



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

ELISETE LOPES DA CUNHA

**INDUÇÃO DE RADIOFOTOLUMINESCÊNCIA EM POLÍMEROS
BIODEGRADÁVEIS E BIOPLÁSTICOS À BASE DE AMIDO NATURAL POR
EXPOSIÇÃO ÀS RADIAÇÕES UV E GAMA.**

BELO HORIZONTE

2020

ELISETE LOPES DA CUNHA

**INDUÇÃO DE RADIOFOTOLUMINESCÊNCIA EM POLÍMEROS
BIODEGRADÁVEIS E BIOPLÁSTICOS À BASE DE AMIDO NATURAL POR
EXPOSIÇÃO ÀS RADIAÇÕES UV E GAMA.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares do Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de concentração: Ciência das Radiações

Orientador: Luiz Oliveira de Faria

BELO HORIZONTE

2020

Cunha, Elisete Lopes da.

C972i

Indução de radiofotoluminescência em polímeros biodegradáveis e bioplásticos à base de amido natural por exposição às radiações UV e gama [recurso eletrônico] / Elisete Lopes da Cunha. – 2020.
1 recurso online (223 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Luiz Oliveira de Faria.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 182-223.

Bibliografia: f. 172-181.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Radiação - Dosimetria - Teses.
3. Polímeros - Teses. 4. Fotoluminescência - Teses. 5. Amido - Teses.
I. Faria, Luiz Oliveira de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621.039(043)



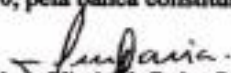
FOLHA DE APROVAÇÃO

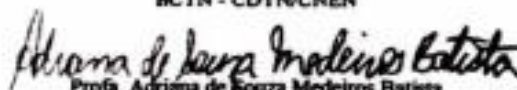
INDUÇÃO DE RADIOFOTOLUMINESCÊNCIA EM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS
E BIOPLASTICOS À BASE DE AMIDO NATURAL POR EXPOSIÇÃO ÀS
RADIÇÕES UV E GAMA.

ELISETE LOPES DA CUNHA

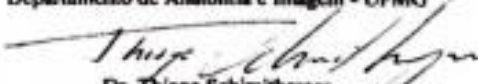
Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

Aprovada em 05 de agosto de 2020, pela banca constituída pelos membros:


Dr. Luiz Oliveira de Faria - Orientador
NCTN - CDTN/CNEN


Prof. Adriana de Souza Medeiros Batista
PCTN - IMA/UFMG


Prof. Crissia Carem Paiva Fontainha
Departamento de Anatomia e Imagem - UFMG


Dr. Thiago Schmitberger
San Nuclear Corporation


Dr. Luiz Claudio Meira Belo
CDTN

Belo Horizonte, 5 de agosto de 2020.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus filhos João Pedro e Maria Laura, minha fonte de inspiração e determinação.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço à Deus por me conceder a realização dessa conquista.
- Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria, pelo incentivo, dedicação e comprometimento. Pela excelência em suas orientações tornando possível a efetivação deste trabalho.
- Ao PCTN / UFMG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Nuclear, pelos ensinamentos e conhecimentos técnico-científicos adquiridos.
- Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) pela infraestrutura concedida para realização deste trabalho.
- Aos meus colegas João Leno, Liliane e Victor pelas amizades e apoio técnico nos laboratórios.
- Ao meu esposo Rômulo por me fazer acreditar que era possível me apoiando sempre em todas as escolhas, aos meus filhos João Pedro e Maria Laura por todo carinho e compreensão nos momentos que estive ausente.
- Aos meus familiares, minha mãezinha Luzia pelo apoio incondicional, minha irmã Eliete pelo incentivo e carinho.
- Ao meu companheiro inseparável, que permaneceu ao meu lado durante a escrita de cada parágrafo até seu último suspiro. *In memoriam Snoopy.*
- A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

"Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido. Ser menos curioso sobre as pessoas e mais curioso sobre as ideias."

(Maria Curie)

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades fotoluminescentes em polímeros biodegradáveis e bioplásticos à base de amido, radio-induzidas por exposição à radiação gama e radiação ultravioleta. Assim como a grande maioria dos materiais orgânicos, estes polímeros inicialmente não possuem características fotoluminescentes. Biofilmes de amidos naturais de milho, batata ou mandioca foram preparados a partir de soluções contendo amido comercial, água pura e plastificante de glicerina PA. Filmes de poli (butileno adipato-co-tereftalato) [PBAT], um copoliéster alifático-aromático biodegradável, foram preparados a partir de evaporação de solução em triclorometano. No estudo da fotoluminescência PL induzida por radiação UV no PBAT foi descoberto que os filmes passam a apresentar esta característica, após a exposição a uma lâmpada UV fluorescente de 8W por um tempo superior a 50 horas. A análise do espectro de emissão PL, revelou que a irradiação UV realizada sob atmosfera rica em O₂ aumenta a emissão PL quando comparada às irradiações realizadas em atmosfera comum. A relação linear entre Intensidade PL e Irradiância Espectral pode ser utilizada para realizar dosimetria 2D em campos de radiação UV. Os dados de FTIR confirmam que o mecanismo por trás da fotoindução UV indicados pelos resultados de PL é semelhante ao mecanismo sugerido para a emissão de PL no PBAT obtidos por exposição à radiação gama, i.e. o aparecimento de amins aromáticas durante a irradiação. Por outro lado, a investigação da radio-indução de propriedades fotoluminescentes em biofilmes de amidos naturais foi realizada para as duas qualidades da radiação, isto é gama e ultravioleta. Com relação à irradiação gama, as amostras de filmes foram irradiadas com doses variando de 0,0 kGy a 2.100,0 kGy. Para a irradiação UV, as amostras foram irradiadas com Irradiâncias Espectrais variando de 0,0 a 141,69 J.cm⁻². Características fotoluminescentes induzidas por irradiação gama semelhantes as reportadas para o PBAT foram observadas nos três tipos de biofilme de amido, embora com foto-emissão em comprimentos de onda diferentes, isto é 490 nm e 532 nm, respectivamente. As intensidades de emissão PL observada em amostras irradiadas por UV foram muito menores do que aquelas irradiadas com doses gama. A relação dosimétrica entre Intensidade PL e a dose de radiação para os três tipos de biofilmes de amido é linear, com fatores de correlação linear de 0,98, 0,97 e 0,99 para amidos de batata, mandioca e milho, respectivamente. Dentre os amidos estudados, ficou claro que o amido de milho possui uma fotoluminescência quase 100% maior que os demais. Os espectros de FTIR das amostras irradiadas com gama e UV revelaram evidências da radioindução de amins aromáticas, principalmente em 1265 cm⁻¹, atribuído ao modo de estiramento das ligações C-N em moléculas de NH₂, e em 1712 cm⁻¹, atribuído à deformação do NH₂ em amins primárias. O aumento nas intensidades dos picos na faixa de 3000 a 3600 cm⁻¹ foi atribuído ao aumento das ligações OH, pela conversão de grupos de aldeídos em grupos carboxila, na irradiação em presença de oxigênio. O aumento também foi atribuído à ligação de grupos N-H em anéis de hidrocarbono ou de piranose, identificado no FTIR pelo modo de alongamento destas ligações. O fenômeno de radio-indução de propriedades fotoluminescentes no PBAT e nos Amidos estudados é análogo ao fenômeno conhecido como Radiofotoluminescência, observado em materiais inorgânicos desde os anos 50. A descoberta de altas intensidades de emissões fotoluminescentes em materiais amiláceos abre um amplo campo de aplicações para esta classe de materiais, como em dosimetria de altas doses 2D e 3D e também em dispositivos de bioimagem.

ABSTRACT

In this work, the photoluminescent properties of biodegradable polymers and starch-based bioplastic films, radio-induced by exposure to gamma and ultraviolet UV radiation, were investigated. As well as the vast majority of organic materials, these polymeric materials initially do not have any photoluminescent characteristics. Natural starch-based biofilms made of corn, potato and cassava were produced. Solutions containing commercial starch, pure water and glycerin PA plasticizer were prepared. Film samples of Poly (butylene adipate-co-terephthalate) [PBAT], a biodegradable aliphatic-aromatic copolyester, were prepared by "casting" from trichloromethane at room temperature. The PBAT low energy UV study revealed that the irradiated films show high PL output after exposure to an 8 watts UV Fluorescent Lamp, by more than 50 h. The PL emission spectra taken during photo-excitation with a blue Led source (405 nm) revealed that the PL output yield is higher for samples irradiated under O₂ rich atmosphere than in the air. The relationship between PL Intensity and Spectral Irradiance shows a linear behavior, allowing to perform 2D dosimetry in UV fields. Additionally, the PL emission's red and blue components also have dosimetric behavior. FTIR data confirms that the mechanism behind the radio-induction of PL features by UV radiation is similar to that suggested earlier for gamma radiation, i. e. the appearing of aromatic amines during irradiation. On the other hand, the investigation of the radio-induction of photoluminescent properties in natural starch biofilms was carried out using the two radiation qualities, namely gamma and ultraviolet. Regarding gamma irradiations, the film samples were irradiated with doses ranging from 0.0 kGy to 2,100.0 kGy. For UV irradiations, the samples were irradiated with Spectral Irradiances ranging from 0.0 to 141.69 J.cm⁻². Photoluminescent characteristics induced by gamma irradiation similar to those reported for PBAT were observed in the three types of starch biofilm, although with photo-emission at different wavelengths, i.e. 490 nm and 532 nm, respectively. The PL intensities observed in samples irradiated with UV radiation were much lower than those samples irradiated with gamma doses. The dosimetric relationship between PL intensity and radiation dose for the three types of starch biofilms is linear, with linear correlation factors of 0.98, 0.97 and 0.99 for potato, cassava and corn starches, respectively. Among the studied starches, it was clear that the corn starch has a photoluminescence almost 100% greater than the others. The FTIR spectra of samples irradiated with gamma and UV revealed evidences of radio-induction of aromatic amines, mainly at 1,265 cm⁻¹, which was attributed to the stretching C-N bonds in NH₂ molecules, and at 1,712 cm⁻¹, attributed to the deformation of NH₂ in primary amines. The peak intensity increase in the 3,000 to 3,600 cm⁻¹ spectral range was attributed to the increase of OH bonds, by converting aldehydes into carboxyl groups during irradiation in the presence of oxygen. It has also been attributed to the bonding of N-H groups to the hydrocarbon or pyranose rings, identified in the FTIR spectra by the elongating vibrational modes of these bonds. The phenomenon of radio-induction of photoluminescent properties in PBAT and in the starch-based biofilms is analogous to the elsewhere well-known phenomenon of Radiophotoluminescence, observed in inorganic materials since the 1950s. The discovery of high yields of photoluminescent emission features in starchy materials opens up a wide field of applications for this class of materials, such as in high dose 2D and 3D dosimetry and also in bioimaging devices.

Keywords: Dosimetry, biodegradable polymers, photoluminescence, starch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1- Cadeias lineares com ou sem ramificações.	34
Figura 2. 2 - Exemplo de Cadeias Poliméricas de alguns polímeros.....	36
Figura 2. 3 - Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2	37
Figura 2. 4 - Dois orbitais p do carbono combinam-se para formar dois orbitais moleculares π . O orbital molecular ligante é o de mais baixa energia.	38
Figura 2. 5 - Representação dos níveis de energia dos orbitais do formaldeído e alguns possíveis níveis de transição eletrônica.....	39
Figura 2. 6- Diagrama representando a distinção entre o estado singlete e tripleto utilizando o formaldeído como exemplo.	41
Figura 2. 7 - O diagrama descrito pelo G.G. Stokes, indicando as transações eletrônicas possíveis	42
Figura 2. 8 - Diagrama representando a estrutura cristalina dos Polímeros.....	44
Figura 2. 9 - Diagrama representando a estrutura lamelar helicoidal polimérica.....	45
Figura 2. 10 - Rede cristalina dos átomos - Banda de Valência e Banda de Condução.	46
Figura 2. 11- Transições eletrônicas nas camadas energéticas.....	48
Figura 2. 12 - Transições eletrônicas nas camadas energéticas representando o fenômeno de fotoluminescência.	52
Figura 2. 13 - Transições eletrônicas nas camadas energéticas representando o fenômeno de Radiofotoluminescência.	54
Figura 2. 14- Estrutura molecular do poli (butileno adipato-co-tereftalato) PBAT.....	57
Figura 2. 15- A fórmula estrutural da molécula amilose	61
Figura 2. 16 - A fórmula estrutural da molécula amilose	62
Figura 2. 17 - A fórmula estrutural da molécula amilopectina.....	62
Figura 2. 18 - A fórmula estrutural da molécula amilopectina.....	63
Figura 2. 19 – Estrutura da Amilopectina: Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C.	64
Figura 2. 20 - Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido.....	65

Figura 2. 21 - Representação dos grânulos de amido	66
Figura 2. 22 - Imagem (MEV) dos grânulos de amido: (A) batata, (B) Mandioca e (C) Milho.....	67
Figura 2. 23 – Fluxograma que indica as dimensões dos grânulos de amido de milho.	68
Figura 3. 1 - Fluxograma indicando os dois materiais utilizados neste trabalho, Amido e PBAT	73
Figura 3. 2 – Grãos de PBAT que foram utilizados neste trabalho.....	74
Figura 3. 3 - Fluxograma com a metodologia utilizada para produzir os filmes de PBAT.....	75
Figura 3. 4 – A Figura (a) indica o PBAT em grãos e Figura (b) indica os filmes produzidos a partir destes grãos de PBAT, com possíveis doses de radiação ionizante a serem expostos após a finalização do processo de preparo.....	76
Figura 3. 5 – Filmes de PBAT ainda sobre a placa de vidro.....	77
Figura 3. 6 – Filmes de PBAT produzidos com a barra de 8 camadas, na fase de preparação para serem irradiados.	78
Figura 3. 7 - Filmes de PBAT preparados para serem expostos a diferentes doses de radiação ionizante.	78
Figura 3. 8 – Barra contendo fios de aço inoxidável enrolados em espiral formando sulcos regulares.	79
Figura 3. 9 - Esquema representando o formato de uma barra e sulcos formados pelo fio enrolado em espiral utilizadas para produção de filmes.....	80
Figura 3. 10 – Imagem do equipamento <i>wire-bar coating</i> que foi utilizado na produção dos filmes.	80
Figura 3. 11 - Imagem das barras com diferentes espessuras sobre o equipamento <i>wire-bar coating</i>	81
Figura 3. 12 - A fórmula estrutural da unidade monomérica do amido.	82
Figura 3. 13 - A figura abaixo indica o fluxograma com a metodologia utilizada para produzir os filmes de amido.....	85
Figura 3. 14 - a) Amido em pó utilizado para a produção dos Bioplásticos b) Bioplásticos - filmes de amido de batata	86

Figura 3. 15 - Filme produzido pela técnica de casting: a) solução após o ponto de gelatinização, b) Filme após 24 h no forno, ainda na placa petri e c) Filme retirado da placa 24 h após o desligamento do forno.....	87
Figura 4. 1 – Materiais utilizados e tipos de radiações ionizantes.....	88
Figura 4. 2 - Representação da câmara de Irradiação do Laboratório de Irradiação Gama do CDTN/CNEN, e as posições em que as amostras são colocadas.....	89
Figura 4. 3 - Preparo dos filmes para o processo de irradiação.	90
Figura 4. 4 - Arranjo experimental construído para realizar a irradiação ultravioleta nos filmes que foram produzidos.	91
Figura 4. 5 - A Figura abaixo indica o espectro da lâmpada UV utilizada para irradiar as amostras.....	92
Figura 4. 6 - Representação esquemática do Cilindro de gás oxigênio acoplado ao arranjo experimental com fonte de luz Ultravioleta.....	92
Figura 4. 7 – Desenho esquemático do Arduino Mega 2560, conectado a um fotoresistor do tipo LDR de 5 mm e um relé para controle da fonte de ultravioleta. ...	93
Figura 4. 8 - Técnicas de caracterizações que foram utilizadas nos filmes de PBAT.	95
Figura 4. 9 - Técnicas de caracterizações que foram utilizadas nos filmes de Amido.	96
Figura 4. 10 - Espectrofotômetro Ocean Optics. a) Laser utilizado como fonte de excitação com comprimento de onda de 405 nm, b) Suporte para o posicionamento das amostras e c) Posição de entrada e saída do feixe.	97
Figura 4. 11 -A figura abaixo indica uma foto do Equipamento BOMEM utilizado para realizar as análises de espectroscopia de infravermelho com espectro variando entre 400 e 4.000 cm^{-1}	98
Figura 4. 12 - Espectômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific com espectro na faixa de 600 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1}	98
Figura 4. 13 - Equipamento UV-240 PC utilizado para obter os espectros de absorção na faixa de 190 a 900 nm.	99
Figura 4. 14 - Equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão por efeito de campo.....	100

Figura 4. 15 - Equipamento Difratorômetro de raios X do Laboratório de Difração de Raios X – CDTN [90]	101
Figura 4. 16 - Equipamento de DSC Q10 TA <i>Instruments</i> utilizado para realizar as análises térmicas das amostras.	102
Figura: 5. 1- Estrutura química do poli (butileno adipato-co-tereftalato), e a provável formação de amins aromáticas durante a exposição à radiação Gama.	105
Figura: 5. 2- Espectro de fotoluminescência do PBAT.	106
Figura: 5. 3 – Espectro que indica a emissão máxima de fotoluminescência.	107
Figura: 5. 4 – Os espectros de FTIR dos filmes de PBAT virgem e irradiados com doses gama variando de 100 kGy a 4.000kGy.....	108
Figura: 5. 5 – Intensidade de absorção o pico de 3241 cm^{-1} em função de doses para os filmes de PBAT de 8 camadas irradiados de 100 a 2000 kGy.....	110
Figura: 5. 6 -Intensidade de absorção do pico 3271 cm^{-1} em função de dose para os filmes de PBAT de 8 camadas irradiados de 100 a 2000 kGy	111
Figura: 5. 7 – Intensidade da fotoluminescência dos filmes de PBAT virgem e expostos à radiação UV em um ambiente enriquecido com gás oxigênio durante 50, 100, 250 e 485 horas, indicados pelas respectivas irradiâncias espectrais de 7,38; 14,76; 36,90 e 71,59 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. As fotos de filmes PBAT excitadas com uma fonte Led de 405 nm foram usadas para produzir uma legenda de cores.	115
Figura: 5. 8 – Intensidades da fotoluminescência dos filmes de PBAT virgem e irradiados em um ambiente em condições normais, durante 50, 100, 250 e 485 horas. As fotos de filmes PBAT excitados com uma fonte Led de 405 nm foram usadas para indicar a cor da legenda.	116
Figura: 5. 9 - O gráfico das intensidades da fotoluminescência (PL) e Irradiância Espectral para filmes de PBAT expostos a radiação UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em atmosfera rica em O_2 ao serem excitados com uma fonte Led de 405 nm.	117
Figura: 5. 10 - Gráfico da correspondência entre as cores azul e verde e as intensidades obtidas pela análise de cor (RGB) na legenda da cor mostrada na Figura 5.7.	118
Figura: 5. 11- Os espectros das intensidades da fotoluminescência dos filmes de PBAT virgem e expostos à radiação ultravioleta durante 50, 100, 250 e 485 horas em	

um ambiente de atmosfera enriquecida em oxigênio. Essas intensidades foram medidas 12.960 horas após o término das irradiações ao excitarmos os filmes com uma fonte Led de 405 nm.	119
Figura: 5. 12- Os espectros das intensidades da fotoluminescência do filme de PBAT expostos à radiação ultravioleta durante 485 horas em um ambiente de atmosfera enriquecida em oxigênio. Essas intensidades foram medidas por um intervalo de tempo que variou de 0 a 12.960 horas após o término das irradiações ao excitarmos os filmes com uma fonte Led de 405 nm.....	120
Figura: 5. 13- Os espectros das intensidades da fotoluminescência do filme de PBAT expostos à radiação ultravioleta durante 50 horas em um ambiente de atmosfera comum em oxigênio. Essas intensidades foram medidas por um intervalo de tempo que variou de 0 a 12.960 horas após o término das irradiações ao excitarmos os filmes com uma fonte Led de 405 nm.....	120
Figura: 5. 14- Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de PBAT virgem e expostos a radiação UV em um ambiente enriquecido com gás oxigênio durante 50, 100, 250 e 485 horas.	122
Figura: 5. 15 - O gráfico das intensidades da absorbância e Irradiância Espectral para filmes de PBAT expostos à radiação UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em atmosfera rica em O ₂	123
Figura: 5. 16 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de PBAT virgens e expostos à radiação UV em atmosfera comum de oxigênio durante 50, 100, 250 e 485 horas.....	124
Figura: 5. 17 - O gráfico das intensidades da absorbância e Irradiância Espectral para filmes de PBAT expostos a UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em atmosfera comum.	124
Figura: 5. 18 Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes de PBAT virgens e expostos à radiação UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em atmosfera rica em O ₂	126
Figura: 5. 19 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes de PBAT virgens e expostos à radiação UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em condições normais de atmosfera.....	127

Figura: 5. 20 - Diagrama esquemático da Reação Norrish I para a estrutura do PBAT.	128
Figura: 5. 21 - Diagrama esquemático da Reação Norrish II para a estrutura do PBAT.	129
Figura: 5. 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes de PBAT: virgens(a) e irradiados por 250 horas (b) e 485 horas (C), em atmosfera rica em O ₂	129
Figura: 5. 23 - Efeito da radiação ionizante no amido (A) e (B) <i>Cross-linking</i> e (C) degradação	132
Figura: 5. 24 - Espectros de emissões fotoluminescentes de filmes de amido de batata virgem e amostras irradiadas por uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral variando de 35,42 a 141,69 J.cm ⁻² ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.	134
Figura: 5. 25 – Intensidades de emissões fotoluminescentes (PL) e tempo de exposição (horas) para filmes de amido de batata irradiados durante intervalos de tempo de 240, 480, 720 e 960 horas, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.	135
Figura: 5. 26 – Intensidades das emissões fotoluminescentes (PL) e irradiância espectral para filmes de amido de batata irradiadas por uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral variando de 35,42 a 141,69 J.cm ⁻² ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.....	136
Figura: 5. 27 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de mandioca, virgem e irradiados com uma lâmpada UV fluorescente de 8 W, para irradiância espectral variando de 35,42 a 106,28 J.cm ⁻² ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.	137
Figura: 5. 28 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de milho, virgem e irradiados com uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral de 35,42 e 70,84 J.cm ⁻² ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.	137
Figura: 5. 29 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de milho, batata e mandioca, irradiados com uma lâmpada UV fluorescente de 8W para	

uma irradiância espectral de 70,84 J.cm ⁻² ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.	138
Figura: 5. 30 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de milho virgem e irradiados por uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral variando de 35.42 a 743,96 J.cm ⁻²	139
Figura: 5. 31 - O gráfico indica as intensidades da absorbância e irradiância espectral para filmes de amido de milho irradiados com uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral variando de 0 a 141,69 J.cm ⁻²	140
Figura: 5. 32 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes de amido de batata virgem e irradiados por uma lâmpada UV fluorescente de 8W para uma Irradiância Espectral de 35,42 e 141,69 J.cm ⁻²	141
Figura: 5. 33 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de batata virgem e irradiados com doses gama variando de 10 kGy a 2.000 kGy, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.	143
Figura: 5. 34 - Linearidade da Intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e dose correspondente aos dados apresentados na Figura 5.33 dos filmes de amido de batata virgem e irradiados com doses gama variando de 10 kGy a 1200 kGy	144
Figura: 5. 35 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de mandioca virgem e amostras irradiadas com doses gama variando de 10 kGy a 2.000 kGy, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.	145
Figura: 5. 36 - Intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e Dose, dos filmes de amido de mandioca virgem e irradiados correspondente aos dados apresentados na Figura 5.35.	145
Figura: 5. 37 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de milho virgem e amostras irradiadas com doses gama variando de 10 kGy a 1600 kGy, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.	146
Figura: 5. 38 - Linearidade da intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e Dose correspondente aos dados apresentados na Figura 5.37 dos filmes de amido de milho virgem e amostras irradiadas com doses gama variando de 10 kGy a 1200 kGy, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.	147

Figura: 5. 39 – Espectros de emissões fotoluminescentes de filmes de bioplástico feitos à base de amido de milho, batata e mandioca todos irradiados com 400 kGy e excitados com uma fonte Led de 405 nm.....	148
Figura: 5. 40 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de mandioca virgens e irradiados com doses gama variando de 10 kGy a 2.000 kGy.....	150
Figura: 5. 41 - Intensidade de absorbância e dose, dos filmes de amido de mandioca correspondente aos dados apresentados na Figura 5.40.	150
Figura: 5. 42 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de batata virgens e irradiados com irradiação gama com doses variando de 10 kGy a 1.000 kGy.....	151
Figura: 5. 43 - Intensidade de absorbância e dose, dos filmes de amido de batata correspondente aos dados apresentados na Figura 5.42	151
Figura: 5. 44 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de milho virgens e irradiados com irradiação gama com doses variando de 10 kGy a 1.600 kGy.....	152
Figura: 5. 45 - Intensidade de absorbância e dose, dos filmes de amido de milho correspondente aos dados apresentados na Figura 5.44.	152
Figura: 5. 46 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de milho, batata e mandioca irradiados com a mesma dose de radiação gama de 400 kGy.....	154
Figura: 5. 47 - Difractograma (DRX) da amostra do filme de amido de batata não irradiado	155
Figura: 5. 48- Espectro de difração de raios X (DRX) para o filme de amido de batata virgem.	156
Figura: 5. 49 - Espectro de difração de raios X (DRX) para o filme de amido de batata irradiado a uma taxa de dose de 10 kGy.h ⁻¹ de irradiação gama.	157
Figura: 5. 50- Espectro difração de raios X (DRX) para o filme de amido de batata irradiado a uma taxa de dose de 16 kGy.h ⁻¹ de irradiação gama.	157
Figura: 5. 51 - Espectro de difração de raios X (DRX) para o filme de amido de batata irradiado a uma taxa de dose de 26 kGy.h ⁻¹ de irradiação gama.	158

Figura: 5. 52 - Espectro de intensidade (u.a) pelo ângulo para os filmes de amido de batata virgens e irradiado com taxa de dose de 10 kGy.h ⁻¹ , 16 kGy.h ⁻¹ e 26 kGy,h ⁻¹	159
Figura: 5. 53 - A Figura abaixo exhibe a calorimetria exploratória diferencial (DSC) do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento para o filme de batata não irradiado.	160
Figura: 5. 54- Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes bioplásticos feitos à base de amido de batata virgem e irradiados com 2000 kGy	161
Figura: 5. 55 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das moléculas de amilose, amilopectina e amido de batata.	162
Figura: 5. 56 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes bioplásticos feitos à base de amido de batata virgem e irradiados com doses variando de 1500 a 2.100 kGy.	163
Figura: 5. 57 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes bioplásticos feitos à base de amido de batata virgem e irradiados com 1500 e 2.000 kGy.	164
Figura: 5. 58 - Diagrama esquemático da piranose.....	165
Figura: 5. 59- Aumento dos grupos de carboxila em função da dose de radiação recebida pelo amido.	167
Figura: 5. 60- O diagrama ilustra o processo de radioindução que ocorre no amido.	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados do PeakFit indicando as intensidades de absorvâncias dos picos analisados e suas respectivas doses para os filmes de PBAT irradiados de 0 a 4000 kGy..... 109

Tabela 2 - Biofilmes feitos à base de amido de batata sendo irradiados por uma taxa dose variando de 10.000 a 26.000 Gy.h⁻¹, conforme indicado na tabela a seguir... 156

Tabela 3 - Dimensão de um cristalito de amido e a variação do tamanho médio dos cristalitos do filme de amido com a redução das taxas de dose gama. A tabela indica três amostras de filmes que foram irradiadas com 200 kGy e uma amostra virgem do biofilme de amido. 159

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	ABS - UV-Vis Espectrometria de Absorção Molecular no ultravioleta – visível.
AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
BAGL	Batata Glicerina
BC	Banda de Condução
BP	Banda Proibida
BV	Banda de Valência
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
Co-60	Cobalto 60
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier/(Fourier Transform Infrared).
Gy	Gray.
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado/(Highest occupied molecular orbital).
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IV	Infravermelho
LDR	Resistor Dependente de Luz
Led	Diodo emissor de luz/(Light Emitting diode).
LIG	Laboratório de Irradiação Gama.
LOE	Luminescência Opticamente Estimulada

LUMO	Orbital molecular de menor energia ocupado/(Lowest unoccupied molecular orbital).
MAGL	Mandioca Glicerina
MIGL	Milho Glicerina
MEV	Microscopia de Varredura Eletrônica
OSL	Luminescência Opticamente Estimulada (Optically Stimulated Luminescence)
PBAT	Poli(Butileno-co-tereftalato)
PL	Fotoluminescência/(Photoluminescence)
RPL	Radiofotoluminescência
Tg	Temperatura de transição Vítrea
TL	Termoluminescência
Tm	Temperatura de fusão
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta- visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	25
INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	28
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO.....	28
CAPÍTULO II	30
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2. LUMINESCÊNCIA.....	30
2.1 MATERIAIS LUMINESCENTES.....	32
2.1.1. Materiais Fluorescentes	33
2.1.2 Materiais Fosforescentes	33
2.2 MATERIAIS POLIMÉRICOS	34
2. 2.1 Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados.....	36
2.2.2 Processos Intermoleculares Poliméricos.....	40
2.2.3 Cristalinidade de Polímeros.....	43
2.3 MATERIAIS TERMOLUMINESCENTES.....	45
2.4 MATERIAIS FOTOLUMINESCENTES.....	49
2.4.1 Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)	49
2.4.2 Fotoluminescência (PL).....	52
2.4.3 Radiofotoluminescência (RPL)	53
2.5 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS	55
2.6 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT	56
2.7 POTENCIAL DO USO DO AMIDO COMO BIOPOLÍMERO.....	59
2.7.1 Uso do amido como biopolímero.....	61
2.7.2 Grânulo de amido.....	65
2.7.3 Tamanho do Cristalito	69

2.8 RADIAÇÕES IONIZANTES.....	70
CAPÍTULO III.....	72
MATERIAIS E MÉTODOS	72
3.1 GRÃOS DE POLI (butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT	73
3.1.1 Preparo dos filmes de PBAT	75
3.1.2 Técnica <i>Wire-bar Coating</i>	79
3.2 AMIDO.....	81
3.2.1 Preparo dos filmes de amido- bioplásticos.....	83
3.2.2 Técnica <i>Casting</i>	84
CAPÍTULO IV.....	88
IRRADIAÇÕES DAS AMOSTRAS	88
4.1 IRRADIAÇÃO DOS FILMES E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	88
4.1.1 Tratamento dos filmes radiocrômicos.....	90
4.2 IRRADIAÇÃO DOS FILMES - ULTRAVIOLETA (UV)	91
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	94
4.3.1 Espectroscopia de emissão fotoluminescente (PL).....	96
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	97
4.3.3 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível – (UV-Vis).....	99
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	99
4.3.5 Difração de raios X (DRX)	100
4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	101
CAPÍTULO V.....	103
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	103
5.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NA LUMINESCÊNCIA FOTO- ESTIMULADA DO PBAT, INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA DE ALTA ENERGIA	104

5. 1.1 Estudo da relação entre a espessura de filmes de PBAT com a intensidade da luminescência foto-estimulada e a aplicação em dosimetria de altas doses.....	106
5.2 ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA INDUZIDA EM FILMES DE PBAT POR RADIAÇÃO DE BAIXA ENERGIA	112
5.2.1 Caracterizações ópticas realizadas para o estudo da fotoluminescência induzida por radiação ultravioleta em filmes de PBAT.....	114
5.3 INVESTIGAÇÃO DA FOTOLUMINESCENCIA RADIOINDUZIDA POR RADIAÇÃO UV E GAMA EM BIOPLÁSTICOS FEITOS À BASE DE AMIDO.....	131
5.3.1 - Estudo da fotoluminescência induzida por radiação ultravioleta em polímeros biodegradáveis produzidos à base de amido de batata, mandioca e milho.	133
5.3.2 – Estudo da fotoluminescência induzida por radiação gama em polímeros biodegradáveis produzidos à base de amido de batata, mandioca e milho	142
5.3.3 – Espectroscopia de emissão fotoluminescente (PL), induzida por radiação gama nos filmes de bioplásticos feitos à base de amido de batata, mandioca e milho.....	143
5.3.4 – Espectroscopia de Absorção (UV-Vis), para os filmes de amido irradiados com radiação gama.....	149
5.3.5 – Difração de Raios X (DRX), para os filmes de amido irradiados com radiação gama.	155
5.3.6 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para os filmes de amido irradiados com radiação gama.....	160
5.3.7 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para os filmes de amido irradiados com radiação gama.	161
CAPÍTULO VI.....	170
CONCLUSÃO	170
REFERÊNCIAS.....	172
APÊNDICES – PRINCIPAIS RESULTADOS GERADOS	182

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As aplicações de radiações ionizantes são crescentes no mercado, com destaques nas áreas médica, industrial e agrícola. Essas áreas indicam aplicações em diferentes domínios, seja na utilização de raios X de baixa energia em procedimentos de radiologia intervencionista, na agregação de novas propriedades eletroativas em polímeros através de radiodegradação, e na esterilização de produtos médicos e irradiação de alimentos utilizando radiação gama de alta energia [1,2].

Entre esses diferentes domínios de aplicações de radiações ionizantes destacam-se algumas tecnológicas, como a utilização de materiais poliméricos para diversos fins. Pode-se citar as investigações relacionadas a dosimetria de altas doses [3], a produção de novos materiais radiopacos feitos de nanocompósitos de matriz polimérica preenchidos com nanotubos de carbono, grafeno e/ou óxidos metálicos [4] e também a investigação de materiais poliméricos biodegradáveis que podem apresentar aplicação em dispositivos de bioimagem [5] após exposição à radiação gama e a realização de estudos de biocompatibilidade. Devido a essa variedade de aplicações tecnológicas, a demanda em estudos sobre os efeitos das radiações nas propriedades de diversos materiais poliméricos se intensifica cada vez mais [6]. O principal objetivo nestes estudos é a busca de novas propriedades em materiais poliméricos, permitindo assim ampliar cada vez mais o campo de aplicação dos mesmos.

Atualmente, tem havido grande interesse no desenvolvimento de novos polímeros luminescentes ultrasensíveis que são biodegradáveis e biocompatíveis, com o objetivo de prover a próxima geração de dispositivos de bioimagem com melhor resolução espacial. Recentes pesquisas possibilitaram a criação de polímeros à base de ácido cítrico, indicando uma melhoria em suas propriedades mecânicas e características exclusivas relacionadas à fotoluminescência desses polímeros, TRAN (2009) [7].

Neste contexto, a procura por diferentes materiais poliméricos para a área de sensores de radiação ionizante possibilitou a descoberta de uma nova classe de materiais. Em uma pesquisa recente, T. Schimitberger et al.,(2014) [5] descobriram que anéis de hidrocarbono presentes em monômeros poliméricos podem ser transformados em amins aromáticas, pela exposição à radiação ionizante. Estes centros luminescentes radioinduzidos fornecem ao polímero propriedades fotoluminescentes, com aplicação imediata em dosimetria das radiações e também em dispositivos de bioimagem. Nessa pesquisa, descobriu-se que o poli(butileno adipato-co-tereftalato) [PBAT], de nome comercial Ecoflex®, um copoliéster alifático-aromático biodegradável, de baixo custo, flexível, utilizado na agricultura e na produção de sacolas biodegradáveis, produzido pela empresa alemã BASF, apresentou um fenômeno análogo à radiofotoluminescência em cristais inorgânicos, quando expostos a altas doses de radiação gama na faixa de 100 a 700 kGy.

Neste trabalho, pretendemos realizar uma caracterização dosimétrica sistemática e compreender melhor a radioindução de fotoluminescência em filmes de PBAT pela exposição à radiação, bem como buscar novos processos, radiativos ou não que possibilitem um aumento da intensidade fotoluminescente, o que aumentaria bastante o campo de aplicação destes polímeros. Até o momento, baseado em análises de espectrofotometria no infravermelho (FTIR), suspeita-se que a radiação de alta energia causa cisão na cadeia polimérica do PBAT, em locais adjacentes aos anéis de hidrocarbono. Como a irradiação é realizada em atmosfera comum, moléculas de NH_2 se ligam aos anéis de benzeno, formando amins aromáticas, responsáveis pela fotoluminescência observada. Neste sentido, pretende-se ainda investigar os efeitos da radiação ultravioleta, de energia bem mais baixa (4,88 eV) do que a radiação gama (1250 keV), na radioindução de fotoluminescência no PBAT. O objetivo aqui é o desenvolvimento de um novo processo de radioindução de fotoluminescência de custo extremamente mais baixo.

É importante ressaltar que a radiação UV é largamente conhecida por provocar degradação foto-oxidativa em materiais poliméricos. Particularmente, os copolímeros PBAT apresentam dois tipos de grupos foto sensitivos, os anéis de benzeno e os grupos de carbonila. Anéis de benzeno podem inibir a fotodegradação pela absorção da radiação UV, agindo assim como um dissipador de energia UV,

relacionada a uma alteração eletrônica [8]. Entretanto, sabe-se que o grupo carbonil absorve a energia da radiação UV causando cisão de cadeias via reações Norrish I e/ou Norrish II [9]. Particularmente, ligações cruzadas entre cadeias podem ocorrer nos filmes de PBAT devido a recombinação de radicais livres gerados por reações Norrish I. Assim, em princípio, existe uma boa chance de que uma radiação bem menos energética como a radiação UV (4,88 eV) possa também induzir propriedades fotoluminescentes em amostras virgens de PBAT via cisão de cadeia, como no caso da radiação gama de alta energia (1250 keV), e conseqüentemente diminuindo os custos do processo.

Em meio a essa investigação por diferentes materiais poliméricos, biodegradáveis que apresentassem aplicações, após exposição à radiação ionizante, foi possível realizar o estudo de outro tipo de material, o amido. Esse material mostrou ser muito atrativo por apresentar diversos fatores favoráveis à sua aplicação em produção de filmes bioplásticos.

Nos últimos anos, os polímeros biodegradáveis causaram um impacto considerável em vários campos da engenharia biomédica, incluindo a engenharia de tecidos e o fornecimento de medicamentos [10,11]. Um campo de aplicação promissor emergente é o de dispositivos de bioimagem [12] e dosimetria radiofotoluminescente. Por exemplo, a irradiação de copolímeros de poli (butileno adipato-co-tereftalato) [PBAT] com radiação gama de alta energia e a irradiação de 1,2-bis (2-metil-6-fenil-1-copolímero de benzotiofeno-1,1-dióxido-3-il) perfluorociclopenteno com raios X induz propriedades radiofotoluminescentes a esses copolímeros [5,13,14].

Ciente das inúmeras vantagens desse material promissor na área de biomateriais, buscou-se realizar o estudo de suas propriedades para em seguida dar início a produção e utilização de filmes de bioplásticos. Neste contexto, foram realizados estudos sobre estes filmes de biopolímero produzidos a partir de amido de batata para aplicações em dispositivos de bioimagens, bem como para dosimetria gama em altas doses e ultravioleta em baixas doses. Para tal, realizamos os processos de caracterizações dosimétricas para os filmes de bioplásticos, assim como fazemos para os filmes de PBAT. Realizamos desta maneira, uma caracterização sistemática que nos levou à compreensão nos processos de radioindução de

fotoluminescência em filmes de bioplásticos à base de amido, após a exposição às radiações gama e ultravioleta.

No Capítulo 2 são apresentados alguns aspectos teóricos pertinentes ao trabalho. No Capítulo 3 são apresentados os tipos de materiais, a metodologia e os equipamentos. No capítulo 4 são indicados os tipos de radiações e as técnicas de caracterizações utilizadas. Os resultados que foram obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 5. No Capítulo 6 apresentamos a conclusão deste trabalho.

1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo realizar o estudo de materiais poliméricos biodegradáveis que possam apresentar aplicação em dispositivos de bioimagem, e dosimetria radiofotoluminescente, após exposição à radiação gama e ultravioleta.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO

- Produzir filmes de poli (butileno adipato-co-tereftalato) [PBAT].
- Realizar uma caracterização dosimétrica sistemática nos filmes.
- Realizar uma investigação da Radiofotoluminescência em filmes de PBAT após a exposição dos filmes a radiação ultravioleta.
- Produzir filmes bioplásticos a base de amidos de batata, mandioca e milho.
- Investigar a Radiofotoluminescência em filmes de bioplásticos após a irradiação com radiação gama e/ou radiação ultravioleta.
- Realizar o estudo destes filmes de bioplásticos para que eles possam ser utilizados em sistemas dosimétricos no controle de baixas e altas doses de radiação gama e ultravioleta.
- Apresentar novas aplicações para filmes de bioplásticos à base de amido, na área de materiais dosimétricos biodegradáveis.
- Ampliar aplicações como dispositivos que podem ser utilizados nas áreas médica e industrial.

- Produzir materiais oriundos de fontes renováveis, que reduzam o consumo de materiais que causam impactos ambientais e econômicos.
- Utilizar materiais de baixo custo e de fácil aquisição.
- Realizar os estudos dos efeitos da radiação para altas e baixas fontes de radiação.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma descrição de alguns processos de emissão de luz a partir da irradiação de materiais luminescentes. Faremos também uma breve discussão contextualizando o atual cenário das pesquisas que são voltadas para aplicações em biomateriais. Desta forma, discutiremos como o foco das pesquisas é direcionado de acordo com as tendências exigidas pelo mercado, buscando o descobrimento de novas aplicações para diversos biomateriais.

Faremos uma análise contextualizando a evolução das pesquisas voltadas para aplicações de biomateriais, quando elas tiveram início e quando ocorreu a ascensão.

2. LUMINESCÊNCIA

A luminescência vem sendo estudada desde a Idade Moderna. Em 1664, Robert Boyle conseguiu descrever o fenômeno da luminescência através da energia que era emitida por um pedaço de diamante quando esse era aquecido. Alguns anos depois, surgiram os primeiros relatos de fenômenos luminescentes, apresentados nos trabalhos de Edmond e Henri Becquerel, publicados respectivamente em 1843 e 1883. Nesses trabalhos, eles constataram que a fosforescência do sulfato de zinco e de cálcio diminuía quando iluminados com radiação infravermelha. Mais tarde, em 1895, ocorreu o descobrimento dos raios X por Wilhelm Conrad Roentgen, que apresentou sua teoria propondo a separação entre as cargas elétricas positivas e negativas. Assim, tivemos a origem do fenômeno conhecido como '*Thermoluminescenz*'^[15]. É importante ressaltar que estes estudos foram realizados antes do desenvolvimento da mecânica quântica. Sendo assim, naquela época ainda não eram conhecidos os processos de recombinação de elétrons e nem mesmo de armadilhamentos.

Atualmente, a luminescência possui várias áreas de aplicação em nosso cotidiano, com destaque para as áreas médica e industrial. Ela pode ser observada desde a luz emitida por vagalumes, placas de sinalização, tubos de raios catódicos de alguns aparelhos de televisão, alguns exames médicos, ou até mesmo a fabricação de alguns dispositivos eletrônicos.

A luminescência é um termo geral que se dá há vários fenômenos relacionados a emissão de luz por algum material. Esses fenômenos luminescentes envolvem transições eletrônicas entre estados eletrônicos característicos do material emissor.

Em alguns materiais é possível observar a luminescência, quando excitamos os elétrons da camada de valência dos mesmos, provocando assim o retorno de seus átomos ou moléculas para seu estado fundamental, ou seja, de menor energia. Essa emissão de fótons surge a partir de transições eletrônicas em materiais que são capazes de absorver a energia e realizar emissão de radiação eletromagnética.

O fenômeno de absorção de energia ocorre quando um elétron é promovido para um estado de maior energia, ou seja, um estado excitado de energia. Dessa forma, temos as transições eletrônicas, que podem ocorrer da banda de valência para a banda de condução, assim como a luz ultravioleta, ou também podem ocorrer através de outras fontes, como, por exemplo, a aceleração de elétrons de alta energia. Entretanto, podemos observar o fenômeno de emissão através de um dos possíveis processos de decaimento do elétron ao sair de um estado excitado para um estado de menor energia, através da emissão de luz. Esta emissão de radiação eletromagnética pode ocorrer em algumas faixas do espectro eletromagnético, sendo no infravermelho, visível ou no ultravioleta. A emissão de luz será visível quando este fenômeno ocorrer na faixa de $1,8 \text{ eV} < h\nu < 3,1 \text{ eV}$.

Quando excitamos um material, este apresenta um nível de energia mais elevado, sendo considerado acima das condições de equilíbrio. Assim, pode ocorrer a migração dos elétrons excitados desse material, para um nível mais energético. Além disso, os elétrons também podem migrar para níveis menos energéticos. Isso pode ser observado pela emissão da radiação eletromagnética emitida pelo material quando o elétron muda de nível.

2.1 MATERIAIS LUMINESCENTES

Existe um grande interesse em estudo de materiais que possuem propriedades de luminosidade. Este interesse é observado há muito tempo. A curiosidade sobre materiais luminescentes nos levou a novos conhecimentos desde a ocorrência de fenômenos físicos, como auroras boreais e relâmpagos, até a existência de seres vivos que emitem luminosidade, como por exemplo os vaga-lumes [16].

Atualmente, com o desenvolvimento da tecnologia, é crescente a procura por materiais luminescentes. Com isso eles encontram uma ampla aplicação no mercado, tais como, fabricação de Leds (diodo emissor de luz), modelos de datação, exames e dispositivos médicos [17,18] sinalizações de rodovias, acessos de segurança, produção de lâmpadas não incandescentes e eletroeletrônicos, como por exemplo alguns modelos de televisão. Conseguimos observar as imagens projetadas nas telas de um televisor devido à luminescência. A parte interior da tela do televisor é revestida por um material que ao ser incidido por elétrons, passa a ser fluorescente. Assim, quando um feixe de elétrons sai rapidamente e incide sobre a tela, têm-se a formação da imagem. Além disso, podemos citar também as lâmpadas fluorescentes, que são constituídas por uma camada de vidro que possui sua parte interna revestida por materiais como tungstato ou silicatos. No interior dessas lâmpadas, existe um tubo que através de uma descarga incandescente de mercúrio emite a luz ultravioleta. Essa luz ultravioleta permite que o revestimento apresente características fluorescentes, emitindo assim a luz branca [19].

Os materiais luminescentes apresentam características específicas relacionadas a absorção e emissão de energia, possibilitando assim, que parte da energia absorvida seja emitida em forma de luz. De modo geral, verifica-se o que o termo 'luminescência' é utilizado generalizando o fenômeno. Entretanto, existem vários tipos de Luminescência que são definidos através do tipo de fonte de energia utilizada para realizar a excitação [20].

O fenômeno da luminescência emitida por alguns materiais quando expostos à radiação ionizante é normalmente dividida em duas classes, de acordo com o tempo decorrido entre a irradiação e a posterior emissão de luz. Quando a

emissão é quase instantânea o fenômeno é chamado de fluorescência. Materiais com esta propriedade são largamente utilizados na formação de imagens instantâneas na área de radiodiagnóstico médico e radiografia industrial. Quando a emissão de luz acontece em tempos superiores a 1×10^{-8} segundos, o fenômeno é conhecido como fosforescência. Normalmente, nestes casos, a emissão tem que ser induzida pelo fornecimento de energia ao material, seja, por exemplo, através de calor (termoluminescência) ou fótons com comprimentos de onda específicos (fotoluminescência).

2.1.1. Materiais Fluorescentes

No final do século XIX, surgiram os primeiros registros do termo '*fluorescência*'. O físico britânico George Gabriel Stokes, através de seus trabalhos relacionados ao estudo de fluidos e sólidos, apresentou o termo fluorescência, derivado da palavra *fluoride*. Utilizando a radiação ultravioleta, através do fenômeno que nomeou e explicou como 'fluorescência', em 1852 G. G. Stokes conseguiu demonstrar que o quartzo, ao contrário do vidro comum, é transparente à radiação ultravioleta. A partir desta descoberta, surgiram outros termos relacionados à fluorescência, que se distinguem apenas através do tipo de excitação. Como exemplo, a fotoluminescência e a radioluminescência ^[21], ou mesmo modificações realizadas em materiais com aplicação para a bioimagem que são analisadas através da fluorescência apresentada pelo material ^[22].

2.1.2 Materiais Fosforescentes

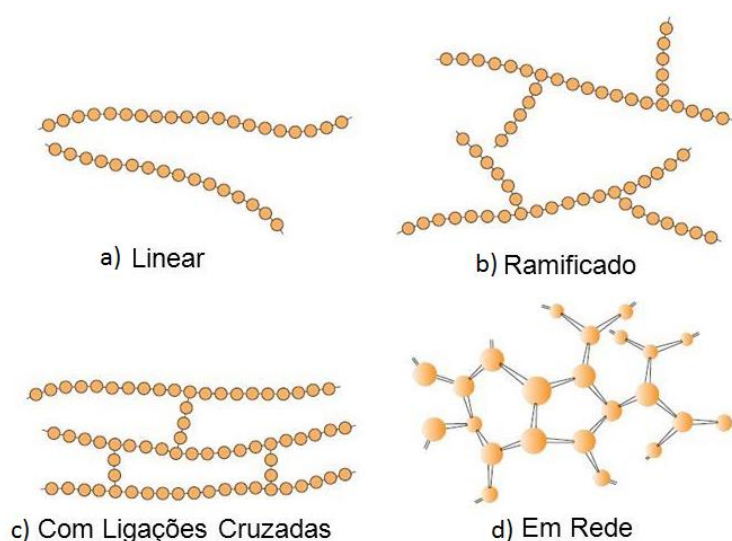
Materiais fosforescentes são aqueles que ao serem excitados por alguma fonte de energia emitem luz. Esse processo pode ser observado através do fenômeno de emissão de luz seja por longos períodos de tempo variando de segundos a anos. Isso ocorre devido a interação da radiação ionizante com a matéria que irá promover uma transição dos elétrons excitados entre os níveis energéticos ^[23].

2.2 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os materiais poliméricos são feitos de um arranjo de macromoléculas constituídas por unidades estruturais repetitivas chamadas meros. A palavra polímero vem do grego poli (muitos) + meros (iguais). Uma molécula formada por um único mero é chamada de monômero. Através de reações químicas intermoleculares, os monômeros são ligados na forma de meros à estrutura molecular, formando assim as cadeias. O número de unidades estruturais repetidas numa macromolécula é chamado grau de polimerização. Quando temos uma cadeia formada pelo mesmo tipo de unidade repetitiva, o polímero formado é chamado de homopolímero. Entretanto, alguns polímeros apresentam sua cadeia formada por uma repetição de dois ou mais meros. Esses polímeros são chamados de copolímeros [24].

