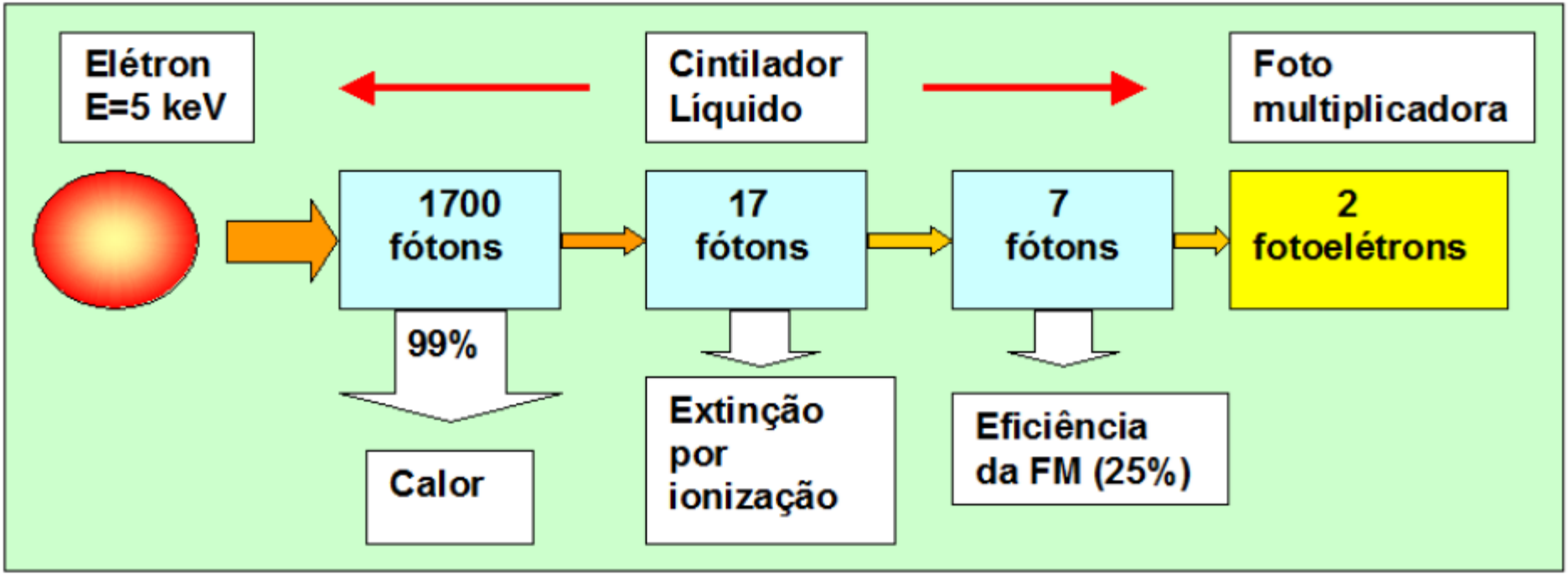
Fase	Eventos	Fenômeno produzido	Observações
1	Uma partícula de energia E interage com as moléculas do solvente	Serão excitadas A moléculas do solvente, onde: $A = Q(E) \cdot s \cdot E$	E = energia da partícula; $Q(E)$ = fator de extinção por ionização (anexo F); s = fator relativo à natureza do solvente e da substância extintora, caso exista.
2	Uma fração t das A moléculas excitadas transfere energia para as moléculas do soluto, com uma vida média.	Serão produzidas B moléculas excitadas no soluto, onde: $B = t \cdot A$ ou $B = Q(E) \cdot s \cdot t \cdot E$	$Q(E) \cdot s \cdot E$ = quantidade de moléculas excitadas do solvente; t = eficiência quântica de transferência entre o solvente e o soluto, que depende somente da concentração molar do soluto e das características do solvente.
3	Uma fração q das B moléculas excitadas emitirá fótons de fluorescência	Serão emitidos L fótons de fluorescência, onde: $L = q \cdot B$ ou $L = Q(E) \cdot s \cdot t \cdot q \cdot E$	$Q(E) \cdot s \cdot t \cdot E$ = quantidade de moléculas excitadas no soluto
4	Devido a geometria e características óticas do sistema de detecção, somente uma fração c dos L fótons emitidos pelas moléculas do soluto chegarão ao fotocatodo	Serão absorvidos no fotocado f dos L fótons emitidos, onde: $f = c \cdot L$ ou $f = Q(E) \cdot s \cdot t \cdot q \cdot c \cdot E$	$Q(E) \cdot s \cdot t \cdot q \cdot E$ = quantidade de fótons de fluorescência emitidos
5	Uma fração k dos f fótons que chegam ao fotocatodo consegue interagir e liberar fotoelétrons.	Serão produzidos m fotoelétrons, onde: $m = p \cdot k \cdot f$ ou $m = Q(E) \cdot s \cdot t \cdot q \cdot c \cdot p \cdot k \cdot E$	$p \cdot k$ = valor médio da eficiência quântica do fotocatodo no espectro de fluorescência do soluto primário; k = valor de eficiência quântica da resposta máxima do fotocatodo; p = fator de acoplamento espectral entre o espectro de fluorescência do soluto e a resposta do fotocatodo.
6	Os m fotoelétrons serão acelerados pelo campo elétrico existente entre os vários dinodos da fotomultiplicadora.	Serão produzidos no anodo da fotomultiplicadora T elétrons, onde: $T = M \cdot m$.	M = fator de multiplicação total da Fotomultiplicadora.

Fonte: Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. Instituto de Radioproteção e Dosimetria - CNEN



Processo de formação do sinal no cintilador líquido.

Fonte: Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. Instituto de Radioproteção e Dosimetria - CNEN



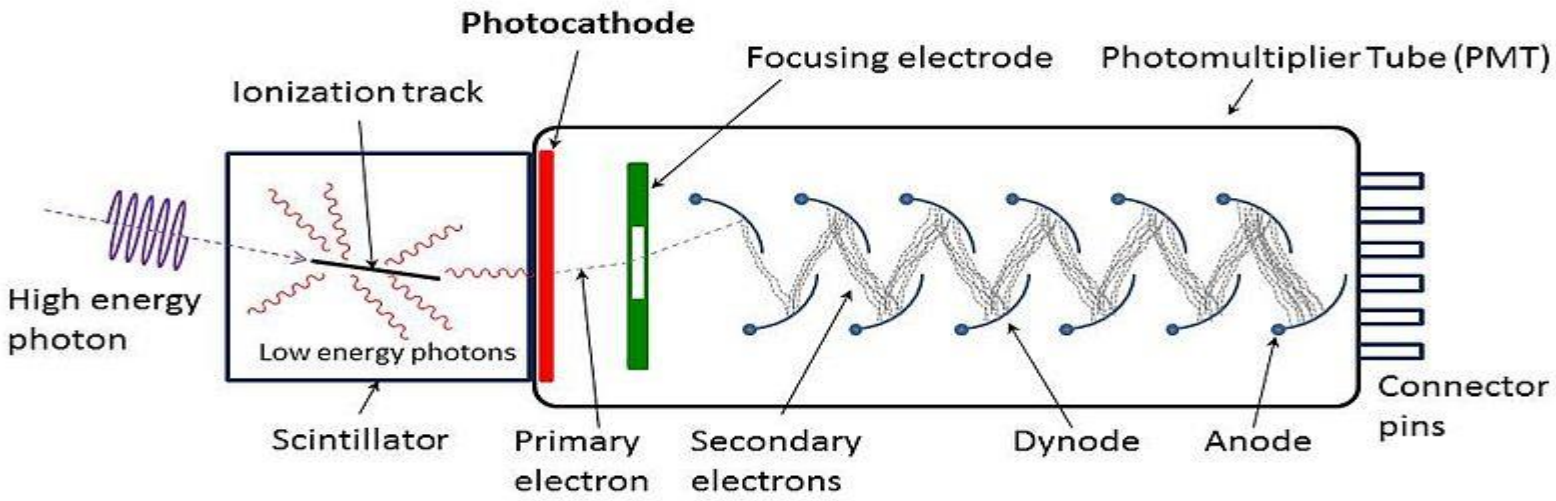
Estimativa do número de fotoelétrons formados a partir da interação de um elétron de 5 keV com o cintilador líquido.
Fonte: Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. Instituto de Radioproteção e Dosimetria - CNEN