Podemos classificar um material polimérico também em relação à sua estrutura molecular, pois a mesma nos permite observar, possíveis estruturas lineares, em rede, cruzadas ou ramificações. Em alguns casos as ligações que ocorrem entre as unidades estruturais repetidas, resultam em cadeias lineares com ou sem ramificações. Em outros casos, temos as cadeias ligadas através das ligações cruzadas entre si ou em redes formando assim estruturas tridimensionais [25].

Figura 2. 1- Cadeias lineares com ou sem ramificações.



Fonte: CALLISTER, 2008.

Os polímeros lineares são formados pela junção das unidades estruturais, que pode ser observado pela Figura 2.1 acima, indicando cada círculo como uma unidade mero. Desta forma, uma cadeia linear além de ser longa e flexível apresenta as unidades mero unidas de ponta a ponta em uma única cadeia.

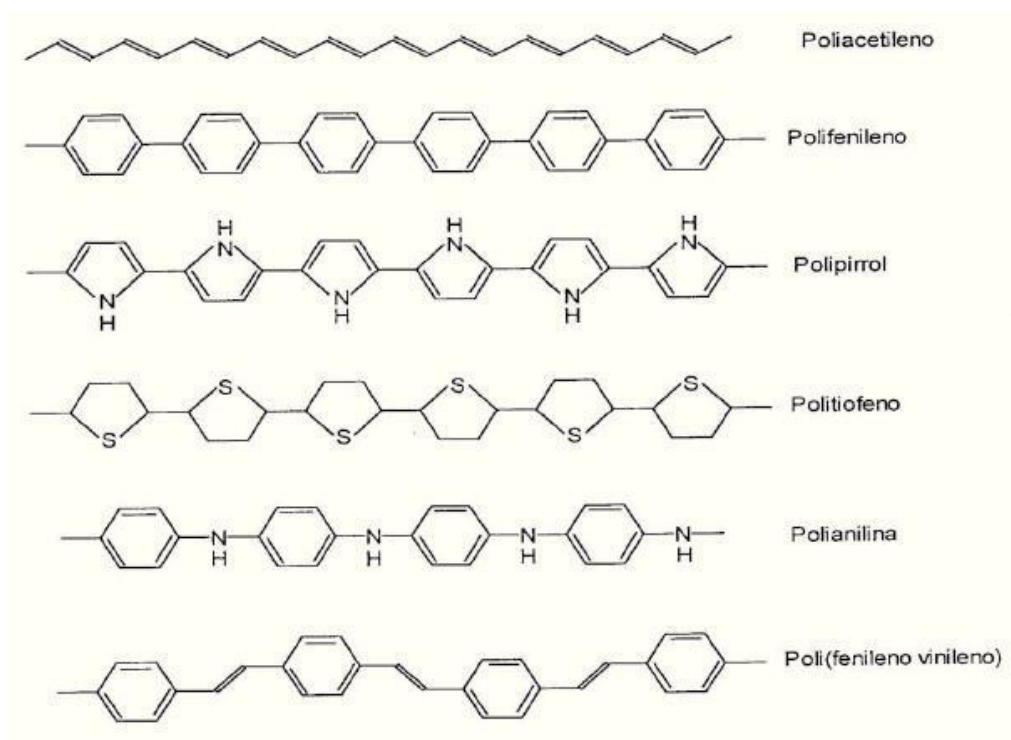
Os polímeros ramificados são formados por cadeias principais que apresentam ramificações laterais, como indicado na Figura 2.1 (b), essas ramificações são consideradas uma parte da molécula principal e esses polímeros ramificados apresentam baixa densidade se comparado com os demais.

Em polímeros com ligações cruzadas, temos as ligações covalentes que são responsáveis pela junção de várias cadeias lineares adjacentes em várias posições, como indicado na Figura 2.1(c). Essas ligações covalentes, podem ser obtidas através de átomos ou moléculas, aditivos que são ligados covalentemente às cadeias.

Os polímeros em rede são formados por unidades mero trifuncionais, elas formam as redes tridimensionais por indicarem três ligações covalentes ativas. Quando um polímero apresenta várias ligações cruzadas, ele também poderá ser classificado como um polímero em rede. De modo geral, verifica-se que os polímeros podem ser constituídos por diversos tipos estruturais. Existem alguns polímeros que mesmo indicando uma predominância linear, podem apresentar uma determinada quantidade de ramificações e ligações cruzadas [26].

De modo geral, as características de um polímero estão diretamente relacionadas com o arranjo geométrico dos átomos e das interações que existem entre os átomos ou moléculas constituintes. As propriedades físicas, químicas e mecânicas de um polímero estão relacionadas com diversos fatores inerentes à sua estrutura e ao processamento de síntese. Dentre esses fatores podem ser citados o peso molecular, sua distribuição, a configuração e a conformação das cadeias, a cristalinidade e as transições de fases [25]. Assim, as reações químicas intermoleculares são responsáveis pela formação das cadeias poliméricas. Essas cadeias poliméricas são constituídas de homopolímeros ou copolímeros como exemplificados na Figura 2.2.

Figura 2. 2 - Exemplo de Cadeias Poliméricas de alguns polímeros.



Fonte: AKCELRUD, 2007.

2. 2.1 Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados são definidos como materiais que apresentam propriedades típicas de semicondutores. Dessa forma, temos dois modelos que descrevem a estrutura eletrônica destes polímeros: molecular e semicondutores.

A estrutura molecular de um polímero pode ser definida através de seu tamanho, forma ou estrutura. O tamanho molecular é definido a partir do seu peso molecular e a sua forma dependerá do grau de torção, dobra e espiralamento da cadeia. Considerando esses polímeros como semicondutores, devemos utilizar a teoria das bandas de energias e das excitações eletrônicas, as quais consideram estes polímeros como semicondutores unidimensionais infinitos.

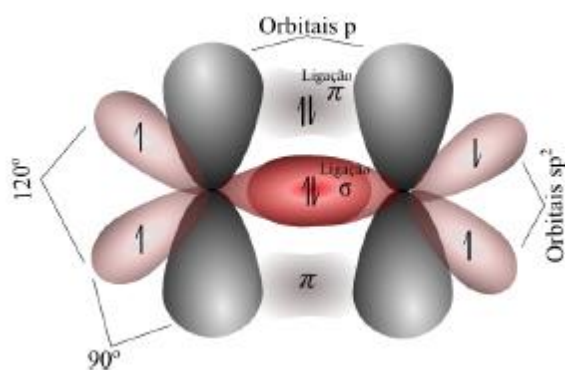
Neste contexto, temos os materiais luminescentes e orgânicos que são definidos pela estrutura eletrônica do átomo de carbono. Essa estrutura eletrônica possibilita a formação de cadeias com diversas estruturas químicas. Quando ocorre a

alternância entre as ligações duplas e simples ($=C-C=C-C=$) temos os materiais conhecidos como polímeros conjugados. Entretanto, existem materiais que apresentam sua estrutura eletrônica da cadeia de átomos constituídos apenas de banda σ (hibridização sp^3). Esses materiais são denominados polímeros não conjugados [25].

A existência de polímeros orgânicos só é possível devido a estrutura eletrônica do átomo de carbono, $1s^2 2s^2 2p^2$, podendo formar ligações com outros átomos de carbono através de três possíveis tipos de hibridização, sp , sp^2 e sp^3 . Essas ligações permitem a formação de cadeias complexas com diversas estruturas químicas, variando desde cadeias simples (lineares) até mesmo compostos aromáticos.

O processo de hibridização ocorre através da mistura de subníveis atômicos s e p , dando assim, origem aos três orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 . Se um subnível s for combinado com dois subníveis p , todos da mesma camada de valência, três orbitais híbridos serão criados. Eles são separados por 120° , e o conjunto de três orbitais é chamado de sp^2 . Na Figura 2.3 a seguir, temos a representação dos orbitais moleculares σ e π formados entre dois átomos de carbono [25].

Figura 2.3 - Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2



Fonte: SOLOMONS, 2006.

Através da Figura acima podemos verificar que os orbitais híbridos sp^2 formam um ângulo de 120° entre eles e constituem um mesmo plano, o que resultará em um orbital não hibridizado remanescente (p -puro) sendo localizado perpendicularmente ao plano destes orbitais. Com a sobreposição de dois orbitais (p -

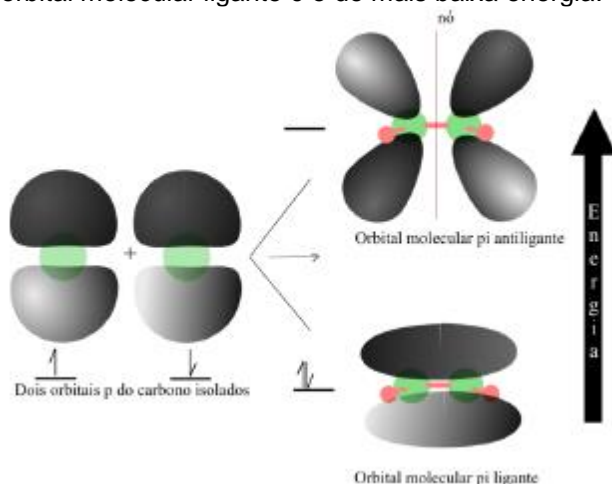
puro), temos a formação de uma ligação covalente conhecida como ligação pi(π). Entretanto, se tivermos a sobreposição de dois orbitais sp^2 , temos a formação de uma ligação sigma(σ) [27].

Uma ligação dupla sempre consiste em uma ligação sigma (σ) e uma ligação pi (π). Uma ligação tripla sempre consiste em uma ligação sigma (σ) e duas ligações pi (π).

Os elétrons da ligação pi(π) são considerados independentes da ligação sigma(σ) pois não existem sobreposições entre seus orbitais π e σ . Um outro fator relevante a ser considerado é que quanto maior a extensão do sistema π menor será a energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Isso resultará em um maior comprimento de onda da banda de absorção correspondente [28].

As ligações σ são mais estáveis que ligações π . A formação dessas ligações π dão origem a orbitais moleculares ocupados π (ligante) e vazios π^* (antiligante). Considerando a teoria de orbital molecular, sabe-se que tanto os orbitais moleculares π ligantes quanto os antiligantes são formados quando os orbitais p interagem para formar uma ligação π . Com a superposição de dois lóbulos de orbitais p de sinais semelhantes (mesmo sinal de fase), temos a formação de um orbital π ligante. Entretanto, caso ocorra a superposição de dois lóbulos de orbitais p de sinais opostos (sinais de fases opostas) temos a formação de um orbital antiligante π^* , como pode ser representado pelo diagrama esquemático da Figura 2.4.

Figura 2. 4 - Dois orbitais p do carbono combinam-se para formar dois orbitais moleculares π . O orbital molecular ligante é o de mais baixa energia.

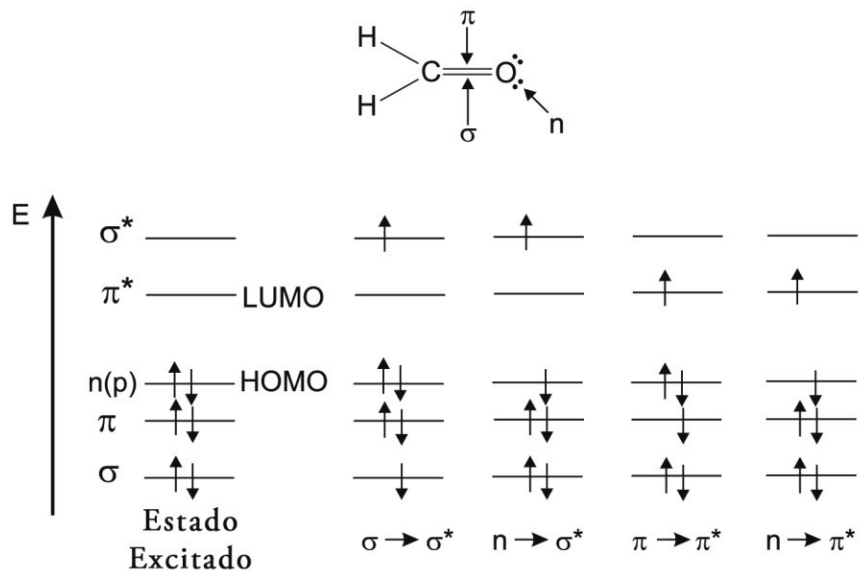


Fonte: SCHIMITBERGER, 2015.

A transição eletrônica pode ocorrer quando um elétron sai de um orbital no estado fundamental, para um orbital não ocupado por absorção de um fóton, ou seja, para um estado de energia excitado.

Orbitais energéticos definidos como HOMO e LUMO, constituem o sistema onde ocorre o fenômeno de fotoluminescência. Sendo HOMO (orbital de maior energia ocupado) e LUMO (orbital de menor energia desocupado). Podemos representar esses orbitais através do diagrama mostrado na Figura 2.5, onde HOMO é $n(\sigma)$ e LUMO é π no estado fundamental, e que são mostradas as possíveis transições de uma molécula do formaldeído como as transições eletrônicas. Como as transições eletrônicas que ocorrem nos orbitais σ são mais energéticas, geralmente as transições mais comuns são as que ocorrem entre os orbitais π (ligantes) e π^* (anti-ligantes). Desta forma, podemos observar que, para ocorrer uma transição eletrônica para o orbital HOMO, deverá existir fótons de energias maiores (fótons da região do ultravioleta) possibilitando tal transição eletrônica.

Figura 2. 5 - Representação dos níveis de energia dos orbitais do formaldeído e alguns possíveis níveis de transição eletrônica.



Fonte: VALUER, 2001.

As transições eletrônicas ocorrem em moléculas que são constituídas por heteroátomos como o oxigênio e o nitrogênio que possuem elétrons ligantes, os quais podem ser excitados para orbitais mais energéticos. Esses elétrons ligantes são

denominados de $n \rightarrow \pi^*$. Desta forma os níveis de energia correspondentes as transições eletrônicas são indicadas pela seguinte ordem crescente:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

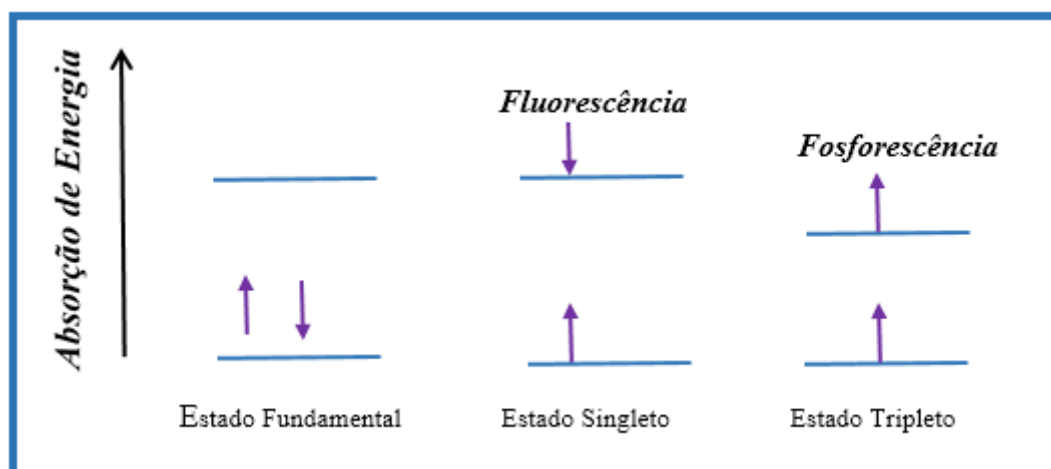
Assim, podemos concluir que essas transições eletrônicas são fundamentais para identificarmos os seus respectivos níveis de energias, sendo possível percebermos dessa forma que, as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ apresentam absortividades moleculares muito maiores em relação às transições $n \rightarrow \pi^*$.

2.2.2 Processos Intermoleculares Poliméricos

De modo geral, as moléculas se encontram naturalmente em seu estado fundamental. Porém, ao serem irradiadas, elas podem ser excitadas até outro nível energético. Este processo deve ocorrer quando a energia da radiação incidente for igual ou maior que a diferença entre os dois níveis energéticos.

Em um processo de excitação, um dos elétrons com spins opostos, de um único orbital, muda de nível de energia. Mas, se inicialmente não ocorrer a mudança no sinal do spin e nem no número quântico total de spin, permanecendo igual a zero, teremos elétrons tanto no estado excitado como no estado fundamental ($S = \sum s_i$ sendo $s_i = + 1/2$ e $- 1/2$). Nestes estados quânticos, a multiplicidade (M) para ambos é 1 ($M=2S+1$). Quando esse processo de excitação ocorre nestas condições, estes estados são nomeados singletes e as transições correspondentes são nomeadas de singlete-singlete. Em um processo de excitação que durante a mudança de nível de energia ocorre a inversão na direção ou o emparelhamento dos spins deste elétron, tem-se também uma alteração no estado excitado de transição singlete para o estado excitado de transição tripleto com multiplicidade igual a 3^[28]. Conclui-se, se os estados excitados apresentarem a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, teremos uma emissão denominada fluorescente. Entretanto, se os estados apresentarem multiplicidades de spins distintas do estado eletrônico fundamental, teremos uma emissão denominada fosforescência^[28].

Figura 2. 6- Diagrama representando a distinção entre o estado singlete e tripleto utilizando o formaldeído como exemplo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

O estado fundamental de energia, estado singlete e estado tripleto, podem ser analisados através do diagrama de Jablonski, apresentado na Figura 2.6. A banda de valência poderá indicar a estrutura vibracional, possibilitando a desativação eletrônica radiativa de uma molécula a partir do seu menor estado de energia excitado.

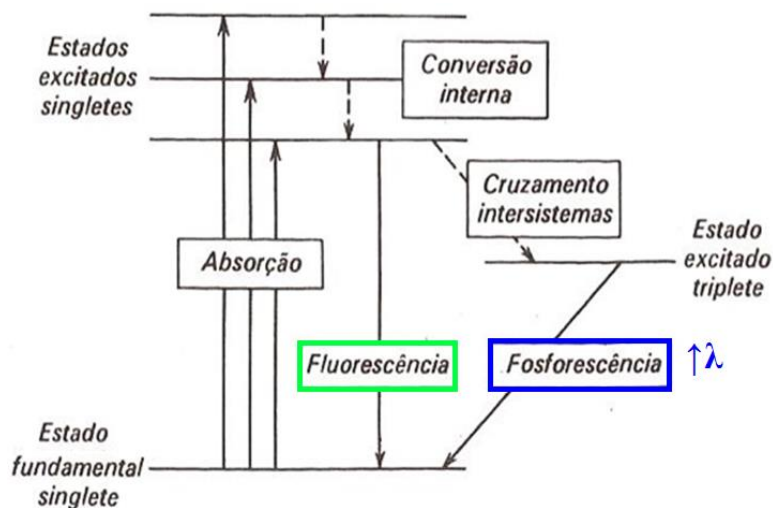
Transições eletrônicas que ocorrem em orbitais energéticos, relacionados à absorção e emissão, podem ser ilustrados pelo diagrama de Jablonski. Esses diagramas são fundamentais para a descrição de processos quânticos constituídos pela emissão e absorção de energia em forma de luz, como por exemplo, absorção de fóton, fosforescência, fluorescência e transições eletrônicas triple-triplete.

Em um intervalo de tempo de aproximadamente 10^{-4} a 10^{-1} s, o elétron emite radiação, ao mudar de estado para tripleto, apresentando assim, o fenômeno de *fosforescência*. É importante observar que este é um intervalo de tempo consideravelmente menor que o fenômeno de *fluorescência*^[29].

O diagrama descrito por G.G. Stokes em 1852, representado na Figura 2.7, indica as possíveis transições eletrônicas e seus respectivos processos. O processo de conversão interna é definido como a transição de energia entre dois estados eletrônicos que possuem a mesma multiplicidade de spin. Esse processo é seguido por uma relaxação vibracional, tendo como direção o estado fundamental de energia, que indica o mais baixo nível vibração. Esse processo de conversão interna deve ocorrer em um intervalo de tempo de 10^{-12} s ou menos, indicando desta forma a

duração de um fenômeno de fluorescência com tempo de vida da ordem 10^{-8} s [29]. Portanto, a ocorrência deste processo de conversão interna é concluída antes da emissão.

Figura 2. 7 - O diagrama descrito pelo G.G. Stokes, indicando as transações eletrônicas possíveis



Fonte: Adaptado de MACKEEVER, 1985 [23].

Um outro processo indicado no diagrama de Stokes é chamado de cruzamento intersistemas. Ele é definido como uma transição não radiativa entre dois níveis de vibração isoenergéticos, que constituem estados eletrônicos com diferentes multiplicidades.

Um elétron pode sair de um estado excitado singlete para um estado excitado triplete através do processo de cruzamento intersistemas, resultando na inversão dos spins. Neste contexto, o elétron pode relaxar e atingir o estado fundamental singlete. Esse é um processo de emissão denominado fosforescência. O tempo de vida do éxciton (par elétron-buraco) em um processo de fosforescência é da ordem de 10^{-3} segundos, já no processo de fluorescência esse tempo é a ordem de 10^{-8} segundo, conforme mencionado anteriormente. Isso justifica o fato de o fenômeno de fosforescência ocorrer entre estados eletrônicos que apresentam diferentes multiplicidades de spins, ao contrário do fenômeno de fluorescência que a ocorre entre estados eletrônicos com a mesma multiplicidade de spins [30].

Através do diagrama, podemos verificar que a energia de emissão é menor que a energia de absorção, ou seja, o fenômeno de fosforescência é direcionado para

maiores comprimentos de ondas, se comparado com o fenômeno de fluorescência, como representado na Figura 2.7. Podemos observar que a transição eletrônica do estado de menor energia (fundamental) para um estado mais energético (Singlete) é uma transição proibida, justificando assim, o fato deste fenômeno de emissão, causado por esse tipo de transição, ser muito menos recorrente que os fenômenos de fluorescência.

Após realizarmos uma discussão sobre as estruturas eletrônicas dos polímeros e alguns processos intramoleculares, vamos apresentar a partir deste momento alguns aspectos relevantes para o entendimento da estrutura molecular de materiais poliméricos. Nesse sentido, podemos considerar que os polímeros se constituem através da união de diversas cadeias moleculares, as quais indicam características específicas, podendo se dobrar, contorcer e se espiralar.

2.2.3 Cristalinidade de Polímeros

A cristalinidade de materiais e a influência nas propriedades físicas e químicas relacionadas ao arranjo estrutural que compõe as regiões cristalinas e regiões amorfas são fatores importantes em pesquisas que buscam novas aplicações para materiais poliméricos. Compreender o arranjo estrutural nas propriedades físico químicas que constituem um determinado material, permite ampliar suas aplicações bem como o desenvolvimento de novos materiais poliméricos.

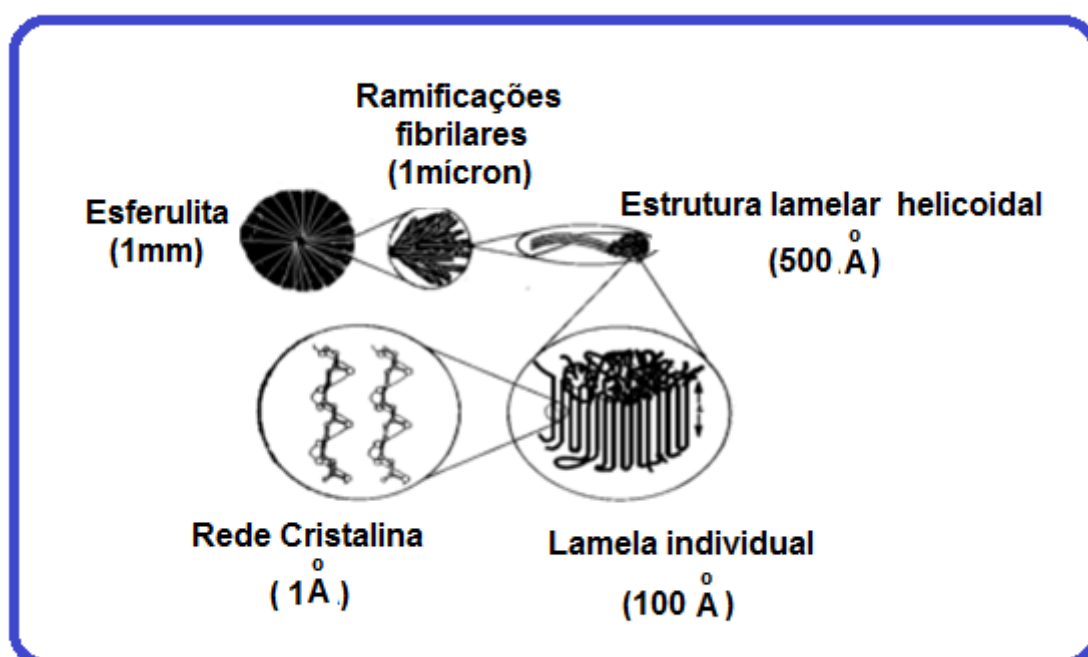
A estrutura cristalina de polímeros está relacionada com moléculas, e não apenas com átomos e íons, dessa forma os polímeros apresentam arranjos atômicos mais complexos. Esses arranjos, são identificados pelas estruturas moleculares que constituem as cadeias poliméricas.

De modo geral, os polímeros que são definidos como semicristalinos possuem regiões cristalinas e regiões amorfas. A estrutura polimérica é formada por cristalitos, os quais são envoltos por uma massa amorfa. Geralmente, essa massa amorfa apresenta forma esferoidal, dando origem as esferulitas.

Podemos compreender a cristalinidade dos polímeros da seguinte forma: através do exemplo de formação de uma matriz atômica ordenada sendo formada pelo empacotamento ou alinhamento de cadeias moleculares. Os polímeros lineares

se diferem dos demais por apresentarem esse alinhamento de cadeias, já os polímeros ramificados são constituídos por cadeias principais que apresentam ramificações. Os polímeros em rede são em maioria, quase totalmente amorfos, diferentemente dos polímeros formados por ligações cruzadas que apresentam vários graus de cristalinidade^[26]. Normalmente, são chamados de polímeros semicristalinos, pois são feitos de lamelas cristalinas intercaladas por uma parte amorfa, conforme mostrado no diagrama da figura a seguir^[31].

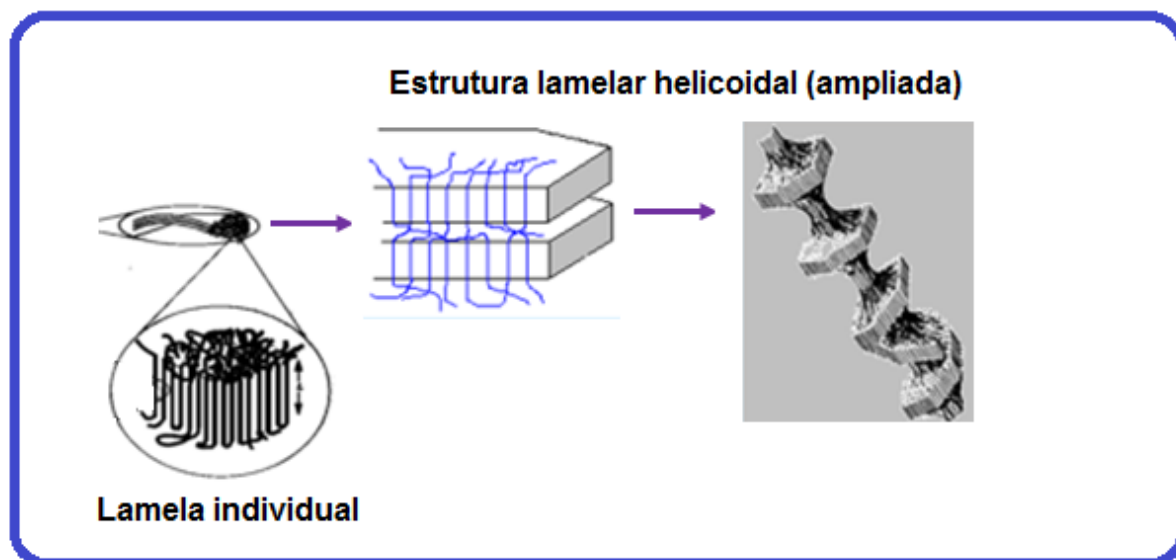
Figura 2. 8 - Diagrama representando a estrutura cristalina dos Polímeros



Fonte: FARIA,1999.

O grau de cristalinidade é considerado uma importante propriedade de um material polimérico, sendo que uma molécula em sua fase cristalina pode apresentar a formação de cristalitos com diferentes morfologias, por exemplo lamelas ou esferulitas. As esferulitas são a junção de cristalitos (lamelas) de cadeias dobradas, como pode ser observado no diagrama da Figura 2.9 apresentado a seguir. Os elos conectores entre as lamelas adjacentes que passam por regiões amorfas, são representados pelas moléculas da cadeia de ligação.

Figura 2. 9 - Diagrama representando a estrutura lamelar helicoidal polimérica.



Fonte: FARIA,1999.

A estrutura amorfa do polímero está associada à flexibilidade do material. Quanto maior for o grau de cristalinidade, maior é a estabilidade térmica do material, pois a temperatura de transição vítrea (T_g) aumenta, isso faz com que o material, seja mais denso, mais duro, menos dúctil, ainda tendo certo grau de tenacidade, e maior resistência aos solventes e ao calor.

O grau de cristalinidade pode influenciar as reações dos polímeros através da interação com o meio ambiente, de condições de exposição a agentes de degradação, caracterizando dessa forma, a existência de volumes livres na massa polimérica, responsável pela mobilidade das cadeias ^[31].

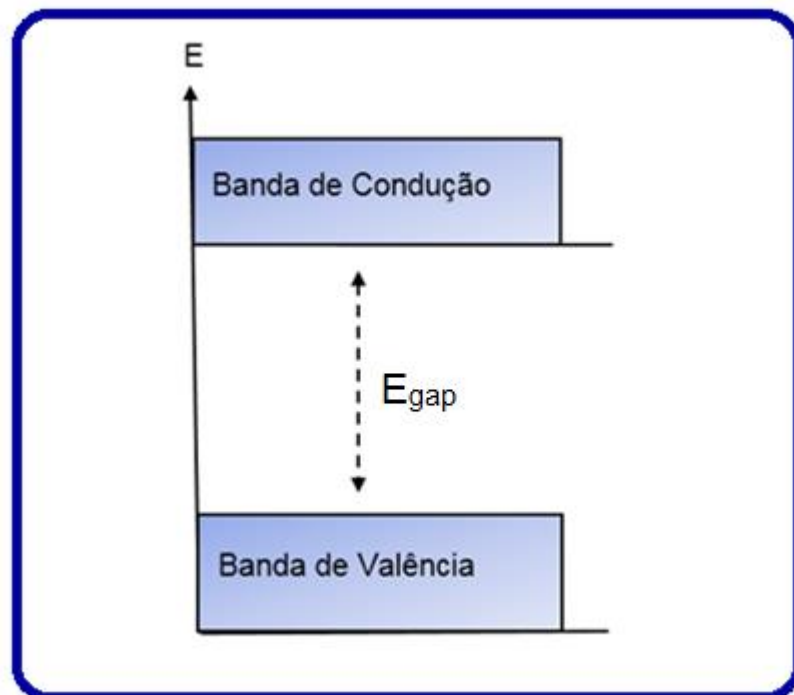
2.3 MATERIAIS TERMOLUMINESCENTES

Os materiais termoluminescentes (TL) são aqueles que quando são expostos a algum tipo de estimulação térmica e após serem irradiados, emitem luz. Cada material apresenta uma sensibilidade TL e a intensidade da luz emitida é proporcional a dose de radiação que este material foi exposto. A sensibilidade TL está associada à junção de centros de luminescência, formados em decorrência de

defeitos pontuais. Os quais são considerados defeitos pontuais correspondentes às impurezas que constituem ou são inseridas propositalmente no material. Através de alguns tratamentos envolvendo radiação e ou temperatura é possível alterar essas impurezas. Esses tratamentos criam ou destroem defeitos pontuais indicados na estrutura cristalina do material. Portanto, para conseguir realizar um tratamento capaz de aumentar a sensibilidade TL de um material é essencial a compreensão sobre as impurezas apresentadas pela estrutura cristalina desse material [23] .

Na rede cristalina dos átomos, temos a sobreposição das camadas de valência, formando assim as chamadas bandas de valência (BV). Um outro nível que é passível de ser ocupado pelos elétrons é a banda de condução (BC) [23] . Essas duas bandas, (BV) e (BC), são separadas por um *gap* de energia indicando assim a chamada banda proibida (BP). Conforme apresentado no diagrama esquemático da Figura 2.10.

Figura 2. 10 - Rede cristalina dos átomos - Banda de Valência e Banda de Condução.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Alguns materiais apresentam defeitos pontuais, os quais comprometem a periodicidade em sua rede cristalina. Nestes materiais os elétrons podem ocupar

alguns níveis de energia proibidos conhecidos como metaestáveis ou armadilhas. Normalmente são átomos impuros aceitadores de elétrons.

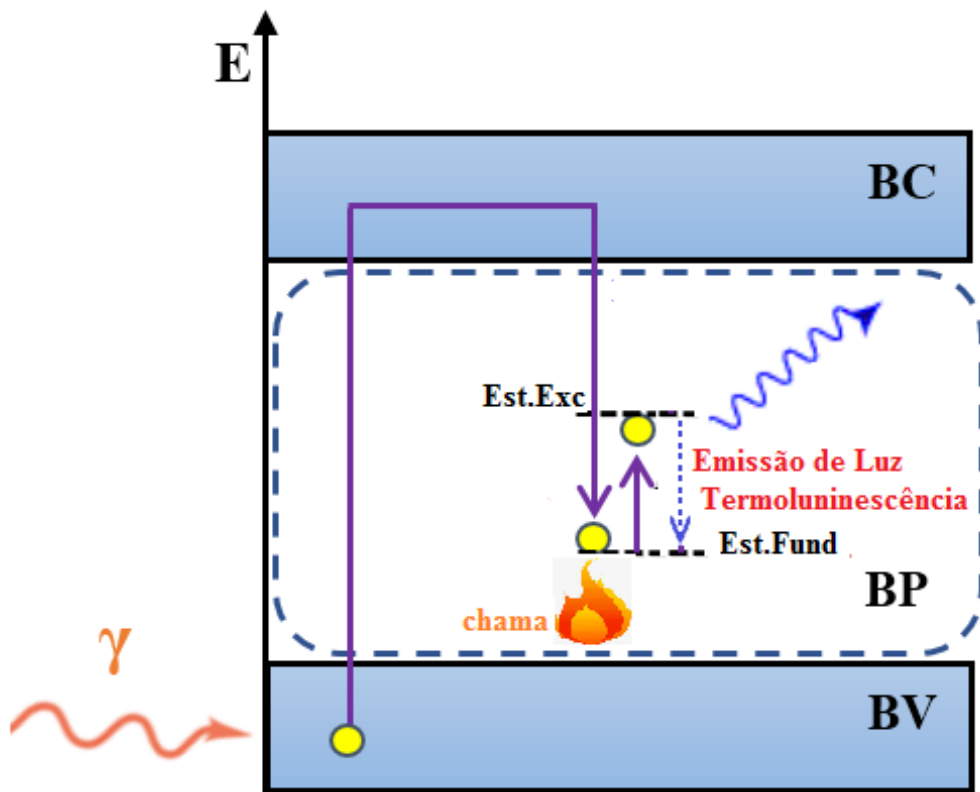
No estado metaestável temos alguns elétrons que foram capturados pelas armadilhas ao serem excitados durante a interação da radiação com o material. Esse processo ocorre quando os elétrons saem da banda de condução e vão para um nível de energia conhecido como armadilha ou nível proibido de energia. Nesse nível energético os elétrons que não se recombinam com o buraco deixado na banda de valência, não conseguem passar de um nível de energia de impureza mais baixo, através de uma transição radiativa, sem violar o princípio de conservação de energia [30]. Dessa forma, esses elétrons permanecem no estado metaestável, podendo permanecer alguns segundos, ou até mesmo milhares de anos, até o momento em que ocorra algum processo que permita a este elétron regressar a banda de condução [23].

A termoluminescência é um fenômeno fosforescente de longo período, em que o tempo entre a absorção e emissão varia de minutos a $4,6 \times 10^9$ anos. Pode se realizar a descrição deste fenômeno considerando a estrutura de bandas (faixas) de níveis de energia dos elétrons nos sólidos isolantes ou semicondutores [23].

A interação da radiação ionizante com o material provoca transições eletrônicas. Através desse processo de interação, temos uma transição dos elétrons que são irradiados da banda de valência para a banda de condução. Essa transição pode ocorrer por efeito Compton ou Efeito Fotoelétrico e, quando isso ocorre, esses elétrons deixam na banda de valência buracos, se movendo livremente pelo material até que sejam capturados. Essa transição eletrônica, entre a banda de valência e a banda de condução, provoca o aprisionamento do elétron no chamado centro de elétron e aprisionamento de buraco no chamado centro de buraco, respectivamente [23].

Utilizaremos a Figura 2.11 para representar a ocorrência do fenômeno da Termoluminescência.

Figura 2. 11- Transições eletrônicas nas camadas energéticas.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Um material é aquecido até uma certa temperatura, que seja capaz de promover uma vibração térmica suficiente para que os elétrons e buracos escapem das armadilhas. Observa-se que estes elétrons podem ser promovidos da banda de condução até a banda de valência. Caso o elétron seja liberto de uma armadilha, ele pode se recombinar com um buraco aprisionado emitindo luz. Verifica-se que o mesmo pode ocorrer para os buracos. Entretanto, neste caso, a banda de valência é que recebe o buraco liberado da armadilha que caminha até encontrar o centro de elétron e se recombinarem emitindo luz.

Os buracos e os centros de armadilhas de elétron, são classificados como centro de recombinação de acordo com a probabilidade de liberação do elétron ou buraco. Um elétron em um determinado estado energético pode indicar uma probabilidade maior de ser estimulado para banda de condução e de recombinar com o buraco caracterizando um centro de recombinação. Verifica-se o processo análogo se o buraco é liberado e recombina com o elétron então centro de recombinação.

Outras transições importantes observadas são as chamadas de transições diretas, por não serem aprisionadas em níveis metaestáveis na banda proibida. Através do fenômeno de emissão da radiação eletromagnética, podemos observar as duas situações possíveis, descritas acima. Se um elétron realiza uma transição energética saindo de um estado excitado para o estado fundamental, preenchendo assim um buraco, temos a emissão da radiação eletromagnética, ocorrendo normalmente com energia na faixa da região visível do espectro e assim ocorre o fenômeno que constitui a Termoluminescência.

2.4 MATERIAIS FOTOLUMINESCENTES

Materiais fotoluminescentes são aqueles que apresentam imperfeições do tipo atômica e/ou molecular em sua rede cristalina. Atualmente, alguns trabalhos buscam aplicar processos que contribuam com o aumento da fotoluminescência de determinados materiais [32]. Em cristais inorgânicos o fenômeno é análogo ao de Termoluminescência [33]. Neste caso, o elétron aprisionado é liberado utilizando-se luz.

Segundo a literatura, os primeiros materiais inorgânicos desenvolvidos foram os vidros fosfatados, para aplicação em Dosimetria das Radiações Ionizantes, desde o início da década de 1960. Segundo Lucena (2004) [20], os primeiros estudos fotoluminescentes foram realizados em materiais cristalinos, os quais realizavam emissões a temperaturas criogênicas, o que comprometia a aplicação desses materiais. Somente a partir da década de 90, com a descoberta da luz sintonizável do silício poroso, tivemos o início das pesquisas voltadas para estudos de propriedades fotoluminescentes em materiais amorfos [20].

2.4.1 Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)

A luminescência opticamente estimulada (OSL) não deve ser confundida com fenômenos relacionados à fotoluminescência (PL), que pode ser estimulada de maneira similar, mas que geralmente não depende da irradiação de uma amostra. A

fotoluminescência é a excitação, via absorção de luz, de um elétron dentro de um defeito na rede cristalina, resultando na elevação desse elétron do estado fundamental do defeito para um estado excitado.

Nesse sentido, também conhecida como *Optically Stimulated Luminescence* (OSL), a luminescência opticamente estimulada (LOE), é um tipo de luminescência foto-estimulada normalmente presente em materiais cristalinos, dopados propositalmente com átomos impuros à rede. Esses átomos possuem a função de aprisionar elétrons durante o processo de irradiação, liberando-os mais tarde sob o fornecimento de luz com energia na faixa do (UV-Vis). Neste processo, o elétron retorna à banda de valência, liberando o excesso de energia adquirido durante o processo de aprisionamento em forma de luz, também na faixa (UV-Vis). A intensidade da luz foto-emitida é proporcional à dose de radiação incidente no material. Se entende que a luminescência opticamente estimulada pertence à classe dos fenômenos luminescentes estimulados, assim como a luminescência termicamente estimulada, termoluminescência (TL).

O fenômeno fotoluminescente ocorre quando excitamos um elétron em um defeito no material cristalino através da absorção da luz para um estado excitado dentro do próprio defeito. Em seguida, pela relaxação que pode ser constatada, o elétron emite luz voltando assim para o seu estado fundamental. A energia da luz emitida é menor que a energia da luz incidente. Entretanto, para os fenômenos de luminescência opticamente estimulados, existem algumas situações em que é possível ter a energia emitida maior (comprimento de onda menor) que a estimulação. Este fato só é possível porque a energia do fóton que é emitido depende da transição de um estado excitado para o estado fundamental. Com isso verificamos que a (OSL) nem sempre depende do comprimento de onda da estimulação ^[34].

Neste contexto, podemos verificar que os níveis de energia da estrutura cristalina de um material luminescente consistem em bandas de valência e bandas de condução, separados por um nível de energia conhecido como zona proibida ou “*gap*”. Assim, após a exposição destes materiais à radiação ionizante, os elétrons podem ser ionizados da banda de valência para a banda de condução, deixando desta maneira os buracos na camada de valência destes materiais. Os buracos deixados na camada de valência e os elétrons da banda de condução podem se mover na rede cristalina

do material até se recombinarem novamente ou também podem ser capturados por níveis de energia da banda proibida ^[35]. É importante observar que a radiação absorvida pelo material é diretamente proporcional a quantidade de processos ionizantes, e conseqüentemente, maior será a quantidade de cargas armadilhadas (os elétrons e os buracos). Um material após ser irradiado ao ser fotoestimulado irá liberar elétrons. Após a liberação destes elétrons aprisionados no defeito, no buraco criado, o processo de recombinação elétron-buraco pode acontecer por processo radiativo, possibilitando que o material emita a luminescência, denominada luminescência opticamente estimulada.

Atualmente, existem diversas técnicas de análises para verificar os efeitos causados pela radiação ionizante em um material. Entretanto as técnicas de OSL apresentam muitas vantagens se comparadas com as técnicas convencionais de TL. A mais evidente é o fato de que a OSL se baseia apenas em uma leitura óptica que pode ser realizada sobre a amostra em temperatura ambiente. Esse fato é extremamente relevante, uma vez que não necessita de aumento da temperatura durante sua realização. Essa relação entre o aumento da temperatura e a luminescência foi descrito por, Wintle (1975) ^[36] que indicou a ocorrência na redução da luminescência de alguns materiais quando expostos a temperaturas elevadas, como por exemplo o quartzo. Com a vantagem de se poder realizar uma leitura óptica a temperatura ambiente, a utilização da OSL é crescente na área da dosimetria. Além disso, a redução no tempo de leitura é um aspecto muito relevante, sobretudo para o uso prático em dosimetria, onde a escala muda de 50s para 1s.

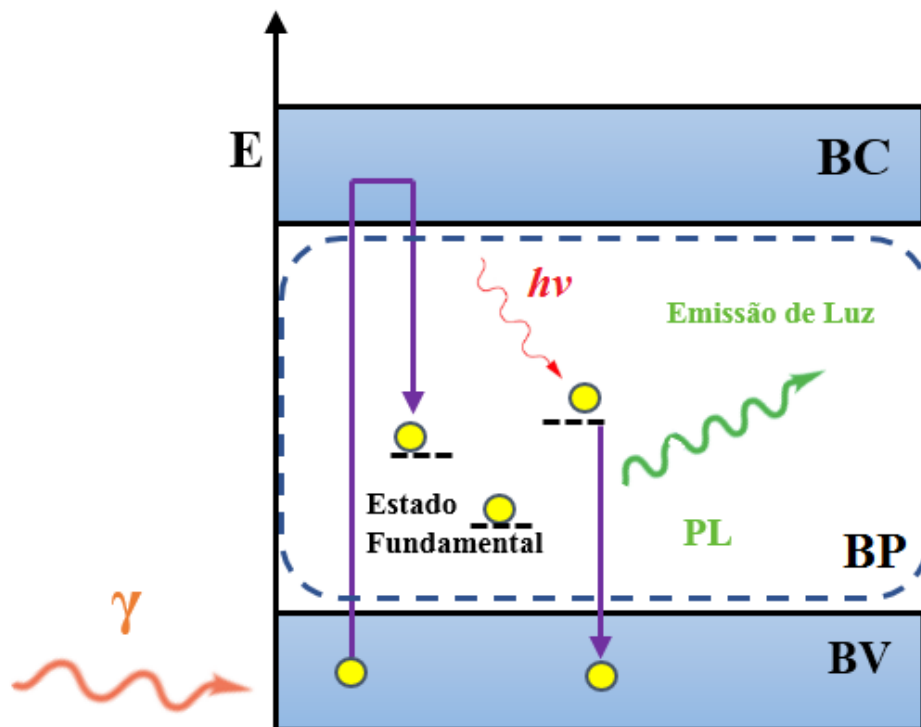
De modo geral, a compreensão do fenômeno de luminescência opticamente estimulada nos ajuda a entender outros processos luminescentes que também estão diretamente relacionados com a OSL, como por exemplo a fotoluminescência (PL) e a radiofotoluminescência (RL).

2.4.2 Fotoluminescência (PL)

Ao excitarmos um material luminescente podemos observar alguns fenômenos de emissão de luz. Um desses fenômenos é a fotoluminescência, que pode ser observada através da luminescência foto-estimulada (PL) em polímeros. Apesar de haver vários mecanismos já propostos para explicar o fenômeno, a presença de aminas aromáticas, anéis de hidrocarbono ligados a moléculas de NH_2 , está ligada à emissão foto-estimulada na maioria dos polímeros fotoluminescentes [25].

Quando a luminescência é estimulada pela absorção da radiação, ocorre o fenômeno conhecido como fotoluminescência, ou fotoluminescência estimulada (PL) conforme representado pela Figura 2.12 a seguir. A fotoluminescência pode ocorrer quando os elétrons de valência de um orbital menos energético migram para um orbital mais energético, devido a excitação da molécula ao absorver o fóton.

Figura 2. 12 - Transições eletrônicas nas camadas energéticas representando o fenômeno de fotoluminescência.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Como dito anteriormente, a PL é um fenômeno que ocorre através da absorção de energia ao excitarmos um material, que por sua vez pode apresentar (defeitos pontuais) impurezas em sua rede cristalina. Após irradiarmos esse material teremos um processo de absorção de energia. Esse processo de absorção de energia permite que alguns elétrons saiam de um orbital menos energético (Banda de Valência) para um orbital mais energético (Banda de Condução). Nessa Banda Proibida, esses elétrons ficam aprisionados em defeitos pontuais também chamados de vacâncias do material.

Após a excitação, os elétrons presentes nos defeitos pontuais, mudam de nível energético saindo do estado fundamental para o estado excitado. Quando estes elétrons retornam ao seu estado fundamental, emitem a luminescência, ou seja, emitem luz. A intensidade desta luz emitida é proporcional a dose de radiação recebida [35].

2.4.3 Radiofotoluminescência (RPL)

Quando irradiamos um determinado material, podemos verificar que nem sempre a molécula excitada apresenta característica fluorescente. A ocorrência deste fenômeno de fluorescência é probabilística e descrito pelo rendimento quântico (Q), definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. Além disso, diversos fatores podem determinar (Q), sendo alguns deles propriedades específicas da própria molécula (fatores internos) e os demais são relacionados ao meio que se encontram (ambiente). Os fatores internos estão relacionados as possíveis transições eletrônicas e seus respectivos fenômenos indicados.

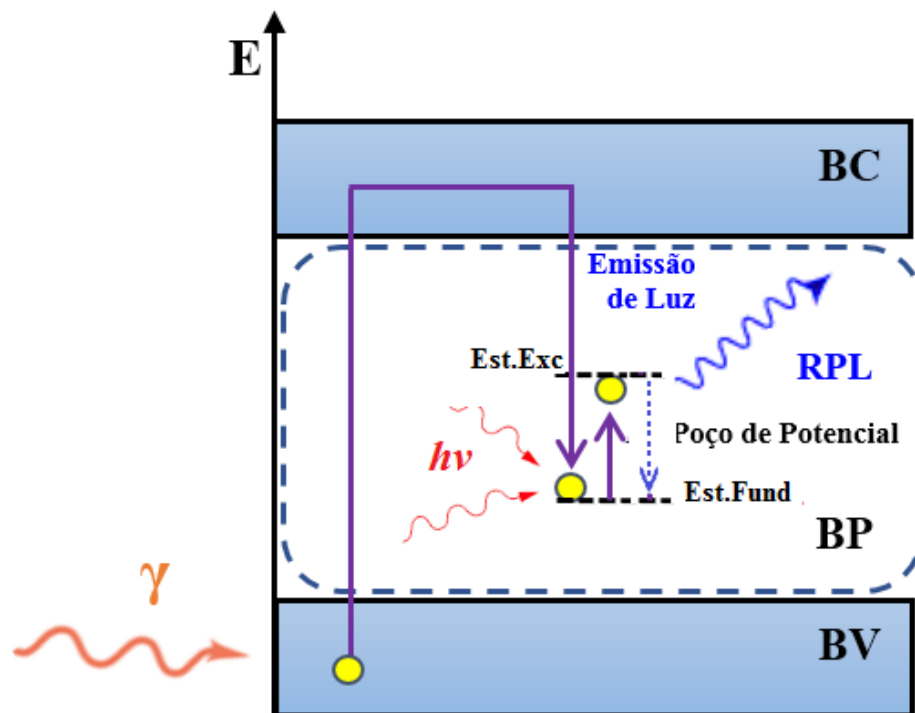
Observa-se que existem alguns materiais sem propriedades fotoluminescentes que após serem irradiados com altas doses de radiação ionizante apresentam propriedades fotoluminescentes. Este fenômeno é conhecido como radio fotoluminescência, que segundo a literatura, teve seu primeiro relato por Schimitberger (2014) [5]. Em seu trabalho ele comprovou que, filmes do polímero biodegradável poli(butileno-co-tereftalato) [PBAT], não fotoluminescentes, passaram

a apresentar intensidade PL, proporcional à dose absorvida, após serem irradiados com radiação de alta energia (gama). Esse fenômeno é similar à descrição da radiofotoluminescência em materiais não orgânicos. Nesses materiais, a exposição à radiação provoca o aparecimento de defeitos na rede cristalina. Um sinal PL que é dependente da dose absorvida poderá ser obtido e utilizado em dosimetria. Entretanto, o sinal obtido é devido ao mecanismo PL, e não OSL, e é chamado de RPL. Dessa forma, o PBAT é o primeiro dosímetro RPL feito de material orgânico [35].