Eficiência de cintilação

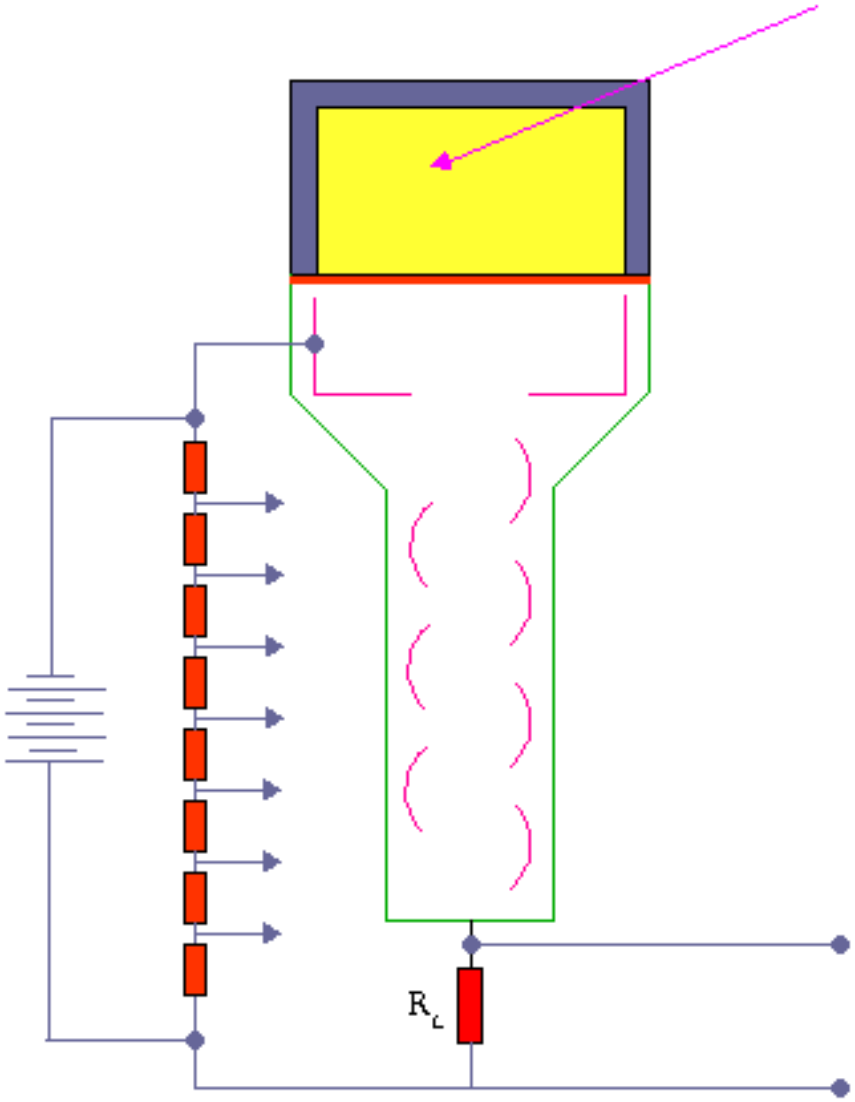
- A eficiência de cintilação para um cintilador é definida como a *fração da energia de todas as partículas incidentes que é transformada em luz visível.*

Espectrômetro de Cintilação Líquida

- Fotomultiplicadora



Esquema de uma fotomultiplicadora acoplada a um cintilador. Fonte: lookfordiagnosis.com