A descrição do fenômeno de radiofotoluminescência é muito similar ao fenômeno descrito anteriormente, a fotoluminescência.

Ao analisarmos a rede cristalina de um material irradiado encontraremos os defeitos pontuais, causados pela exposição à radiação. Podemos compreender esse fenômeno analisando a Figura 2.13 que indica as transições eletrônicas nas camadas energéticas.

Figura 2. 13 - Transições eletrônicas nas camadas energéticas representando o fenômeno de Radiofotoluminescência.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Nesse fenômeno de radiofotoluminescência, observamos que inicialmente, após a exposição do material a radiação, a absorção de energia permite que os

elétrons saiam da banda de valência (BV) e sejam promovidos para a banda de condução (BC).

Sabemos que o poço de potencial é uma região onde podemos encontrar tanto o estado fundamental quanto o estado excitado. Assim, quando os elétrons caem neste poço de potencial, eles são aprisionados no estado fundamental. Ao excitarmos esse material verificamos que os elétrons são promovidos para o estado excitado e depois quando eles decaem para o estado fundamental, eles emitem energia em forma de Luz. Dessa maneira é possível verificarmos o fenômeno de radiofotoluminescência (RPL) conforme foi ilustrado pela Figura 2.13.

2.5 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Segundo dados do IBGE em 2017, a produção de plástico no Brasil cresceu 2,5% em relação ao ano de 2016. Estima-se que a produção em 2050 chegue a 33 bilhões de toneladas. Esse fato ocorre porque o plástico constitui parte da cadeia produtiva em diversas áreas, sendo assim, ele está cada vez mais inserido no cotidiano das pessoas ^[37].

Dentro desse contexto, é crescente o uso de polímeros derivados de petróleo utilizados na fabricação desses plásticos, que, em sua maioria, após serem utilizados, são descartados de forma incorreta.

Entretanto, atualmente existe uma preocupação mundial em se desenvolver pesquisas que indiquem novos materiais biodegradáveis, derivados de fontes renováveis que possam ser aplicados em diversas áreas, tais como: medicina, alimentos, embalagens, construção civil, agricultura, etc. Nesse cenário, novos polímeros biodegradáveis são desenvolvidos, com o objetivo de substituir ou reduzir o consumo e descarte de produtos considerados não renováveis que são de grande impacto na poluição ambiental ^[38].

Em um curto intervalo de tempo, se comparados com polímeros não biodegradáveis, fungos, enzimas, bactérias ou microrganismos conseguem realizar a decomposição desses polímeros biodegradáveis em pequenos fragmentos de menor massa molar. Dessa forma, o tempo necessário para transcorrer o processo de decomposição destes materiais biodegradáveis é finalizado em alguns meses. Esse

tempo é consideravelmente menor se compararmos com os materiais não biodegradáveis, que podem atingir algumas centenas de anos. Além disso, os polímeros biodegradáveis podem ser produzidos com materiais de baixo custo, como por exemplo o amido, que é produzido em abundância em diversas regiões do mundo.

Nas décadas de 70 e 80, iniciaram-se diversos estudos sobre a biodegradação de materiais, nesse período, tem-se um dos primeiros relatos sobre o processo de biodegradação de polímeros [39].

Depois disso, diversas pesquisas foram feitas sobre os processos da biodegradação em materiais poliméricos. Essas pesquisas apresentam como foco principal descobrir novas propriedades destes materiais biodegradáveis, para que possam aumentar e direcionar a produção para uma ampla gama de aplicações. Sejam elas voltadas para atender as demandas de produtos das áreas: médica, agrícola, industrial ou mesmo para a conscientização em se utilizar fontes renováveis de energia reduzindo assim, o impacto ambiental.

A utilização de fontes renováveis para produção de materiais biodegradáveis foi intensificada principalmente em países desenvolvidos como Japão, Europa Ocidental e América do Norte.

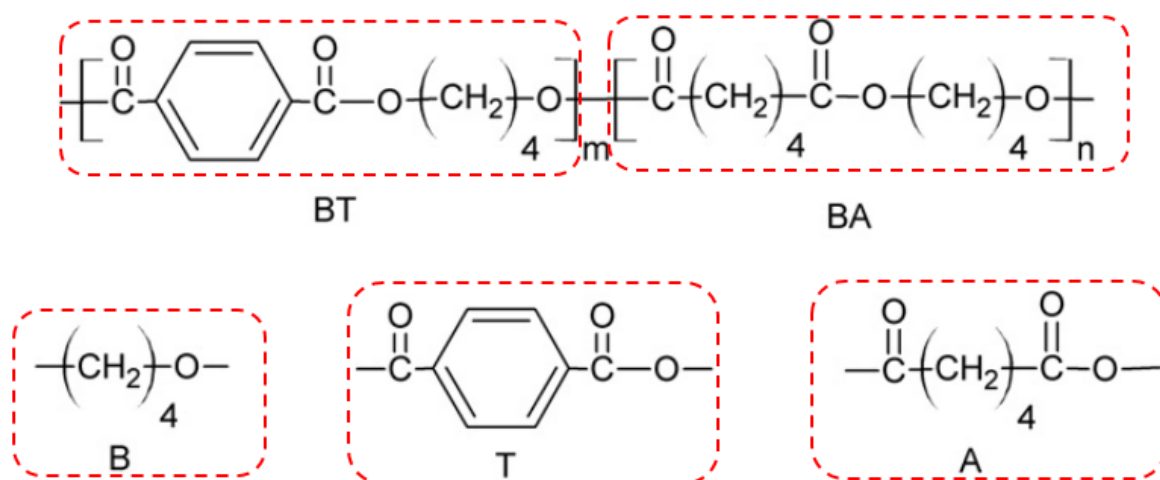
Segundo SHIVAM (2016) [40], o plástico é um grande vilão na poluição ambiental, grande parte desse fato se dá pelo acúmulo de sacolas plásticas não degradáveis ao meio, essa poluição ambiental ocorre diariamente em todo o mundo. Nos EUA apenas 1 a 2% das sacolas plásticas são recicladas. Aproximadamente 380 bilhões de sacolas plásticas são usadas a cada ano.

2.6 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT

Atualmente, as indústrias utilizam diversos polímeros sintéticos e biodegradáveis, na fabricação de novos materiais, entre eles está o poli (butileno adipato-co-tereftalato)[PBAT], um copoliéster alifático-aromático biodegradável, produzido pela empresa alemã BASF, inicialmente comercializado em 1998 [41,42], já sendo utilizado na confecção de sacolas biodegradáveis.

Através da estrutura química do PBAT, representada pela Figura 2.14 podemos identificar basicamente dois grupos, um deles é o (BT) formado pelo 1,4 butanodiol e ácido tereftálico e o segundo é o (BA) formado pelo 1,4 butanodiol e ácido adípico. Com a *junção destes grupos temos a formação do copoliéster alifático-aromático que constitui o PBAT*^[43].

Figura 2. 14- Estrutura molecular do poli (butileno adipato-co-tereftalato) PBAT.



Fonte: Adaptada de KIJCHAVENGKUL, et al., 2010.

Assim, o copoliéster alifático-aromático realiza a combinação das propriedades de biodegradabilidade do poliéster alifático com as excelentes propriedades do poliéster aromático. O poliéster alifático não apresenta uma boa estabilidade térmica e mecânica. A sua principal característica é a biodegradabilidade. Em relação ao poliéster aromático, este apresenta a indicação de características opostas, ao contrário do poliéster alifático. O poliéster aromático apresenta excelentes propriedades mecânicas e térmicas. Por isso a junção destes dois grupos alifáticos e aromáticos resulta em um material que seja atraente do ponto de vista tecnológico e científico^[5].

Atualmente, tem havido grande interesse no desenvolvimento de novos materiais ultrasensíveis, para aplicações tecnológicas. Esses materiais são capazes de responder a um estímulo particular tais como pH^[44], deformação^[45], campos magnéticos^[46] e campos eletromagnéticos nas micro-ondas de rádio (banda X)^[47] e

regiões de blindagem de raios X^[4]. Particularmente, novos polímeros biodegradáveis e biocompatíveis com propriedades luminescentes são muito atraentes para dispositivos de bioimagem e dosimetria 3D. Por exemplo, polímeros alifáticos fotoluminescentes e biodegradáveis foram relatados por mostrar emissão de cor sintonizável e melhores rendimentos quânticos, quando comparados a pontos quânticos fluorescentes encapsulados por polímeros biodegradáveis^[12]. Além disso, os elastômeros derivados do ácido cítrico são polímeros fotoluminescentes biodegradáveis com aplicações no transporte intravenoso e formação de bioimagem^[7]. Recentemente, foi demonstrado que nanocompósitos preenchidos com o PBAT apresentam boa segurança biológica e propriedades de hemocompatibilidade “in vitro” melhoradas^[48].

Grande parte das pesquisas com estes materiais biodegradáveis é realizada utilizando a radiação ionizante, que por sua vez, ao interagir com esses materiais transfere energia aos átomos, provocando assim, modificações em suas estruturas moleculares. A radiação natural ou artificial, acelera o processo de degradação do material. Esse processo de degradação é considerado como uma reação química que pode provocar a cisão das cadeias poliméricas. A cisão de cadeias poliméricas ocorre devido a vários tipos de agentes físicos, biológicos ou químicos, alterando assim as propriedades destes materiais. Uma das diversas maneiras de se pesquisar as alterações que ocorrem em materiais após serem expostos a radiação ionizante é o estudo da fotoluminescência.

Com o desenvolvimento de novos materiais, é possível ampliar as pesquisas sobre as propriedades luminescentes, de polímeros biodegradáveis, fazendo com que os mesmos sejam foco de estudos para possíveis aplicações tais como dispositivos de bioimagem e de dosimetria de radiação 3D. Através dessas pesquisas é possível verificar aplicações desses materiais em dispositivos que podem ser utilizados nas áreas médica^[49,50], indústria e agrícola. Elas levam ao conhecimento das propriedades ópticas, mecânicas e químicas. Por exemplo, a luminescência de biomateriais é aplicada em diversas áreas da medicina, desde o controle de tratamentos realizados através de terapia ativada por luz, exames que utilizam dispositivos de bioimagem, e até mesmo na fabricação de materiais hospitalares.

Nesse contexto, surge o interesse em desenvolver um estudo na área de biomateriais utilizando o poli (butileno adipato co-tereftalato) [PBAT]. Um copoliéster alifático-aromático biodegradável, de baixo custo, flexível, utilizado na agricultura e na produção de sacolas biodegradáveis. Segundo a literatura, esse material teve seu primeiro relato indicando aplicações em dosimetria e dispositivos de bioimagem, por Schimitberger, (2014) ^[51]. A partir dessa descoberta, ele se tornou foco de estudos em diversas áreas. Após os primeiros relatos da fotoluminescência radioinduzida através da exposição à radiação gama (de alta energia) ^[5], diversas aplicações podem ser realizadas, como imagens “in vitro”, dispositivos de bioimagem e dosimetria das radiações.

Além das características relevantes do ponto de vista dosimétrico, o PBAT também é considerado um material promissor devido a sua biodegradabilidade. Em um contexto em que as fontes petrolíferas estão cada vez mais escassas e a poluição ao meio ambiente é crescente, estudos que indiquem novas descobertas gerando novas aplicações são considerados extremamente relevantes.

Outro material também muito promissor na área de biomateriais é o amido. Um material acessível, biodegradável e solúvel em água que vem sendo escolhido como matriz polimérica em diversos estudos ^[52]. Assim, decidimos aprofundar nossos estudos sobre esse material promissor.

A seguir apresentaremos uma seção indicando o potencial da utilização desse material como biopolímero na área de biomateriais.

2.7 POTENCIAL DO USO DO AMIDO COMO BIOPOLÍMERO

Desde de a década de 1960, existem relatos de pesquisas sendo desenvolvidas para a substituição de produtos oriundos de fontes de energia não renováveis por renováveis. Segundo a literatura, as primeiras pesquisas foram publicadas em 1966 nos Estados Unidos da América ^[53]. Em 1990 houve um aumento na preocupação mundial relacionadas a questões voltadas para o meio ambiente. Desde então, é crescente o aumento de pesquisas desenvolvidas com o objetivo de descobrir novas propriedades que possam ampliar as áreas de aplicações do amido

como material biodegradável. Atualmente, os países asiáticos, como a China, são os que desenvolvem o maior número de pesquisas e conseqüentemente possuem o maior número de patentes relacionadas a materiais biodegradáveis. Um fator bem relevante a ser observado, que está diretamente relacionado com esse crescimento, é que, depois da celulose ^[54], o amido é considerado o biopolímero em maior abundância no mundo. Isso faz com que esse material tenha baixo custo e seja acessível ^[55]. Além disso, esse material biodegradável possui aplicações em diversas áreas, como por exemplo, a área médica ^[56]. Atualmente, a que mais se destaca é a da Indústria. Ela se destaca principalmente pelas aplicações no setor de alimentos, porém, também apresenta aplicações nas áreas de papel e têxtil.

Potencialmente promissor, o amido atende algumas expectativas das pesquisas que são voltadas para a busca por matérias-primas oriundas de fontes renováveis ^[38]. Entretanto, algumas pesquisas citam pequenas desvantagens em sua aplicação, como alta solubilidade em água e alta permeabilidade ao vapor de água. Porém, esse material possibilita modificações físicas e químicas que podem melhorar esses fatores. Dessa forma, existem pesquisas sendo desenvolvidas com o objetivo de realizar modificações estruturais no amido, desde a realização do enchimento com fibras naturais, ou até mesmo o desenvolvimento de polímeros híbridos (orgânicos-inorgânicos), utilizando nanocompósitos inorgânicos adicionados a cadeias orgânicas ^[57,58]. Assim, recentes pesquisas indicam estudos voltados para aplicações nobres para o mesmo.

O desenvolvimento de pesquisas que levam a compreensão das propriedades desse material é fundamental para indicar suas aplicações. Esse fato faz com que os países que investem em tecnologia e desenvolvimento sejam pioneiros na utilização do mesmo. Atualmente, as pesquisas são lideradas pela China, Estados Unidos e Japão. A China é atualmente a maior produtora mundial de alimentos, incluindo os carboidratos, sendo plausível o seu interesse pelo amido como matéria prima em diversas áreas. Nas últimas décadas a China foi responsável pelo registro de mais 200 patentes que desenvolveram pesquisas relacionadas à utilização do amido como matéria prima ^[53]. O restante da Ásia também se destaca.

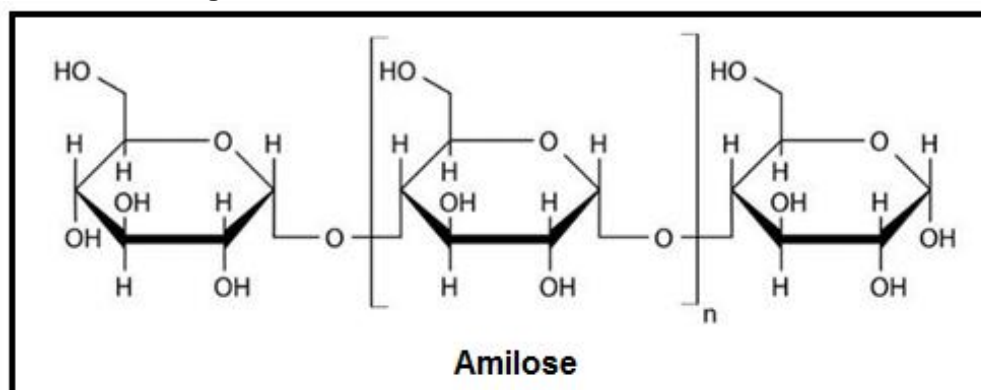
Em 2012, Malásia teve o registro de uma patente em que seus inventores comprovaram ter descoberto importantes propriedades mecânicas relacionadas a elasticidade e flexibilidade sob os efeitos da radiação ionizante [59].

2.7.1 Uso do amido como biopolímero

Este biomaterial é constituído por dois tipos de moléculas de glicose: a amilose (formada por mais de 1000 moléculas de α - glicose) e a amilopectina, que apresentam diferentes formas estruturais. A fração de cada molécula irá definir características específicas, atribuindo diferentes aplicações comerciais a esta substância.

A amilose é uma molécula de estrutura linear, constituída por unidades D-glicose que são ligadas por ligações de α -(1 \rightarrow 4).

Figura 2. 15- A fórmula estrutural da molécula amilose



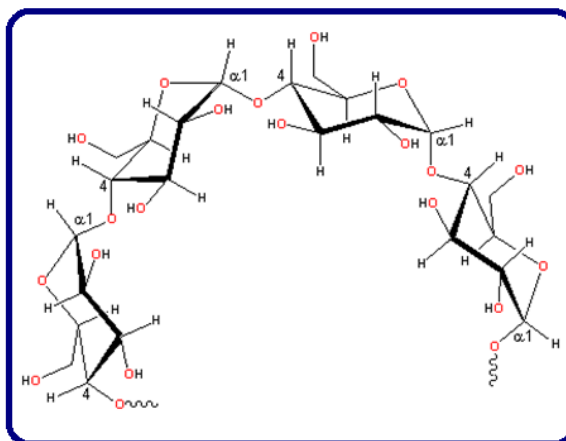
Fonte: YOUNG,1984.

Ressaltando que as diferentes aplicações do amido podem ser definidas pelas moléculas que o constitui, é muito relevante identificar o teor de amilose no amido escolhido para buscar sua aplicação. Portanto, para o estudo de biopolímeros, voltados para a produção de filmes biodegradáveis, a indicação de um alto teor de amilose é um fator favorável, uma vez que amidos que indicam um elevado teor de amilose apresentam excelentes propriedades de barreira ao oxigênio, reduzindo assim o nível de solubilidade em água [60]. Além disso, com o aumento da amilose

temos filmes mais resistentes [61,60]. Uma análise das propriedades mecânicas dos filmes pode ser verificada no estudo comparativo feito entre filmes com baixos e elevados teores de amilose [62]. Esse fato também indica que os filmes com elevados teores de amilose apontam propriedades mecânicas melhores do que as dos filmes de amido com baixos teores de amilose.

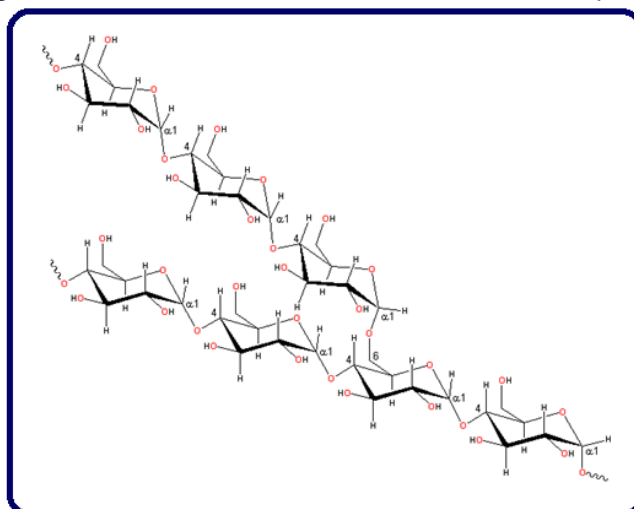
A molécula de amilose é constituída por uma estrutura linear, desta forma, em solução elas tendem a se orientar paralelamente [63]. Essa orientação favorece a formação de ligações de hidrogênio entre hidroxilas em moléculas adjacentes. Assim, temos a redução da afinidade da molécula por água, o que contribui para a formação de filmes, menos solúveis em água e mais resistentes [64].

Figura 2. 16 - A fórmula estrutural da molécula amilose



Fonte: LAJOLO e MENEZES, 2006.

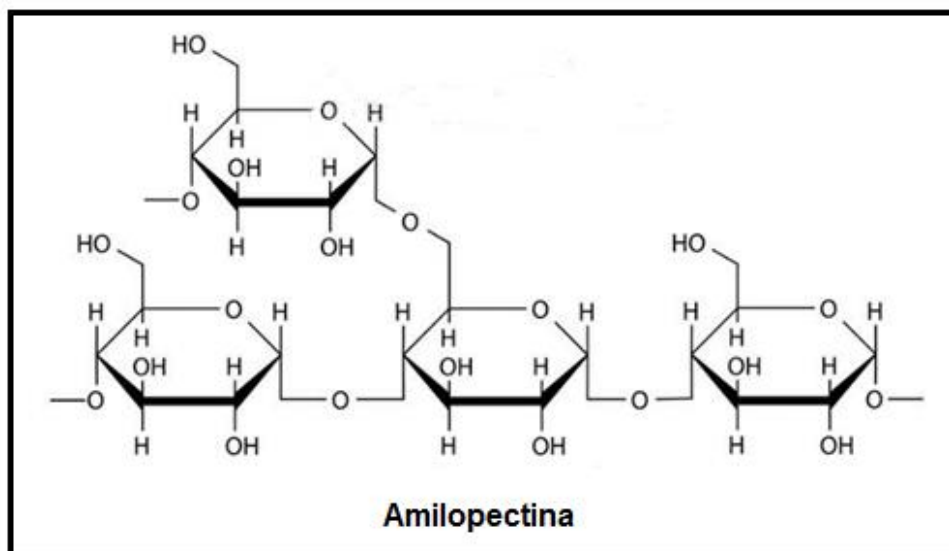
Figura 2. 17 - A fórmula estrutural da molécula amilopectina



Fonte: LAJOLO e MENEZES, 2006.

A outra molécula que também constitui o amido é a amilopectina, formada por unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1→4) e ramificações em α -(1→6) é considerada altamente ramificada [65].

Figura 2. 18 - A fórmula estrutural da molécula amilopectina



Fonte: YOUNG,1984.

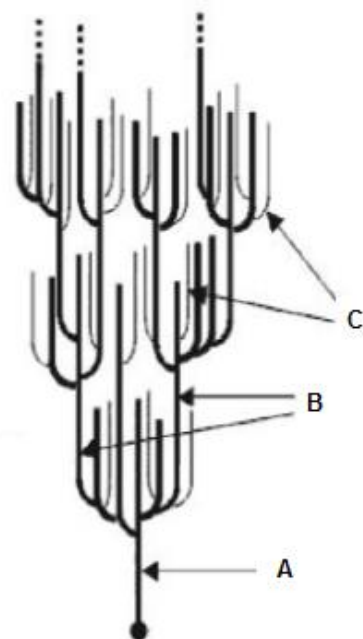
Podemos verificar que uma cadeia formada por uma molécula de amilopectina é constituída por pequenos ramos. Essa cadeia de amilopectina forma duplas hélices, o que contribui para a natureza semicristalina do grânulo de amido.

Ainda que a molécula de amilose represente a fase amorfa do polímero, ela pode influenciar na organização de duplas hélices, interferindo na densidade de empacotamento das cadeias de amilopectina [66]. Além disso, alguns estudos sugerem que parte da molécula de amilose pode cristalizar com a amilopectina, gerando assim as lamelas cristalinas [67].

A molécula de amilopectina é organizada de forma distinta, podendo ser dividida em três partes A, B e C.

Ela possui uma cadeia principal e duas cadeias constituídas por algumas ramificações. Indicaremos a cadeia principal representada pela letra A. Essa cadeia se destaca das demais por constituir a parte estrutural que conecta as cadeias B e C. Assim como a cadeia A, a cadeia B possui ligações α (1→4) e α (1→6), indicando assim diversas ramificações. Entretanto, as cadeias C são conectadas as cadeias B através de ligações α (1→6), porém não possuem demais ramificações [68].

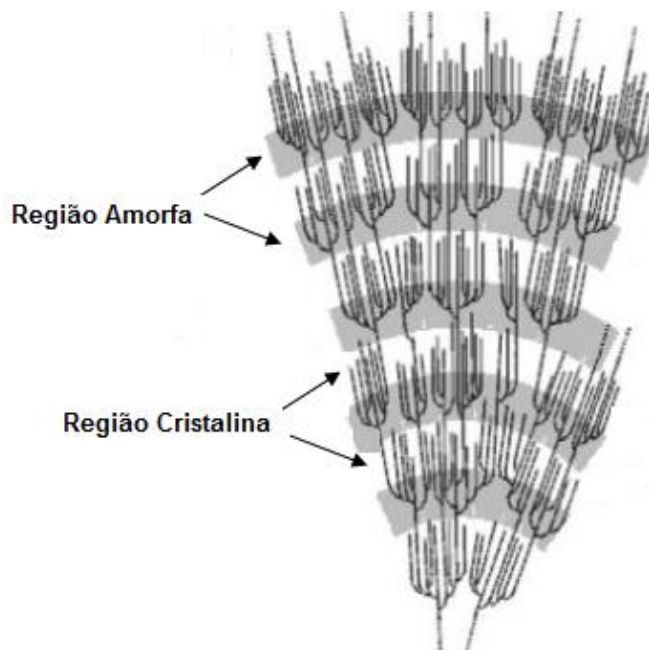
Figura 2. 19 – Estrutura da Amilopectina: Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C.



Fonte: Adaptada de DENARDIN, e SILVA, 2009.

Na estrutura do amido, as moléculas amilopectinas são orientadas radialmente na parte interna de grânulo do amido. À medida que o raio do grânulo de amido aumenta, também devem aumentar as ramificações, pois elas vão preencher os espaços vazios que vão surgindo dentro destes grânulos. Dessa forma, surgem as regiões concêntricas, alternadamente amorfas e cristalinas. Assim, ainda que a cristalinidade do amido esteja concentrada na molécula de amilopectina, identifica-se a existência de ramificações que são expulsas das regiões de cristalinidade dentro das zonas amorfas, que formam principalmente a amilose ^[69].

Figura 2. 20 - Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido.



Fonte: Adaptada de DENARDIN, e SILVA, 2009.

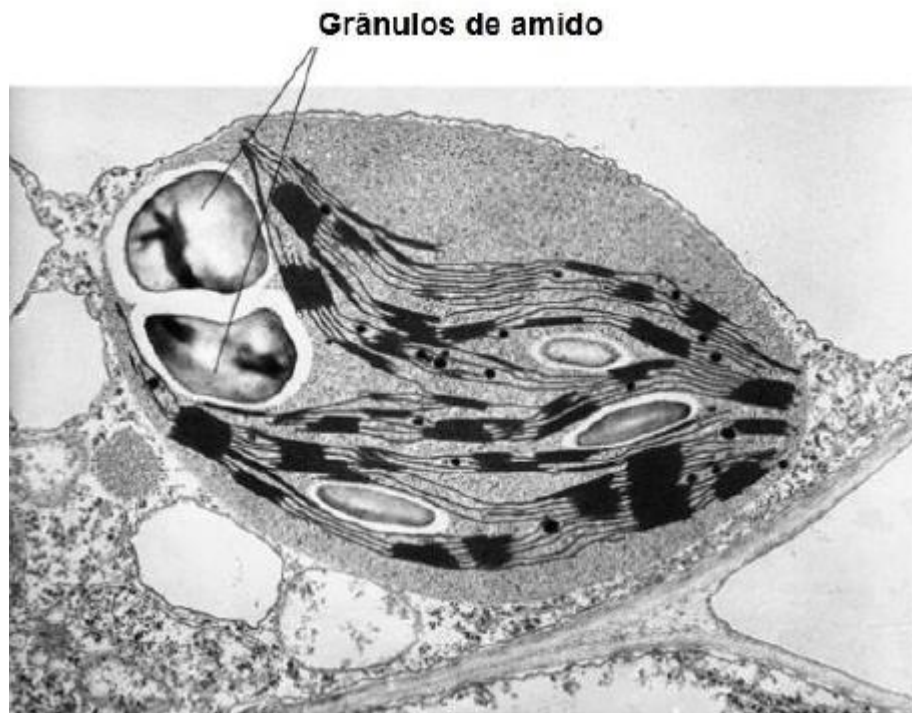
Dessa forma, podemos verificar que o amido apresenta em sua estrutura regiões amorfas e cristalinas, por ser um material semicristalino. Assim, temos uma alternância na estrutura de cada uma das moléculas que o constitui. Sendo indicada pela região amorfa (amilose) e região cristalina (amilopectina).

2.7.2 Grânulo de amido

O amido é um biopolímero também conhecido como polissacarídeo encontrado nos vegetais em forma de grânulos. Estes grânulos indicam um grau de organização molecular que define o tipo de estrutura como cristalina ou semicristalina. Segundo YOUNG (1984) ^[70], esses graus de cristalinidade indicados pelos grânulos podem variar de 20 a 45%.

Entre todos os polissacarídeos existentes, o amido é o único que é produzido por estes agregados individuais, os quais são denominados grânulos. Esses grânulos adquirem tamanhos e formas estruturais que vão depender de cada tipo de amido ^[71].

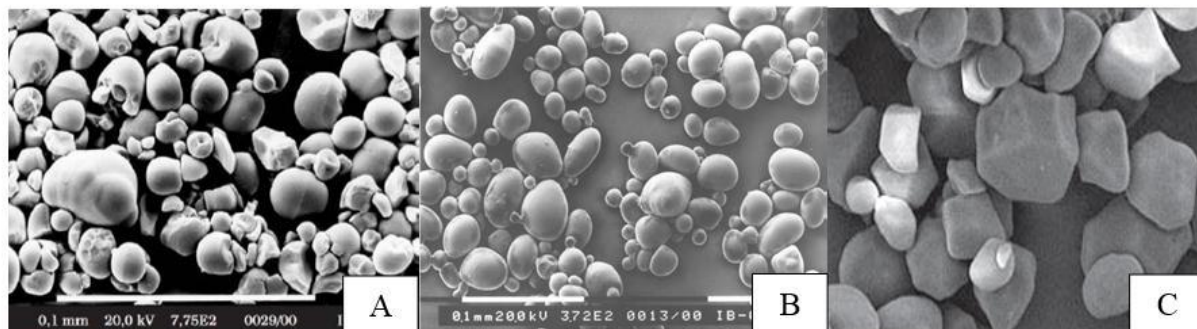
Figura 2. 21 -Representação dos grânulos de amido



Fonte: Adaptada de LINEBACK,1986.

Segundo Leonel (2004) ^[72], o tamanho e forma dos grânulos de amido tem sido foco de estudos, uma vez que, esses fatores podem potencializar a aplicação de cada tipo. Os grânulos de amido podem apresentar diversas formas, tais como: arredondadas, irregulares, ovais ou poliédricas. De modo geral, esses grânulos apresentam diferentes diâmetros, que são específicos de cada tipo de amido ^[73]. Portanto, eles podem ser classificados em grânulos: grandes e lenticulares ou pequenos e esféricos. Segundo Eliasson (2004) ^[74], os grânulos de amido podem ser classificados como: grandes e lenticulares ou pequenos e esféricos de acordo com o diâmetro apresentado por cada um. A Figura 2.22 a seguir indica as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualização das formas estruturais dos grânulos de amido de: batata, mandioca e milho respectivamente.

Figura 2. 22 - Imagem (MEV) dos grânulos de amido: (A) batata, (B) Mandioca e (C) Milho

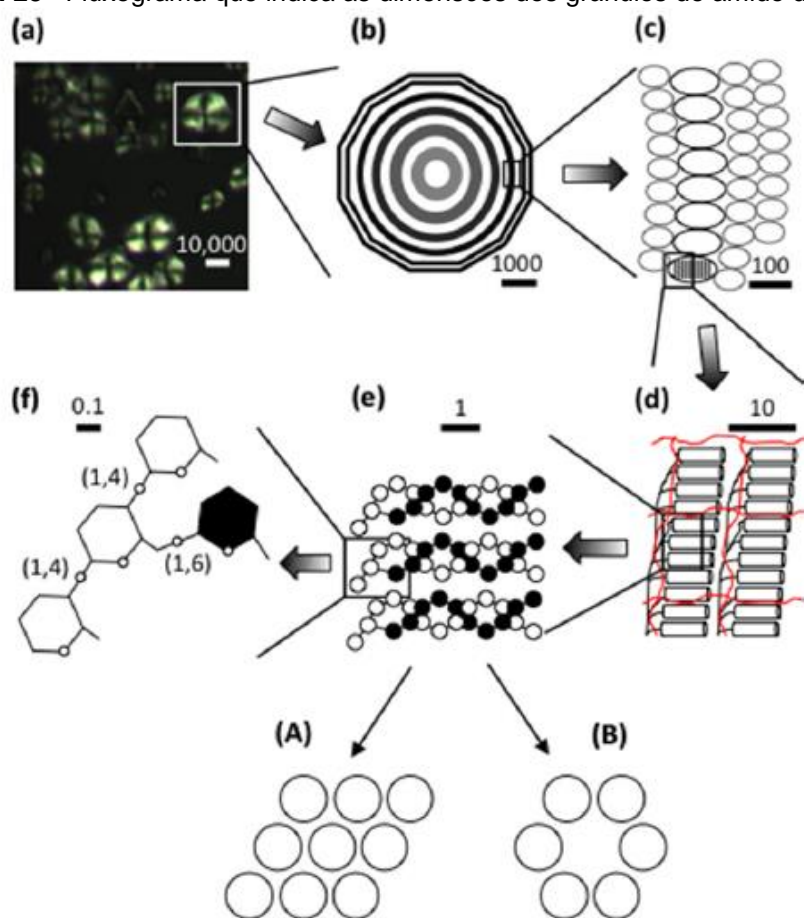


Fonte: LEONEL, 2007.

A Figura 2.22 acima apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os grânulos de amido de batata (A), mandioca (B) e milho (C). Através dessa Figura é possível verificar algumas diferenças estruturais para cada tipo de grânulo. Os grânulos de amido de batata (A) indicam formas circulares e ovais com diâmetros variando entre 20 a 40 μm . Os grânulos de amido de mandioca (B) indicam formas circulares e ovais com diâmetros variando entre 15 e 20 μm . Os grânulos de amido de milho (C) indicam formas poligonais e ovais com diâmetros variando entre 15 e 90 μm [72].

Uma organização física ocorre dentro dos grânulos de amido compondo assim sua estrutura granular que constituirá a formação de uma macromolécula. Essa macromolécula é formada por duas moléculas de glicose, a amilose e a amilopectina. Buscamos na literatura pesquisas que indicassem a estrutura do grânulo de amido e seus principais componentes, amilose e amilopectina. Dessa forma, encontramos um estudo recente em que o autor apresenta uma revisão atual sobre a estrutura do grânulo de amido e seus principais componentes [75]. Nesse estudo o autor apresenta as regiões amorfas e cristalinas do grânulo de amido de milho.

Figura 2. 23 –Fluxograma que indica as dimensões dos grânulos de amido de milho.



Fonte: Adaptada de BERTOFT, 2017 [75].

A Figura 2.23 apresenta um fluxograma que indica as dimensões de grânulos de amido de milho. Em a) temos a representação dos grânulos de amido de milho quando são analisados sob luz polarizada. Pelo diagrama podemos observar a organização radial do grânulo de amido. Em b) está representado um grânulo poliédrico hipotético, apenas para compreendermos o processo de crescimento do grânulo. Em c) estão representados vários anéis semi-cristalinos (pretos) e amorfos (cinzas). Em d) temos os cristalitas as lamelas amorfas formadas por duplas hélices (com formatos cilíndricos) e segmentos ramificados amilopectina, respectivamente. As moléculas de amilose, indicadas nesse diagrama pelas linhas vermelhas são intercaladas entre as moléculas de amilopectina. Em e) temos a indicação de três duplas hélices de amilopectina. Cada dupla hélice consiste em duas cadeias, essas cadeias possuem resíduos de glucosil, os quais são simbolizados por círculos brancos e pretos, respectivamente. Essas hélices formam cristais polimórficos A ou B (A e B,

respectivamente, nos quais os círculos simbolizam as hélices duplas vistas da borda). Em f) temos as indicações das unidades de glucosil que apresentam as ligações - (1,4) - e - (1,6) a base da dupla hélice. A escala de barras (em nm) é apenas aproximada para dar uma impressão da dimensões de tamanho [75].

2.7.3 Tamanho do Cristalito

Após compreendermos um pouco mais sobre a cristalinidade de polímeros conforme descrita no início deste capítulo na seção (2.2.3), retomamos a importância sobre o estudo da cristalinidade dos materiais. Cientes da importância desse estudo aprofundamos nossa pesquisa nesta área. Descobrimos que existem diversos trabalhos que utilizam a técnica de difração de raios X (DRX) para analisar a parte estrutural dos materiais [75,76,77]. Essa técnica é considerada muito importante para caracterização de materiais cristalinos, pois ela possibilita determinarmos informações específicas sobre a estrutura do material.

Nesse contexto, analisando os grânulos de amido é possível identificarmos uma estrutura bem diversificada indicando cristalitos, lamelas e ligações de duplas hélices conforme indicado na Figura 2.23. Essa estrutura nos permite compreender a cristalinidade do material bem como o tamanho do cristalito indicado por esse material.

Em 1918 um cientista chamado Paul Hermann Scherrer, após realizar estudos sobre a estrutura cristalina dos materiais [78], publicou o seu trabalho que ficou conhecido como Lei de Scherrer. Através da Lei de Scherrer é possível identificar o valor médio do cristalito do material utilizando os padrões específicos de raios X.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

- L é o valor médio do domínio cristalito ordenado;
- λ é o comprimento de onda do raios X;
- K é um adimensional, uma constante de proporcionalidade;
- θ é o ângulo de Bragg. Corresponde à metade do feixe difratado e do feixe original;
- β é o alargamento da linha de difração medido a meia altura de sua intensidade máxima (FWHM).

Dessa forma, ao interpretarmos a equação de Scherrer podemos verificar que ela relaciona a largura do pico de difração com o tamanho médio do cristalito, isso acontece porque o conjunto de todos os planos cristalinos favorece a ocorrência da difração naquela direção. Pois, ao analisarmos a estrutura cristalina de um material, encontramos os átomos ordenados periodicamente em planos cristalinos entre si por uma distância da mesma ordem de grandeza dos comprimentos da onda dos raios X [79]. Por isso, é importante ressaltar que o tamanho médio do cristalito (L) obtido através da equação não corresponde ao tamanho da partícula. Pois, os valores aplicados na equação de Scherrer são retirados da difração de raios X, sensível ao tamanho do cristalito dentro das partículas [77].

Assim, é possível obtermos através dos dados indicados pela difração de raios X, as intensidades dos feixes difratados relacionados as imperfeições do material.

2.8 RADIAÇÕES IONIZANTES

As radiações ionizantes estão presentes em nosso cotidiano, com isso temos diversas possibilidades de aplicações nas áreas médica, industrial e agricultura. O conhecimento sobre os processos de interação da radiação ionizante com a matéria nos permite buscar aplicações em benefício da humanidade. Além disso, através desse conhecimento é possível estabelecer que aplicações sejam utilizadas em condições adequadas de segurança.

As radiações ionizantes possuem a propriedade de induzir efeitos específicos, esses efeitos são previsíveis em diversos materiais e organismos que são estudados desde muitas décadas. Após a Segunda Guerra Mundial, tivemos um aumento no interesse de aplicações relacionadas a essa propriedade para o uso industrial. Desde de então pesquisas buscam avançar os conhecimentos biológicos, físicos e químicos que estão relacionados a essa propriedade, Medeiros (2011)^[89].

As radiações ionizantes são aquelas capazes de gerar ionizações e excitações em um meio através dos fótons (raios X e raios gama), nêutrons e partículas eletricamente carregadas. Essas ionizações e excitações que são geradas

no meio constituem o processo de interação radiação com a matéria, podendo ocorrer de forma direta ou indireta. Quando o processo de interação da radiação com a matéria é realizado por partículas elétricas carregadas como alfa, beta e elétrons, ocorre a ionização de vários átomos, assim a radiação é definida como diretamente ionizante. Entretanto, já o processo de interação da radiação com a matéria realizado por partículas que não possuem cargas, tais como nêutrons e radiação eletromagnética (raios X e gama) é definido como radiação indiretamente ionizante. Dessa forma, através da interação da radiação temos a transferência de energia para os elétrons que irão promover as ionizações.

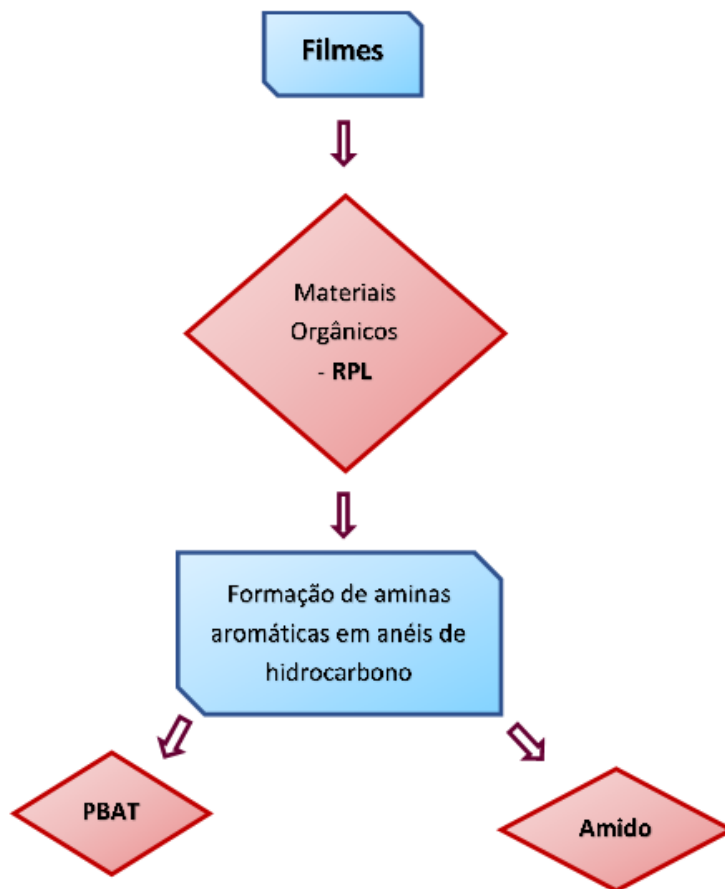
CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Estudos de propriedades ópticas são fundamentais para que se possa realizar a caracterização de um material e com isso descobrir informações relevantes sobre sua estrutura eletrônica e vibracional. Através dessas informações é possível ampliar ou descobrir novas aplicações de materiais em diversas áreas, tais como: área médica, indústria e tecnológica. Nesse contexto, busca-se através dessas propriedades ópticas, desenvolver novos materiais que apresentem características relevantes do ponto de vista dosimétrico e também em aplicações em dispositivos de bioimagem. Além disso, existe um grande interesse em se desenvolver novas aplicações para materiais biodegradáveis, que indiquem como um de seus principais objetivos substituir ou reduzir o consumo de produtos derivados de petróleo. Outro interesse é o econômico, uma vez que alguns materiais descobertos através de propriedades ópticas são de baixo custo e de fácil acesso. Para tal, descrevemos a utilização de dois materiais biodegradáveis que foram foco de nosso trabalho: o poli(butileno adipato-co-tereftalato)- PBAT e o amido.

Durante o desenvolvimento desse trabalho, ainda na fase de estudos sobre as propriedades fotoluminescentes do PBAT, descobrimos outro material promissor para aplicações em dosimetria e dispositivos de bioimagens, o amido. Ampliamos os estudos também para as propriedades estruturais do amido e posteriormente surgiu a ideia de produzir filmes de bioplásticos a base de amido.

Figura 3. 1- Fluxograma indicando os dois materiais utilizados neste trabalho, Amido e PBAT



Após os primeiros resultados sobre as propriedades estruturais desses dois materiais orgânicos analisados, PBAT e amido, decidimos prosseguir com a pesquisa produzindo filmes. Entendemos que ainda que esses dois materiais sejam distintos, eles apresentam algumas características que são comuns, tornando-os promissores na aplicação em biomateriais. Conforme indicado pelo fluxograma da Figura 3.1 uma das principais características comuns a esses dois materiais, a serem observadas nesse trabalho, é a formação de aminas aromáticas em anéis de hidrocarbonos após a exposição à radiação.

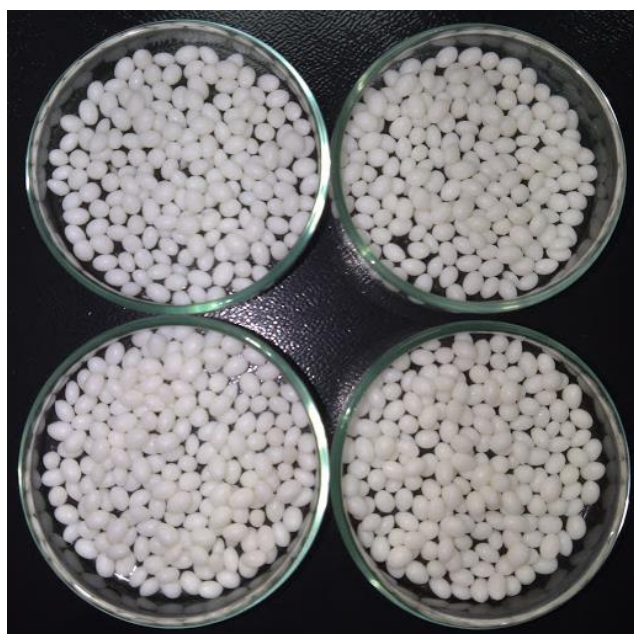
3.1 GRÃOS DE POLI (butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT

A parte inicial do trabalho foi realizada com o PBAT, doado pela BASF. Entretanto, devido a um problema de contaminação na unidade de produção da BASF

na Alemanha, não se conseguiu mais doações realizadas por ela. Na busca incessante pela aquisição desse material, o professor doutor Luiz Faria entrou em contato com a professora Priscila Schroeder Curti, da Universidade Tecnológica Federal do Pará, que ao tomar conhecimento da situação, gentilmente doou 100 g de PBAT. Essa quantidade foi dividida para dois alunos que fazem parte do nosso grupo de pesquisa e atualmente necessitam deste material para dar sequência nos estudos. Essa doação tornou possível a produção dos filmes de PBAT que foram estudados nesse trabalho. Entendemos que essa parceria entre pesquisadores é fundamental para a evolução das pesquisas.

A seguir temos algumas imagens dos grãos de PBAT apresentadas pela Figura 3.2.

Figura 3. 2 – Grãos de PBAT que foram utilizados neste trabalho.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

Um fator relevante sobre o poli (butileno adipato-co-tereftalato) [PBAT], de nome comercial Ecoflex é que o mesmo associa as propriedades mecânicas de polímeros sintéticos com a qualidade de biodegradabilidade.

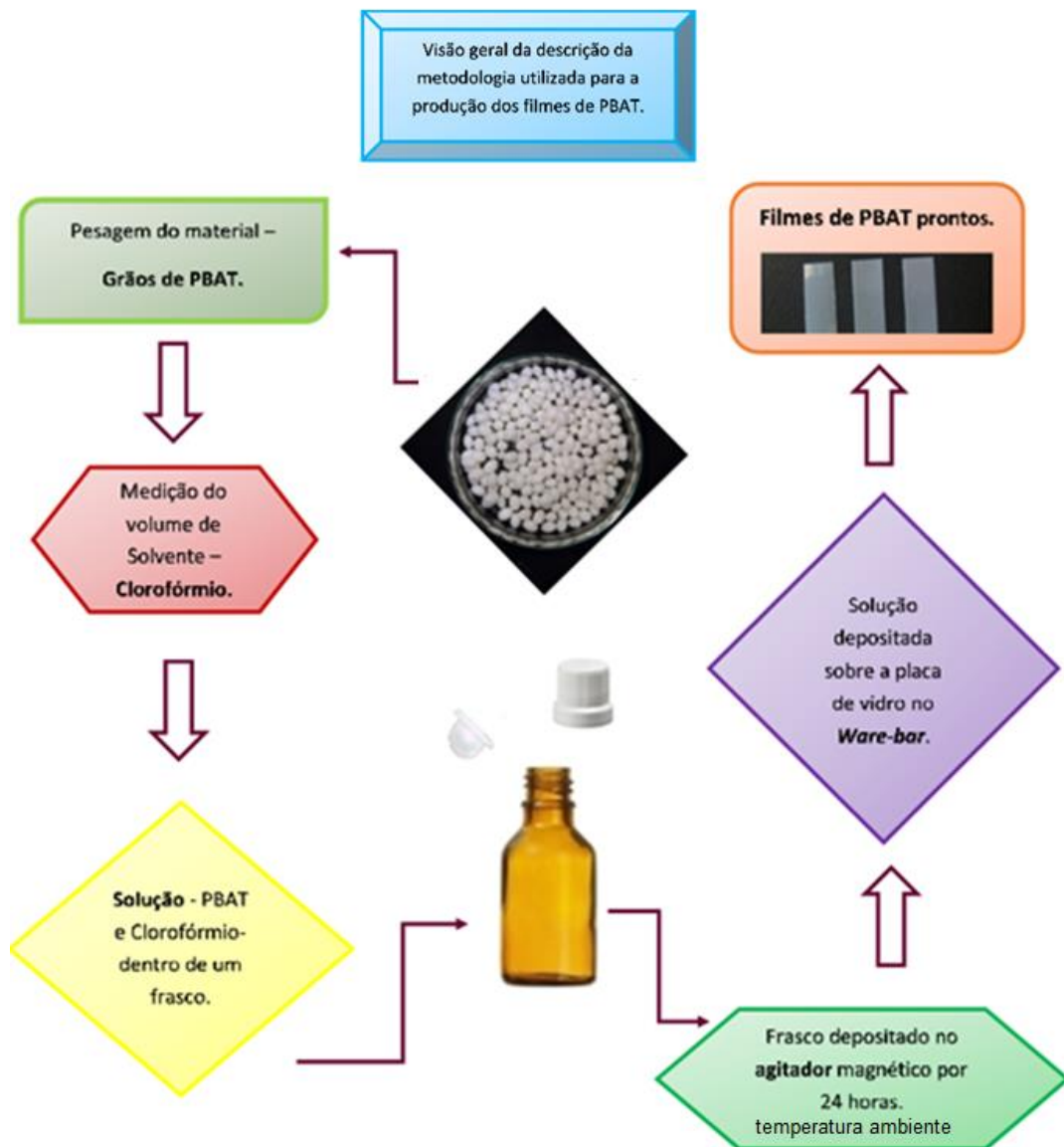
O PBAT pode ser encontrado na forma de grânulos brancos e possui fórmula molecular $C_{27}H_{10}O_3$ e massa ponderal média de 66.500 g/mol. Ele apresenta temperatura de fusão entre 110 e 120 °C, a temperatura de transição vítrea (t_g) é igual

a - 30°C. Esse é um material fácil de ser processado, possui boa solubilidade em solventes orgânicos dos grupos de dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), metilpirrolidona (NMP) e clorofórmio (CHCl₃).