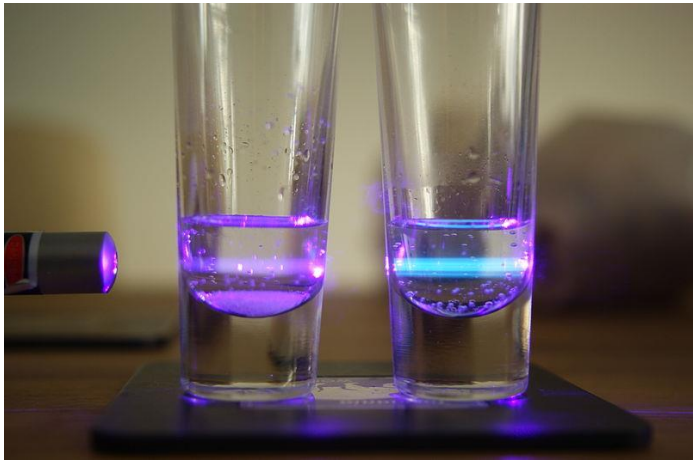


Fonte: Original uploader was KieranMaher at en.wikibooks
Por KieranMaher em Wikilivros em inglês - Transferido de en.wikibooks para a wiki Commons por Adrignola utilizando CommonsHelper., Domínio público, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8677937

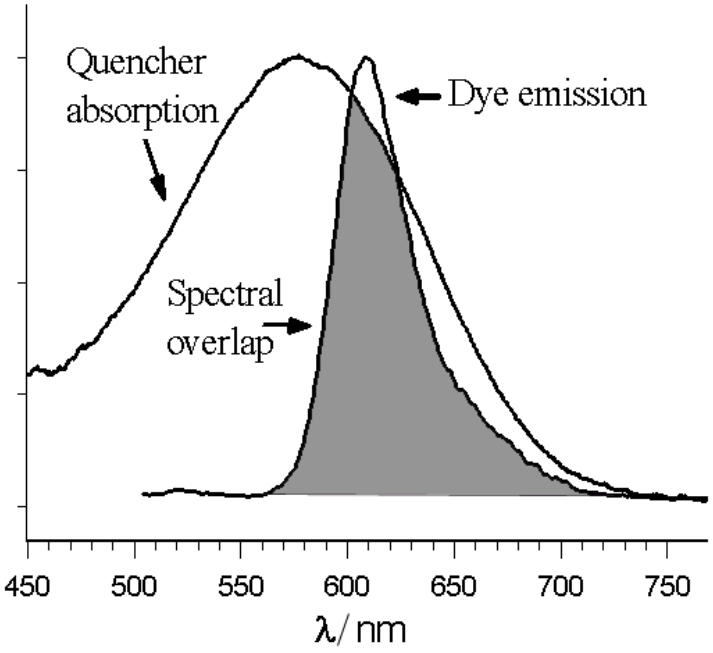
Quenching

- Supressão de fótons – processo que interfere na transferência de energia, produz um decréscimo na eficiência de detecção.
- Quenching – maior responsável pelas diferenças de eficiência na medição de diversas formas.
- Pode ocorrer de 2 formas:

- Supressão por coloração da amostra: absorção de fótons devido à presença de certos constituintes coloridos na amostra e no coquetel de cintilação.



- Supressão química: algumas impurezas que podem estar presentes na amostra competem com o solvente no processo de transferência de energia.