3.1.1 Preparo dos filmes de PBAT

O fluxograma apresenta de forma geral a metodologia aplicada no processo de produção dos filmes de PBAT.

Figura 3. 3 - Fluxograma com a metodologia utilizada para produzir os filmes de PBAT.



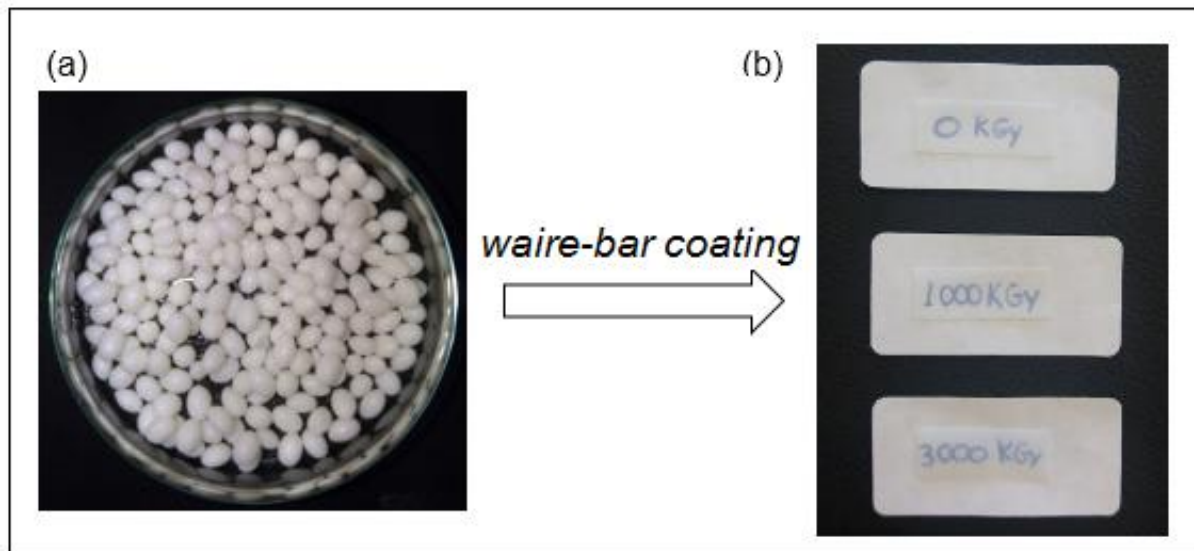
Após apresentarmos a metodologia utilizada no processo de produção dos filmes, através do fluxograma indicado na Figura 3.3, indicaremos agora as concentrações e quantidades dos materiais utilizados.

Para realizarmos a produção dos filmes utilizamos o PBAT em grãos. Esses grãos foram dissolvidos em clorofórmio. Mantivemos a concentração de 0,4 g/ml, em decorrência dos excelentes resultados indicados pelas pesquisas, T. Schimitberger et al [5,25].

Utilizamos em nosso trabalho o clorofórmio que é utilizado como solvente de materiais orgânicos. Esse solvente é comercializado pela empresa VETEC, ele indica pureza de 99,8%.

Os filmes foram fabricados pelo método de *wire-bar coating* usando um K303 K Multi Coater da RK PrintCoat Instruments Ltda sob uma temperatura de 17 °C. Esse método será descrito com detalhes na próxima seção 3.1.2.

Figura 3. 4 – A Figura (a) indica o PBAT em grãos e Figura (b) indica os filmes produzidos a partir destes grãos de PBAT, com possíveis doses de radiação ionizante a serem expostos após a finalização do processo de preparo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Inicialmente preparou-se um pequeno lote de filmes, para tal pesou-se os grãos de PBAT e em seguida estes grãos foram colocados em um frasco contendo clorofórmio.

Produziu-se uma solução utilizando 4 gramas de PBAT para cada 10 ml de clorofórmio. Essa solução foi colocada dentro de um frasco, que foi vedado e em seguida deixado no agitador magnético a temperatura ambiente por 24 horas para garantir uma solução homogênea.

Após a permanência de 24 horas no agitador magnético, a solução foi depositada gradativamente sobre placa de vidro. Com a utilização do aparelho *Wire-bar coating* e suas barras de controle de espessuras, foi possível espalhar a solução sobre a placa de vidro formando finas camadas que ao final constituíram o filme como apresentado na Figura 3.5 a seguir.

Figura 3. 5 – Filmes de PBAT ainda sobre a placa de vidro.



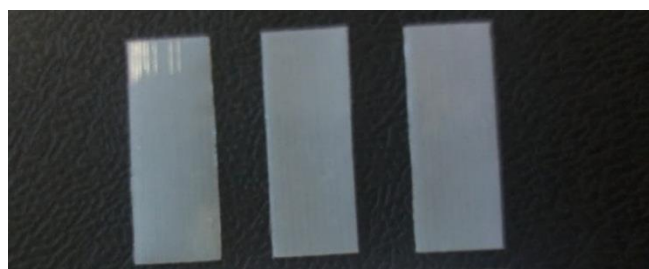
Fonte: Acervo da autora, 2019.

Após o espalhamento da solução sobre a placa de vidro, ela permaneceu durante 15 minutos em repouso para garantir o processo de evaporação do solvente.

As amostras foram irradiadas usando uma fonte de raios gama ^{60}Co em uma taxa de dose constante ($12 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$), com doses variando de 0,0 a 4000 KGy.

As dimensões escolhidas para os filmes, foram 10,0 mm x 5,0 mm e espessuras de 130 μm .

Figura 3. 6 – Filmes de PBAT produzidos com a barra de 8 camadas, na fase de preparação para serem irradiados.

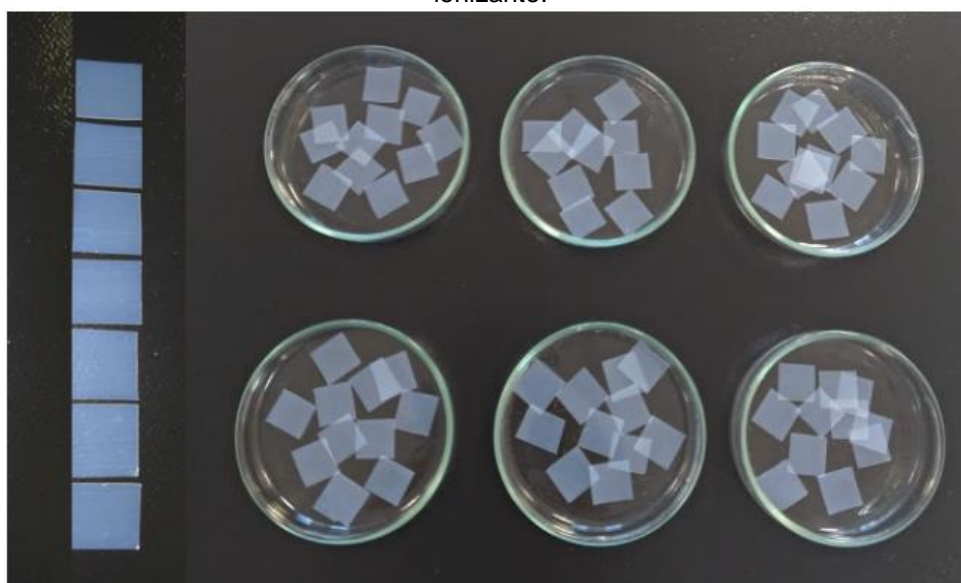


Fonte: Acervo da autora, 2019.

Com a utilização do equipamento *Wire-bar coating* foi possível realizar a produção de filmes com espessuras distintas. Essas barras que constituem este equipamento são essenciais na produção dos filmes, pois elas permitem escolher quais espessuras os mesmos devem ser produzidos. Além disso, outra função muito importante dessas barras na produção dos filmes é o espalhamento uniforme da solução sobre a placa de vidro. A velocidade de deposição utilizada nesse trabalho foi igual a 1 m.min^{-1} . A uniformidade durante o espalhamento da solução sobre a placa de vidro permite produzir filmes homogêneos e de mesma a espessura [80].

Após o preparo dos filmes, inicialmente eles foram expostos a fonte de raios gama ^{60}Co com doses de 0 a 4000 kGy.

Figura 3. 7 - Filmes de PBAT preparados para serem expostos a diferentes doses de radiação ionizante.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

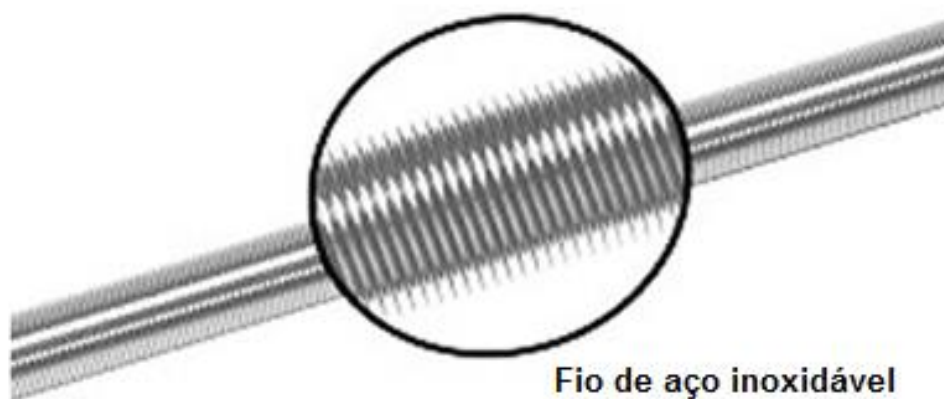
Depois de serem expostos à radiação ionizante (gama e ultravioleta), iniciaram-se as caracterizações estabelecendo um tempo máximo de até duas horas após o término exposição à radiação para aplicar as técnicas estabelecidas.

Algumas técnicas de caracterizações foram repetidas após o período de um ano para que fosse possível verificarmos o *fading* correspondente às amostras analisadas.

3.1.2 Técnica *Wire-bar Coating*

Na produção dos filmes utilizou-se a técnica *wire-bar coating*, que consiste em um método de deposição de materiais para produção de filmes orgânicos de baixo custo. Para produzir filmes através desta técnica é necessário utilizar barras formadas por fios de aço inoxidável, que são enrolados em espiral formando sulcos regulares ao longo da mesma.

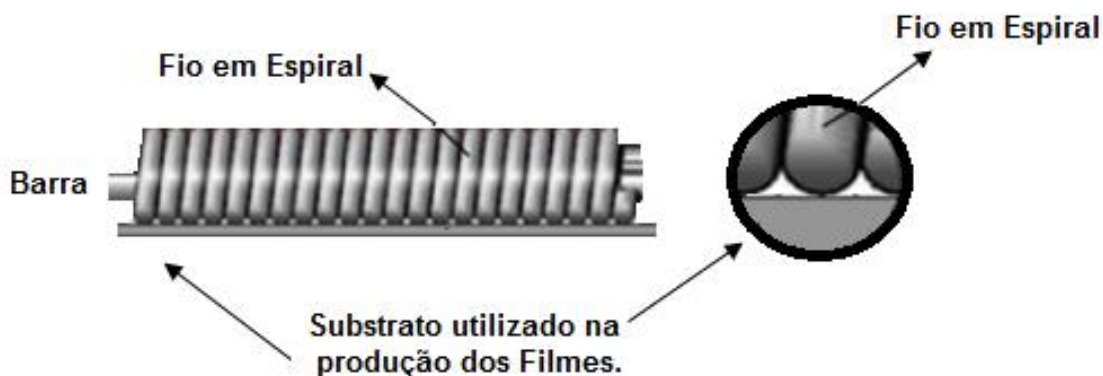
Figura 3. 8 – Barra contendo fios de aço inoxidável enrolados em espiral formando sulcos regulares.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Esses sulcos enrolados em espiral são extremamente importantes nessa técnica, uma vez que eles são responsáveis pelo controle da quantidade do substrato que é depositado. Esse controle é realizado através da variação do diâmetro do fio enrolado em espiral. Dessa forma, é possível selecionar um sulco maior e produzir filmes com maiores espessuras, uma vez que quanto maior o diâmetro do fio utilizado no enrolamento da barra, maior será o sulco produzido por ela.

Figura 3. 9 - Esquema representando o formato de uma barra e sulcos formados pelo fio enrolado em espiral utilizadas para produção de filmes



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Esse método é bem interessante para a produção de filmes, uma vez que ele permite o controle da velocidade de deposição e um elevado grau de produtividade de revestimento ^[80]. Esses fatores são fundamentais para possibilitar a produção de filmes com diversas camadas formadas por diferentes espessuras.

Este equipamento foi utilizado no laboratório de síntese do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). É um equipamento simples e de fácil manuseio, como mostra a Figura 3.10 a seguir.

Figura 3. 10 – Imagem do equipamento *wire-bar coating* que foi utilizado na produção dos filmes.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

Figura 3. 11 - Imagem das barras com diferentes espessuras sobre o equipamento *wire-bar coating*



Fonte: Acervo da autora, 2019.

A descrição da importância das funções de cada um dos elementos que constituem este equipamento (*Wire-bar coating*), feitas aqui, demonstram o quanto ele é útil na produção de filmes, justificando assim, a viabilidade na aplicação dessa técnica. Portanto, entendemos que a técnica em questão, além de ser bem atrativa pelo controle de espessura na produção de filmes, também permite o controle da morfologia de filmes produzidos a partir de uma solução escolhida com uma dada concentração.

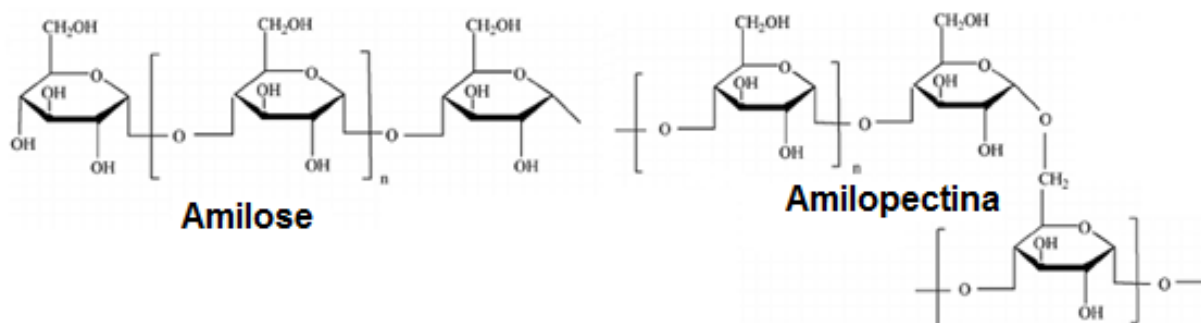
3.2 AMIDO

Pesquisas recentes indicam o amido como um material promissor para possíveis aplicações na área de biomateriais. Fatores como baixo custo, biodegradabilidade, solubilidade em água entre outros têm contribuído para esse fato. Em um recente trabalho^[52], o amido foi utilizado como matriz polimérica no estudo da fotoluminescência no estado sólido contendo pontos quânticos de grafeno. Dessa forma, podemos verificar que atualmente a utilização do amido tem superado as expectativas de pesquisas que são voltadas para aplicações nobres deste material.

O amido é um biopolímero natural que possui fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$ e que está presente em várias espécies de vegetais. Ele é constituído por unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4 apresentando uma estrutura granular cristalina ou semicristalina. Esses grânulos são formados por macromoléculas de amilose e amilopectina. A molécula de amilose consiste numa cadeia linear com uma massa molar que varia entre 10^1 a 10^2 kg/mol. Já a molécula amilopectina apresenta pontos de ramificação com ligações α -1,6 e uma massa molar entre 10^4 a 10^6 kg/mol [81,82].

A unidade monomérica do amido é constituída por uma combinação de grandes estruturas químicas, a Amilose e a Amilopectina, respectivamente. Nesses monômeros existem vários anéis de Piranose. O monômero de Amilose é feito de anéis que são ligados por um átomo de oxigênio, enquanto no monômero de Amilopectina, esses anéis são ligados entre si por uma molécula de CH_2O conforme indicado na Figura 3.12 a seguir.

Figura 3. 12 - A fórmula estrutural da unidade monomérica do amido.



Fonte: WHISTLER, 1965.

A unidade monomérica de amido é composta por 20% de moléculas de Amilose, um polissacarídeo composto por várias unidades de D-glicose e 80% de amilopectina, um polímero composto por várias moléculas de D- glicose.

A utilização deste biomaterial como matéria prima na produção de biofilmes já é reconhecida pela comunidade acadêmica. Entretanto, é necessário que exista a evolução e o desenvolvimento de novas pesquisas que indiquem novas aplicações para esse biomaterial.

Nesta etapa do nosso trabalho utilizamos três tipos de amido, sendo eles de batata, mandioca e milho.

3.2.1 Preparo dos filmes de amido- bioplásticos

O preparo de filmes de amido é realizado a partir da desestruturação granular, que é constituído por dois fenômenos: a fusão e a gelatinização.

Esses dois fenômenos realizam uma desordem molecular que irá produzir uma redistribuição da organização dos grânulos, modificando assim, a estrutura granular semicristalina do amido gerando uma nova matriz polimérica homogênea e amorfa. Entretanto, para que ocorra esse processo de desordem molecular e a fusão dos cristalinos do amido, é necessária a adição de plastificante, uma vez que a transição vítrea do amido (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) do amido puro e seco são superiores à sua temperatura de degradação. A transição vítrea é uma transição de fase que ocorre em materiais amorfos, quando estes materiais são submetidos a uma determinada temperatura definida como temperatura de transição vítrea (T_g). Entretanto, quando estes materiais são submetidos a temperaturas abaixo da (T_g), eles são encontrados no estado vítreo e possuem baixa mobilidade molecular. Por esse motivo, os mesmos indicam alta rigidez. Se esses materiais forem submetidos a temperaturas acima da (T_g) irão indicar maior mobilidade molecular, formando assim um aspecto borrachento com maior flexibilidade ^[83].

A adição de plastificantes contribui para melhorar suas propriedades mecânicas aumentando a flexibilidade dos biofilmes de amido ^[51]. Os plastificantes mais utilizados são glicerina e sorbitol. A adição de plastificantes é importante na produção de filmes porque eles aumentam a mobilidades entre as cadeias poliméricas causadas pela redução da força intermolecular existente entre elas. Dessa forma, teremos a formação de filmes com menores temperaturas de transição vítrea (T_g), formados por cadeia mais contínuas, apresentando aspectos menos quebradiços. A adição do plastificante favorece a transição do amido de um estado vítreo, indicando um alto grau de rigidez e menor mobilidade molecular entre suas cadeias poliméricas para um outro estado vítreo, borrachento, caracterizado por maior mobilidade molecular e conseqüentemente maior flexibilidade.

No processo de diluição dos grânulos de amido em meio aquoso, verifica-se o rompimento de algumas ligações internas de hidrogênio que são responsáveis pela estabilização da estrutura cristalina dos grânulos. A partir deste momento, temos o rompimento dos grãos de amido causado pela perda da birrefringência na estrutura molecular do meio aquoso. Em seguida, ocorre o processo de gelatinização do amido, indicando um aspecto meio opaco, dependendo da concentração utilizada [64]. O amido na fase gelatinizada apresenta capacidade de formar filmes, isso acontece porque, nessa fase ocorre o rompimento de sua estrutura semicristalina, o que permite a formação de uma matriz polimérica homogênea e amorfa. Descreveremos no próximo tópico a sequência detalhada de produção destes filmes.

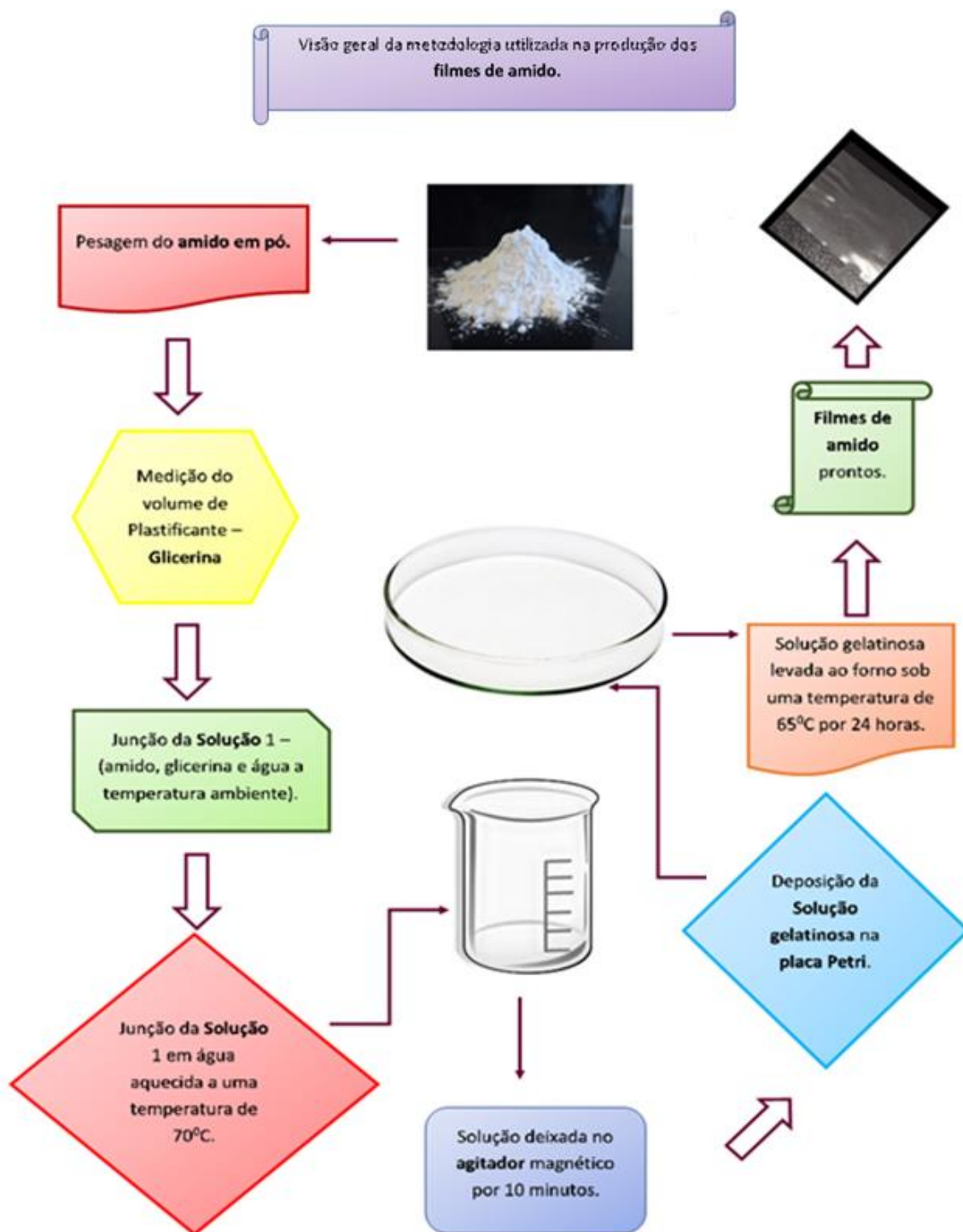
Verifica-se que após o processo de gelatinização, sobe condições favoráveis, pode ocorrer uma nova reestruturação nas moléculas de amido. Essa nova reestruturação permitirá ao amido retornar a sua fase cristalina, processo conhecido como retrogradação ou recristalização. Porém este processo de recristalização não é favorável a produção de filmes, pois ele leva ao envelhecimento e maior rigidez, formando filmes mais quebradiços [64].

3.2.2 Técnica *Casting*

Após a finalização do processo de preparação dos filmes, até a fase de gelatinização, eles foram submetidos à técnica de *casting*. Essa técnica consiste na solubilização de uma macromolécula em um solvente. Após a solubilização da macromolécula, temos uma solução filmogênica, que é aplicada sobre um suporte para que ocorra a evaporação do solvente.

Durante a aplicação técnica de *casting*, verifica-se que o excesso de água presente na gelatinização, indicadas pelas amilose e amilopectina se dispersam durante o processo de secagem. Assim, temos uma reorganização da matriz polimérica contínua que dará origem aos filmes homogêneos e transparentes.

Figura 3. 13 - A figura abaixo indica o fluxograma com a metodologia utilizada para produzir os filmes de amido.

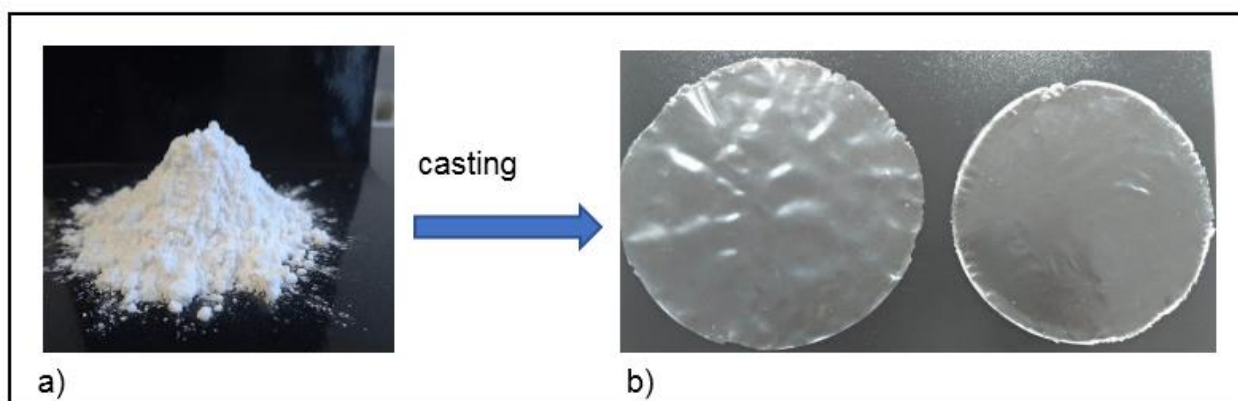


Após apresentarmos a metodologia utilizada no processo de produção dos filmes de amido, através do fluxograma indicado na Figura 3.13, indicamos agora as

quantidades utilizadas de amido, plastificante e água. Além disso, detalharemos as etapas de produção dos filmes.

Para confecção dos filmes, inicialmente foram preparadas soluções de amido, água e plastificante. O amido utilizado foi o comercial, da marca Kimimo®, com a seguinte composição centesimal: umidade (11,7), proteína (0,65), lipídio (1,195), mineral (0,02) e carboidrato (86,97) [84]. A água utilizada foi água pura, indicando valor nominal em torno de 18 Mohm e o plastificante utilizado foi a glicerina PA, com fórmula molecular $C_3H_8O_3$ e massa molar 92,1 g/mol.

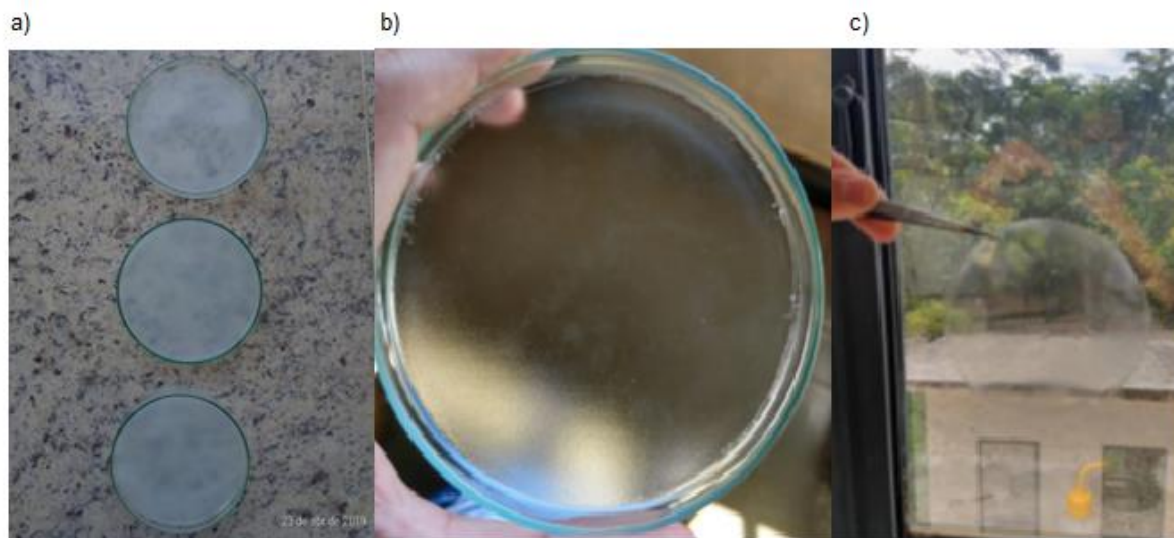
Figura 3. 14 - a) Amido em pó utilizado para a produção dos Bioplásticos b) Bioplásticos - filmes de amido de batata



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Para realização da síntese, utilizou-se 3 g de amido e 0,9 ml de plastificante cada 100 ml de água pura. Inicialmente, o amido e o plastificante foram misturados em 20 ml de água pura a temperatura ambiente. Posteriormente, essa mistura foi adicionada à 80 ml de água aquecida após atingir 70 °C. Em seguida a solução foi mantida no agitador magnético, a temperatura ambiente, durante 10 minutos, com o objetivo de obter o ponto de gelatinização com a formação de um gel. Esse gel foi depositado em uma placa petri, sendo 20 ml o volume necessário para ser mantida a produção de filmes homogêneos, transparentes com espessura média de 220 μ m. Após a deposição do gel, a placa petri foi deixada no forno sob uma temperatura de 65 °C durante 24 horas.

Figura 3. 15 - Filme produzido pela técnica de casting: a) solução após o ponto de gelatinização, b) Filme após 24 h no forno, ainda na placa petri e c) Filme retirado da placa 24 h após o desligamento do forno.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

A retirada dos filmes da placa petri foi realizada após 24 horas do desligamento do forno.

Neste contexto, conforme indicado na Figura 3.15 após aplicarmos a metodologia descrita acima, foi possível realizar a produção de biofilmes homogêneos e transparentes feitos à base de amido.

CAPÍTULO IV

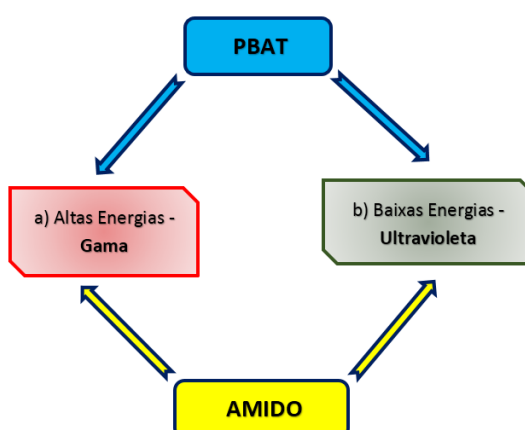
IRRADIAÇÕES DAS AMOSTRAS

O presente capítulo apresenta as descrições dos processos de irradiações realizado nos filmes, assim como uma breve descrição dos equipamentos e os métodos de caracterização utilizados nesse trabalho. Dessa forma, indicamos como principal objetivo, ao realizarmos as caracterizações, avaliar as mudanças nas propriedades ópticas radioinduzidas em materiais pela ação da radiação gama e ultravioleta.

4.1 IRRADIAÇÃO DOS FILMES E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Para estabelecermos uma sequência na metodologia utilizada para realizar o processo de irradiação das amostras, elaboramos o fluxograma que indica os dois tipos de materiais utilizados, PBAT e o Amido, bem como os dois tipos de radiações ionizantes, sendo radiação gama para altas energias e radiação ultravioleta para baixas energias, conforme representado a seguir.

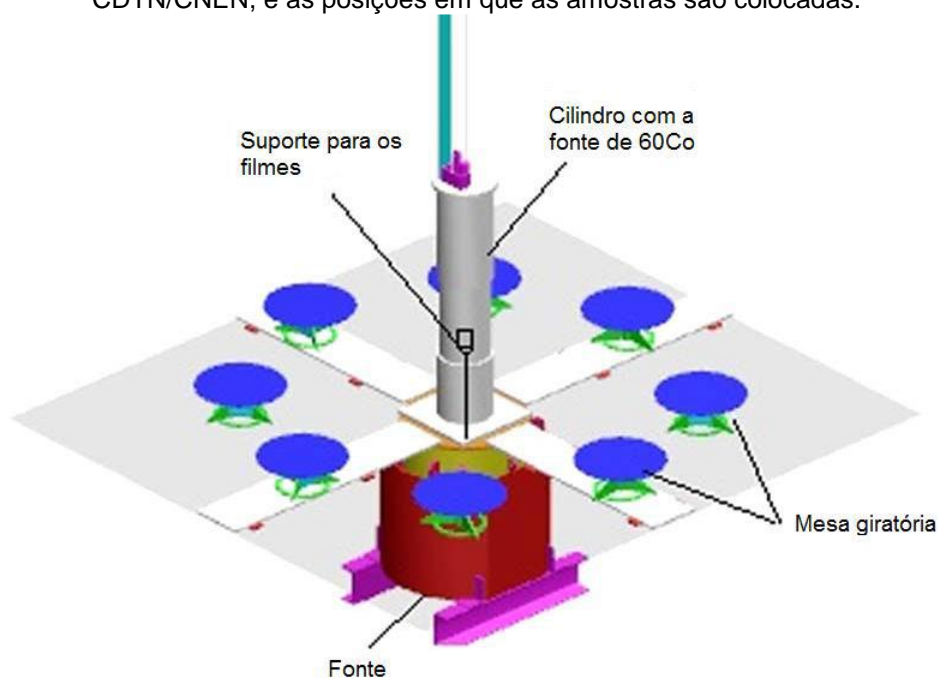
Figura 4. 1 – Materiais utilizados e tipos de radiações ionizantes



Os filmes foram irradiados no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do CDTN ^[85], que possui um Irradiador Panorâmico modelo IR-214, fabricado pelo MDS

Nordion, com uma fonte de Cobalto 60, armazenada a seco, cuja atividade máxima é de 2.200 TBq ou 60.000 Ci. Essa fonte fica encapsulada dentro de um cilindro metálico e sob o solo. Ela possui com uma taxa de dose de 20 kGy.h⁻¹ e uma meia vida de 5,27 anos. Em dezembro de 2019, a fonte foi substituída e sua taxa de dose passou a ser de 26 KGy.h⁻¹.

Figura 4. 2- Representação da câmara de Irradiação do Laboratório de Irradiação Gama do CDTN/CNEN, e as posições em que as amostras são colocadas.



Fonte: Adaptado de CDTN, 2012.

Os filmes foram colocados dentro de envelopes feitos de papel alumínio. Os envelopes foram fixados na lateral do cilindro durante o processo de irradiação. Esse procedimento foi realizado com o propósito de tentar evitar que os filmes fossem danificados durante o processo de irradiação ou se soltassem das posições que inicialmente foram fixados.

Figura 4. 3 - Preparo dos filmes para o processo de irradiação.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

4.1.1 Tratamento dos filmes radiocrômicos

Os filmes radiocrômicos de PBAT que foram utilizados, foram produzidos durante a elaboração desse trabalho. Eles foram produzidos com o objetivo de obter um dispositivo que apresentasse uma fácil leitura, devido as alterações visuais de cor.

As técnicas de caracterização utilizadas nos filmes são descritas a seguir no subcapítulo 4.3. Todas essas técnicas foram utilizadas em até duas horas após o término do processo de irradiação dos filmes.

Além das técnicas de caracterização, também foi utilizado o programa ImageJ. Esse é um programa Java de domínio público que pode ser utilizado para o processamento e análise de imagens. Esse programa permite editar, exibir, analisar, processar, salvar e imprimir imagens de 8 bits, 16 bits e 32 bits. Além disso, esse programa possui diversos formatos de imagens, tais como, JPEG, GIF, TIF, DICOM e BMP. O ImageJ foi utilizado como ferramenta para selecionar as regiões em pixels que foram correspondentes a doses específicas de cada amostra analisada. Desta forma, foi possível criar legendas através das análises das correspondências entre as cores as cores azul e verde, e as intensidades obtidas pela análise de cor (RGB).

4.2 IRRADIAÇÃO DOS FILMES - ULTRAVIOLETA (UV)

Para irradiar os filmes com a radiação ultravioleta utilizou-se o arranjo experimental que possui uma fonte de luz ultravioleta acoplada em seu interior. Nesse arranjo experimental, foi determinada a taxa de $14,76 \text{ mJ.cm}^{-2}$ a cada hora de exposição, de acordo com o certificado de calibração da lâmpada de ultravioleta.

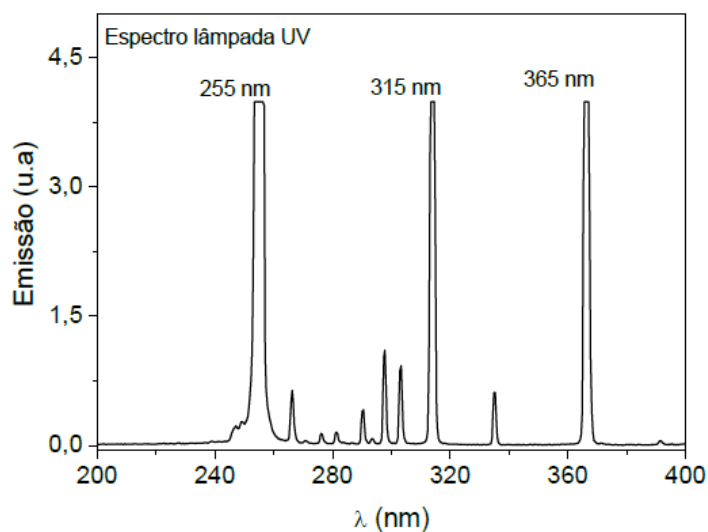
Figura 4. 4 - Arranjo experimental construído para realizar a irradiação ultravioleta nos filmes que foram produzidos.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

Uma lâmpada fluorescente UV de 8 W de potência foi posicionada a distância fixa das amostras de filmes a serem irradiados. A irradiância espectral na superfície desta lâmpada foi de $2,98 \text{ mJ.cm}^{-2}$, medida com um radiômetro calibrado UVX100 E-22476 equipado com um sensor de 254 nm. A Figura 4.5 indica o espectro da lâmpada UV, usada como fonte de irradiação.

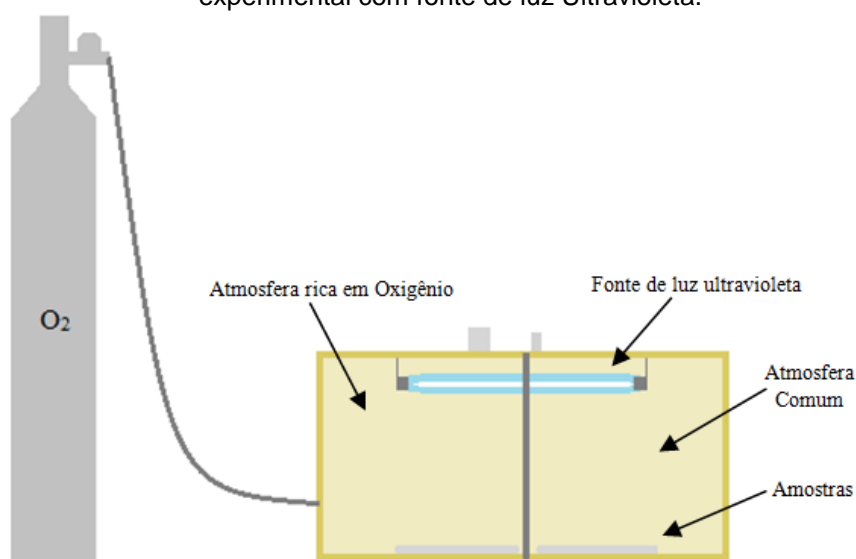
Figura 4. 5 - A Figura abaixo indica o espectro da lâmpada UV utilizada para irradiar as amostras.



Fonte: SCHIMITBERGER, 2015.

Esse arranjo experimental foi desenvolvido para ser utilizado como fonte de irradiação de baixa energia. Ele foi utilizado para irradiar amostras com e sem a presença de oxigênio. Para isso foi necessário dividir o arranjo experimental em duas partes e acoplar em uma delas um cilindro de gás oxigênio. Dessa forma, foi possível realizar o controle das amostras que seriam irradiadas em um ambiente rico em oxigênio e em um ambiente com atmosfera comum de oxigênio.

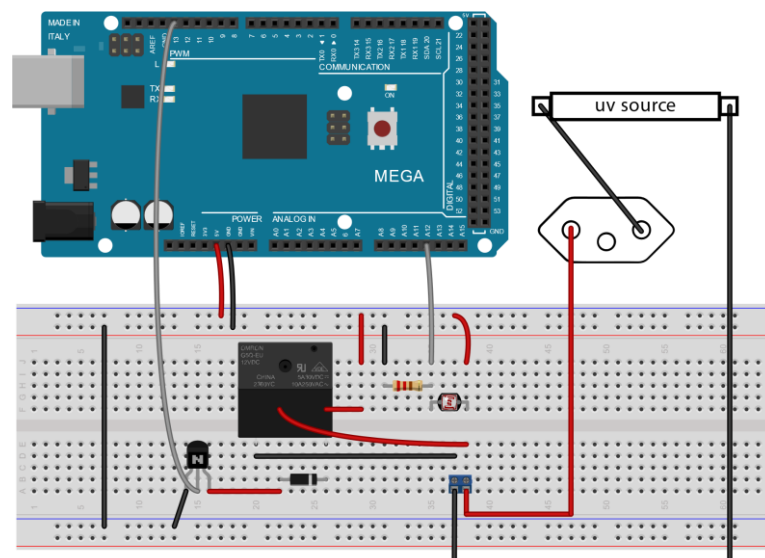
Figura 4. 6 - Representação esquemática do Cilindro de gás oxigênio acoplado ao arranjo experimental com fonte de luz Ultravioleta.



Fonte: ROSAS, 2018.

Estabelecemos um tipo de irradiação programada conectando um Arduino ao arranjo experimental desenvolvido para realizar as irradiações, usando uma fonte de luz ultravioleta [86]. O objetivo em utilizar o Arduino consiste em desenvolver um sistema que nos permita realizar o controle do tempo de irradiação, configurando o início e o tempo total de exposição das mostras. Além disso, isso permite realizar o registro das eventuais quedas de energia durante os períodos noturnos e finais de semana. Já que esse controle é fundamental para diminuir as incertezas relacionadas as doses recebidas pelas amostras durante o tempo em que elas foram expostas a fonte de radiação UV.

Figura 4. 7 – Desenho esquemático do Arduino Mega 2560, conectado a um fotoresistor do tipo LDR de 5 mm e um relé para controle da fonte de ultravioleta.



Fonte: ROSAS, 2018.

Um arduino que está conectado a uma bateria para no caso de falta de energia, ou qualquer tipo de variação de rede obtermos os registros. O Arduino nos permite utilizar a um fotoresistor para verificar se as amostras estão sendo irradiadas. Utilizando um relé é possível realizar o registro do tempo inicial e final determinado para as irradiações. Dessa forma, em situação de queda ou falta de energia, a fonte desliga e o processo de contagem de tempo é pausado, bem como a irradiação. Essa pausa é registrada através de uma porta serial que foi utilizada em um notebook apenas para visualizar tais registros [86].

A utilização de baixa energia com aplicações dosimétricas tem sido recorrente na área de biomateriais. Segundo estudos recentes ^[87], verificamos um trabalho indicando aplicações dosimétricas em propriedades termoluminescentes para baixas energias.

Nesse contexto, surgiu o interesse em realizar a investigação da Fotoluminescência do PBAT, induzida por radiação de baixa energia, buscando compreender assim os efeitos da radiação ultravioleta em sua estrutura.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para realizar a caracterização dos dois tipos de materiais (PBAT e amido), serão feitas análises de espectroscopia de emissão fotoluminescente (PL), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e caracterizações estruturais por microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X (DRX). A utilização dessas técnicas é fundamental no estudo de materiais poliméricos [25,88,89].

Utilizamos os espectros de emissão PL para analisarmos as intensidades de fotoluminescência PL, em função da dose de radiação que os filmes foram expostos. Essas intensidades dos picos, indicados pelos espectros de emissão (PL), também foram analisadas em função da irradiância espectral.

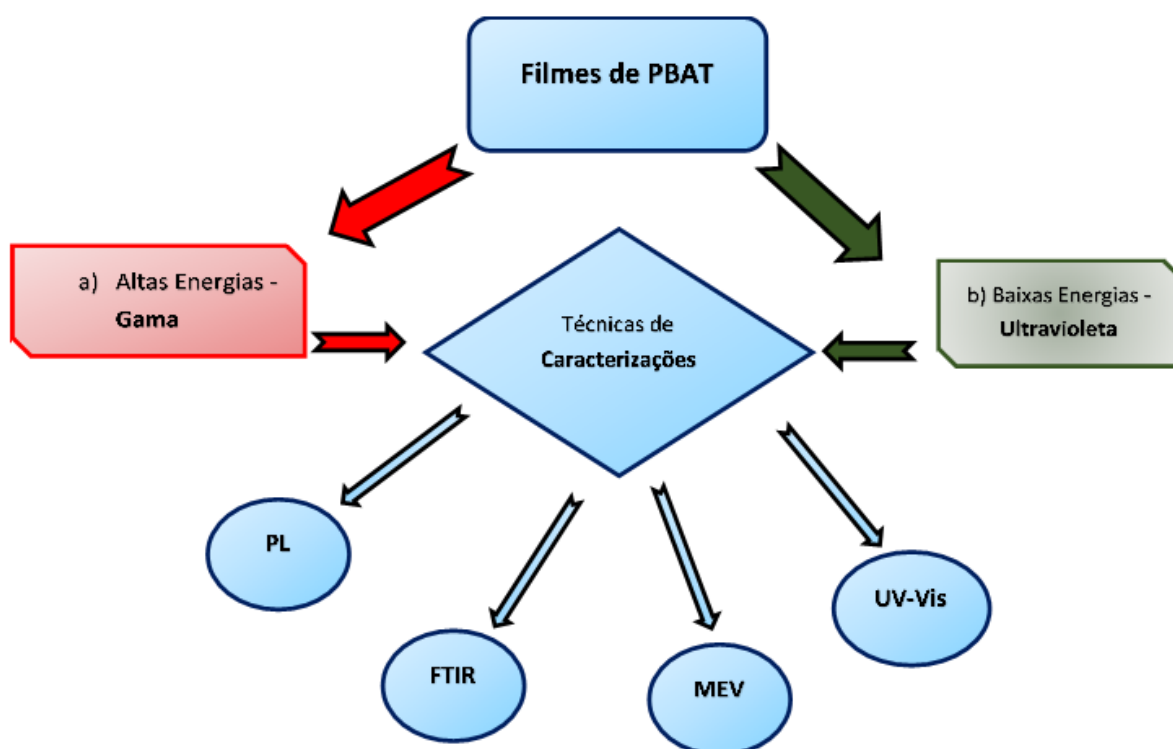
A absorção no infravermelho (FTIR) foi utilizada para verificar o aparecimento de novas ligações C=O e também para avaliar as interações entre a cadeia dos polímeros. A técnica de espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizada para monitorar o aumento de ligações conjugadas C=C. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu avaliar as alterações morfológicas provocadas pela exposição radiação nos filmes. Através da técnica de difração de raios x (DRX), foi possível analisar as regiões cristalinas dos filmes e utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi possível analisar as mudanças de fase dos filmes.

As técnicas de caracterizações foram aplicadas nas amostras em até duas horas após serem irradiadas. Para algumas amostras essas caracterizações foram repetidas em meses ou até mesmo anos após serem irradiadas, com o objetivo de estudarmos a existência ou não de alterações nos resultados.

A seguir apresentaremos dois fluxogramas através das Figuras 4.8 e 4.9, que irão indicar o tipo de material e quais foram as técnicas de caracterizações aplicadas nas produções dos filmes.

Os filmes de PBAT foram expostos a radiações de alta energia (gama) e baixas energias (ultravioleta) e as técnicas utilizadas para realizar as caracterizações desses filmes estão indicadas no fluxograma da Figura 4.8 a seguir.

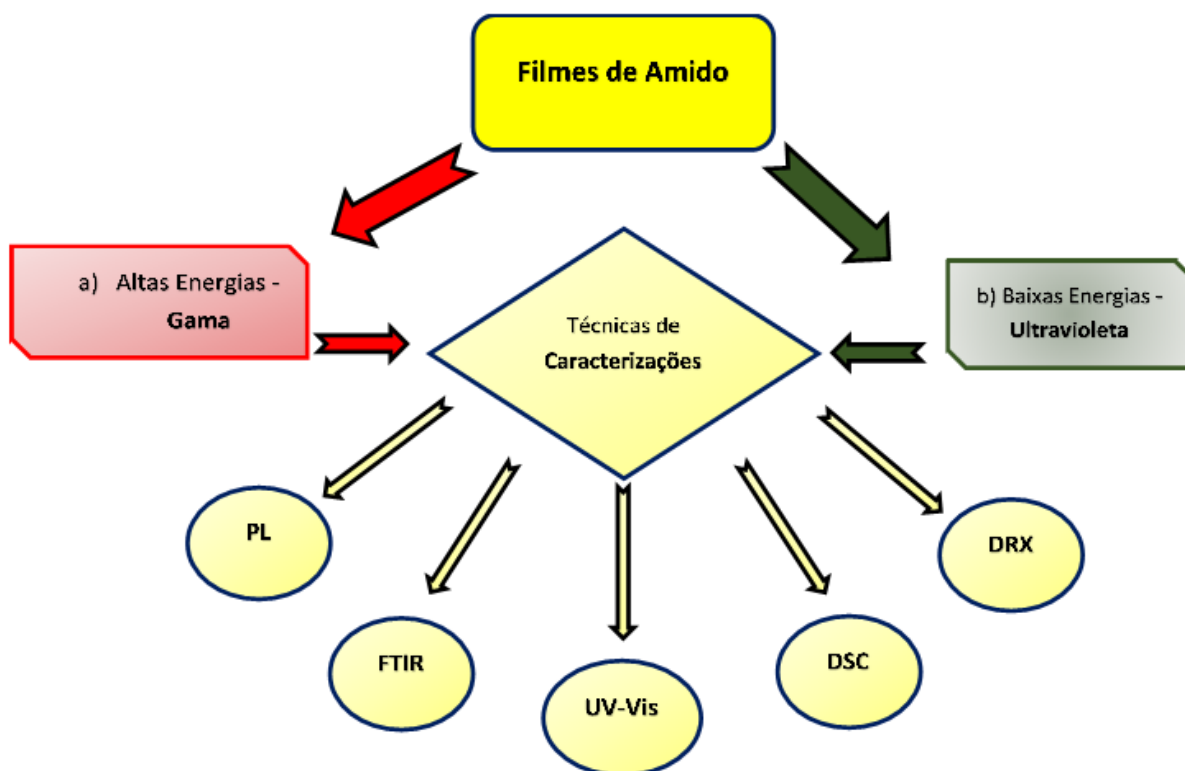
Figura 4. 8 - Técnicas de caracterizações que foram utilizadas nos filmes de PBAT.



Conforme indicado na Figura 4.1 além do PBAT também utilizamos o amido na produção dos filmes. Os filmes de amido foram expostos a radiação gama (altas energias) e radiação ultravioleta (baixas energias).

Dessa forma, apresentamos o fluxograma da Figura 4.9 que indica as técnicas de caracterizações que foram utilizadas nos filmes de amido.

Figura 4. 9 - Técnicas de caracterizações que foram utilizadas nos filmes de Amido.



A seguir apresentaremos todos os equipamentos que foram utilizados em cada técnica durante o processo de caracterização dos filmes de PBAT e Amido. Conforme descrito no capítulo anterior, todas essas técnicas que foram utilizadas nesse trabalho permitiram realizarmos análises sobre as propriedades estruturais de cada material. Assim, conseguimos buscar novas aplicações para os mesmos.

4.3.1 Espectroscopia de emissão fotoluminescente (PL)

Para realizar as análises de espectrometria de emissão fotoluminescente (PL) foram utilizados os espectrofotômetros Ocean Optics USB 2000, QE65000 e um pequeno suporte para colocar os filmes. Esse suporte garante que todos os filmes sempre sejam colocados na mesma posição antes de realizarmos as medidas. Como fonte de excitação utilizamos um laser (MODULO LASER iZi) com comprimento de

onda de 405 nm, um diâmetro aproximado do feixe emitido de 3 mm, 80 mW e com estabilidade de potência, 5% em 2 horas a 25°C.

Figura 4. 10 - Espectrofotômetro Ocean Optics. a) Laser utilizado como fonte de excitação com comprimento de onda de 405 nm, b) Suporte para o posicionamento das amostras e c) Posição de entrada e saída do feixe.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para se obter os espectrogramas dos filmes analisados, utilizou-se o aparelho BOMEM, modelo 100, com 32 varreduras do espectro variando entre 400 e 4.000 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} , à temperatura ambiente.

Através da técnica de espectroscopia de infravermelho, é possível identificar possíveis mudanças estruturais nas moléculas, além disso, caso ocorra, também é possível analisar o desaparecimento ou formação de novos grupos de átomos originando bandas que são observadas em comprimentos de ondas próximos, independente da estrutura molecular^[89]. As informações sobre essas bandas auxiliadas por dados tabelados nos permitem realizar a identificação estrutural de cada material analisado.

A utilização dessa técnica permite realizar análises quantitativas das bandas de absorção no infravermelho (FTIR) do material pesquisado. Dessa forma, essa técnica é considerada uma ferramenta bastante útil para estudos que buscam a compreensão dos efeitos da radiação sobre os materiais. Nesse contexto, temos a utilização dos dados indicados através das bandas de absorção no infravermelho (FTIR) para aplicações dosimétricas^[89].

Figura 4. 11 -A figura abaixo indica uma foto do Equipamento BOMEM utilizado para realizar as análises de espectroscopia de infravermelho com espectro variando entre 400 e 4.000 cm^{-1} .



Fonte: Acervo da autora, 2019.

Foi utilizado também um espectômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific em modo de reflectância total atenuada (ATR). O modo padrão por transmitância não foi usado devido às espessuras elevadas das amostras.

Figura 4. 12 - Espectômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific com espectro na faixa de 600 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .



Fonte: Acervo da autora, 2019.

4.3.3 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível – (UV-Vis)

Para realizar as análises da espectrometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizou-se o aparelho modelo UV-240 PC, da marca Shimadzu, como indica a Figura 4.13 a seguir.

Figura 4. 13 - Equipamento UV-240 PC utilizado para obter os espectros de absorção na faixa de 190 a 900 nm.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

Esse aparelho possui duas lâmpadas, uma de tungstênio e a outra de deutério. Ele produz um espectro contínuo na região do ultravioleta que varia de 190 nm a 900 nm, com resolução de 1 nm.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é importante porque ela nos permite analisar as alterações morfológicas provocadas nas amostras pela exposição à radiação ionizante.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica do CDTN, se utilizou um microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo (FEG-MEV), modelo (SIGMA VP), fabricado pela Carl Zeiss Microscopy, conforme indicado pela Figura 4.14 a seguir.

Figura 4. 14 - Equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão por efeito de campo.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

4.3.5 Difração de raios X (DRX)

A caracterização estrutural foi realizada por difratometria de raios X, no equipamento (RIGAKU), com uma taxa de varredura de $2^\circ 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ (30 mA, 40 kV). A técnica de difração de raios x (DRX) nos permite analisar a parte cristalina de amostras, ela utiliza um tubo de raios x que emite comprimentos de onda específicos, os quais nos permite realizar tal análise. Esse tubo seleciona os raios x por difração, dessa forma, quando um feixe definido difrata em um cristal, conseguimos analisar a estrutura cristalina do mesmo. A análise é feita através do feixe definido, que ao incidir sobre uma amostra cristalina difrata, indicando assim, as medidas dos ângulos que podem corresponder às distâncias dos átomos no cristal ^[90].

Figura 4. 15 -Equipamento Difratorômetro de raios X do Laboratório de Difração de Raios X – CDTN ^[90]



Fonte: Adaptada de PEREIRA, 2017.

4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Estudos de comportamento térmico foram feitos usando um DSC TA Q10, com taxas de aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na segunda execução, de 25 a 200°C . A calorimetria exploratória diferencial (DSC) nos permite realizar análises térmicas um determinado material. Para aplicá-la se escolhe um material ao qual terá suas propriedades físicas e químicas observadas em função da temperatura e do tempo. Já para a amostra a ser analisada sob uma atmosfera específica, programamos o controle da temperatura ^[91].

Essa análise térmica realizada entre as medidas de diferenças de energias(entalpias) da amostra utilizada e um determinado material de referência, pode ser evidenciada através dos resultados indicados para a temperatura e para o fluxo de calor associado às possíveis transições desta amostra em função da temperatura e do tempo ^[90] .

Figura 4. 16 -Equipamento de DSC Q10 TA Instrumentes utilizado para realizar as análises térmicas das amostras.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

A técnica calorimetria exploratória diferencial (DSC) é essencial, porque ela nos fornece informações quantitativas e qualitativas relacionadas às mudanças de fase da amostra ou mesmo a processos exotérmicos e endotérmicos, contribuindo assim, para o progresso de estudo em questão ^[92].

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados das caracterizações espectroscópicas que foram realizadas nos filmes irradiados de PBAT e bioplásticos feitos à base de amido, com diferentes doses de radiação gama e ultravioleta. Como em nosso trabalho utilizamos esses dois tipos de materiais, nossos resultados são apresentados em duas etapas. Inicialmente discutimos os resultados obtidos para o copolímero PBAT e em seguida discutimos os resultados obtidos para os bioplásticos feitos à base de amido.

Na primeira etapa, apresentamos os dois principais estudos realizados para os filmes de PBAT: a relação entre a espessura de filmes de PBAT com a intensidade da luminescência foto-estimulada e aplicações em dosimetria de altas doses e o segundo, o estudo das propriedades fotoluminescentes induzida em filmes de PBAT por radiação de baixa energia. Na segunda etapa, discutimos o estudo da fotoluminescência radioinduzida tanto por radiação ultravioleta de baixa energia, quanto por radiação gama de alta energia, em filmes de bioplásticos feitos à base de amido de batata, mandioca e milho.

Através das técnicas de caracterizações de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de emissão fotoluminescente (PL), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e caracterizações estruturais por calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível esboçar um quadro das modificações químicas e morfológicas que causam o aparecimento de propriedades fotoluminescentes nos polímeros investigados.

Durante a discussão dos resultados indicamos quais técnicas foram aplicadas em cada fase de estudo nos processos de caracterizações dos filmes em cada etapa analisada, conforme descritas no capítulo 4 através das Figuras 4.8 e 4.9. O objetivo em aplicar essas técnicas é compreender os efeitos das diferentes doses de radiações ionizantes nas estruturas poliméricas, tanto para radiações gama de altas energias quanto para radiações ultravioletas de baixas energias, verificando a

viabilidade na aplicação desses polímeros no campo da dosimetria das radiações ionizantes e dispositivos de bioimagem.

5.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NA LUMINESCÊNCIA FOTOESTIMULADA DO PBAT, INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA DE ALTA ENERGIA

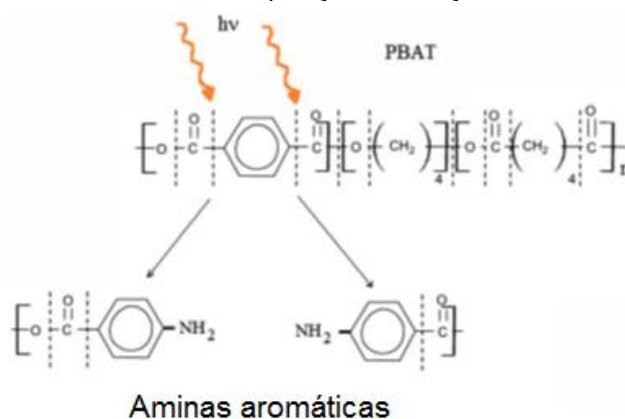
Como relatado no capítulo anterior, o início desse trabalho se deu pelo interesse em desenvolver um estudo sobre a influência da espessura de filmes de PBAT na sua luminescência foto-estimulada, induzida por radiação eletromagnética de alta energia. Para iniciar esse estudo, buscou-se compreender as características luminescentes desse material, antes e após a sua exposição à radiação ionizante. Assim, inicialmente foram analisados os resultados de espectrometria de emissão fotoluminescente e de absorção no (UV-Vis) dos filmes que foram expostos a diferentes doses de radiação gama.

Existem diversas maneiras de se verificar os efeitos da radiação ionizante em um material, após a irradiação do mesmo. A Luminescência foto-estimulada, vem sendo usada cada vez mais em dispositivos dosimétricos. Dessa forma, buscou-se com esse trabalho verificar a relação da espessura do material com a luminescência fotoinduzida por radiação eletromagnética de alta energia (1.250 keV) em função da dose aplicada. Através das técnicas espectrométricas, buscou-se observar o comportamento dos picos de emissão (RPL) e de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) em função da dose de radiação, visando ampliar a aplicação desses materiais em dosimetria de altas doses através do aumento da sensibilidade do detector.

Os primeiros relatos sobre as características da fotoluminescência induzida por radiação no PBAT foram feitas por Schimitberger T., et al(2014) ^[5]. Ele irradiou os filmes de PBAT com altas doses gamas e em seguida utilizou um Led de 405 nm como fonte de excitação. Ele conseguiu verificar características de radiofotoluminescência apresentadas pelo PBAT. Ao contrário dos materiais cintiladores, verifica-se que após o processo de irradiação gama, o copolímero PBAT é transformado em um material fotoluminescente. Assim, o PBAT é considerado o primeiro material orgânico com características de radiofotoluminescência. A sua RPL pode ser observada na faixa de

320 a 420 nm, quando os filmes irradiados são excitados com um Led de 405nm. Entretanto, verifica-se que o maior pico de emissão de fotoluminescência é observado quando a excitação é realizada a 405 nm. O processo de radioindução que descreve o fenômeno da fotoluminescência em copolímeros de PBAT envolve a produção de aminas aromáticas pela ligação de moléculas de NH₂ nos hidrocarbonetos aromáticos presentes na cadeia principal, via cisão de cadeia [25], conforme mostrado no diagrama esquemático da Figura 5.1.

Figura: 5. 1- Estrutura química do poli (butileno adipato-co-tereftalato), e a provável formação de aminas aromáticas durante a exposição à radiação Gama.



Fonte : Adaptada : SCHIMITBERGER, et al. ; 2014.

A Figura 5.1 indica a estrutura do PBAT constituída por anéis de benzeno, que através da radiação ionizante pode apresentar quebra de cadeias, as quais são responsáveis pelo surgimento das aminas aromáticas. Nesse contexto, ciente de que as propriedades fotoluminescentes das aminas aromáticas resultam em fosforescência em torno de 407 nm [93], compreendemos que a fotoluminescência radioinduzida no PBAT está diretamente relacionada ao aumento de aminas aromáticas durante o processo de irradiação. Assim, se analisarmos as moléculas de hidrocarbonetos aromáticos, veremos a ocorrência de uma agregação de NH₂ que surge em consequência desse aumento de aminas [5] .

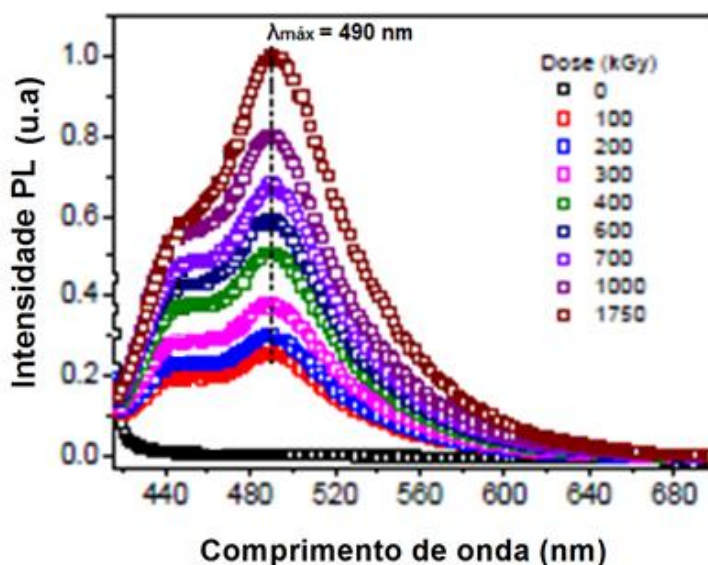
Na investigação sobre a relação dos fenômenos fotoluminescentes causados no processo de radioindução do PBAT, surge o interesse em realizar um estudo sobre a intensidade do sinal RPL obtido para diferentes espessuras dos filmes de PBAT.

Para tal investigação foram selecionados filmes de PBAT com diferentes espessuras para serem irradiados com radiação de altas doses gama, na faixa de 0 a 4000 kGy. Os filmes foram caracterizados aplicando as técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de emissão fotoluminescente (PL), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis).

5.1.1 Estudo da relação entre a espessura de filmes de PBAT com a intensidade da luminescência foto-estimulada e a aplicação em dosimetria de altas doses.

Daremos início a esta análise verificando a variação da intensidade do pico no comprimento de onda máximo de emissão ($\lambda_{\text{máx}}$) emitido pelos espectros de emissão fotoluminescente (PL) e absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), uma vez que a análise desses dois fatores é fundamental no estudo de polímeros fotoluminescentes na área de dosimetria de altas doses. Após excitarmos os filmes utilizando um Led de 405 nm, foi possível analisarmos os espectros de fotoluminescência (PL) e desta forma pode-se perceber que o pico de emissão máxima é centrado em $\lambda = 490$ nm, como indica a Figura 5.2.

Figura: 5. 2- Espectro de fotoluminescência do PBAT.



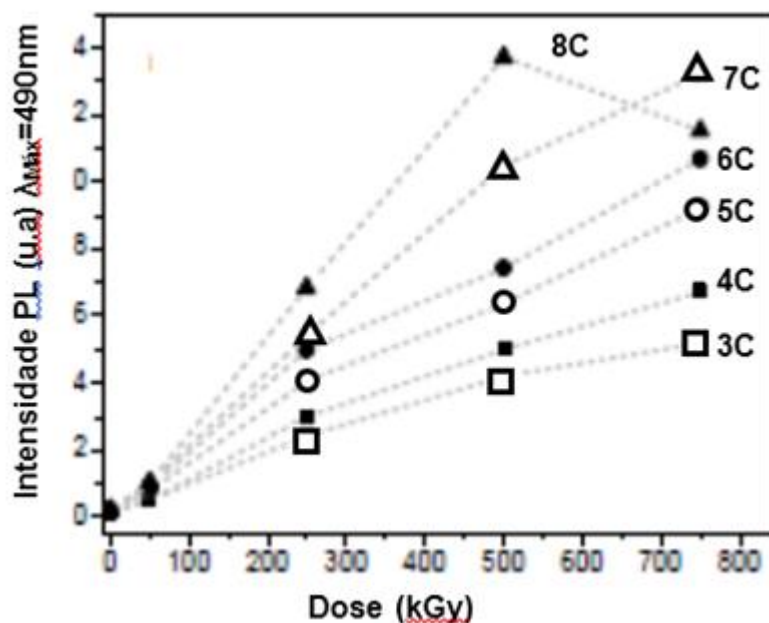
Fonte: Elaborado pelos autores CUNHA, et al.; 2017.

Podemos verificar no gráfico da Figura 5.2 que a fotoluminescência (PL) emitida pelos filmes irradiados é proporcional a dose recebida de radiação gama. Esse fato se comprova ao verificarmos que a amostra virgem não apresenta fotoluminescência. Entretanto, na faixa de 440 nm e 600 nm, o pico de intensidade da fotoluminescência é crescente e indica um pico de intensidade máxima em 490 nm nos filmes que foram irradiados.

Para realizar a análise da relação entre intensidade PL versus espessura, utilizou-se filmes com seguintes números de camadas e espessuras: 3 camadas (38µm de espessura), 4 camadas (49 µm de espessura), 5 camadas (61 µm de espessura), 6 camadas (75 µm de espessura), 7 camadas (106 µm de espessura) e 8 camadas (130 µm de espessura). Esses filmes foram excitados com um Led de 405 nm, após serem irradiados. As amostras foram irradiadas usando uma fonte de raios gama ^{60}Co em uma taxa de dose constante ($12 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$), com doses variando de 0,0 a 4 000 KGy, a dimensão escolhida para os filmes, independente das espessuras, é de 10,0 mm x 5,0 mm.

Na Figura 5.3 são apresentados os resultados obtidos de Intensidade de emissão fotoluminescente PL e Dose, para os filmes com espessuras de 3 a 8 camadas.

Figura: 5. 3 – Espectro que indica a emissão máxima de fotoluminescência.

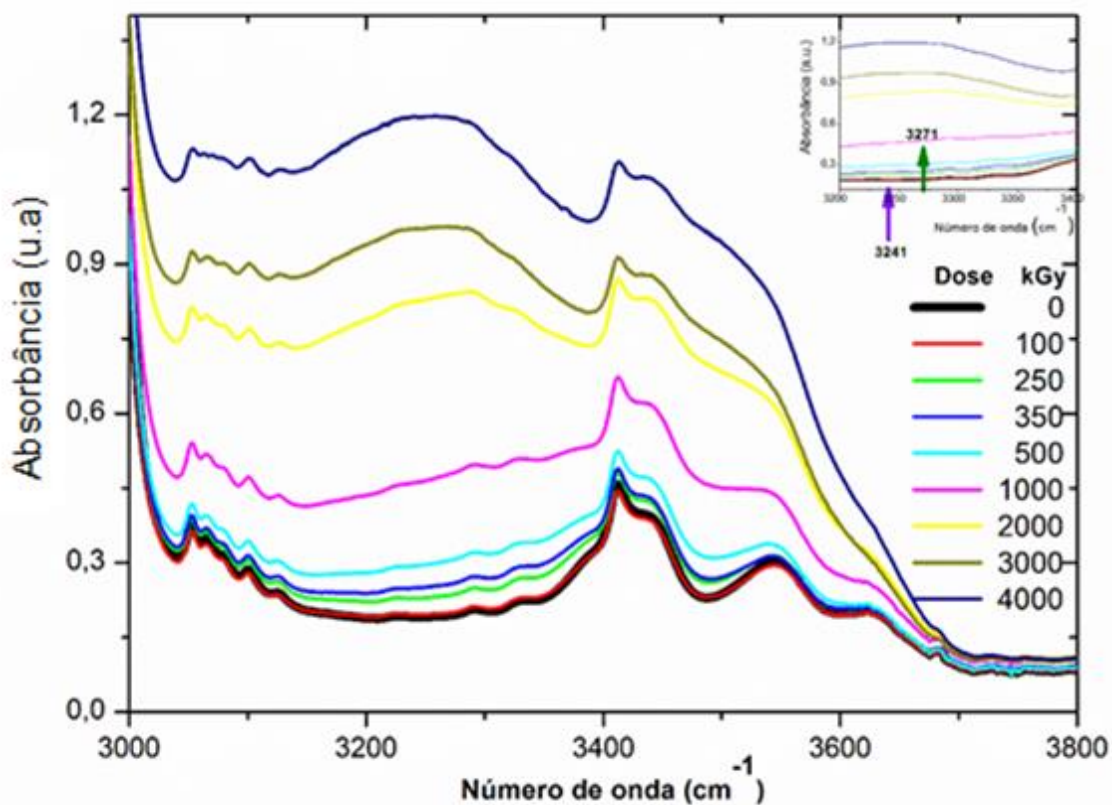


Fonte: Elaborado pelos autores CUNHA, et al.; 2017.

Pela análise do gráfico da Figura 5.3, podemos verificar que a amostra de 130 μm de espessura (8 camadas), após ser irradiada com 500 kGy, apresentou uma intensidade de luminescência foto-estimulada em torno de 3,5 vezes maior que a amostra com 38 μm . Além disso, o gráfico também indica uma característica muito importante: a relação não ambígua entre a dose e a intensidade da emissão PL para todas as espessuras e faixa de doses aqui apresentadas, exceto para a amostra 8C com 130 μm de espessura irradiada com 750 kGy.

Através destes dados podemos constatar que, proporcionalmente, a amostra que indicou o maior aumento de intensidade luminescência foto-estimulada foi a amostra de 130 μm de espessura (8 camadas). Posteriormente, realizou-se a caracterização estrutural do PBAT através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) para os filmes de 8 camadas. Assim, coletamos os espectros de absorção de (FTIR) dos filmes de PBAT de 8 camadas irradiados com doses gama variando de 100 kGy a 4.000 kGy são exibidos na Figura 5.4 a seguir.

Figura: 5. 4 – Os espectros de FTIR dos filmes de PBAT virgem e irradiados com doses gama variando de 100 kGy a 4.000kGy.



Fonte: Elaborado pelos autores CUNHA, et al.; 2017.

Para uma melhor compreensão, os espectros são plotados para números de onda que variam de 3.000 cm^{-1} a 3.800 cm^{-1} [94]. Notamos o aparecimento de um pico largo radioinduzido em 3.256 cm^{-1} , que aumenta gradualmente com o aumento das doses gama. Segundo a base da estrutura química do PBAT, neste intervalo entre 3000 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} , as ligações mais prováveis de ocorrer são as de OH, $\equiv\text{CH}$ em hidrocarbonetos aromáticos e insaturados, NH, estiramento simétrico de NH_2 , estiramento de NH em moléculas e de NH_2 em aminas aromáticas ou aminas primárias.

O aumento desse largo pico de absorção centrado 3.256 cm^{-1} é atribuído à soma das vibrações de estiramento assimétrico de moléculas de NH e OH. Essas moléculas são criadas após a cisão da cadeia durante o processo de irradiação, realizado no ar. Como observado anteriormente, as moléculas de NH_2 estão ligadas aos anéis de benzeno aromático, criando as aminas aromáticas, que por sua vez são fotoluminescentes.

Através dos espectros de absorção no infravermelho (FTIR) dos filmes de PBAT irradiados que estão indicados na Figura 5.4, verifica-se que esse aumento gradual da banda larga de absorção induzida por radiação no pico 3.256 cm^{-1} , provoca um aumento gradual nas intensidades de todos os picos adjacentes. Por esse motivo, realizamos uma análise no Software PeakFit com quatro picos, indicando comprimentos de onda próximos a: 3.241 cm^{-1} , 3.271 cm^{-1} , 3.411 cm^{-1} e 3.437 cm^{-1} .

Na tabela a seguir são apresentados alguns resultados relacionando as intensidades dos picos e as doses correspondentes de radiação gama.

Tabela 1 -Dados do PeakFit indicando as intensidades de absorbâncias dos picos analisados e suas respectivas doses para os filmes de PBAT irradiados de 0 a 4000 kGy.

Picos (cm^{-1})	3.241	3.271	3.411	3.437
Doses (kGy)	Intensidades (u.a)	Intensidades (u.a)	Intensidades (u.a)	Intensidades (u.a)
0	0,01874	0,1874	0,4452	0,3898
100	0,1935	0,1969	0,4362	0,3892
250	0,2273	0,2368	0,4543	0,4266
350	0,2520	0,2702	0,4851	0,4361
500	0,2949	0,3100	0,5219	0,4725
1000	0,4604	0,4821	0,6723	0,6199
2000	0,8283	0,8439	0,8716	0,8348
3000	0,9696	0,9726	0,9115	0,8807
4000	1,1966	1,1966	0,1043	1,0710

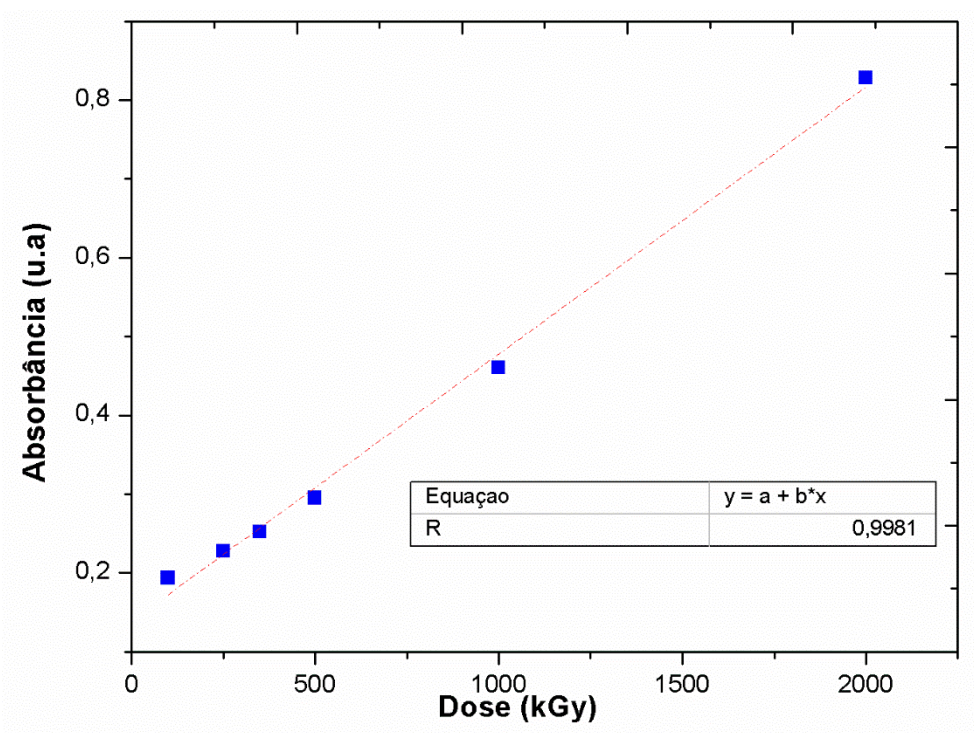
Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Após a análise dos dados correspondentes aos quatro picos, realizada através do Software PeakFit, selecionamos os dois picos 3.241 cm^{-1} e 3.271 cm^{-1} . É importante ressaltar que a presente análise realizada no PeakFit considerou formas distintas de vibrações das que foram apresentadas pelos trabalhos do Schimitberger [5,25]. Em nosso trabalho, mantivemos os picos escolhidos (3.241cm^{-1} e 3.271cm^{-1}) centrados e variamos as intensidades para realizar o ajuste da curva somatória com a experimental de cada dose analisada.

Existe uma relação linear entre intensidade de absorção e dose para doses variando de 100 e 2.000 kGy, conseguimos chegar essa conclusão após analisarmos os espectros dos dois picos escolhidos indicados nas Figuras 5.5 e 5.6 a seguir.

A Figura 5.5 indica as intensidades do pico de absorção a 3241 cm^{-1} em função da dose administrada e a regressão linear que foi realizada, indicando o coeficiente de correlação de 0,9981.

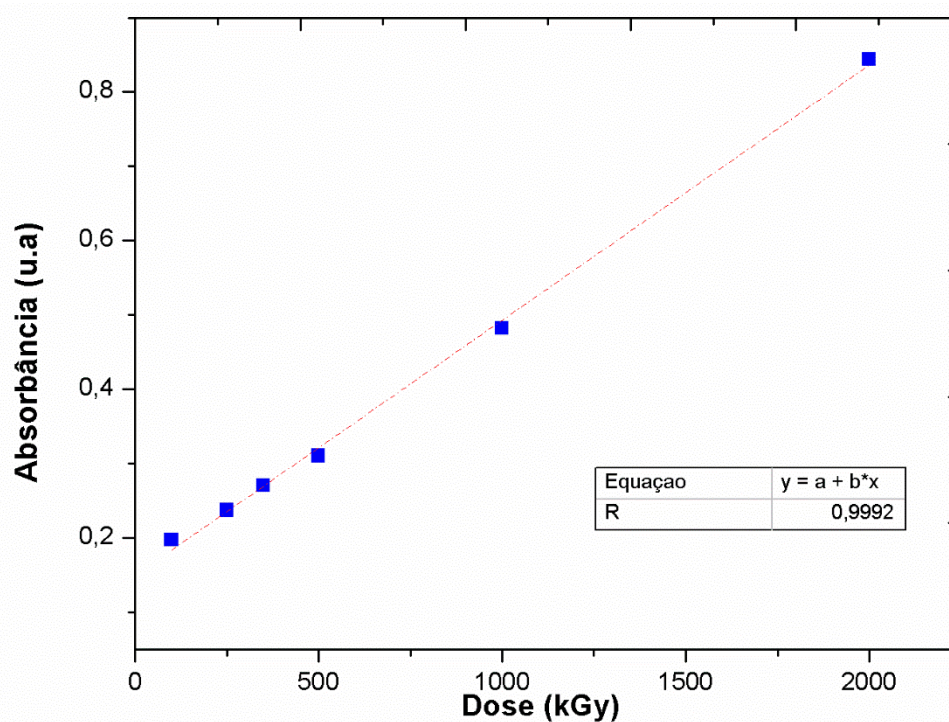
Figura: 5. 5 – Intensidade de absorção o pico de 3241 cm^{-1} em função de doses para os filmes de PBAT de 8 camadas irradiados de 100 a 2000 kGy.



Fonte: Elaborado pela autora, CUNHA, et al, 2017.

A Figura 5.6 indica a relação entre a intensidade do pico de absorção a 3271 cm^{-1} em função da dose administrada e a regressão linear que foi realizada, indicando o coeficiente de correlação de 0,9992.

Figura: 5. 6 -Intensidade de absorção do pico 3271 cm^{-1} em função de dose para os filmes de PBAT de 8 camadas irradiados de 100 a 2000 kGy



Fonte: Elaborado pela autora CUNHA, et al, 2017.

Verifica-se que a faixa de medição é uma limitação intrínseca da maioria dos sistemas dosimétricos de alta dose, justificando assim, a existência de poucos dosímetros serem capazes de medir na faixa de altas doses. Os dados fornecidos pelo ajuste linear dos dois gráficos anteriores indicam a necessidade de estudos sobre a aplicação do copolímero PBAT para dosimetria de altas doses, principalmente na faixa de 500 – 2.000 kGy. Esses resultados comprovam a viabilidade da utilização do PBAT para uso como dosímetro comercial na faixa de altas doses. A investigação da fotoluminescência (PL) e propriedades dosimétricas do poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), irradiado com altas doses de radiação gama, e a dependência da espessura dos filmes nos revelou inicialmente que, com o aumento da espessura, também temos o aumento da fotoluminescência apresentada pelos filmes. Verificou-

se que com o aumento da espessura de 38 μm para 130 μm há um aumento na intensidade de sinal RPL em torno de 3,5 vezes, quando o filme é irradiado com 500 kGy. Além disso, além do brilho de cor verde relatado anteriormente, a intensidade de RPL também pode ser usada para fins de dosimetria de altas doses, que variam de 50 a 750 kGy. A análise de deconvolução dos espectros de FTIR demonstrou que existe uma relação linear entre intensidade do pico PL e dose para doses variando de 100 e 2.000 kGy para as bandas de absorção centradas em 3.241 cm^{-1} e 3271 cm^{-1} , com coeficientes de correlação linear de 0,9981 e 0,9992, respectivamente. Esses dois resultados indicam que o PBAT tem um grande potencial para aplicações em dosimetria de alta dose gama e dispositivos de bioimagem. Dessa forma, esses resultados foram objeto de uma comunicação científica no IAEA-INIS- INAC- 2-017, conforme apresentado no apêndice A.

5.2 ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA INDUZIDA EM FILMES DE PBAT POR RADIAÇÃO DE BAIXA ENERGIA

Em meio ao desenvolvimento da pesquisa sobre as novas aplicações do PBAT na área de biomateriais, surgiu o interesse em realizar um estudo sobre os efeitos da radiação ultravioleta (baixa energia) no poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

Atualmente, alguns estudos sobre análises de degradação de materiais poliméricos utilizam a radiação gama como fonte de alta energia, para comprovarem a existência de possíveis alterações nas estruturas desses materiais. Entretanto, a radiação ultravioleta, mesmo sendo de menor energia, também é capaz de provocar modificações nas estruturas de materiais poliméricos quando eles são expostos a ela. Com efeito, observamos que a radiação UV é bem conhecida por causar degradação foto-oxidativa em materiais poliméricos. Particularmente, o copolímero PBAT apresenta dois tipos diferentes de grupos fotossensíveis, anéis de benzeno e grupos carbonila. Anéis de benzeno podem inibir fotodegradação, absorvendo a energia UV e atuando como um dissipador de energia, dissipando energia UV via movimentação de elétrons [8]. Os grupos carbonila absorvem energia da radiação UV e causam a

cisão da cadeia através de reações Norrish I e / ou Norrish II ^[9] que serão descritas no subcapítulo a seguir (5.2.1). Particularmente, a reticulação ocorre dentro do filme de PBAT devido à recombinação de radicais gerados a partir de Norrish I. Portanto, supomos que a radiação UV também pode induzir propriedades fotoluminescentes em filmes de PBAT virgens via cisão de cadeia, como no caso da irradiação gama.

Existem alguns trabalhos relacionados aos efeitos da radiação gama de alta energia no PBAT ^[5,25,95]. Porém, ainda não foi encontrado nenhum trabalho apresentando a relação destes efeitos quando esse material é exposto à radiação de UV (baixa energia). Por isso, surgiu o interesse em realizar a investigação da fotoluminescência do PBAT, induzida por radiação de baixa energia.

No presente estudo, investigamos a possibilidade de radioindução de fotoluminescência (PL) em copolímero PBAT, utilizando fótons com energias mais baixas que a da fonte gama CO-60 ($E = 1.25 \text{ MeV}$), com o objetivo de evitar custos muito elevados envolvidos na irradiação com altas doses gama. Amostras de filme de PBAT, foram produzidas pela técnica *wire-bar coating*. Essa técnica permitiu produzir amostras com área $15 \times 19 \text{ mm}^2$, na forma de filmes, com espessura de $124 \text{ }\mu\text{m}$. Os filmes foram então expostos à radiação UV ($E = 4,88 \text{ eV}$), por períodos de tempo variando de 50 a 500 horas. As irradiações foram realizadas no ar e na presença de atmosfera rica em O_2 . Uma lâmpada fluorescente UV de 8 W foi posicionada no interior do “setor” de irradiação. O tempo de irradiação foi controlado por uma Placa Arduino de microcontrolador Mega 2560Uno R3, conectada a um fotorresistor LDR, a fim de levar em conta qualquer eventual falta de energia durante a irradiação a longo prazo. As irradiações foram realizadas por períodos de tempo variando de 50 a 485 horas. Na montagem do irradiador UV a irradiância espectral de 1 hora de exposição corresponde a $147,6 \text{ mJ.cm}^{-2}$. A irradiância na superfície da lâmpada foi de $2,98 \text{ mJ.cm}^{-2}$, medida com um radiômetro calibrado UVX100E-22476 e equipado com um sensor de 254 nm. Dessa forma, o intervalo de tempo de 50 a 485 horas corresponde a um intervalo em Irradiância Espectral de $7,38$ a $71,59 \text{ J.cm}^{-2}$.

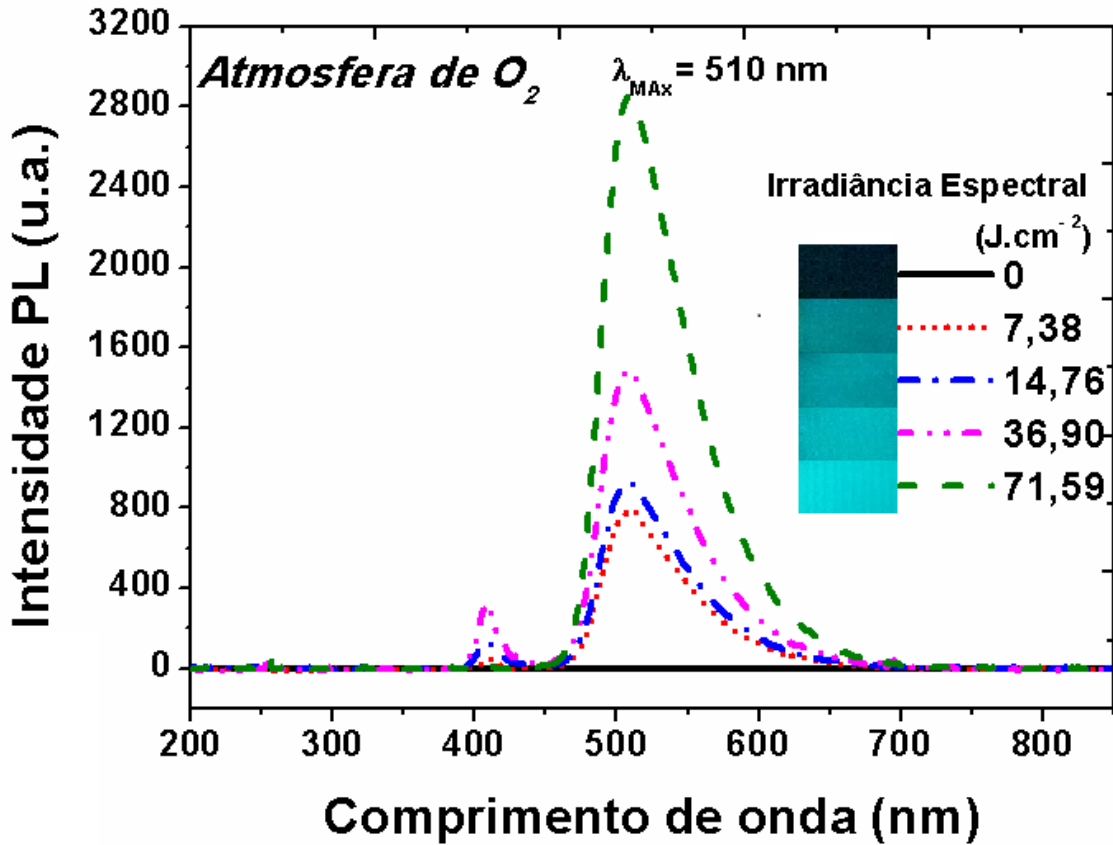
5.2.1 Caracterizações ópticas realizadas para o estudo da fotoluminescência induzida por radiação ultravioleta em filmes de PBAT.

As espectrometrias de emissão fotoluminescente (PL), absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e absorção no infravermelho (FTIR) foram utilizadas para caracterizar e realizar a investigação de fotoluminescência em filmes de PBAT, buscando compreender a relação entre irradiância espectral e intensidade emissão fotoluminescente (PL). Além disso, compreender os mecanismos por trás da fotoluminescência induzida por radiação UV.

Para se realizar tal investigação foi necessário utilizar o arranjo experimental descrito no capítulo anterior. Dividimos os filmes em dois grupos para eles serem irradiados conforme o arranjo experimental. No primeiro grupo, os filmes foram expostos à radiação UV em atmosfera enriquecida com gás oxigênio e, no segundo grupo, os filmes foram expostos à radiação UV em condições normais. Os dois grupos de filmes utilizados tiveram origem de um mesmo lote de produção. Esses filmes tinham espessuras de 124 μm , área de 15,0 x 19,0 mm^2 , foram irradiados com a radiação UV por um tempo de exposição de que variou de 50 a 485 horas.

Para análise do sinal fotoluminescente, as amostras foram excitadas com uma fonte Led de 405 nm. Os espectros de emissão fotoluminescentes foram coletados nos espectrômetros Ocean Optics USB2000 e QE65000. Nas Figuras 5.7 e 5.8 apresentamos os espectros de intensidades da fotoluminescência indicada pelos filmes irradiados, em um ambiente enriquecido com gás oxigênio, Figura 5.7, e as intensidades de fotoluminescência dos filmes irradiados no ambiente em condições normais, Figura 5.8.

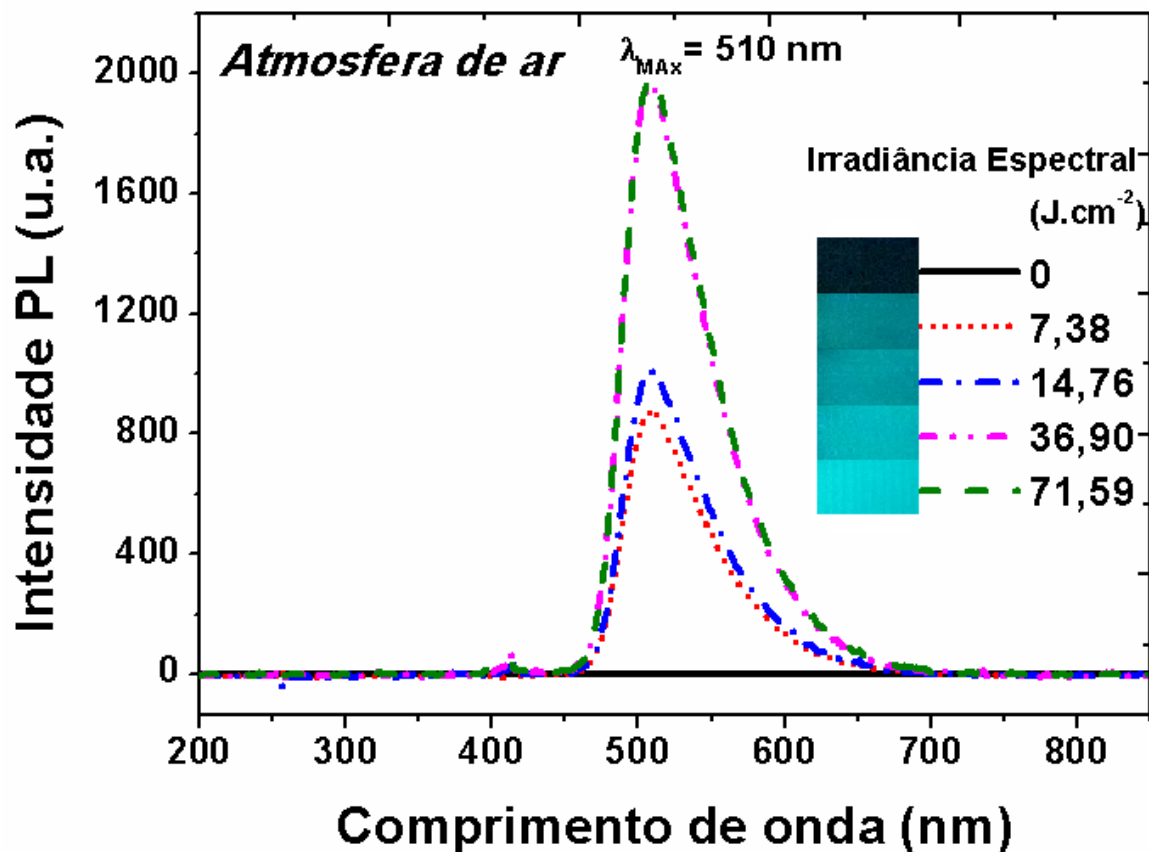
Figura: 5.7 – Intensidade da fotoluminescência dos filmes de PBAT virgem e expostos à radiação UV em um ambiente enriquecido com gás oxigênio durante 50, 100, 250 e 485 horas, indicados pelas respectivas irradiâncias espectrais de 7,38; 14,76; 36,90 e 71,59 J.cm⁻². As fotos de filmes PBAT excitadas com uma fonte Led de 405 nm foram usadas para produzir uma legenda de cores.



Em ambas situações temos a indicação das intensidades das emissões fotoluminescentes dos filmes de PBAT em função da energia do fóton. As imagens dos filmes foram usadas para fazer a legenda de cor correspondente. As amostras foram excitadas com uma fonte de Led de 405 nm. Os pequenos picos de PL observados perto de 400 nm são atribuídos à espalhamento da fonte de Led de 405 nm, que é atenuada por um filtro amarelo. Os resultados indicam que a radiação UV também pode provocar um sinal de PL nos filmes de PBAT.

Comparando-se os espectros das Figuras 5.7 e 5.8, é possível observar que as intensidades PL para amostras irradiadas com UV sob atmosfera rica em O₂ são superiores para amostras irradiadas apenas em atmosfera de ar, para tempos de irradiação superiores a 100 horas. Assim, os resultados indicam que as intensidades de PL aumentam para doses crescentes de UV.

Figura: 5.8 – Intensidades da fotoluminescência dos filmes de PBAT virgem e irradiados em um ambiente em condições normais, durante 50, 100, 250 e 485 horas. As fotos de filmes PBAT excitados com uma fonte Led de 405 nm foram usadas para indicar a cor da legenda.



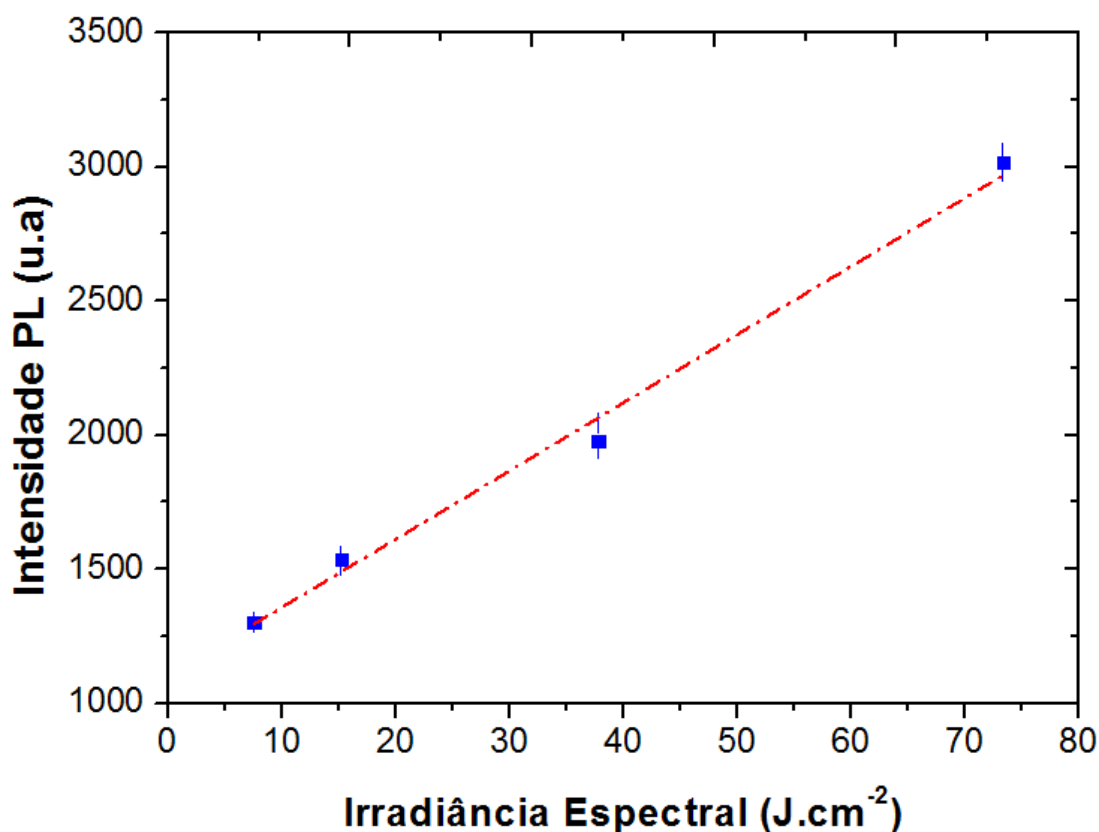
Como pode ser observado nas Figuras 5.7 e 5.8, ambos os experimentos produziram indução de fotoluminescência nos filmes PBAT. Notamos que a curva de PL para as amostras irradiadas em atmosfera comum, durante 250 horas e 485 horas, estão sobrepostas. Dessa forma, a análise das emissões de PL revelou que a irradiação UV realizada sob atmosfera de ar rico em O_2 aumenta a intensidade de PL, quando comparado a irradiações realizadas sob atmosfera de ar comum em oxigênio.

Além disso, as cores indicadas nas Figuras 5.7 e 5.8 demonstram que, além das aplicações em dispositivos de bioimagem, os filmes PBAT também podem ser usados como dosímetros radiocrômicos de radiação UV, com a cor variando de preto até o azul claro.