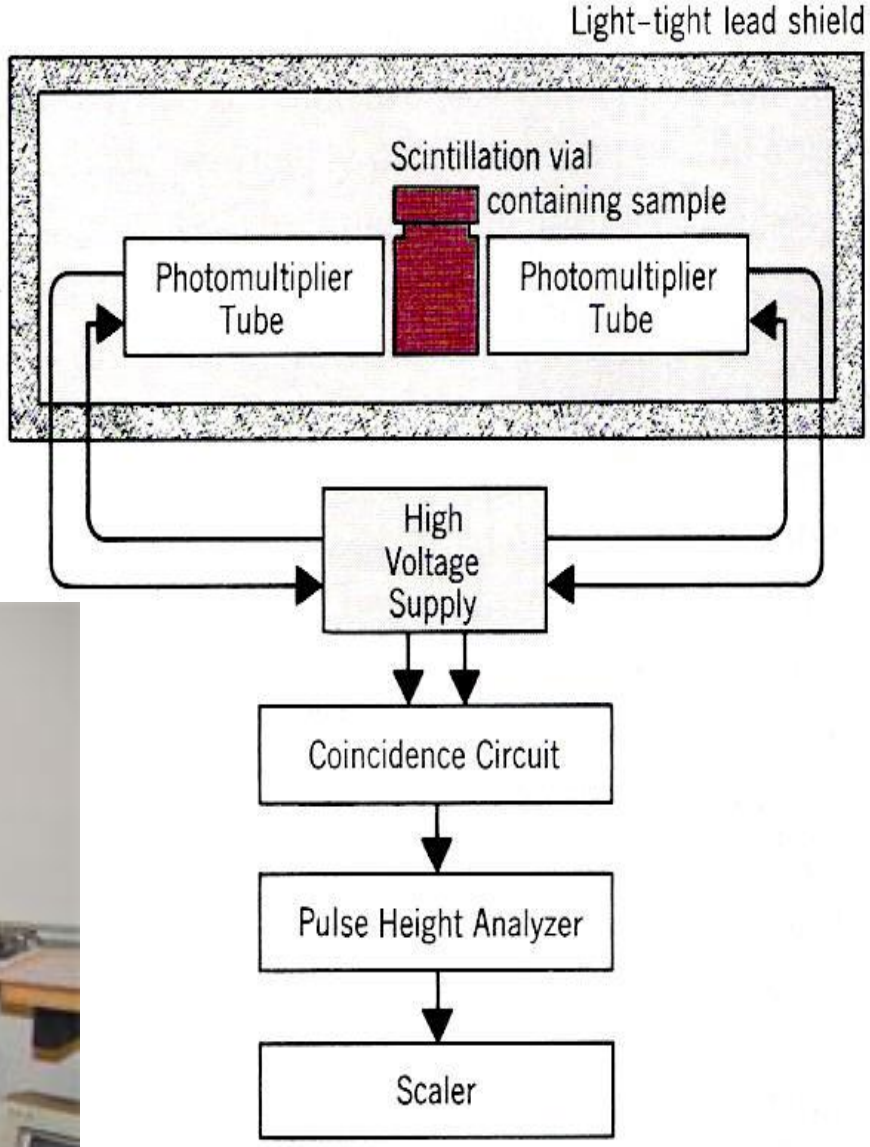
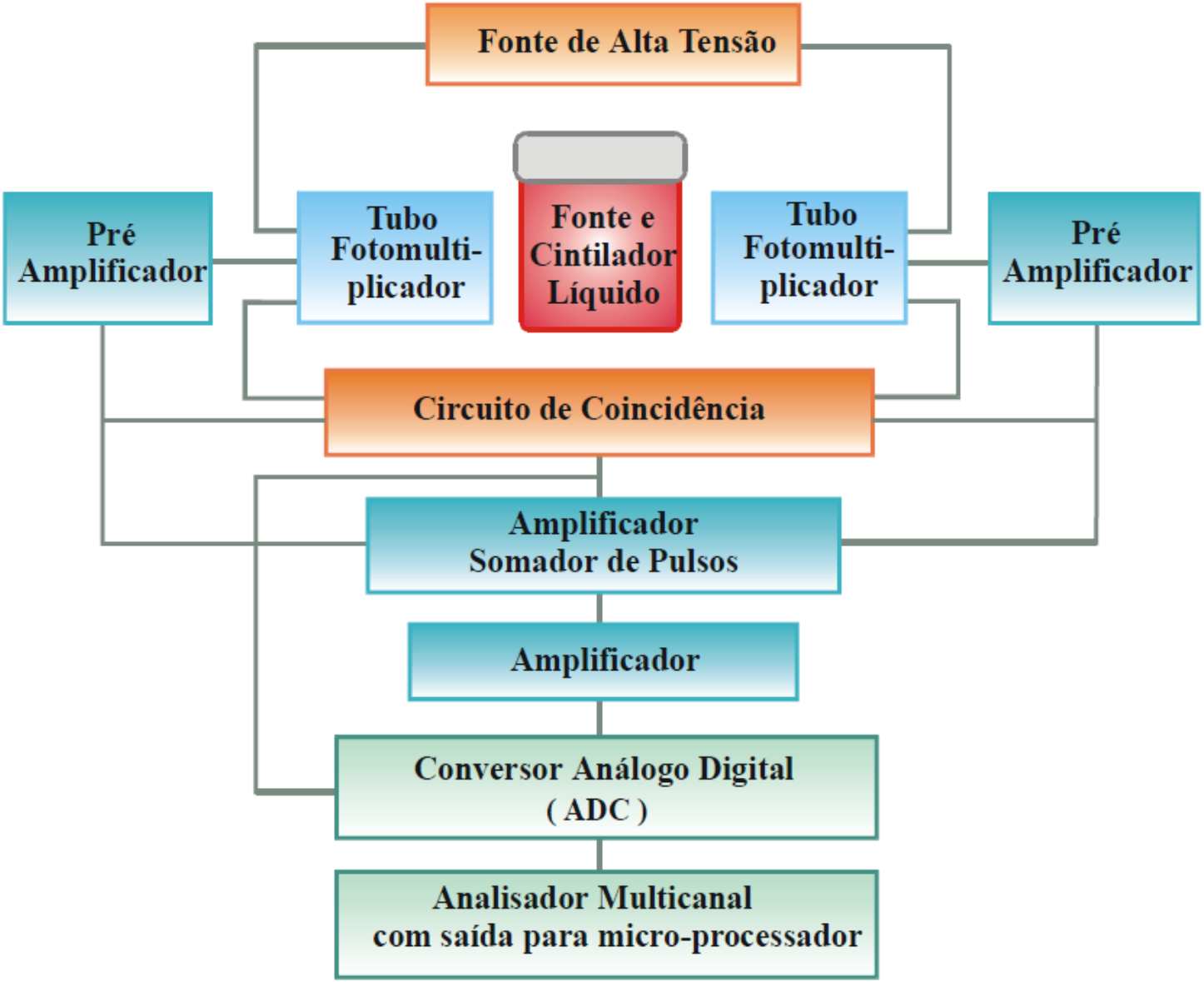