A Figura 5.9 apresenta a curva de intensidade PL_{MAX} x Irradiância Espectral, para os filmes irradiados sob atmosfera rica em O_2 . Dessa forma, através

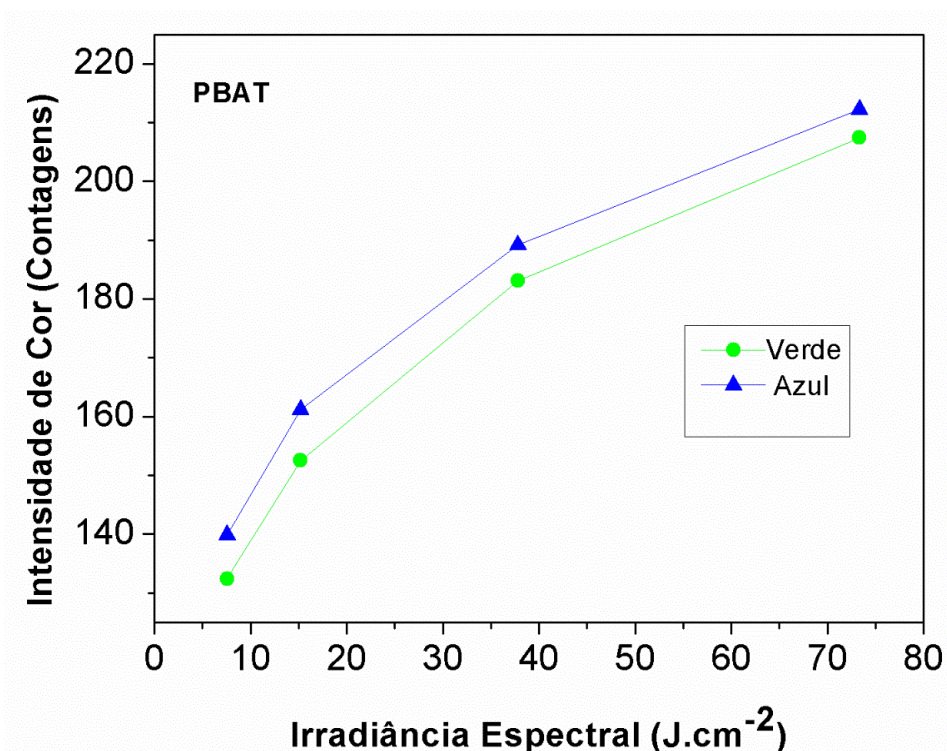
da regressão linear foi encontrado um fator de correlação de 0,9941. Pode-se constatar que existe uma relação não ambígua entre intensidade PL MÁX x Irradiância Espectral.

Figura: 5. 9 - O gráfico das intensidades da fotoluminescência (PL) e Irradiância Espectral para filmes de PBAT expostos a radiação UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em atmosfera rica em O₂ ao serem excitados com uma fonte Led de 405 nm.



As correspondentes intensidades azul e verde, obtidas por análise de cores (RGB) da legenda da cor mostrada na Figura 5.7, também são plotadas como função da irradiância espectral Figura 5.9. Portanto, podemos observar, através desses resultados, que as componentes verde e azul também podem ser usadas para dosimetria UV conforme indicado na Figura 5.10.

Figura: 5. 10 - Gráfico da correspondência entre as cores azul e verde e as intensidades obtidas pela análise de cor (RGB) na legenda da cor mostrada na Figura 5.7.



A Figura 5.10 indica a correspondência entre as cores azul e verde e as intensidades obtidas pela análise de cor (RGB) na legenda da cor mostrada. Através desses resultados, acreditamos que essa correspondência apresentada entre as cores verde e azul é um resultado que nos permite indicar a aplicação do PBAT em dosimetria. Nesse contexto, essas características radiocrômicas dos filmes de PBAT podem ter aplicações interessantes em dispositivos, para a determinação de altas doses de UV provenientes do sol em tempo real.

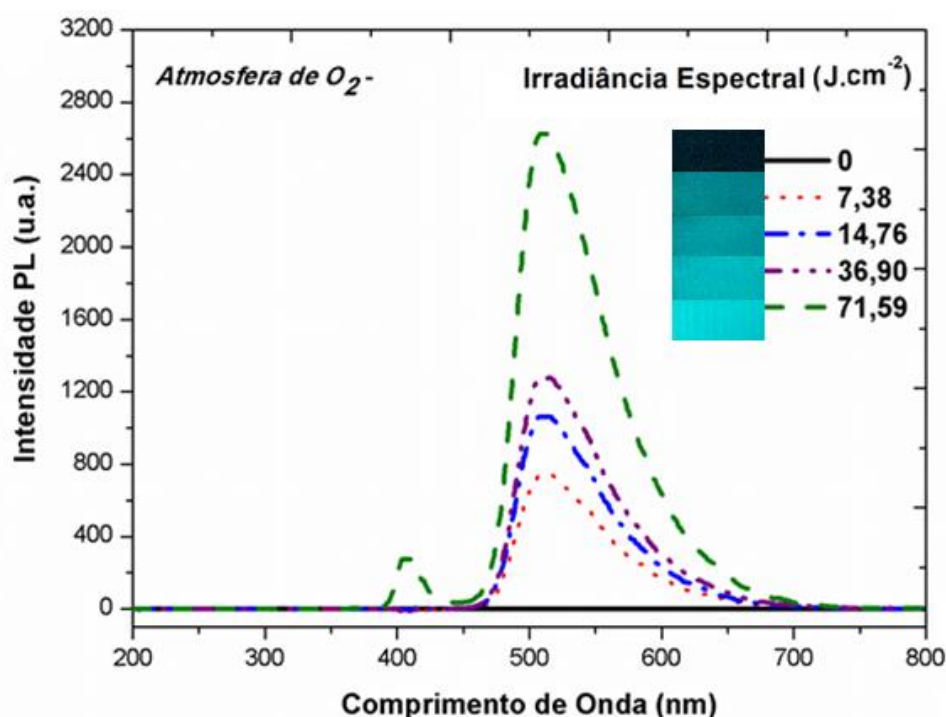
Após identificarmos essas características radiocrômicas dos filmes de PBAT e com isso buscarmos aplicações dosimétricas, realizamos novas caracterizações nesses filmes.

O objetivo em realizar essas novas caracterizações foi verificarmos se existiria a ocorrência de alterações nas propriedades óticas, após esses filmes serem armazenados no escuro, à temperatura ambiente, durante meses ou até um ano e meio após serem irradiados. Portanto, entendemos que esse é um bom parâmetro para se avaliar um material, com o tempo de armazenamento, ou seja, o tempo de

vida. Para tal, foram obtidos alguns espectros de fotoluminescência desses filmes de PBAT.

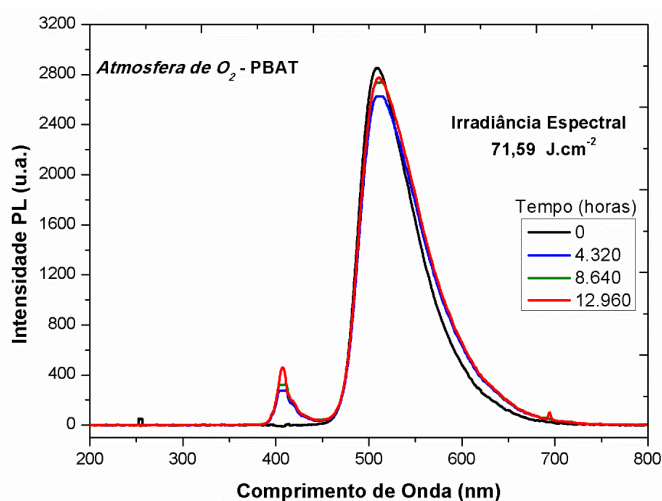
Dessa forma, repetimos as caracterizações de espectroscopia de emissão fotoluminescente (PL) nas amostras 12.960 horas após o término da exposição à radiação ultravioleta, com o intuito de verificar se existia um decaimento do sinal fotoluminescente, as amostras foram excitadas com uma fonte Led de 405 nm.

Figura: 5. 11- Os espectros das intensidades da fotoluminescência dos filmes de PBAT virgem e expostos à radiação ultravioleta durante 50, 100, 250 e 485 horas em um ambiente de atmosfera enriquecida em oxigênio. Essas intensidades foram medidas 12.960 horas após o término das irradiações ao excitarmos os filmes com uma fonte Led de 405 nm.



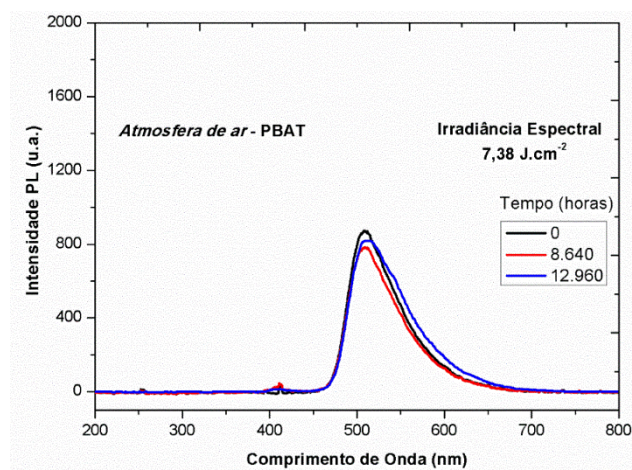
Pode se verificar pelo espectro indicado na Figura 5.11 que a princípio não houve uma redução considerável na intensidade de emissão de sinal PL apresentada pelos filmes. Para realizarmos uma análise comparativa, utilizamos duas amostras dos filmes, sendo uma com o maior tempo de exposição à radiação, correspondendo a 485 horas sendo esta irradiada em atmosfera enriquecida com oxigênio, conforme indicado pela Figura 5.12. A outra amostra de filme utilizada foi a de menor tempo de exposição à radiação correspondendo a 50 horas sendo esta irradiada em um ambiente com atmosfera comum em oxigênio, conforme indicado pela Figura 5.13.

Figura: 5. 12- Os espectros das intensidades da fotoluminescência do filme de PBAT expostos à radiação ultravioleta durante 485 horas em um ambiente de atmosfera enriquecida em oxigênio. Essas intensidades foram medidas por um intervalo de tempo que variou de 0 a 12.960 horas após o término das irradiações ao excitarmos os filmes com uma fonte Led de 405 nm.



Ao analisarmos o espectro de PL indicado pela Figura 5.12, podemos verificar que houve uma pequena diminuição da intensidade PL após aproximadamente 4 000 horas, se comparada com a medida realizada no dia em que foi finalizado o processo de irradiação, indicada na legenda como zero. Entretanto, o espectro também indica um pequeno aumento das intensidades PL para as medidas realizadas após um intervalo de tempo de aproximadamente um ano e meio (12.960 horas). Acreditamos que essa pequena oscilação está relacionada com o arranjo experimental montado para realizar as medidas.

Figura: 5. 13- Os espectros das intensidades da fotoluminescência do filme de PBAT expostos à radiação ultravioleta durante 50 horas em um ambiente de atmosfera comum em oxigênio. Essas intensidades foram medidas por um intervalo de tempo que variou de 0 a 12.960 horas após o término das irradiações ao excitarmos os filmes com uma fonte Led de 405 nm.



Os espectros da Figura 5.13 também indicaram pequenas variações nas intensidades PL ao compararmos as medidas realizadas em intervalos de aproximadamente 4000 horas. Entretanto, ainda que a amostra utilizada na Figura 5.13 tenha sido analisada em um ambiente comum de atmosfera em oxigênio e tenha sido irradiada por um tempo de apenas 50 horas sob radiação ultravioleta, de modo geral, ela também não indicou variações significativas nas intensidades de fotoluminescências, assim como a amostra analisada anteriormente na Figura 5.12 irradiada por um tempo de 485 horas em um ambiente de atmosfera enriquecida em oxigênio.

Com esses resultados indicados pelas Figuras 5.12 e 5.13, entendemos que pela ausência de alterações significativas nas intensidades desses espectros de fotoluminescência dos filmes de PBAT, após serem armazenados no escuro e a temperatura ambiente, podemos concluir que esse material apresentou estabilidade no período de tempo de aproximadamente um ano e meio (12.960 horas), ou seja, não ocorreu perda considerável na intensidade de sinal da (PL) com o passar do tempo.

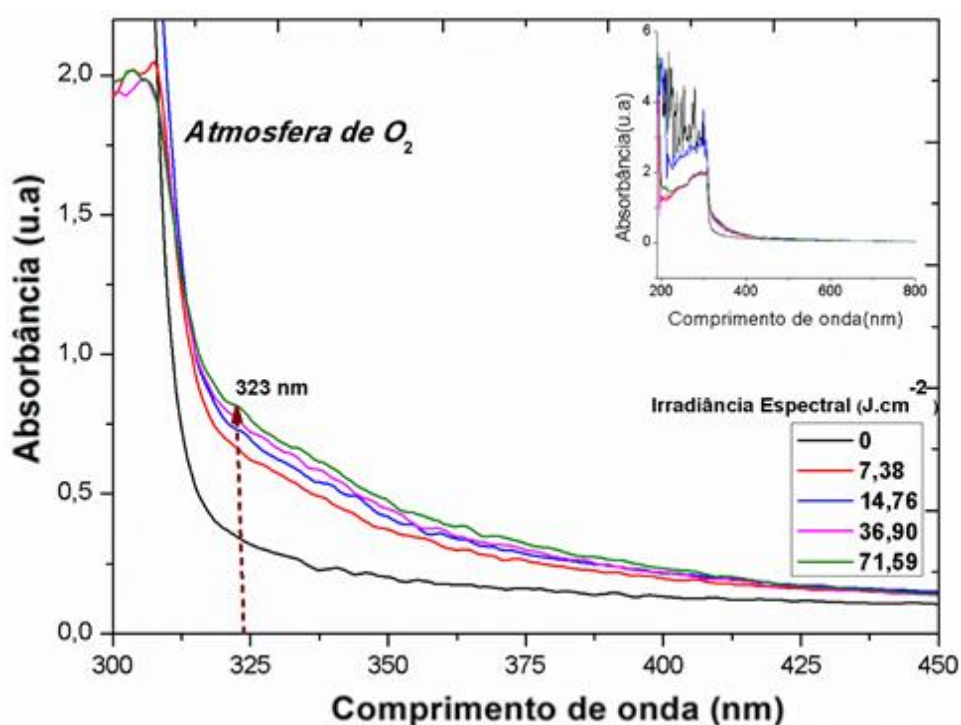
Após analisarmos todos os resultados encontrados através dos espectros de emissão fotoluminescente dos filmes de PBAT, iniciamos a etapa em que buscamos realizar estudos dos espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e absorção no infravermelho (FTIR) desses filmes, com o objetivo de compreender os fenômenos radioinduzidos que ocorrem nas bandas de absorção desse material, causados pela radiação ultravioleta.

Sabemos que esse material é constituído por grupos cromóforos que são responsáveis pela absorção eletrônica e emissão de Luz ^[25]. Essa absorção eletrônica pode ocorrer quando os fótons são promovidos a estados energéticos mais excitados. Assim, esses fótons podem relaxar através de processos radiativos emitindo luz (fluorescência e fosforescência) ou também podem relaxar através de processos não radioativos ^[96].

Esses grupos cromóforos presentes no PBAT indicam uma faixa de absorção do PBAT entre 300 - 350 nm e são representados pelo grupo éster. Isso justifica o fato de os dois espectros de absorção que serão apresentados a seguir pelas Figuras 5.14 e 5.16 indicarem de um pico máximo em 323 nm. Como esse pico

indica uma relação crescente entre a absorção e a dose de radiação UV recebida, acreditamos que esse resultado ocorra em função da fotodegradação do PBAT. Por esse motivo analisamos também os espectros que relacionam a absorbância e o tempo de irradiação a que os filmes foram expostos, esses espectros são apresentados pelas Figuras 5.15 e 5.17.

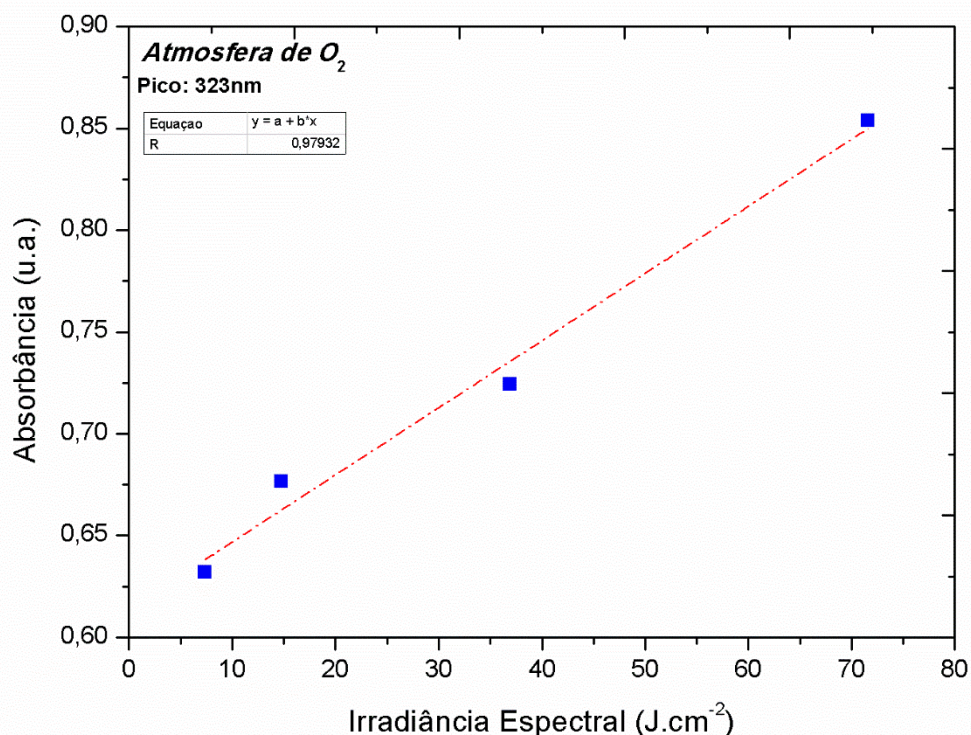
Figura: 5. 14- Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de PBAT virgem e expostos a radiação UV em um ambiente enriquecido com gás oxigênio durante 50, 100, 250 e 485 horas.



Os espectros de absorção das amostras irradiadas em atmosfera enriquecida em oxigênio indicam que existe uma possível banda de absorção crescente, em função da dose recebida em aproximadamente 323 nm, indicando os cromóforos que são representados pelos grupos de éster.

Como esse resultado nos indicou a existência da relação crescente entre absorção e dose, decidimos analisar os espectros dessas amostras relacionando as intensidades da absorbância com o tempo de absorção, conforme indicado pela Figura 5.15 a seguir.

Figura: 5. 15 - O gráfico das intensidades da absorbância e Irradiância Espectral para filmes de PBAT expostos à radiação UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em atmosfera rica em O₂.



Para realizar essa análise, escolhemos o pico máximo indicado na Figura 5.14 igual a 323 nm, onde verificamos o aumento de uma possível banda de absorção. Assim, conforme apresentado na Figura 5.15, identificamos a existência de uma relação linear não ambígua do fator de correlação de 0,97 entre absorbância e o tempo de irradiação, para os filmes que foram expostos a radiação ultravioleta em ambiente de atmosfera enriquecido de oxigênio.

Demos sequência em nosso trabalho realizando as mesmas análises nos espectros de absorção das amostras que foram irradiadas em atmosfera comum de oxigênio, como indicam as Figuras 5.16 e 5.17 a seguir.

Figura: 5. 16 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de PBAT virgens e expostos à radiação UV em atmosfera comum de oxigênio durante 50, 100, 250 e 485 horas.

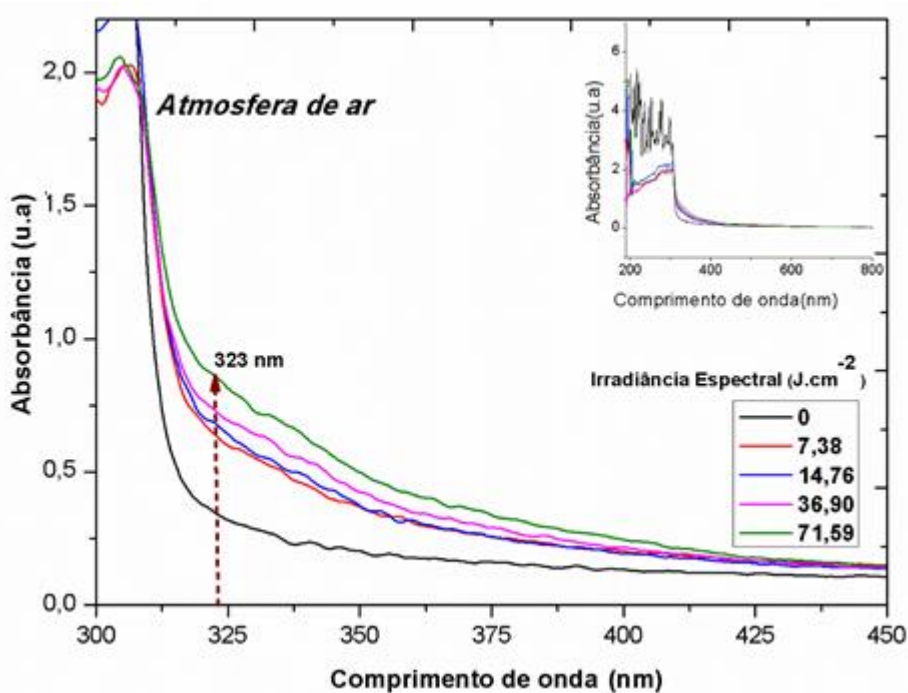
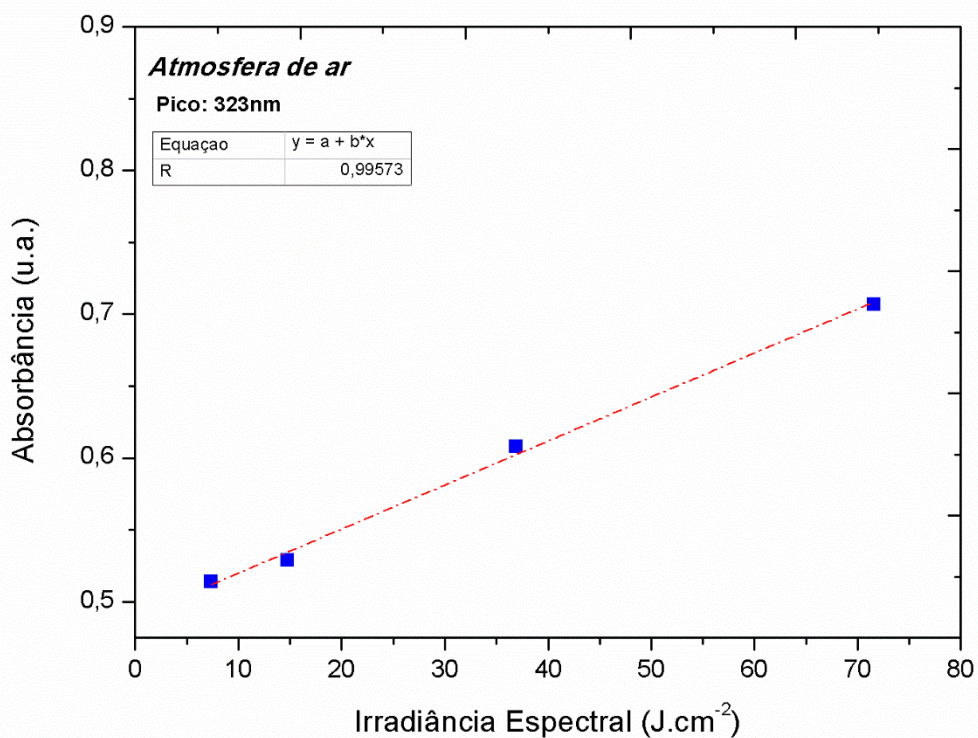


Figura: 5. 17 - O gráfico das intensidades da absorbância e Irradiância Espectral para filmes de PBAT expostos a UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em atmosfera comum.



Conforme apresentado pela Figura 5.16, os filmes que foram irradiados em atmosfera comum de oxigênio também indicaram uma relação crescente entre absorvância e dose de radiação ultravioleta. A mesma banda de absorção indicada no pico 323 nm é observada também nessas condições, ou seja, em atmosfera comum de oxigênio. Por isso, realizamos a análise entre a absorvância e o tempo de irradiação também para os filmes que foram irradiados em atmosfera comum de oxigênio.

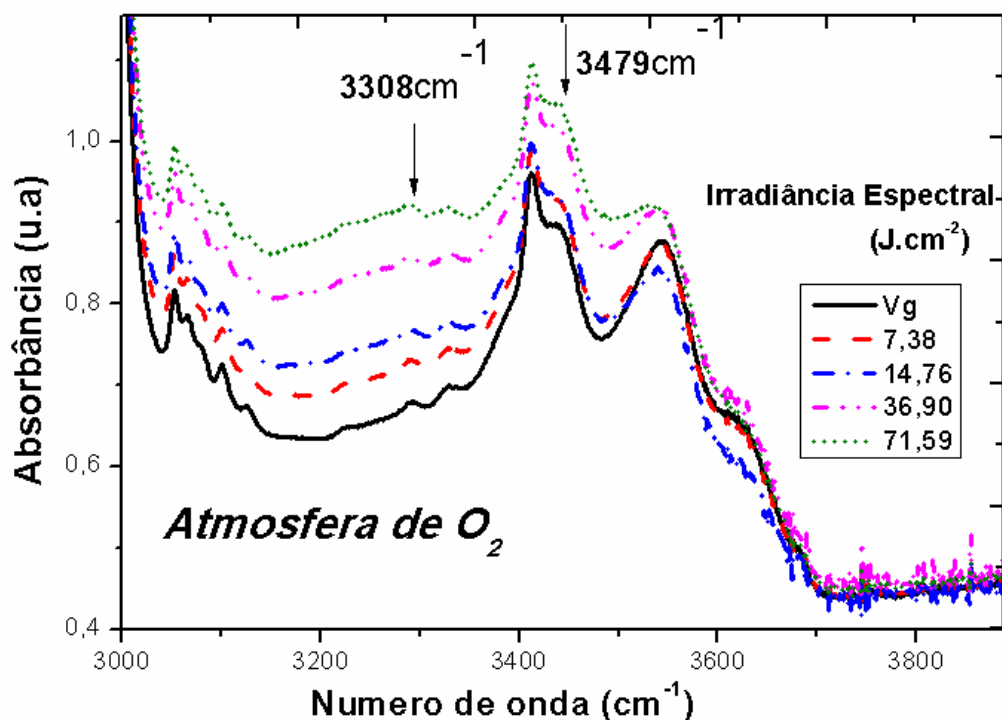
Analisando a Figura 5.17, comprovamos que a relação de linearidade não ambígua entre absorvância e o tempo de irradiação, também ocorre para os filmes que foram irradiados em atmosfera comum de oxigênio. O ajuste linear realizado indicou um fator de correlação de 0,99 conforme indicado pelo espectro da Figura 5.17.

Portanto, através dos espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) analisados para os filmes de PBAT, podemos afirmar que a relação de linearidade não ambígua entre absorvância e tempo de irradiação ficou comprovada após verificarmos que os dois coeficientes de linearidades dos espectros de absorvância e dose indicados nas Figuras 5.14 e 5.16 foram superiores a 0,9.

Nesse contexto, para compreendermos um pouco mais sobre os efeitos da radioindução no PBAT causado pela radiação UV, daremos início as apresentações dos resultados encontrados para as análises feitas nos espectros de absorção no infravermelho (FTIR), os quais são fundamentais na compreensão das bandas de absorção.

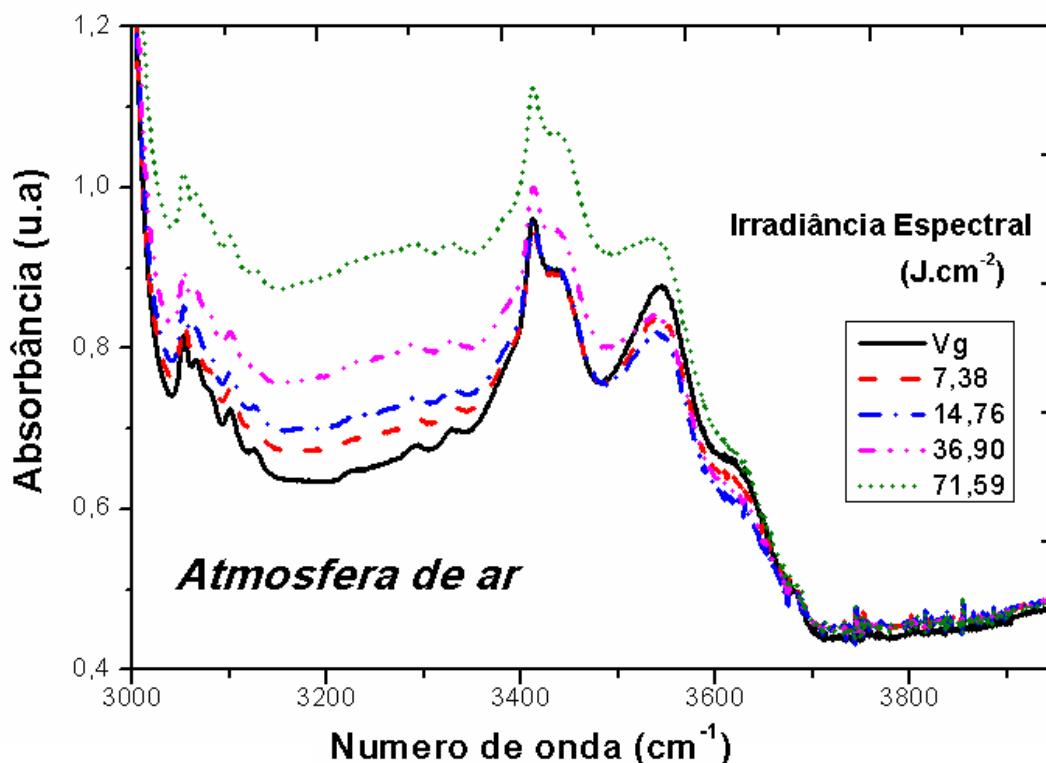
Nas Figuras 5.18 e 5.19 são expostos os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das amostras de PBAT irradiadas em atmosfera rica em O₂ e atmosfera ambiente, para números de onda que variam entre 3.000 cm⁻¹ e 3900 cm⁻¹ coletados em até 2 horas após o término da irradiação.

Figura: 5. 18 Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes de PBAT virgens e expostos à radiação UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em atmosfera rica em O₂.



A variação geral dos espectros para valores crescentes de irradiância espectral UV é particularmente similar aos relatados para o aumento de doses gama em de filmes de PBAT [5]. Pode-se observar que há um aumento mais intenso das intensidades nas bandas de absorção entre 3100 e 3700 cm⁻¹, para doses crescentes de UV. Certamente, isso é atribuído ao aumento das intensidades de absorção indicadas pelos picos 3308 cm⁻¹ e 3479 cm⁻¹. Essas bandas de absorção podem ser atribuídas ao estiramento da molécula OH e estiramento N-H nas moléculas NH₂ em aminas aromáticas, respectivamente. Como no caso da irradiação gama [5], a fotoluminescência observada no PBAT irradiado com UV também é originada pela agregação de moléculas NH₂ nos hidrocarbonetos aromáticos após a cisão da cadeia, como consequência da absorção de energia UV por grupos carbonila via reações Norrish I e /ou Norrish II [9]. A cisão de cadeia ocorre quando a ligação entre um grupo carbonila e um hidrogênio do carbono é quebrada. A seguir temos os espectros de (FTIR) dos filmes de PBAT virgens e os que foram expostos à radiação UV.

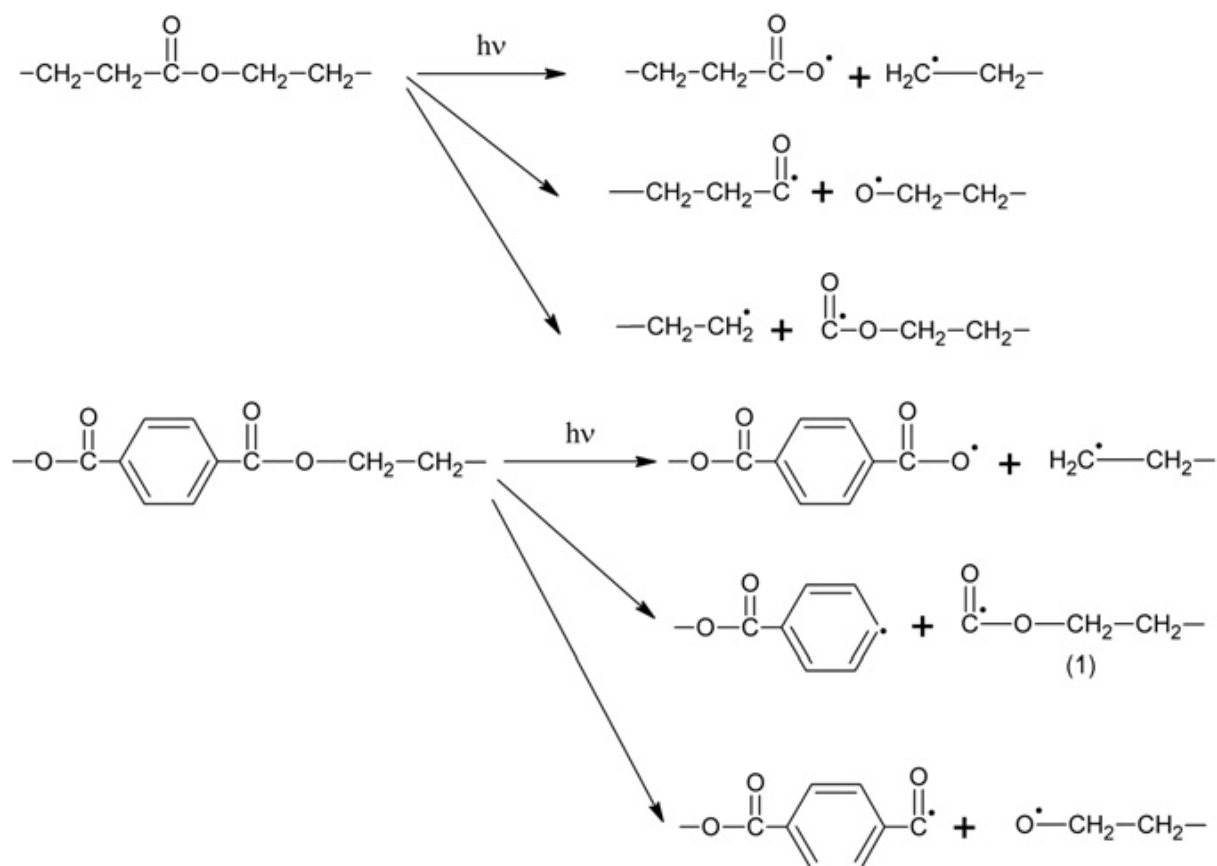
Figura: 5.19 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes de PBAT virgens e expostos à radiação UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em condições normais de atmosfera.



Através dos espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes de PBAT virgens e expostos à radiação UV durante 50, 100, 250 e 485 horas, em condições normais de atmosfera indicado pela Figura 5.18, podemos constatar novamente uma relação crescente das intensidades nas bandas de absorção entre 3100 e 3700 cm⁻¹, para doses crescentes de UV, assim como foi constatado para os filmes que foram irradiados em atmosfera enriquecida em oxigênio.

Como já definimos que esse aumento correspondente as intensidades dessa banda de absorção se devem ao estiramento da molécula OH em moléculas NH₂ e o estiramento N-H em aminas aromáticas, utilizamos os diagramas esquemáticos das Figura 5.20 e 5.21 para indicar a reação Norrish I e Norrish II. Certamente, o fenômeno radioinduzido também pode ser formado pela junção das moléculas NH₂ nos hidrocarbonetos aromáticos após a cisão da cadeia, como consequência da absorção de energia UV por grupos carbonila via reações Norrish I e /ou Norrish II.

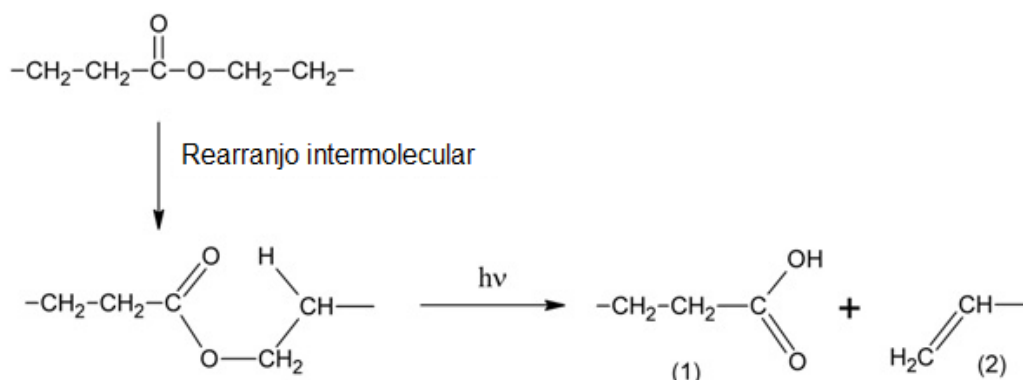
Figura: 5. 20 - Diagrama esquemático da Reação Norrish I para a estrutura do PBAT.



Fonte: KIJCHAVENGKULA, et al, 2010.

As reações Norrish I mostradas na Figura 5.20 indicam um processo de fotodegradação polimérica ao produzirem radicais carbonílicos, os quais podem reagir com radicais alcóxi formando assim grupos de éster. Já na reação Norrish II mostrada na Figura 5.21, existe a formação de uma ligação C=C na extremidade da cadeia contribuindo assim para o processo de cisão de cadeia. De acordo com os esquemas de radiodegradação mostrados nas Figuras 5.20 e 5.21, podemos inferir que a formação de aminas aromáticas no PBAT irradiado com UV ocorre somente pela reação Norrish I.

Figura: 5. 21 - Diagrama esquemático da Reação Norrish II para a estrutura do PBAT.

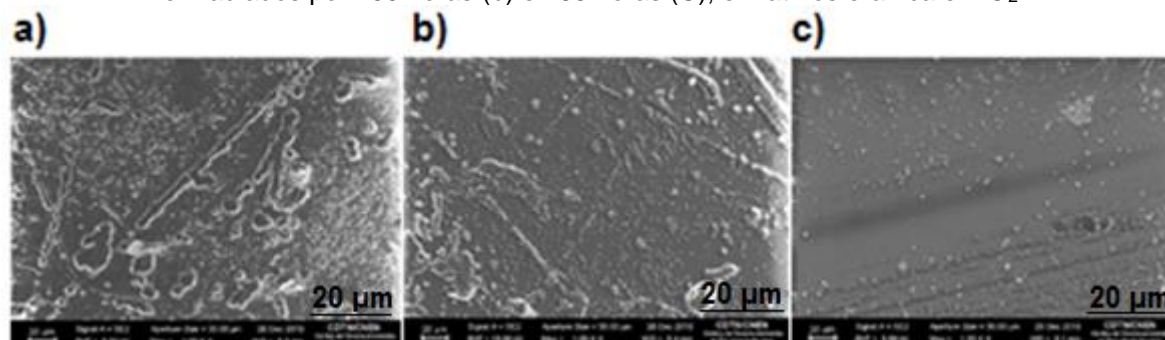


Fonte: KIJCHAVENGKULA.; et al, 2010.

Através da Figura 5.21, pode se verificar que a degradação do PBAT após a exposição à radiação UV está diretamente relacionada à cisão de cadeias. Essa cisão de cadeias consiste no rompimento de ligações químicas covalentes, que pode ocorrer tanto na cadeia principal quanto na cadeia lateral. Esse rompimento de ligações será responsável pelo surgimento dos radicais livres, os quais induzem o aumento na cisão de cadeias. Além disso, a absorção de umidade dentro das regiões amorfas do PBAT pode causar o inchaço e gerar um stress na interface da estrutura em regiões amorfas e cristalinas, podendo indicar sinais de microcavitação [97].

Com o objetivo de avaliar as alterações morfológicas provocadas pela exposição de filmes de PBAT à radiação UV sob atmosfera rica em O₂, realizamos análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras virgens e amostras irradiadas durante 250 e 485 horas. As micrografias obtidas pelo (MEV) são mostradas nas Figuras 5.22 (a), 5. 22 (b) e 5.22 (c), respectivamente.

Figura: 5. 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes de PBAT: virgens(a) e irradiados por 250 horas (b) e 485 horas (C), em atmosfera rica em O₂.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Através da micrografia eletrônica de varredura (MEV) do filme PBAT virgem, ao analisarmos a Figura 5.22 (C) é possível ver algumas partículas dispersas que possivelmente ocorrem devido à presença de partículas poliméricas não dissolvidas. As estruturas em linha reta observadas em todas as imagens foram formadas pelos sulcos micrométricos presentes no dispositivo de revestimento em barra do equipamento K303. Observa-se que, em geral, a quantidade de partículas dispersas diminui à medida que a dose de UV aumenta. Essa redução de partículas está atribuída a redução da parte reticular/lamelar da estrutura polimérica.

Finalmente, concluímos que a montagem de uma instalação de irradiação UV, é muito mais barata que uma instalação de altas doses gama, porque não requer instalações especiais com proteção contra a radiação. Além disso, uma fonte gama de alta atividade gera um alto custo em relação à de UV. Para fins de comparação, a intensidade de emissão fotoluminescente (PL) obtida com uma dose gama de 150 kGy (energia dos fótons = 1250 keV) é comparável a uma irradiação UV de 73,4 J.cm⁻², ou seja, 485 horas de exposição no irradiador UV com uma lâmpada UV de 8 Watts (energia dos fótons = 4,88 eV).

O mecanismo por trás da foto-indução por ultravioleta apresentadas na fotoluminescência (PL) dos filmes PBAT parece ser semelhante ao da irradiação gama. No entanto, a quantidade de processos de reticulação envolvidos em ambos os tipos de irradiação pode ser diferente, porque os fótons UV são absorvidos principalmente por carbono terciário já fótons gama são também absorvidos por ligações simples e duplas de carbono. É bom ressaltar que a reticulação de cadeias desempenha um papel importante na intensidade de fotoluminescência, que pode ser radioinduzida pela radiação gama e UV^[5].

Descobrimos que um filme de copoliéster aromático alifático biodegradável PBAT não fotoluminescente torna-se fotoluminescente após exposição prévia a uma lâmpada UV fluorescente de 8 W, por um tempo superior a 50 horas. A emissão fotoinduzida da (PL) em 500 nm é obtida excitando-se os filmes PBAT com uma fonte Led de 405 nm. A irradiação UV realizada sob atmosfera de ar rica em O₂ aumenta a produção de (PL), quando comparada com as irradiações realizadas no ar. Os dados de (FTIR) revelaram que o mecanismo por trás da fotoindução UV das características de (PL) é semelhante ao mecanismo sugerido para a rádio indução gama, isto é, a

formação de aminas aromáticas por ligação de moléculas NH_2 aos anéis de benzeno, via cisão de cadeias. A relação intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e irradiância espectral pode ser ajustada por uma função linear. Após a decomposição da emissão de fotoluminescência (PL) em componentes de cor (RGB), os componentes verde e azul podem ser usados para executar a dosimetria UV. Agora é possível produzir um novo e barato polímero fotoluminescente biodegradável, usando instalação de irradiação UV de baixo custo, que pode encontrar aplicações na injeção de remédios em locais específicos do corpo humano, dispositivos de bioimagem e também na dosimetria 2D para altas doses de UV.

Esses resultados foram publicados no MRS Advances @ 2019 *Materials Research Society*, conforme apresentado no apêndice B deste trabalho.

5.3 INVESTIGAÇÃO DA FOTOLUMINESCENCIA RADIOINDUZIDA POR RADIAÇÃO UV E GAMA EM BIOPLÁSTICOS FEITOS À BASE DE AMIDO

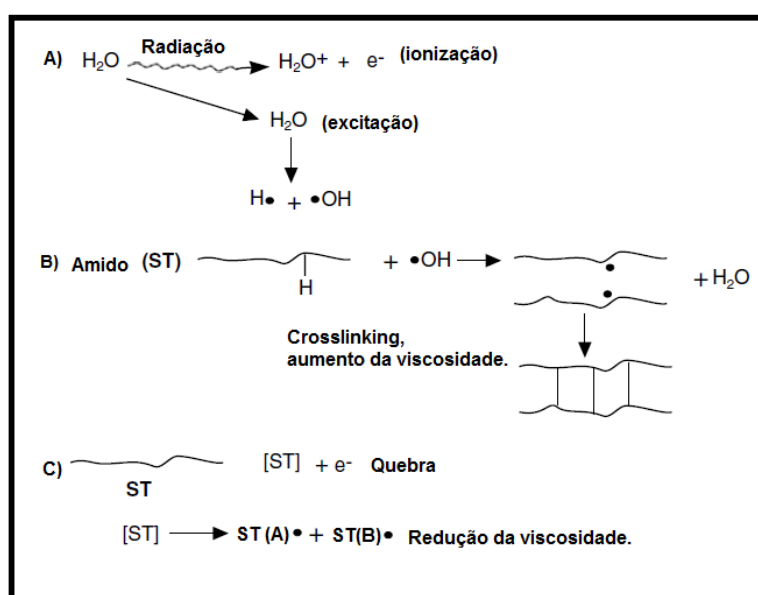
A indução de características fotoluminescentes em copolímeros biodegradáveis por irradiação com doses gama elevadas, acima de 100 kGy, foi primeiro relatada por Schimitberger, T. et al. (2014) [5]. Os copolímeros PBAT, não apresentam propriedades fotoluminescentes antes de serem expostos à radiação gama. Entretanto, após serem expostos à radiação gama, esses copolímeros apresentam um pico de emissão fotoluminescente (PL) centrado em 490 nm, quando foto-excitados com uma fonte Led. E assim, comprovaram-se características fotoluminescentes nos copolímeros de PBAT. Os autores atribuíram o aparecimento dessas características fotoluminescentes à formação de aminas aromáticas, que são produzidas pela agregação de moléculas de NH_2 nos hidrocarbonetos aromáticos durante a irradiação. Um fenômeno análogo em cristais de vidro inorgânicos é bem conhecido como Radiofotoluminescência (RPL) e tem sido amplamente utilizado para dosimetria de radiações desde 1950 [98]. Assim, o copolímero PBAT irradiado com radiação gama é agora conhecido como o primeiro material polimérico com características (RPL). Recentemente, outro copolímero foi relatado na literatura com as mesmas propriedades do (RPL), porém induzido por radiação de raios X [14].

A (RPL) em materiais orgânicos pode encontrar aplicação também em dispositivos de bioimagem, devido à alta intensidade de emissão fotoluminescente (PL) quando comparado com cristais inorgânicos. Por isso, decidimos investigar outros materiais poliméricos biodegradáveis que pudessem apresentar características de (RPL). Com base nos estudos realizados com o PBAT, onde as amins aromáticas são formadas durante a irradiação gama pela agregação de moléculas NH₂ nos hidrocarbonetos aromáticos, o amido foi escolhido tendo em vista a presença de vários anéis de carboidrato em seus monômeros.

Atualmente, o amido vem sendo considerado um biomaterial promissor por apresentar vários atrativos, não apenas do ponto de vista ambiental, por ser oriundo de fontes renováveis, mas também pelo baixo custo e fácil acesso. Por isso, surge o interesse em realizar uma investigação sobre as características ópticas desse material, após exposição à radiação gama (alta energia) e ultravioleta (baixa energia).

Sabemos que a radiação ionizante pode causar alterações na estrutura molecular do amido, e que essas alterações podem ocorrer através da cisão de cadeias poliméricas. Essa cisão de cadeias pode ocorrer na água através da produção de radicais livres, uma vez que o amido também é constituído por água.

Figura: 5. 23 - Efeito da radiação ionizante no amido (A) e (B) *Cross-linking* e (C) degradação



Fonte: BHAT e KARIM, 2009.

Como pode ser verificado na Figura 5.23, a exposição à radiação ionizante pode provocar a formação de ligações químicas cruzadas ou *Cross-linking* na estrutura polimérica [99]. O amido é constituído por duas moléculas de glicose: a amilose e a amilopectina, que apresentam diferentes formas estruturais. Dessa forma, ainda que sejam evidentes os efeitos da radiação ionizante na estrutura molecular do amido, alguns relatos na literatura, Chung & Liu (2010) [99], indicam que a radiação atua nas regiões amorfas e cristalinas do material. Entretanto, a amilopectina apresenta um maior grau de polimerização que possibilita uma maior mobilidade molecular se comparada com a amilose.

Nesse contexto, com o objetivo de se conhecer cada vez mais as propriedades desses materiais poliméricos biodegradáveis, decidiu-se produzir filmes de bioplásticos à base de amido. E a partir daí realizar estudos relacionados as propriedades ópticas desses materiais. Buscou-se através dos estudos descobrir novas aplicações dosimétricas para esses materiais. Assim, o presente trabalho apresenta um estudo sobre a produção e caracterização fotoluminescente de filmes poliméricos biodegradáveis à base de amido, após exposição à radiação ionizante.

Apresentamos os resultados da seguinte maneira: primeiro apresentamos e discutimos os resultados encontrados para os efeitos radioinduzidos pela radiação ultravioleta nos filmes de amido, presentes no subcapítulo 5.3.1. E ao final, apresentamos e discutimos os resultados encontrados para os efeitos radioinduzidos pela radiação gama nos filmes de amido, presentes no subcapítulo 5.3.2

5.3.1 - Estudo da fotoluminescência induzida por radiação ultravioleta em polímeros biodegradáveis produzidos à base de amido de batata, mandioca e milho.

Após comprovarmos os efeitos na radiação ionizante ultravioleta nos filmes de PBAT, seguimos nosso estudo sobre os efeitos deste tipo de radiação ionizante em filmes de bioplásticos feitos à base de amido.

A descrição da produção dos filmes foi realizada no capítulo anterior. Utilizando a técnica de *casting*, foi possível produzir filmes transparentes com

espessuras na faixa de 220 μm . Os filmes de amido foram produzidos com a adição de plastificante, com o objetivo de aumentar a flexibilidade.

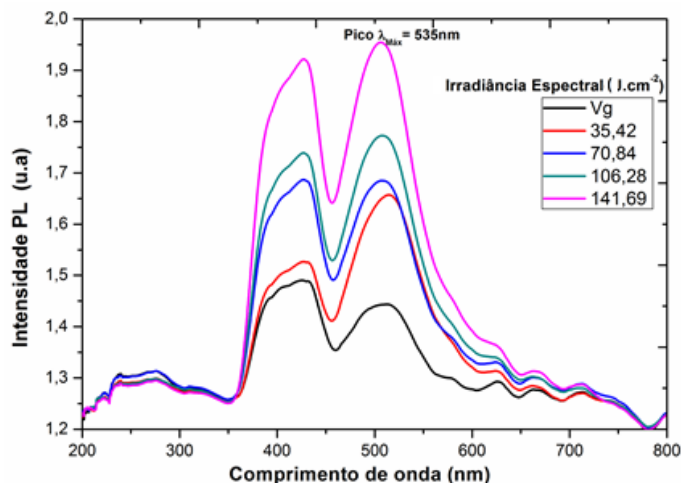
Ao final da produção dos filmes de bioplásticos feitos à base de amido, caracterizamos alguns ainda virgens e descobrimos que inicialmente eles não apresentam propriedades fotoluminescentes. Após a confirmação desse fato, surgiu o interesse em irradiá-los como objetivo de realizar uma investigação sobre os efeitos da radiação ionizante sobre os mesmos.

As irradiações dos filmes de bioplásticos foram realizadas no arranjo experimental descrito também no capítulo anterior. Após o término da exposição da radiação, aplicou-se as técnicas de caracterizações, considerando um intervalo de tempo máximo de duas horas.

Utilizamos filmes feitos de amido de batata, mandioca e milho, que inicialmente não mostram propriedades fotoluminescentes. Eles foram expostos a um feixe de radiação de baixa energia. Após a irradiação, os filmes foram fotoestimulados com um Led de 405 nm, revelando picos de emissões fotoluminescentes centrados em 535 nm.

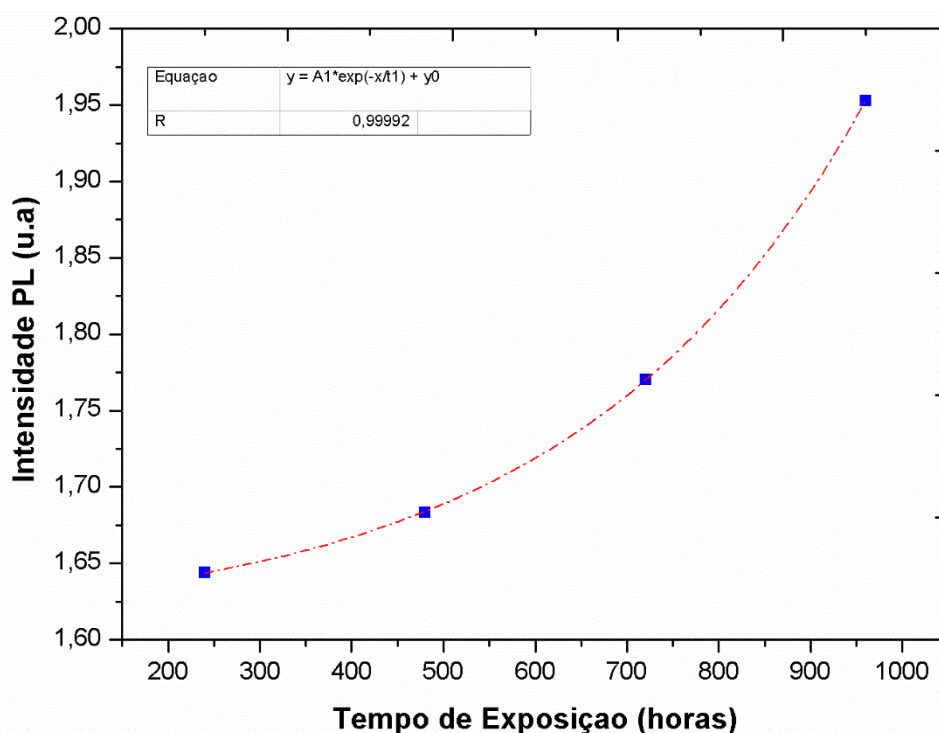
O gráfico abaixo indica os espectros fotoluminescentes dos filmes de bioplásticos feitos à base de amido de batata, após serem expostos a radiação ultravioleta durante um intervalo de tempo superiores a 240 horas, indicando uma correspondência em irradiância espectral superiores a $35,42 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ conforme indica a Figura 5.24.

Figura: 5. 24 - Espectros de emissões fotoluminescentes de filmes de amido de batata virgem e amostras irradiadas por uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral variando de $35,42$ a $141,69 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.



O espectro indicado pela Figura 5.24 apresenta um pico máximo de emissão próximo de 535 nm, sendo crescente para as amostras analisadas ao indicar um aumento na intensidade de emissão (PL). Por isso, decidimos realizar a análise da relação entre a intensidade fotoluminescente (PL) emitida pelos filmes e o tempo de exposição à radiação ultravioleta.

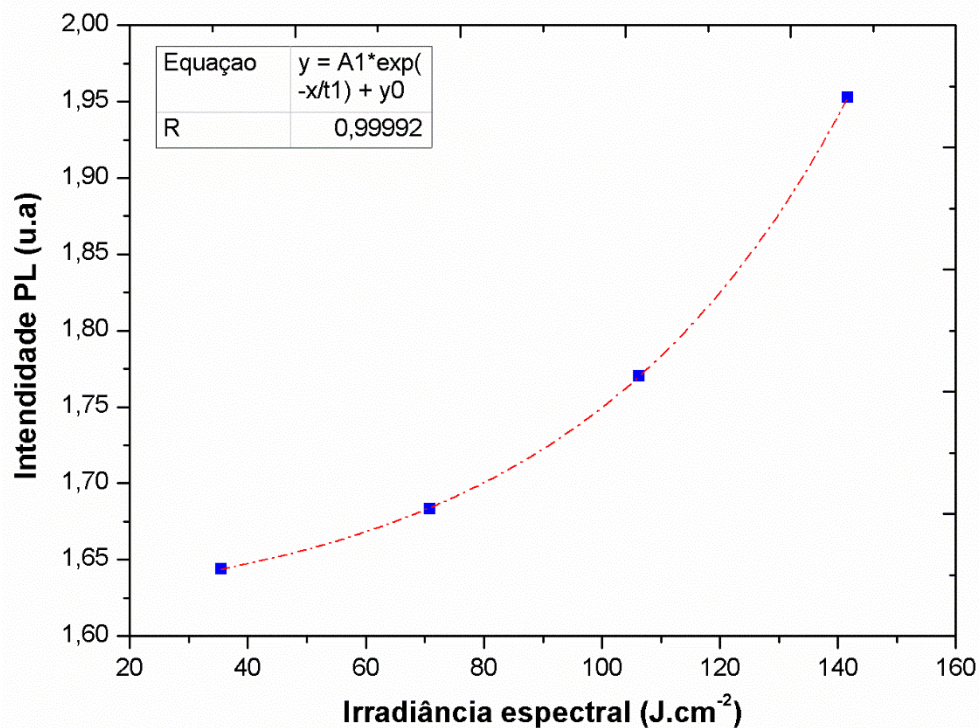
Figura: 5. 25 – Intensidades de emissões fotoluminescentes (PL) e tempo de exposição (horas) para filmes de amido de batata irradiados durante intervalos de tempo de 240, 480, 720 e 960 horas, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.



Conforme indica a Figura 5.25, comprovamos através de um ajuste exponencial a relação entre a intensidade e o tempo de exposição. Pois o coeficiente de correlação encontrado para essas amostras foi de 0,99.

Em seguida, realizamos a análise da relação entre a intensidade da emissão fotoluminescente (PL) e a irradiância espectral emitida pelos filmes de amido de batata, indicada na Figura 5.26 a seguir.

Figura: 5. 26 – Intensidades das emissões fotoluminescentes (PL) e irradiância espectral para filmes de amido de batata irradiadas por uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral variando de 35,42 a 141,69 J.cm⁻² ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.



Como pode ser observado no ajuste exponencial da Figura 5.26 temos um bom resultado, pois o coeficiente de correlação encontrado também foi de 0,99.

Esses resultados encontrados até o presente momento, comprovam o fato de o amido ser conhecido como material promissor na área de biomateriais. Esse fato nos impulsiona a continuar realizando nossas análises também para os amidos de mandioca e milho.

A seguir, temos os espectros representados pelas Figuras 5.27 e 5.28, indicando a relação entre a intensidade de emissão (PL) emitida pelos filmes de bioplásticos feitos à base de amido de mandioca e amido de milho respectivamente.

Figura: 5. 27 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de mandioca, virgem e irradiados com uma lâmpada UV fluorescente de 8 W, para irradiância espectral variando de 35,42 a 106,28 J.cm⁻² ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.

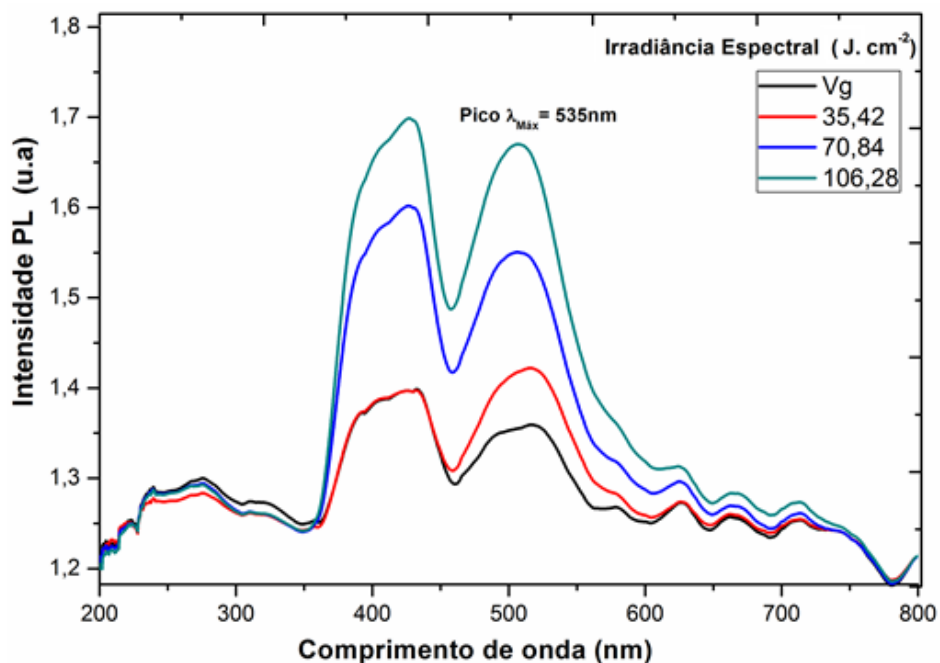
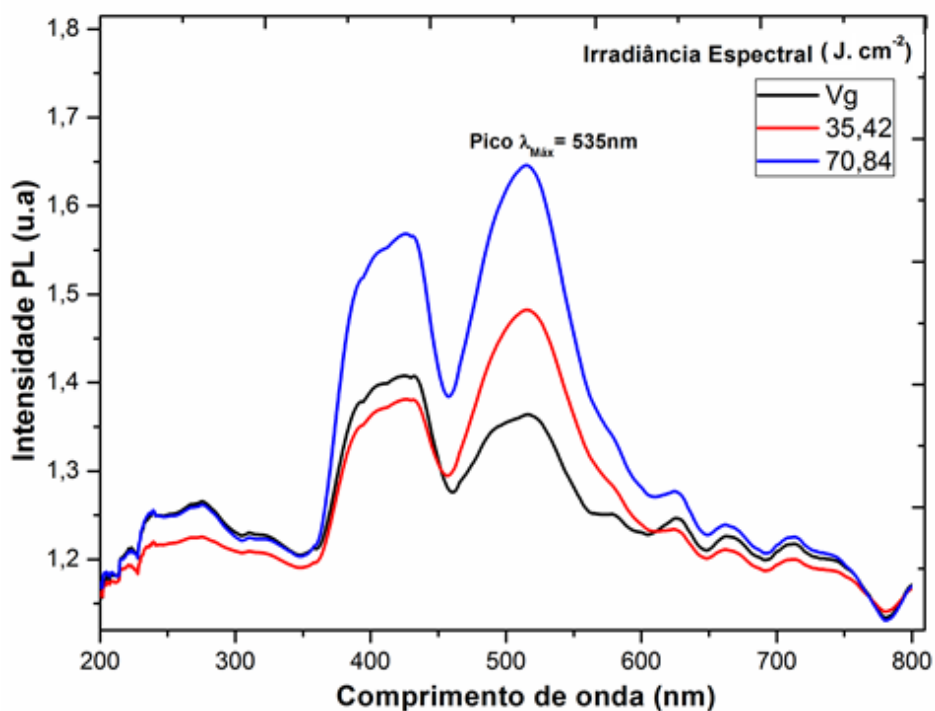


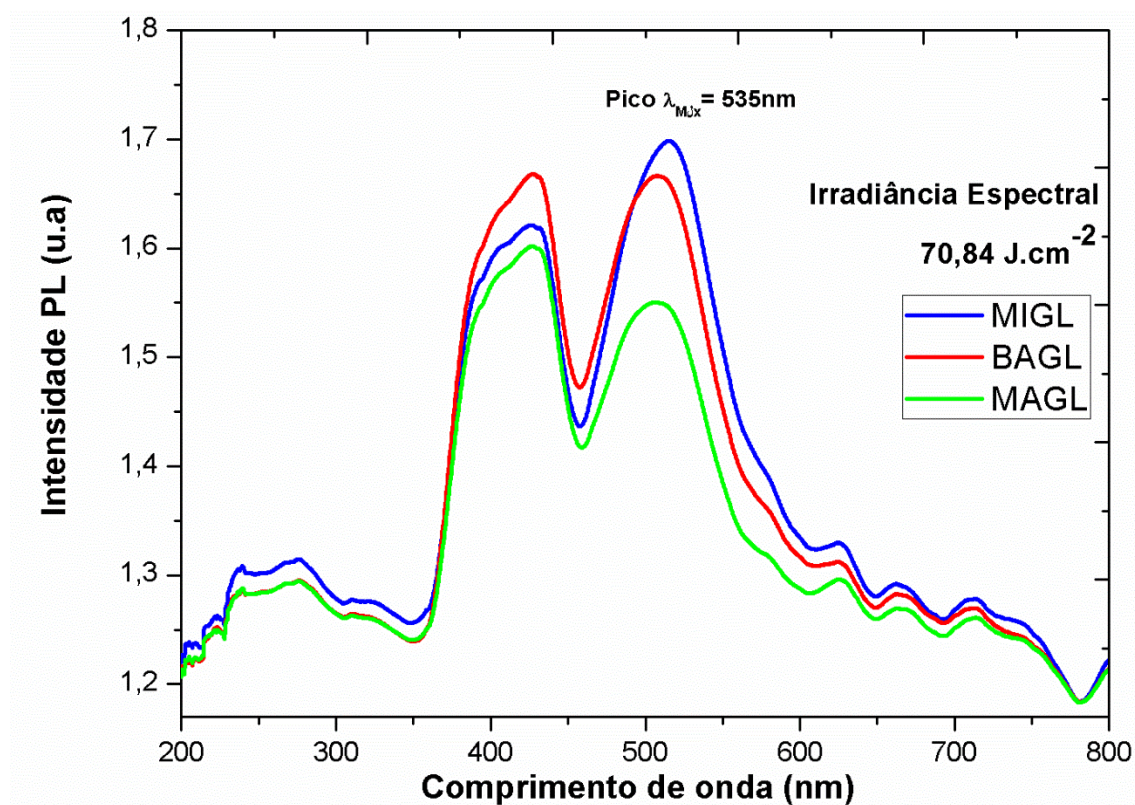
Figura: 5. 28 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de milho, virgem e irradiados com uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral de 35,42 e 70,84 J.cm⁻² ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.



Através da análise dos espectros de emissão (PL), indicados nas Figuras 5.27 e 5.28, podemos afirmar que os amidos de mandioca e milho também indicam relação linearidade entre intensidade de (PL) e dose de radiação recebida pelos filmes.

Selecionamos as amostras que foram irradiadas por um período de 480 horas, dos três tipos de amido para analisarmos as intensidades dos três, mantendo assim a mesma dose de radiação recebida, conforme indica a Figura 5.29.

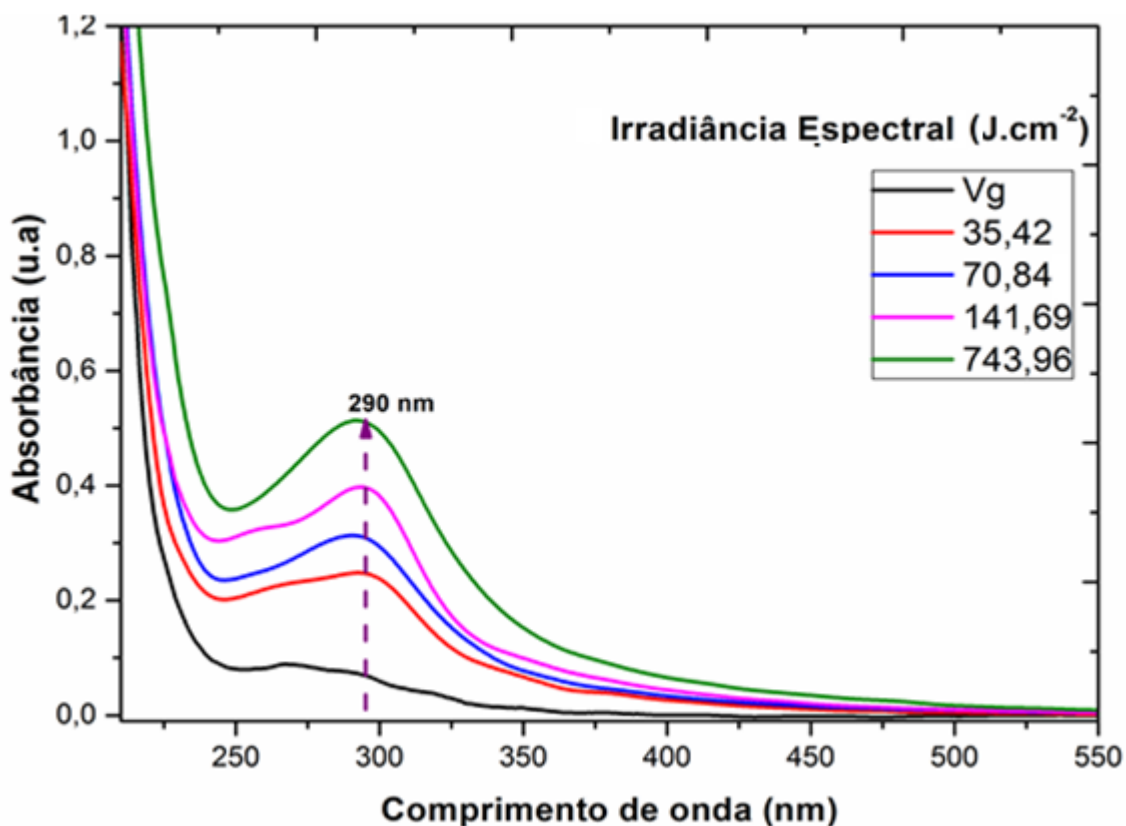
Figura: 5. 29 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de milho, batata e mandioca, irradiados com uma lâmpada UV fluorescente de 8W para uma irradiância espectral de $70,84 \text{ J.cm}^{-2}$ ao serem foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.



Pelo resultado indicado no espectro da Figura 5.29, analisando o pico de 535 nm, podemos afirmar que o amido de milho indicou uma intensidade superior aos outros dois tipos de amido analisados aqui.

Dando sequência ao nosso trabalho, iremos analisar os resultados do espectro de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), para os filmes de amido de milho virgem e irradiados com radiação ultravioleta conforme indicado na Figura 5.30 a seguir.

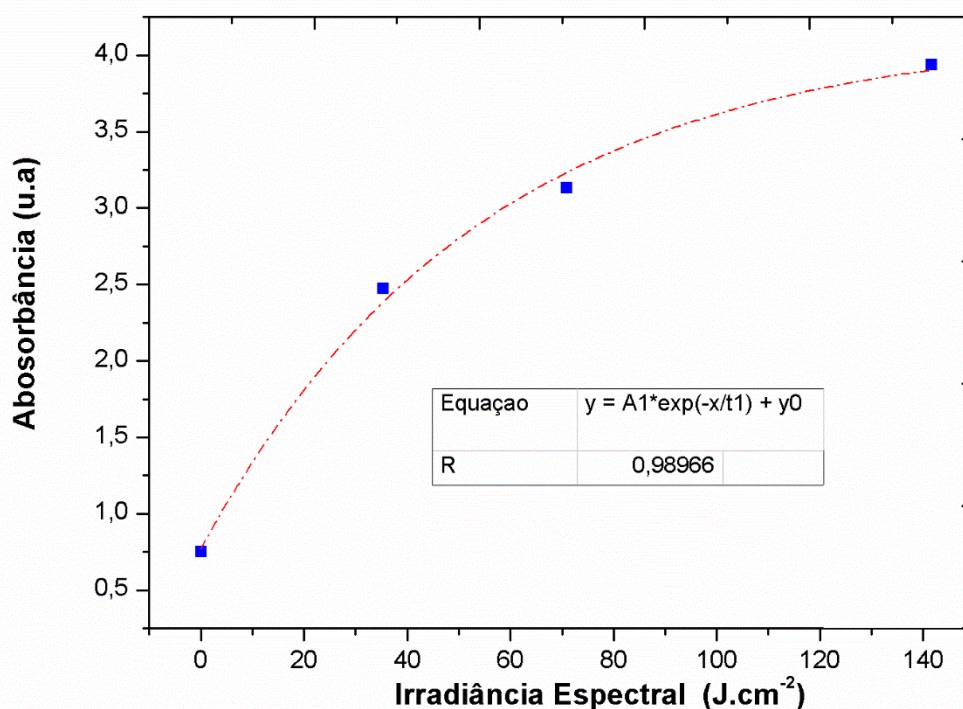
Figura: 5. 30 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de milho virgem e irradiados por uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral variando de 35.42 a 743,96 J.cm⁻².



Podemos observar através do espectro de absorção indicado na Figura 5.30 que existe um pico crescente próximo de 290 nm. Além disso, verifica-se que todos os filmes indicaram uma banda de absorção crescente, sendo máxima nesse pico de 290 nm. Por isso, vamos analisar a relação entre a intensidade de absorção dos filmes com a dose de radiação recebida, ou seja, com o tempo de exposição à radiação ultravioleta.

Assim, apresentamos a seguir a Figura 5.31, indicando o espectro que relaciona a intensidade da absorbância com o com a irradiância espectral dos filmes de bioplásticos feitos à base de amido de milho.

Figura: 5. 31- O gráfico indica as intensidades da absorbância e irradiância espectral para filmes de amido de milho irradiados com uma lâmpada UV fluorescente de 8 W para irradiância espectral variando de 0 a 141,69 J.cm⁻².



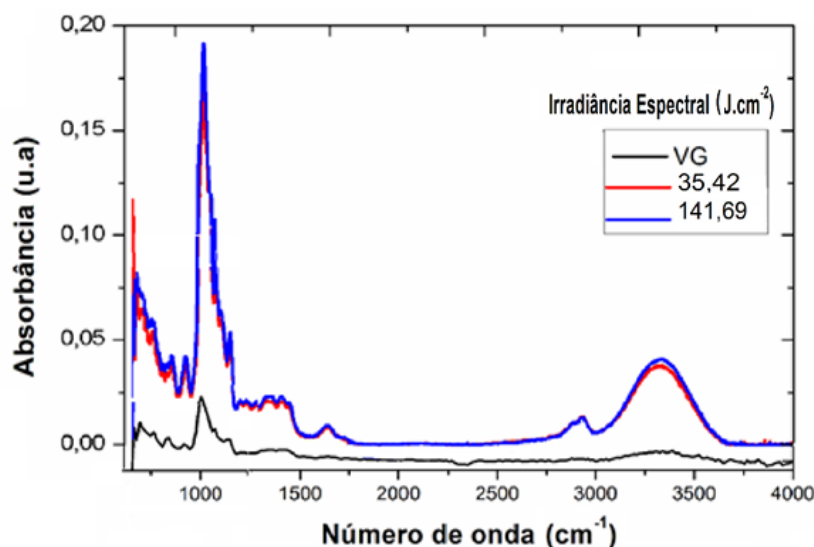
A análise do espectro que relaciona a intensidade da absorbância com a Irradiância Espectral, indicado na Figura 5.31, nos permite afirmar que a absorbância dos filmes de milho aumenta com a dose. Essa afirmação é justificada ao analisarmos o ajuste exponencial apresentado na Figura 5.31, que indicou um fator de correlação igual a 0,98 para os filmes de milho que foram analisados.

Cientes da relação existente entre a absorbância e a dose de radiação recebida pelos filmes, apresentada pela análise descrita acima, podemos compreender melhor a ocorrência do aumento da banda de absorção indicada no pico em 290 nm. Assim, entendemos que esse aumento da banda de absorção indicada no pico em 290 nm, se deve a uma possível formação de grupos de cromóforos à medida que a dose de radiação recebida aumenta. Sabemos que esses grupos cromóforos, através da molécula na qual fazem parte, contribuem para o processo de absorção eletromagnética do material, causando assim o aumento da banda de absorção analisada próximo ao pico 290 nm.

Seguindo com o estudo das bandas de absorção do amido, iremos analisar os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes de amido virgem e irradiados com fonte de radiação Ultravioleta de baixa energia.

No espectro de absorção no infravermelho (FTIR) apresentado pela Figura 5.32, temos as indicações de três espectros de três amostras de filmes de amido de batata, sendo: virgem, e irradiadas por uma lâmpada fluorescente UV de 8W para Irradiância Espectral de 35,42 e 141,69 J.cm⁻².

Figura: 5. 32 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes de amido de batata virgem e irradiados por uma lâmpada UV fluorescente de 8W para uma Irradiância Espectral de 35,42 e 141,69 J.cm⁻².



Sabe-se que a radiação UV com um número de ondas cerca de 340 nm, produz fotodegradação de amido. Esse processo de fotodegradação resulta na clivagem das ligações glicosídicas, acompanhada pelo encurtamento de cadeias de amilose, e desagregação das cadeias de amilopectina devido à formação de radicais livres [100].

Pela análise do espectro indicado na Figura 5.32, podemos verificar que existe um aumento das bandas de absorção entre 3000 e 3600 cm⁻¹, atribuído ao alongamento OH. Além disso, o pico de absorção em 1726 cm⁻¹ é atribuído a formação de um novo grupo funcional -C=O. Nesse contexto, BERTOLINI et al., 2001 [101] utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio, sugeriu que o processo de foto degradação UV de filmes bioplásticos de amido induz a quebra de ligações C₂-C₃ nas unidades de glucopirranose. Isso levaria à produção de dialdeído de amido, BERTOLINI et al., 2001 [101]. Através desses resultados foi possível comprovar que os filmes de bioplásticos feitos à base de amido que inicialmente não apresentavam

propriedades fotoluminescentes, após serem expostos à radiação ultravioleta passaram a apresentar propriedades fotoluminescentes.

Conseguimos comprovar essas propriedades fotoluminescentes nos filmes ao analisarmos os resultados encontrados nos espectros de emissão fotoluminescente (PL), absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e absorção no infravermelho (FTIR) desses filmes, após serem expostos a radiação ultravioleta. Esses resultados indicaram a existência de relações de linearidade tanto entre a intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e irradiância espectral, quanto a relação entre intensidade de absorbância e irradiância espectral dos filmes de bioplásticos feitos à base de amido.

Assim, compreendemos mais um dos motivos pelos quais esse material tem sido indicado como um material promissor na área de biomateriais. Com isso, nos sentimos mais motivados a dar continuidade aos estudos dos efeitos causados pela radiação ionizante neste material e assim buscar novas aplicações.

No subcapítulo seguinte, apresentamos e discutimos o estudo que realizamos sobre os efeitos radioinduzidos nos filmes de amido causados pela radiação gama.

5.3.2 – Estudo da fotoluminescência induzida por radiação gama em polímeros biodegradáveis produzidos à base de amido de batata, mandioca e milho

Os efeitos da radiação gama de alta energia nas cadeias poliméricas do amido tem sido investigados desde o início dos anos 60 ^[102]. Os principais efeitos relatados estão relacionados a conversão de grupos de aldeído e carboxila pela irradiação na presença de oxigênio. Nesse contexto, prosseguimos com nosso estudo analisando os efeitos da radiação gama de alta energia nos filmes de bioplásticos feitos à base de amido. Para tal, irradiamos os filmes e realizamos todas as caracterizações que foram propostas no início deste trabalho.

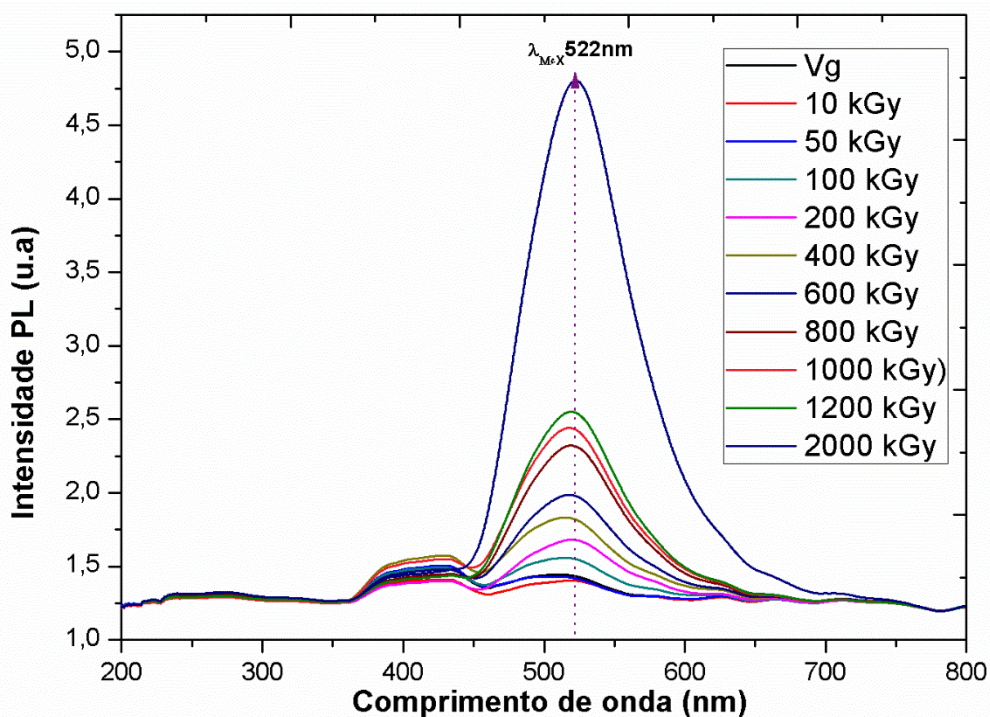
Assim, as irradiações foram realizadas no Laboratório de Irradiação Gama do CDTN (Co-60, 60.000 Ci) para doses variando de 10 a 2100 kGy. Após o término

da exposição da radiação, aplicou-se as técnicas de caracterizações, considerando um intervalo de tempo máximo de duas horas.

5.3.3 – Espectroscopia de emissão fotoluminescente (PL), induzida por radiação gama nos filmes de bioplásticos feitos à base de amido de batata, mandioca e milho

Os espectros de emissão fotoluminescente dos filmes de amido de batata virgens e irradiados foram analisados logo após o processo de irradiação, excitando as amostras com uma fonte Led de 405 nm. Os espectros são mostrados na Figura 5.33. Os pequenos picos largos centrados em torno de 405 nm são atribuídos à fonte de Led. Estes picos foram filtrados por um filtro polimérico amarelo. Os picos de (PL) centrados em torno de 522 nm não estão presentes para o filme de amido de batata virgem. Entretanto, eles indicam aumento de intensidade de emissão fotoluminescente (PL) em função das doses.

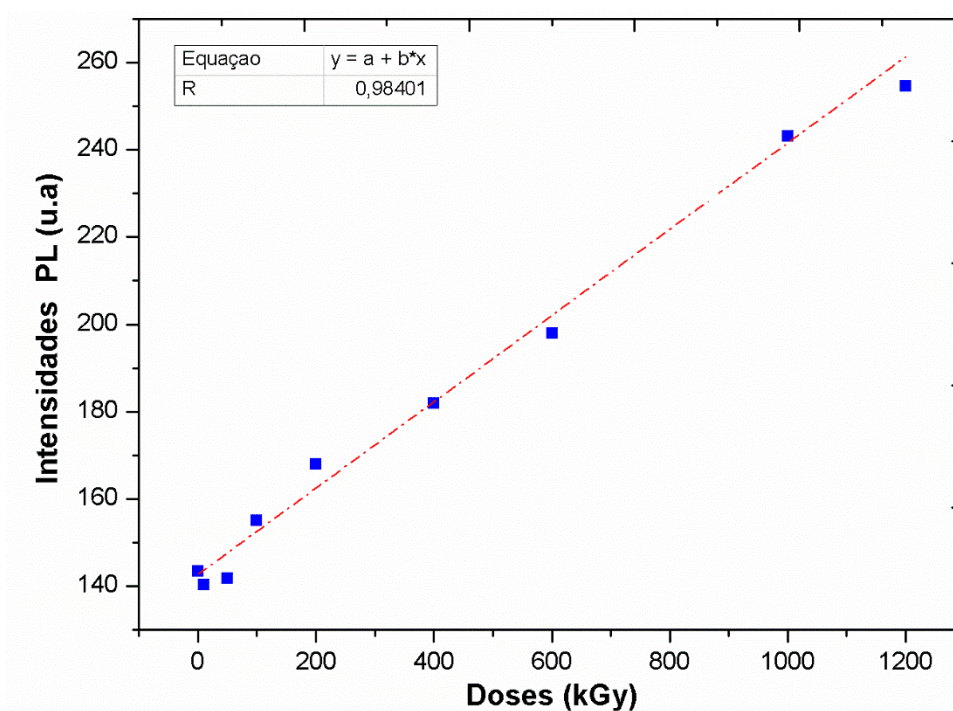
Figura: 5. 33- Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de batata virgem e irradiados com doses gama variando de 10 kGy a 2.000 kGy, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.



Observamos que pequenas assimetrias indicadas nesses picos de (PL) são provocadas pelo filtro amarelo, que filtra o lado esquerdo do pico de (PL), como

também pela parte do lado direito do pico atribuído à fonte de Led. Além disso, identificamos o aumento da intensidade fotoluminescência (PL) centrado no pico em 522 nm, conforme indica a Figura 5.33. Ciente desse resultado, prosseguimos realizando a análise da relação entre a intensidade (PL) e dose.

Figura: 5. 34 - Linearidade da Intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e dose correspondente aos dados apresentados na Figura 5.33 dos filmes de amido de batata virgem e irradiados com doses gama variando de 10 kGy a 1200 kGy



Com o objetivo de avaliar a possibilidade da utilização dos picos (RPL) dos filmes de amido de batata para dosimetria gama, a intensidade da emissão fotoluminescente (PL) foi plotada em função da dose gama para doses variando de 10 kGy a 1.200 kGy. Os resultados são mostrados na Figura 5.34, a partir deles, podemos verificar que existe uma relação linear não ambígua entre 10 kGy e 1.200 kGy. O fator de correlação obtido para o ajuste linear é de 0,98. Observamos que o ajuste linear foi realizado incluindo as doses gama abaixo de 100 kGy.

Além de filmes de bioplásticos feitos à base de amido de batata, também produzimos filmes de bioplásticos feitos à base de amido de mandioca e amido de milho. Irradiamos os filmes de bioplásticos feitos à base de mandioca com radiação

gama. As Figura 5.35 e 5.36 apresentam os espectros fotoluminescentes dos filmes de bioplásticos feitos à base de amido de mandioca.

Figura: 5. 35 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de mandioca virgem e amostras irradiadas com doses gama variando de 10 kGy a 2.000 kGy, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.

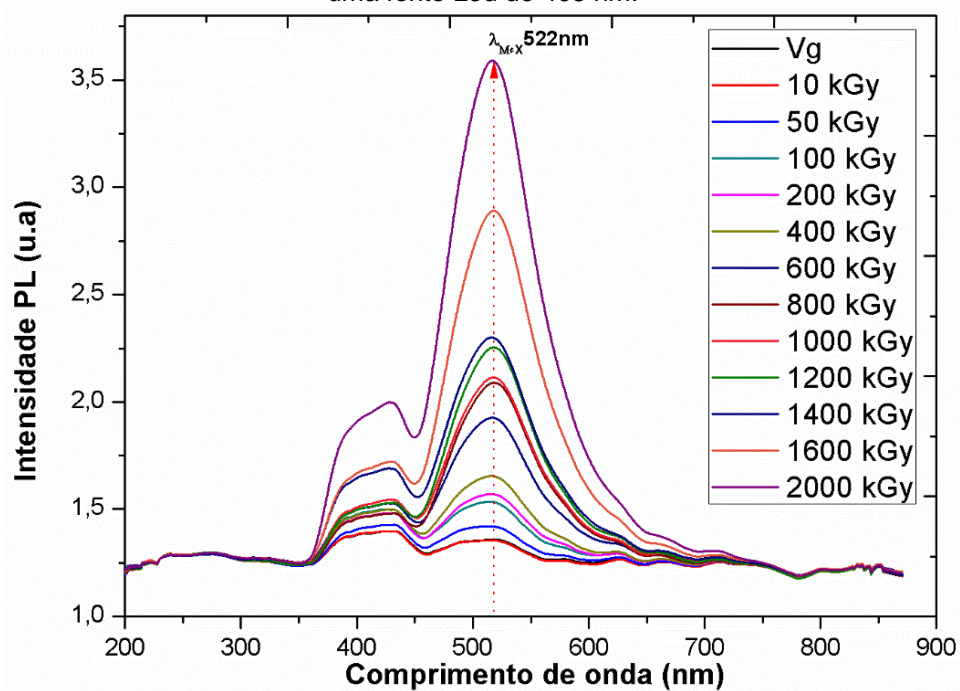
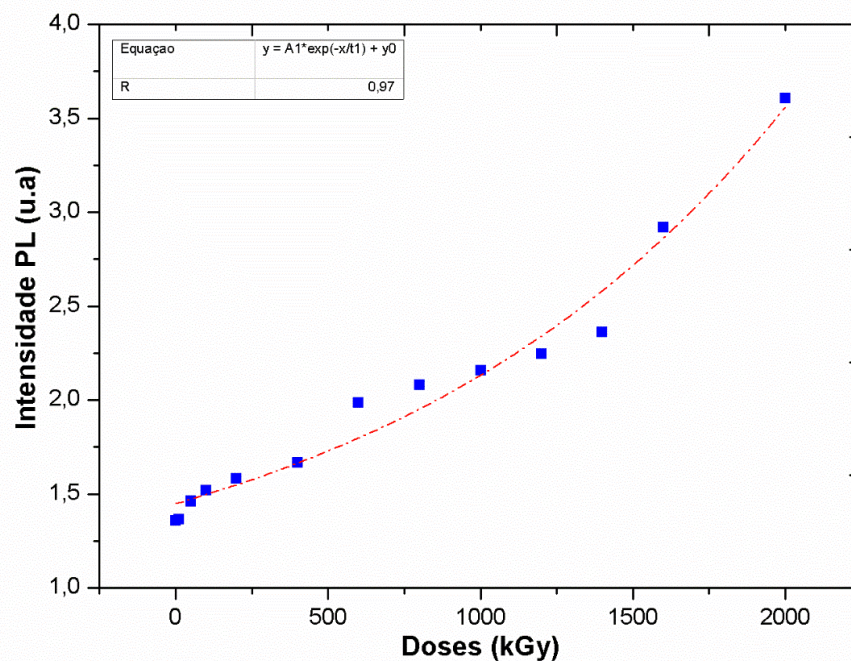


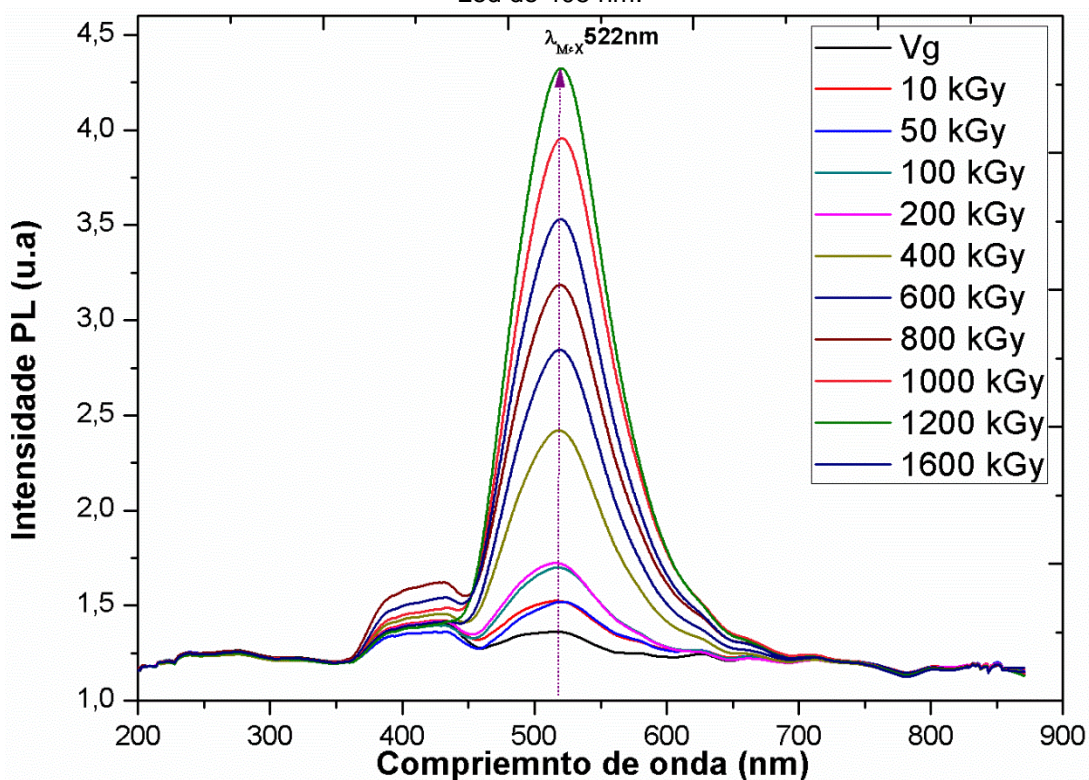
Figura: 5. 36 - Intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e Dose, dos filmes de amido de mandioca virgem e irradiados correspondente aos dados apresentados na Figura 5.35.



Após analisar os espectros de emissões (PL) indicadas pelo o gráfico da Figura 5.35 para os filmes de amido de mandioca, constatamos novamente o aumento na intensidade fotoluminescente (PL) centrado no pico em 522 nm. Por isso, para melhor compreendermos esse fenômeno radioinduzido, realizamos a análise entre a intensidade de emissão fotoluminescente (PL) em função da dose recebida por esses filmes de amido de mandioca. Obtemos assim, uma relação não ambígua entre a intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e dose, indicada pelo fator de correlação de 0,97 que foi obtido através de um ajuste exponencial, apresentado na Figura 5.36.

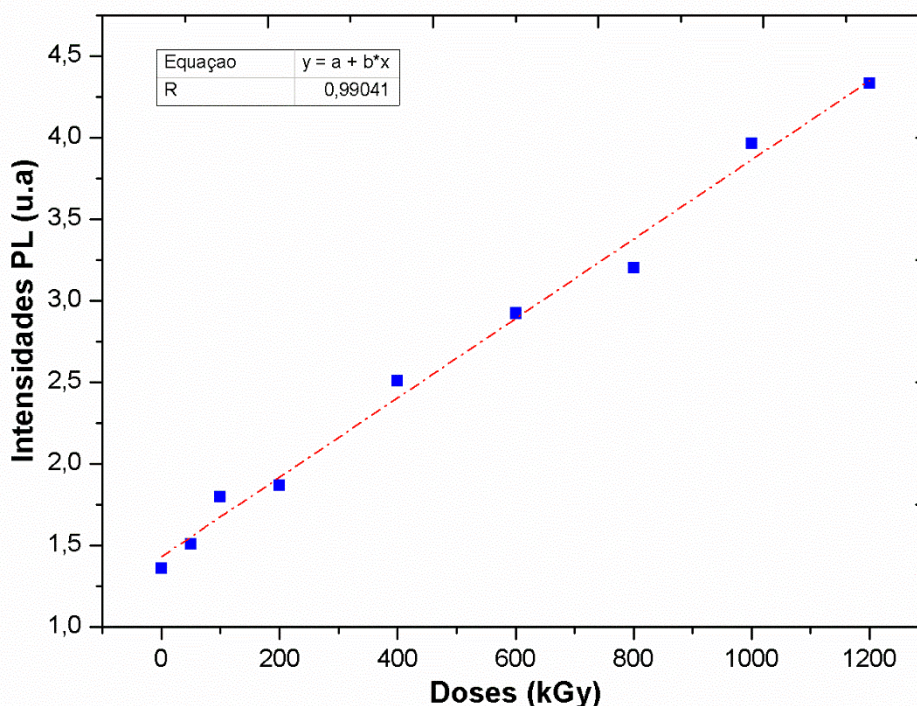
Como o objetivo inicial foi realizar um estudo sobre os três tipos de amido, irradiamos também os filmes de bioplásticos feitos à base de amido de milho. Dessa forma, conseguimos realizar nosso estudo comparando os três tipos de materiais. A Figura 5.37 apresenta os espectros de emissões fotoluminescentes (PL) dos filmes de bioplásticos feitos à base de amido de milho irradiados com doses gama variando de 10 kGy a 1600 kGy.

Figura: 5. 37 - Espectros de emissões fotoluminescentes (PL) de filmes de amido de milho virgem e amostras irradiadas com doses gama variando de 10 kGy a 1600 kGy, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.



Assim como foi constatado nos espectros de emissões dos filmes de amido de batata e mandioca, o espectro de emissão do filme de amido de milho também indicou o aumento na intensidade da emissão fotoluminescente (PL) centrado no pico em 522 nm. Por isso, analisamos a relação entre intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e dose para os filmes de milho conforme indica a Figura 5.38.

Figura: 5. 38 - Linearidade da intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e Dose correspondente aos dados apresentados na Figura 5.37 dos filmes de amido de milho virgem e amostras irradiadas com doses gama variando de 10 kGy a 1200 kGy, foto-excitados com uma fonte Led de 405 nm.



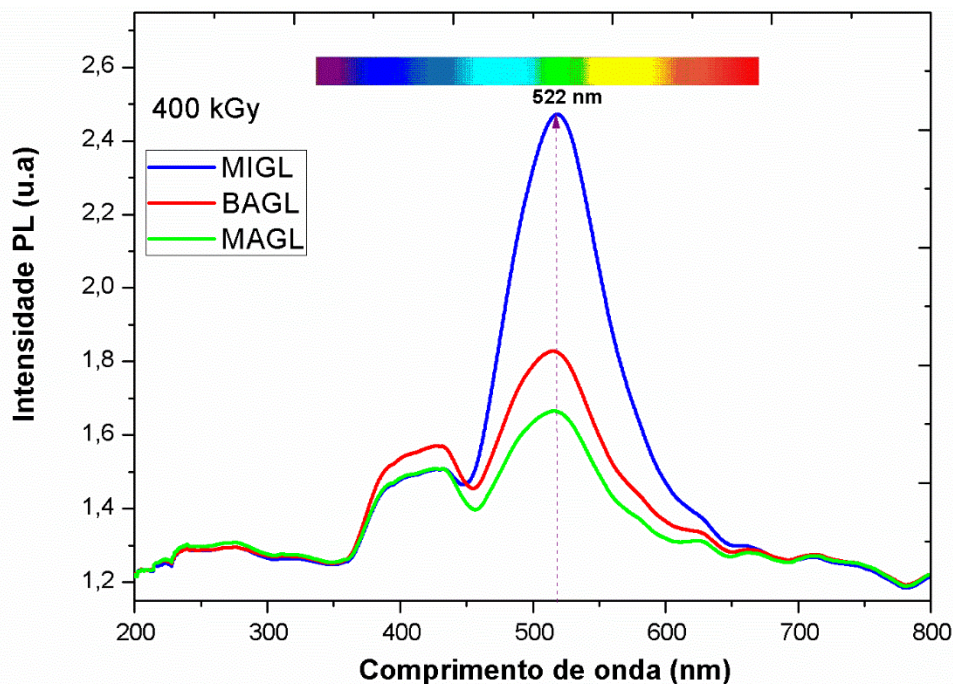
Assim como os demais filmes de bioplástico feitos à base de amido de batata e mandioca, o filme de bioplástico feito à base de milho também indicou uma relação não ambígua, conforme apresentada pelo gráfico da Figura 5.38. Nesse gráfico podemos analisar o ajuste linear indicando um fator de correlação linear de 0,99 para os filmes de milho irradiados 10 kGy e 1.200 kGy.

Os três tipos de amido (batata, mandioca e milho) indicaram relação não ambígua entre a intensidade de emissão fotoluminescente e a dose recebida. Dessa forma, podemos concluir que esses resultados contribuem para a comprovação da radiofotoluminescentes (RPL) nos biofilmes de amidos [5,98].

Com o objetivo de comparar as intensidades de Radiofotoluminescência (RPL) emitida por cada tipo de material, irradiamos os três filmes de bioplástico feitos

à base de amido com uma dose de 400 kGy, MIGL (Milho Glicerina), BAGL (Batata Glicerina) MAGL (Mandioca Glicerina). Como todos os filmes foram expostos à mesma dose de radiação ionizante, foi possível comparar as intensidades de Radiofotoluminescência (RPL) emitida por cada um deles.

Figura: 5.39 – Espectros de emissões fotoluminescentes de filmes de bioplástico feitos à base de amido de milho, batata e mandioca todos irradiados com 400 kGy e excitados com uma fonte Led de 405 nm.



O gráfico indicado na Figura 5.39 apresenta a resposta da (RPL) para os filmes de bioplástico feitos à base de amido de milho, batata e mandioca. Através desse gráfico podemos verificar que ao excitarmos os filmes com uma fonte de luz de 405 nm temos uma emissão máxima de fotoluminescência (PL) verde. Além disso, pode se verificar que, para essa emissão máxima indicada pelo pico centrado em 522 nm temos um pico de intensidade máxima de 2,47(u.a) para o amido de milho, um pico de intensidade máxima de 1,83 (u.a) para o amido de batata e um pico de intensidade máxima de 1,66 (u.a) para o amido de mandioca. Conclui-se que o filme de bioplástico feito à base de amido de milho indicou um pico de maior intensidade se comparado com os demais filmes irradiados com a mesma dose. Esse resultado chamou nossa atenção, pois quando realizamos a análise comparativa das intensidades de emissão fotoluminescente (PL) entre os três tipos de amido causados

pela mesma dose, porém com radiação ultravioleta, o filme de amido de milho também indicou maior intensidade, conforme indicado na Figura 5.29.

Os picos de intensidades de emissões fotoluminescentes (PL) indicados na Figura 5.39 mostram o mesmo comportamento que foi observado para os picos (RPL) em filmes de PBAT irradiados. Assim, podemos dizer que os efeitos da radiação em filmes bioplásticos feitos à base de amido de batata, mandioca e milho induzem características do (RPL) nesses materiais. O pico de ajuste revelou um fator de correlação de 0,97 para os filmes de amido de mandioca, de 0,98 para os filmes de amido de batata e 0,99 para os filmes de amido de milho.