Light-tight lead shield
Scintillation vial
containing sample
Photomultiplier Tube
Photomultiplier Tube
High Voltage Supply
Coincidence Circuit
Pulse Height Analyzer
Scaler

DIAGRAMA DE BLOCOS DE UM CINTILADOR LÍQUIDO



Fonte: Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. Instituto de Radioproteção e Dosimetria - CNEN

Pesquisa

- Os isótopos mais usados como traçadores são: P-32, S-35, Ca-45, Fe-59, Cu-64, Zn-65, C-14, H-3, **N-15** e **O-18**, sendo os dois últimos isótopos estáveis.

Carbono 14

- O carbono possui vários isótopos. Os principais são o C-12 (98,89 %) e C-13 (1,11%) estáveis, e o C-14 instável, encontrado na atmosfera na proporção de um átomo a cada 1012 átomos de C-12.
- O C-14 é um radionuclídeo produzido continuamente através de reações nucleares a partir de interações entre as partículas energéticas (raios-cósmicos) e nuclídeos atmosféricos.

- O ^{14}C formado (tanto natural quanto antropogênico) sofre oxidação, é transformando em $^{14}CO_2$, depois mistura-se rapidamente na atmosfera e é, então, incorporado ao ciclo de carbono e cadeia alimentar (fotossíntese).
- O decaimento ocorre com emissão de partícula β

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + \beta + \vartheta + 156KeV$$

- Para a obtenção de ^{14}C várias produções podem ocorrer (ex.: $^{14}N + n \rightarrow {}^{1}H + {}^{14}C$)

$$\mathbf{^{14}N + n \rightarrow {}^{1}H + {}^{14}C}$$

- Quase a totalidade do ^{14}C é formada a partir de ^{14}N devido a sua abundância (99,63%). Uma vez produzido o ^{14}C decai para ^{14}N estável, através de uma emissão β^-.

Datação

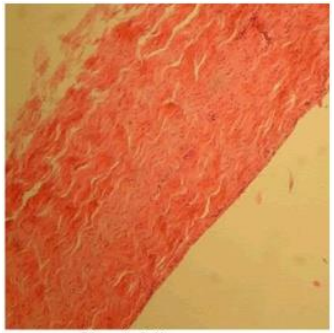
$$C_{(AMOSTRA)} + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$2\ CO_2 + 2\ Li \rightarrow Li_2C_2 + 2\ O_2$$

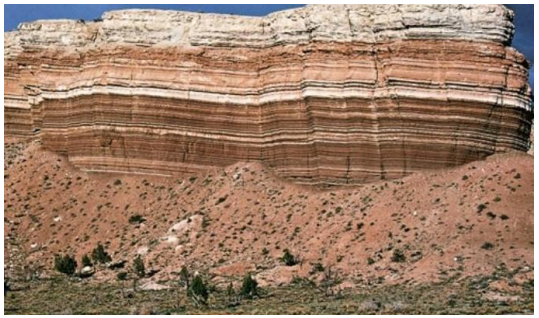
$$Li_2C_2 + 2\ H_2O \rightarrow C_2H_2 + 2\ LiOH$$

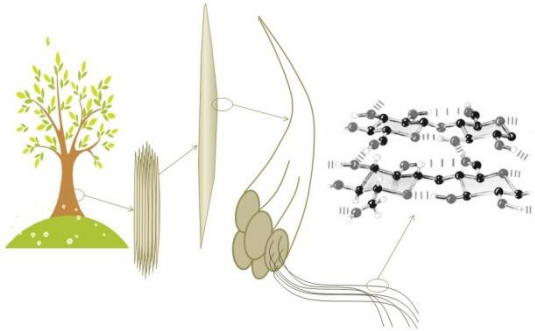
$$3\ C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

Amostras - Orgânicas



Fibras de Colágeno



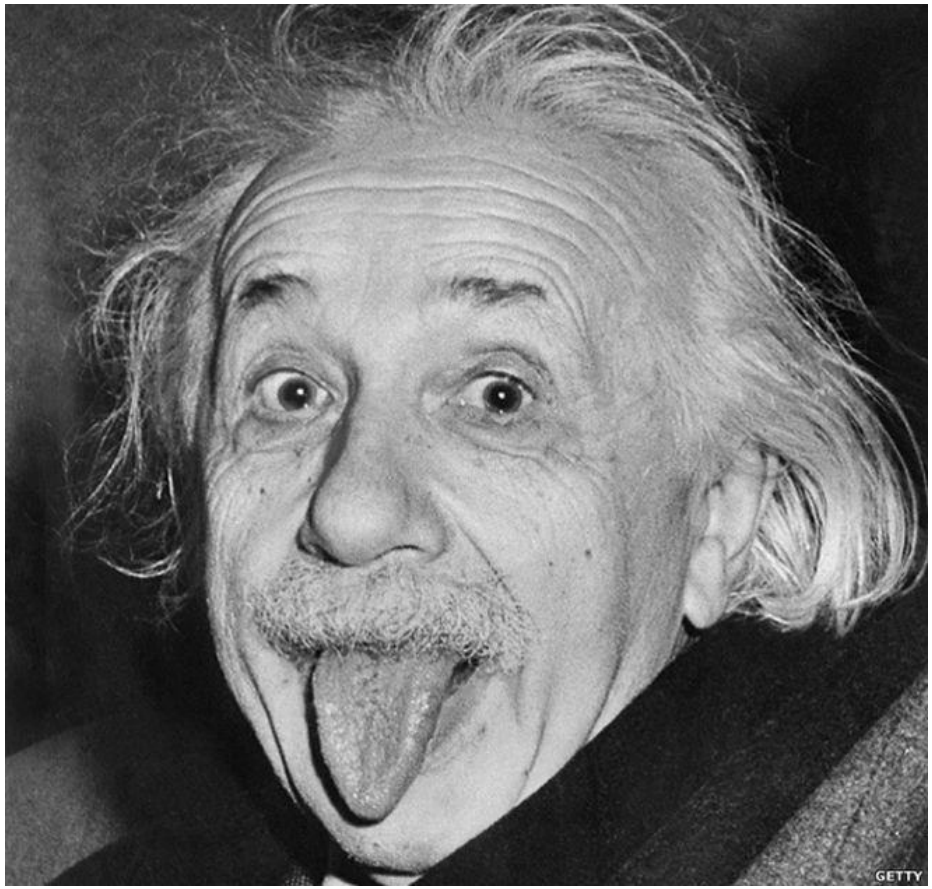


Amostras Inorgânicas

Estrutura interna de um estromatólito

Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a Vontade!!

Albert Einstein



Obrigada pela atenção!