Esses resultados indicam que entre os três tipos de amido analisados, o amido de milho foi o que apresentou a melhor fotoluminescência se comparado com os demais. Além disso, esse resultado de maior intensidade de fotoluminescência indicada pelos filmes bioplásticos feitos à base de amido de milho irradiados, pode ser constatado tanto para radiação ultravioleta quanto para radiação gama.

5.3.4 – Espectroscopia de Absorção (UV-Vis), para os filmes de amido irradiados com radiação gama.

Essa técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), nos permite constatar a formação de grupos cromóforos nas amostras analisadas. Esses cromóforos são responsáveis por promoverem a absorção eletromagnética através da molécula a qual fazem parte, por exemplo: $-C=C$ ou $-C=O$.

Selecionamos alguns filmes de amido para serem irradiados com doses gama de 10 kGy, 50 kGy, 100 kGy, 200 kGy, 400 kGy, 600 kGy, 800 kGy, 1.000 kGy e 2.000 kGy, com o objetivo de verificar o surgimento de possíveis cromóforos causados pela radiação ionizante.

As Figuras 5.40, 5.42 e 5.44 indicam os espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para os três tipos de amostras virgens e irradiadas com doses gama variando de 10 kGy a 2.000 kGy. Após realizarmos as análises desses espectros de absorção (UV-Vis) verificamos o aumento de uma banda energética centrada em 265 nm para os três tipos de materiais. Esse resultado, nos motivou a

analisar a relação existente entre a absorbância e dose recebida por esses filmes que são indicadas pelas Figuras 5.41, 5.43 e 5.45.

Figura: 5. 40 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de mandioca virgens e irradiados com doses gama variando de 10 kGy a 2.000 kGy.

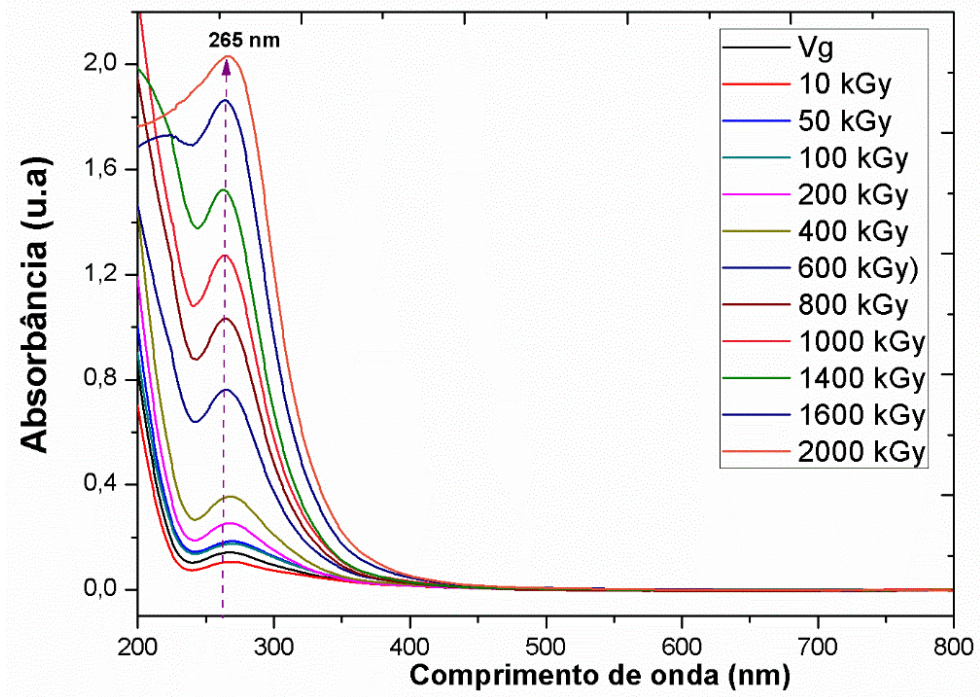


Figura: 5. 41 - Intensidade de absorbância e dose, dos filmes de amido de mandioca correspondente aos dados apresentados na Figura 5.40.

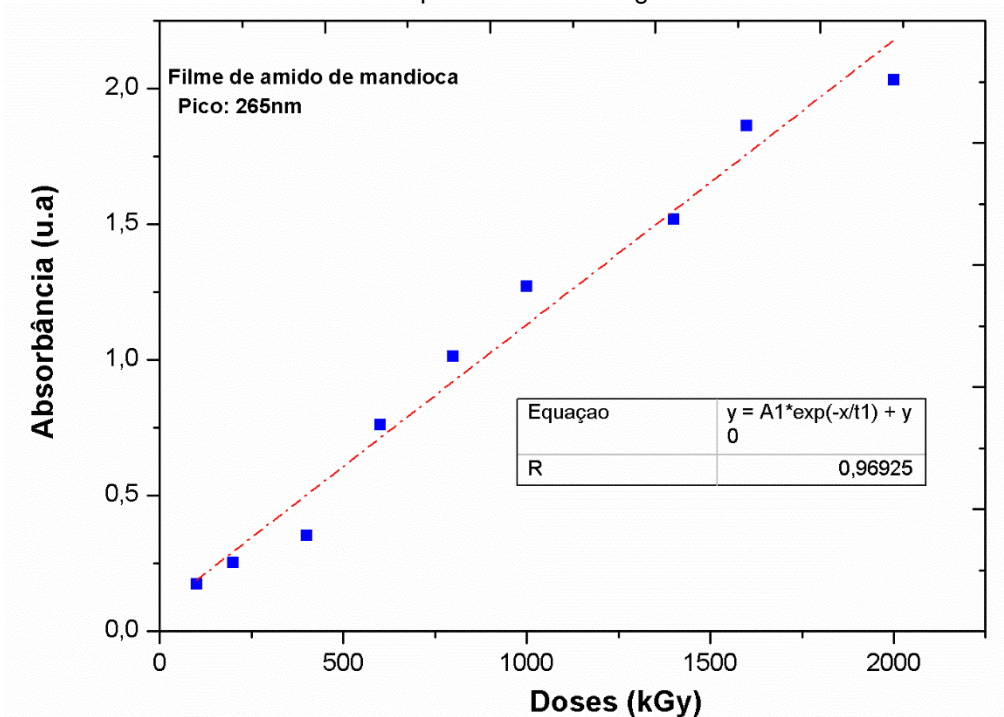


Figura: 5. 42 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de batata virgens e irradiados com irradiação gama com doses variando de 10 kGy a 1.000 kGy.

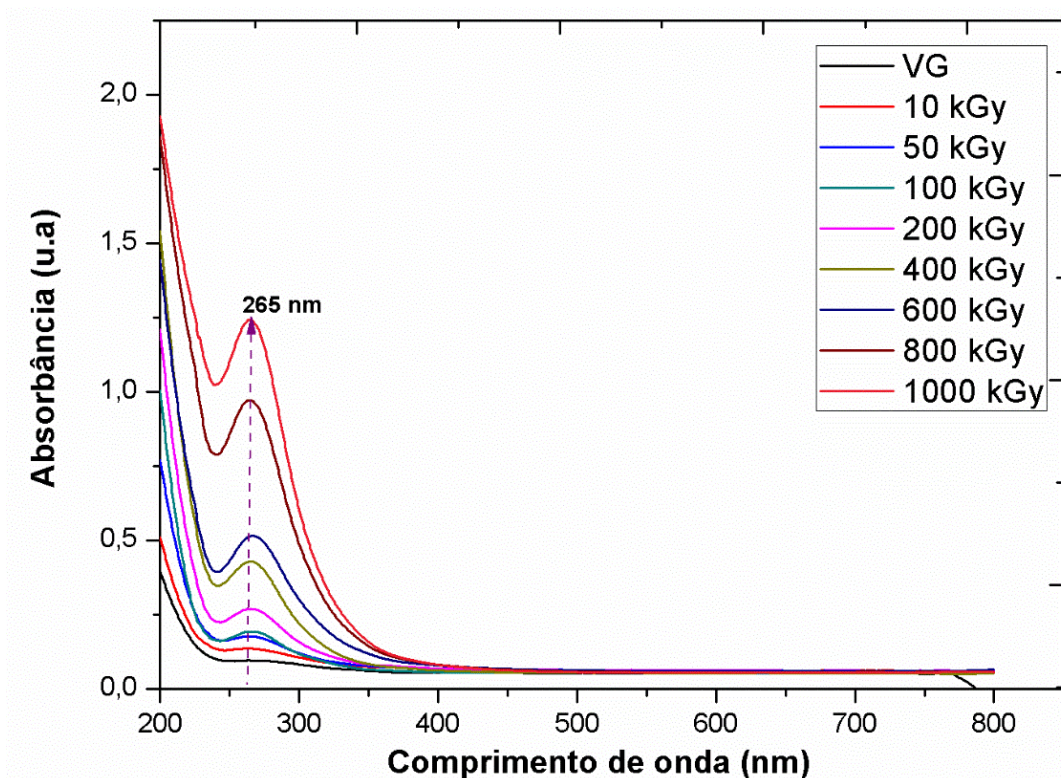


Figura: 5. 43 - Intensidade de absorbância e dose, dos filmes de amido de batata correspondente aos dados apresentados na Figura 5.42

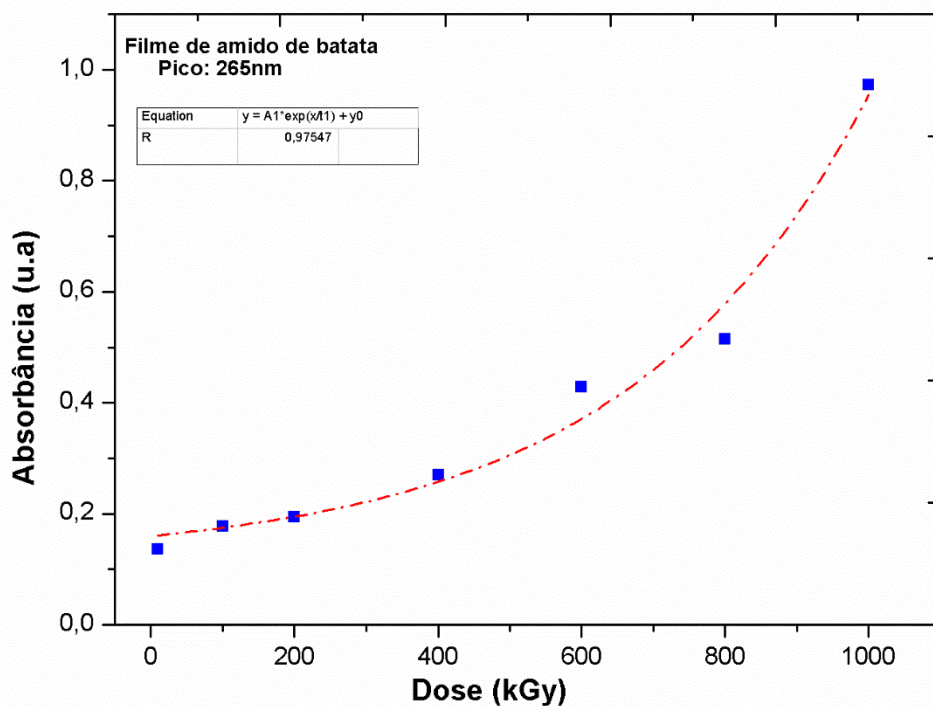


Figura: 5. 44 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de milho virgens e irradiados com irradiação gama com doses variando de 10 kGy a 1.600 kGy.

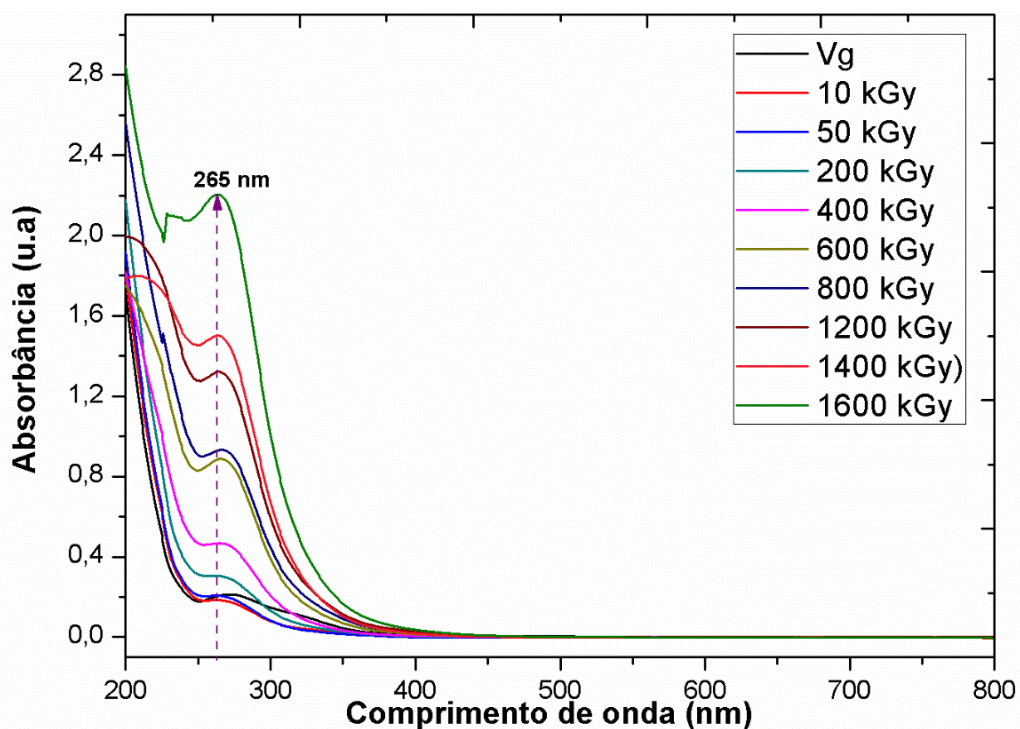
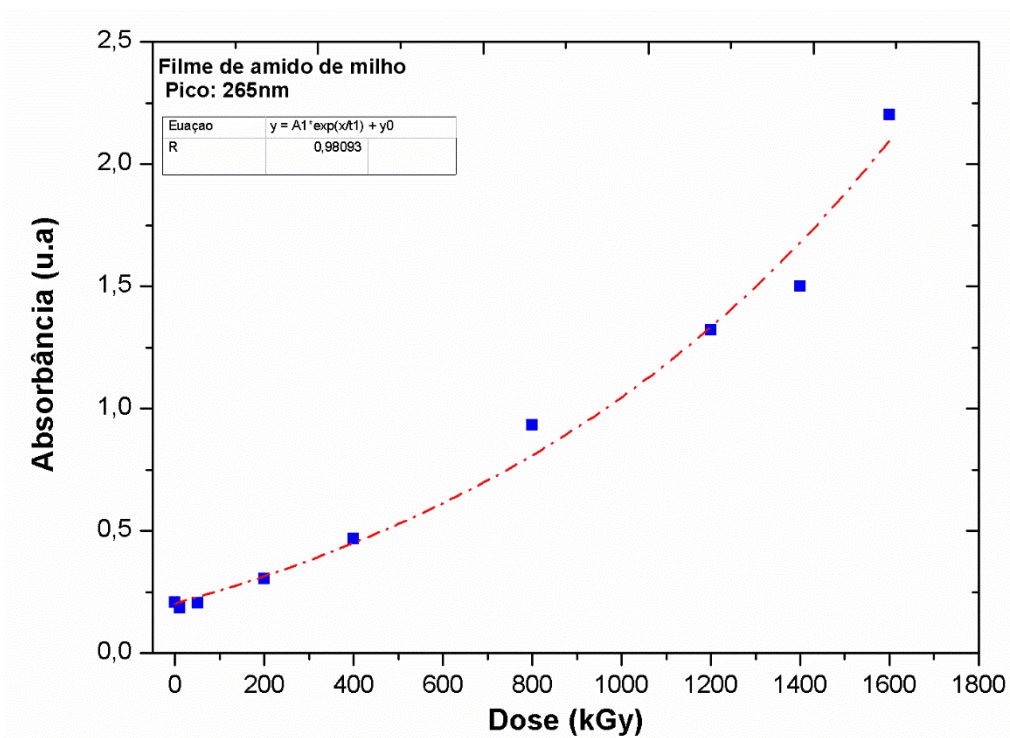


Figura: 5. 45 - Intensidade de absorbância e dose, dos filmes de amido de milho correspondente aos dados apresentados na Figura 5.44.

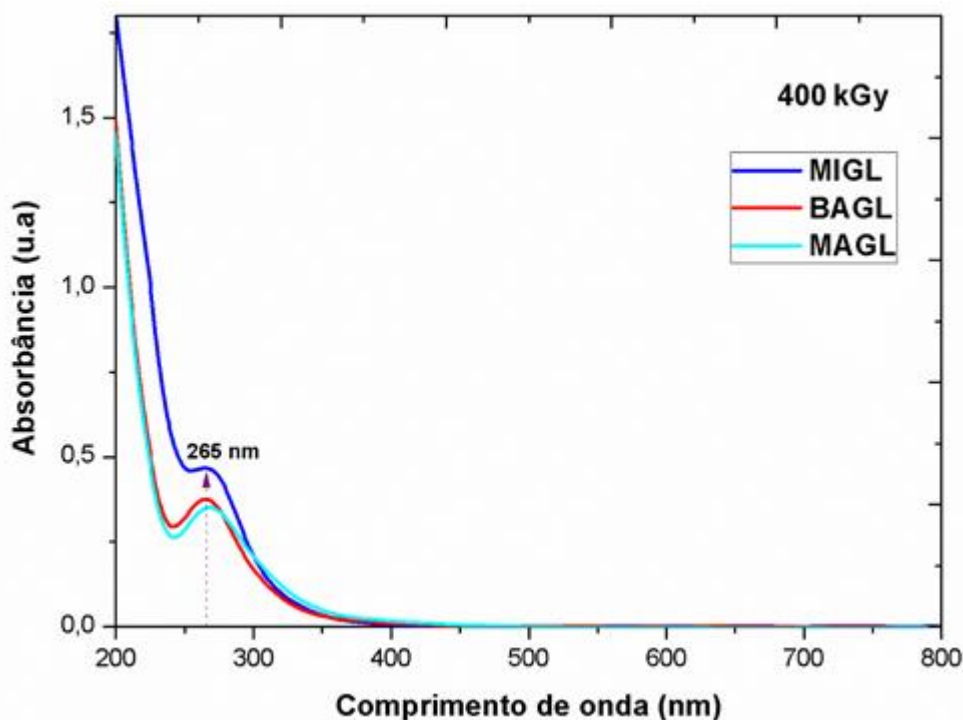


Ainda que não tenha sido possível obter o espectro de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para as amostras irradiadas com 2,0 MGy dos filmes de amido de batata e milho, devido aos danos causados pela irradiação, observamos que a irradiação gama provoca o aparecimento de um pico de absorvância a 265 nm, e que a intensidade deste pico é crescente em função das doses. Portanto, ao ser constatado que a absorvância aumentava em função da dose para os três tipos de bioplásticos, indicado pelas Figuras 5.40, 5.42 e 5.44, surgiu a ideia de verificar se esse aumento indicava uma relação não ambígua. Assim, plotamos os gráficos indicados nas Figuras 5.41, 5.43 e 5.45 apresentadas anteriormente.

Pelo espectro de absorvância a 265 nm indicado na Figura 5.41 para os filmes de bioplásticos feitos à base de amido de mandioca, podemos verificar que existe uma linearidade entre absorvância e dose indicando um coeficiente de correlação de 0,96 para doses gama variando de 10 kGy a 2000 kGy. Para os filmes de bioplásticos feitos à base de amido de batata, utilizamos o espectro de absorvância no mesmo pico de absorção a 265 nm e realizamos um ajuste exponencial indicado na Figura 5.43. Através desse ajuste exponencial, obtivemos um fator de correlação de 0,97 para os filmes de bioplásticos feitos à base de amido de batata para doses gama variando de 100 kGy a 1000 kGy. E por fim, repetimos a análise mantendo as mesmas condições para os filmes de bioplásticos feitos à base de amido de milho. Assim, obtivemos o espectro de absorvância mostrado na Figura 5.45 que apresentou um ajuste exponencial indicando um fator de correlação de 0,98 para os filmes de bioplásticos feitos à base de amido de milho para doses gama variando de 200 kGy a 1600 kGy. Ao compararmos esses resultados, observamos que o maior fator de correlação indicado entre os três ajustes realizados foi o correspondente aos filmes de amido de milho. Além disso, realizamos a análise dos espectros de absorção correspondentes aos três tipos de amido para a mesma dose de radiação gama.

A seguir temos a Figura 5.46 que indica o espectro de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para os filmes de amido de milho, batata e mandioca ao serem irradiados com uma dose de 400 kGy.

Figura: 5. 46 - Espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para filmes de amido de milho, batata e mandioca irradiados com a mesma dose de radiação gama de 400 kGy.



Pela análise do gráfico indicado pela Figura 5.46, podemos concluir que entre os três materiais analisados o que indicou maior intensidade no pico de absorção centrado em 265 nm foi o amido de milho (MIGL). Desta forma, após realizarmos as comparações para os três tipos de amidos, tais como, indicação de maior intensidade de emissão fotoluminescente (PL), maior fator de correlação de absorbância no ultravioleta-visível (UV-Vis) e maior intensidade de pico de absorção concluímos que entre os três tipos de amido em análise, o amido de milho se destacou. Os resultados indicados tanto pelos espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) quanto pelos espectros de emissão (PL) comprovam que o amido de milho apresentou maior intensidade fotoluminescente.

Portanto, entendemos que ao utilizarmos mais uma técnica, dessa vez os espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), conseguimos através dos resultados apresentados pelos fatores de correlação existentes entre absorbância e dose, comprovar que esses filmes de bioplásticos feitos à base de amido podem ser utilizados para fins dosimétricos e dispositivos de bioimagens.

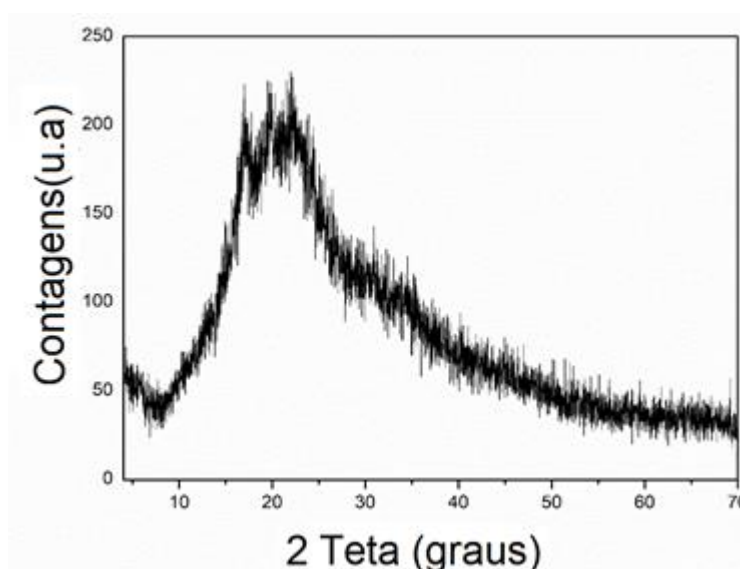
5.3.5 – Difração de Raios X (DRX), para os filmes de amido irradiados com radiação gama.

O amido pode ser encontrado em diversas fontes vegetais, como raízes, tubérculos ou cereais. Esses grânulos de amido apresentam um grau de organização molecular, que indicam um caráter cristalino ou semicristalino, com graus de cristalinidade variando entre 20% a 45% [70].

Ciente dos resultados encontrados e já discutidos neste capítulo, com o objetivo de realizarmos uma análise estrutural na parte cristalina das amostras, decidimos aplicar a técnica de difração de raios X (DRX).

Na Figura 5.47, apresentamos o difractograma de um filme virgem de amido de batata, utilizado para analisar a estrutura cristalina. A Figura apresenta um pico largo para ângulos de 2θ variando de 8° a 70° , confirmando que o filme de amido está principalmente na fase amorfa. Entretanto, alguns pequenos picos cristalinos podem ser observados em ângulos de 2θ de $17,9^\circ$, $19,6^\circ$ e $22,1^\circ$ graus. Esses picos são atribuídos a uma quantidade muito pequena de cristalitos presentes no pó de amido originais, ainda presente nos filmes de amido.

Figura: 5. 47 - Difractograma (DRX) da amostra do filme de amido de batata não irradiado



Selecionamos 4 amostras dos filmes de amido de batata das quais três foram irradiadas com uma dose de 200 kGy de radiação gama. Entretanto, essas amostras foram posicionadas em diferentes distâncias da fonte.

Tabela 2 - Biofilmes feitos à base de amido de batata sendo irradiados por uma taxa dose variando de 10.000 a 26.000 Gy.h⁻¹, conforme indicado na tabela a seguir.

Amostras	Distância da fonte (cm)	Taxa de Dose (Gy.h ⁻¹)
B1	0	26.283
B2	5	16.462
B3	10	10.400

Pela análise da Tabela 2, é possível identificarmos que ainda que os filmes tenham sido irradiados com a mesma dose de radiação gama, 200 kGy devido as diferentes posições em que eles foram colocados em relação a fonte, esses filmes receberam diferentes taxas de doses.

Realizamos as análises de difração de raios X para as três amostras do filme de amido de batata com Taxas de Dose variando de 10 a 26 kGy.h⁻¹ e para a amostra virgem deste filme. Com o auxílio de um software de deconvolução (PeakFit) realizamos ajustes teóricos através das Funções de Voigt, conforme apresentados nas Figuras 5.48 a 5.51 indicadas a seguir.

Figura: 5. 48- Espectro de difração de raios X (DRX) para o filme de amido de batata virgem.

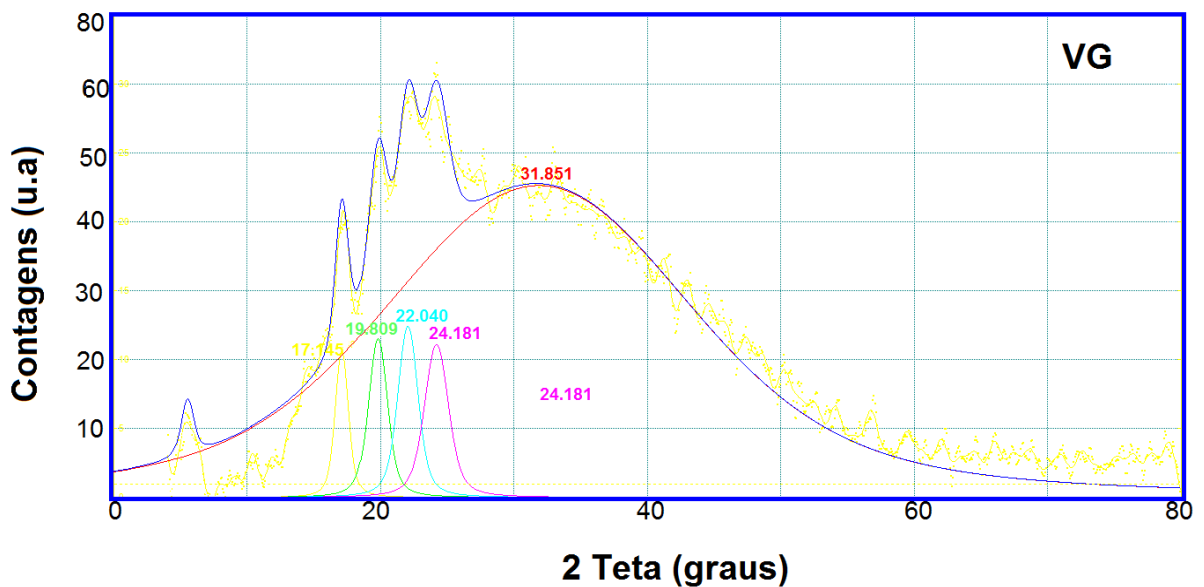


Figura: 5. 49 - Espectro de difração de raios X (DRX) para o filme de amido de batata irradiado a uma taxa de dose de 10 kGy.h⁻¹ de irradiação gama.

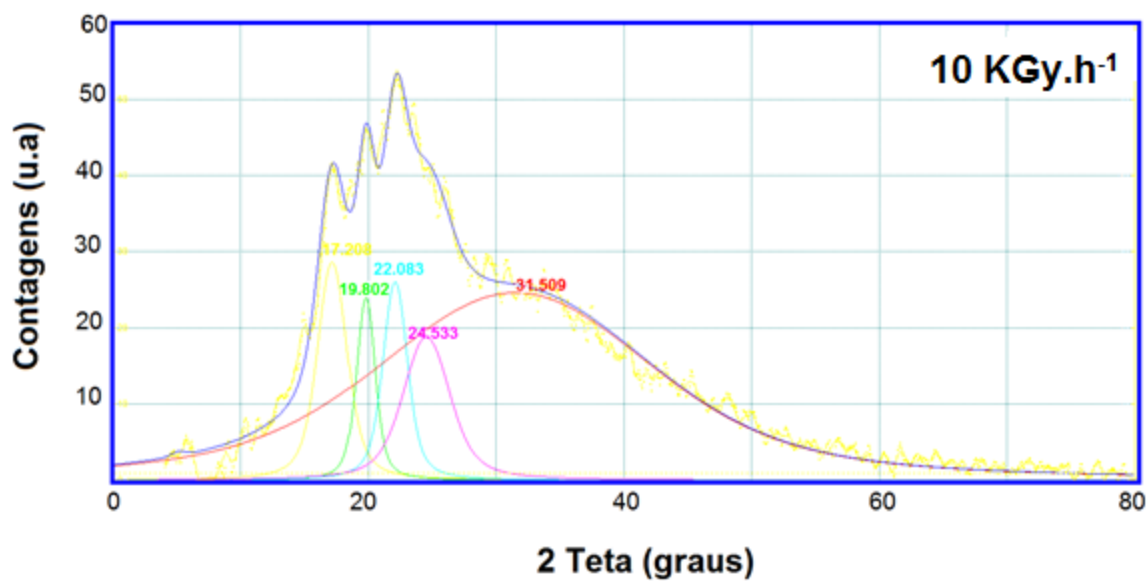


Figura: 5. 50- Espectro difração de raios X (DRX) para o filme de amido de batata irradiado a uma taxa de dose de 16 kGy.h⁻¹ de irradiação gama.

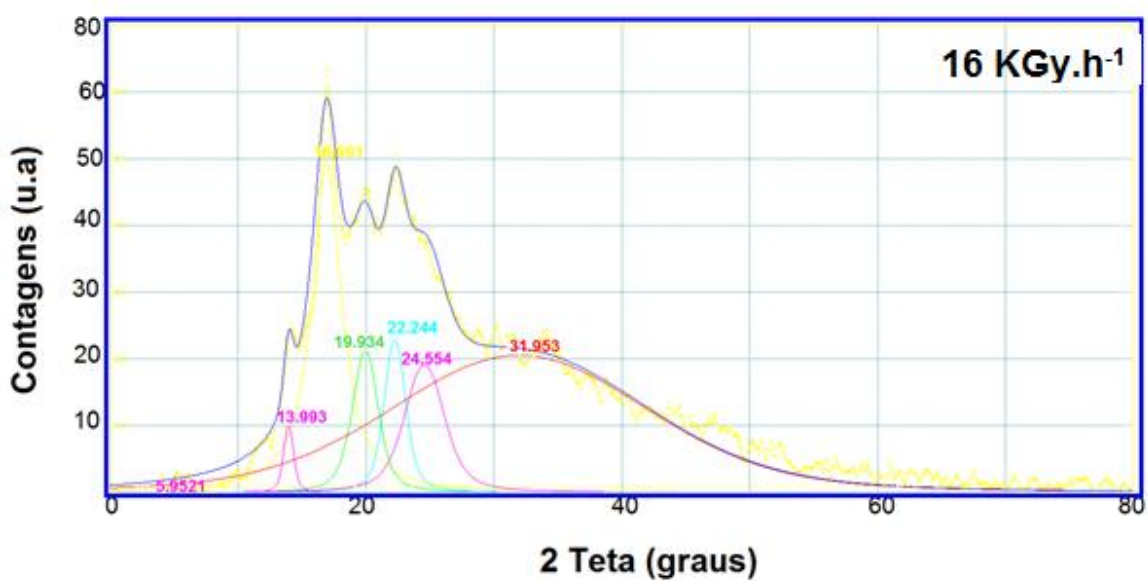
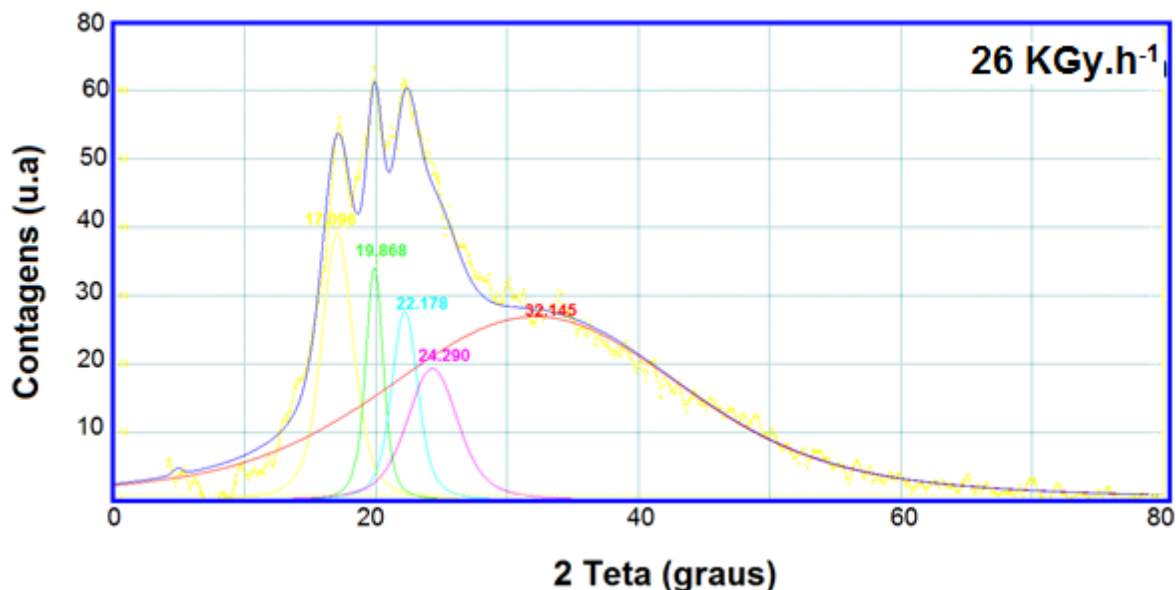


Figura: 5. 51 - Espectro de difração de raios X (DRX) para o filme de amido de batata irradiado a uma taxa de dose de 26 kGy.h⁻¹ de irradiação gama.



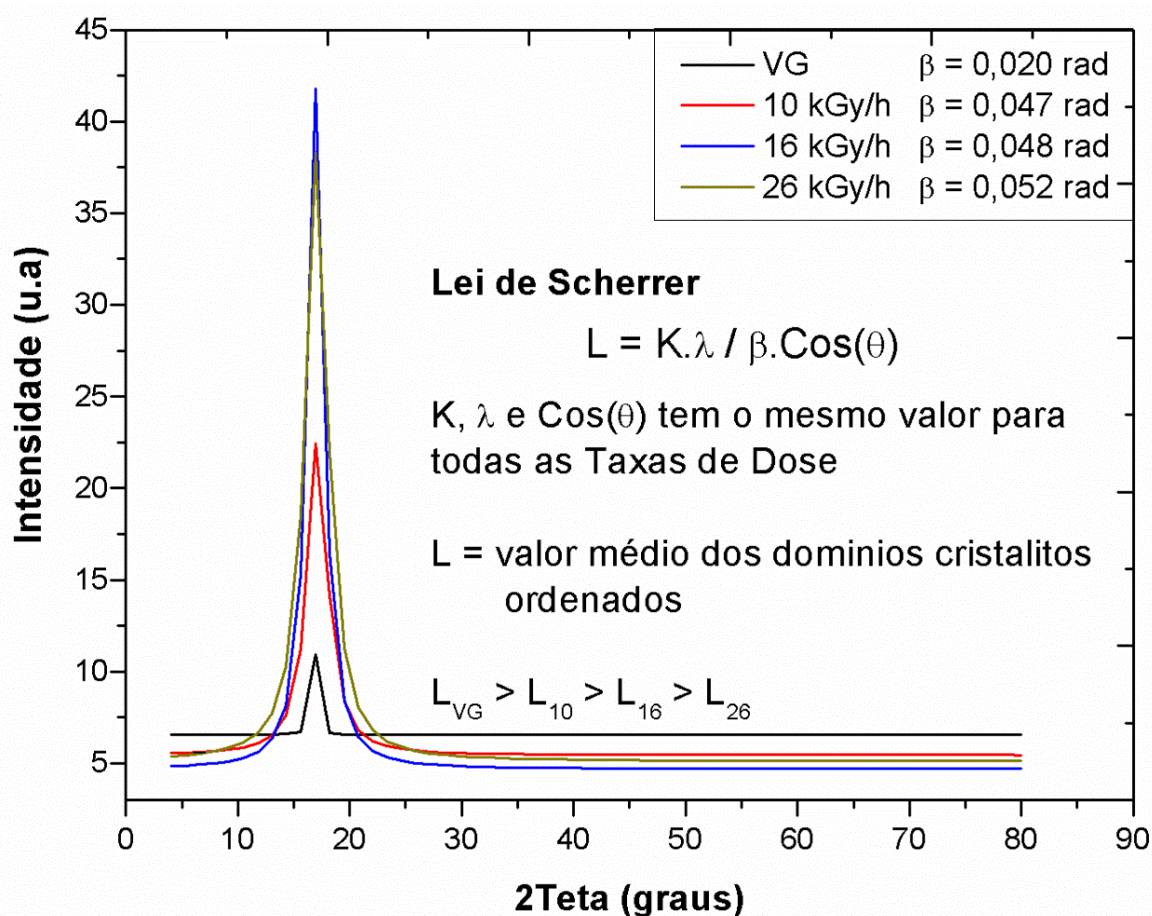
As deconvoluções de ajustes foram realizadas considerando como base os quatro picos cristalinos bem conhecidos em polímeros de amido, isto é 17,1°, 19,8°, 22,1° e 24,1° graus ^[103]. Esses picos são atribuídos a uma quantidade muito pequena de cristalitos de amido em pó que podem ser usados para avaliar a radiodegradação da porção cristalina dos biofilmes de amido. Nesse contexto, a deconvolução de todas as amostras irradiadas permite estimar a variação do tamanho do cristalito de amido em função da taxa de dose ^[104].

Conforme apresentado no segundo capítulo, pela seção 2.7.3, a Lei de Scherrer relaciona o valor médio do domínio cristalito ordenado (L) com o pico analisado. Dessa forma, a Equação de Scherrer pode ser descrita como:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Equação (1)}$$

onde L é o valor médio dos domínios ordenados (cristalitos), λ é o comprimento de onda dos raios X, K é adimensional, que é uma constante de proporcionalidade, θ é o ângulo de Bragg, (corresponde à metade do feixe difratado e do feixe original) e β é o alargamento da linha de difração medido a meia altura de sua intensidade máxima.

Figura: 5. 52 - Espectro de intensidade (u.a) pelo ângulo para os filmes de amido de batata virgens e irradiado com taxa de dose de 10 kGy.h⁻¹, 16 kGy.h⁻¹ e 26 kGy.h⁻¹.



Assim, utilizamos a Lei de Scherrer com a largura à meia altura (β) para o pico de 17,1°, e ao determinarmos os valores médios dos domínios cristalitos ordenados, para as amostras virgens e irradiadas, conforme indica a Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Dimensão de um cristalito de amido e a variação do tamanho médio dos cristalitos do filme de amido com a redução das taxas de dose gama. A tabela indica três amostras de filmes que foram irradiadas com 200 kGy e uma amostra virgem do biofilme de amido.

Taxa de Dose	Largura a Meia Altura (β)	L (nm)
	Pico 17,1°	
kGy.h ⁻¹		
26	3,0	2,6
16	2,8	2,8
10	2,7	2,9
VG	1,2	6,6*

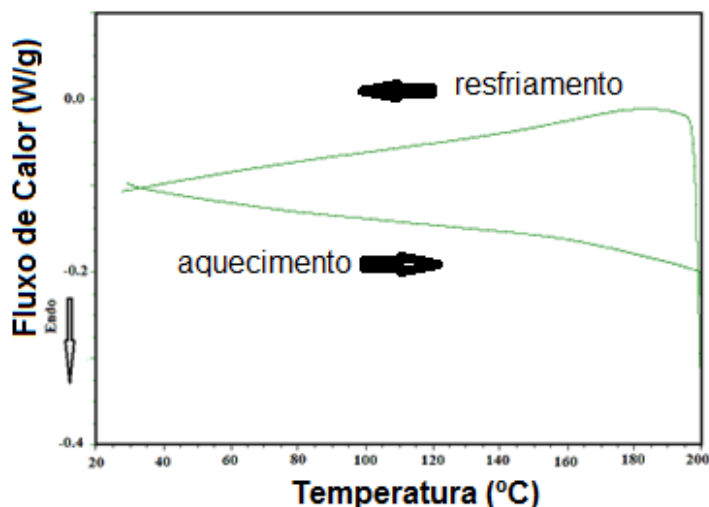
(*) Dimensão média de um Cristalito de Mandioca: 4 a 6 nm

A Tabela 3 indica uma redução do cristalito de acordo como aumento da taxa de dose recebida pelos filmes. Considerando que as dimensões dos cristalitos de amido já relatadas [75] variam de 4 a 6 nm, a dimensão do cristalito para a amostra virgem indicada na Tabela 3, ou seja 6,6 nm está de acordo com o esperado. A irradiação de 200 kGy a uma taxa de dose de 10 kGy.h⁻¹ reduz a dimensão do cristalito a 2,9 nm. Após a irradiação gama com taxas de doses aumentadas, a dimensão do cristalito diminui bastante, atingindo 2,6 nm a uma taxa de dose de 26 kGy.h⁻¹. Nesse contexto, encontramos um estudo recente apresentado por BERTOFT, 2017 [75], que indicou a dimensão média de um cristalito de mandioca sendo de 4 a 6 nm. Esse fato é muito relevante, pois ele comprova nossos resultados encontrados até o momento para as dimensões encontradas em função da taxa de dose.

5.3.6 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para os filmes de amido irradiados com radiação gama.

Com o objetivo de verificar se a pequena quantidade de cristalitos de amido observada na Figura 5.47 é representativa, realizamos uma calorimetria exploratória diferencial (DSC) na mesma amostra. A Figura 5.53 mostra o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, feitos de 25°C a 200°C a 10°C.min⁻¹.

Figura: 5. 53 - A Figura abaixo exibe a calorimetria exploratória diferencial (DSC) do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento para o filme de batata não irradiado.



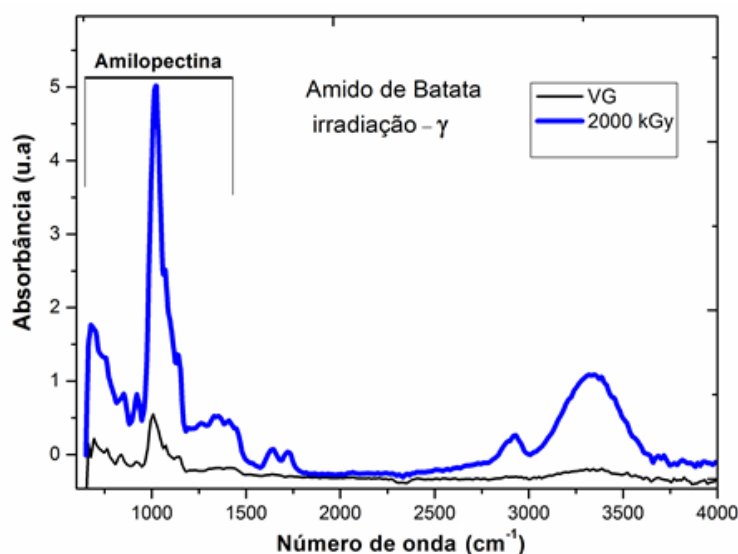
Como pode ser visto, não há transições de fusão ou cristalização, indicando que essa amostra de amido de batata está principalmente na fase amorfa. Dessa forma, podemos concluir que a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difratometria de raios X (DRX) confirmaram que os filmes de amido de batata estão na fase amorfa. Essa técnica é muito importante em estudos que realizam análises estruturais de materiais semicristalinos^[105]. Recentes estudos apresentam a aplicação da técnica de calorimetria exploratória diferencial para o estudo na parte estrutural do grafeno ^[4].

5.3.7 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para os filmes de amido irradiados com radiação gama.

Para obter mais informações sobre os mecanismos por trás da indução de sinal fotoluminescente, nos filmes de biopolímeros feitos à base de amido, coletamos alguns espectros de absorção no infravermelho (FTIR). Utilizamos esses filmes de bioplástico feitos à base de amido, para analisar os efeitos da radiação ionizante sobre eles.

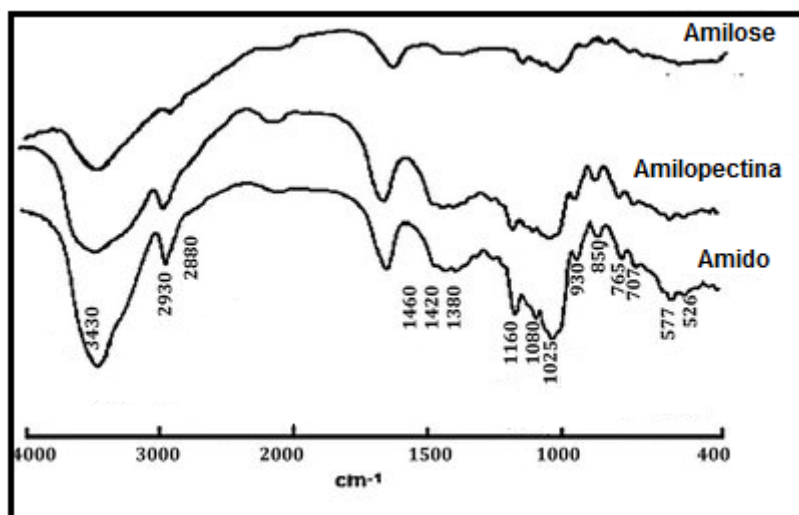
Selecionamos dois filmes de bioplásticos, um virgem e um irradiado com dose de 2000 kGy como indicado na Figura 5.54 para analisarmos seus espectros de absorção.

Figura: 5. 54- Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes bioplásticos feitos à base de amido de batata virgem e irradiados com 2000 kGy



Iniciamos a análise do gráfico considerando os espectros indicados pelas duas amostras, virgem e a irradiada e seus respectivos picos. Ao analisarmos os picos indicados no espectro de absorção da amostra virgem, podemos observar que todos os picos existentes na faixa de 700 a 1500 cm^{-1} são da molécula amilopectina. Acima de 1500 cm^{-1} os picos que aparecem estão presentes nas duas moléculas, amilose e amilopectina. Esses picos também podem ser analisados pelos espectros indicados na Figura 5.55.

Figura: 5. 55 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das moléculas de amilose, amilopectina e amido de batata.



Fonte: PAVLOVIC, 2003 ^[106].

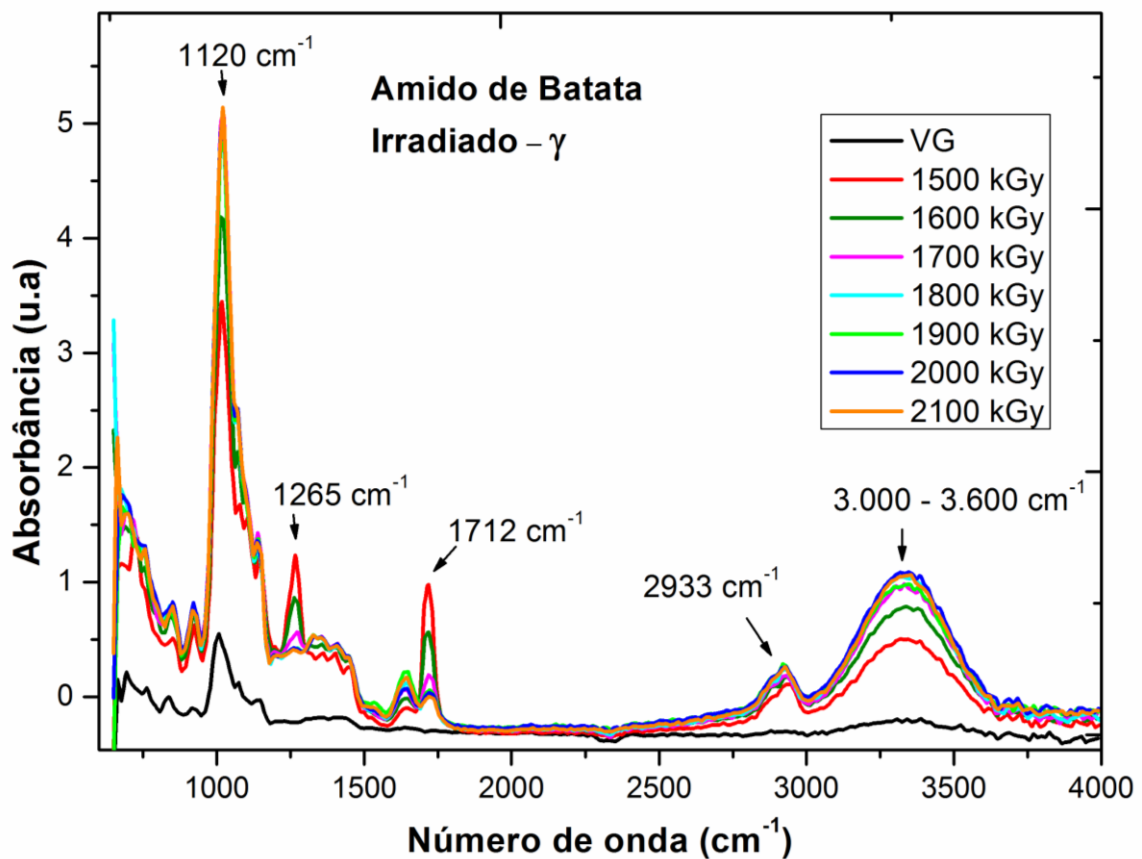
O principal objetivo em apresentar a Figura 5.54 é mostrar inicialmente a diferença entre os espectros indicados pela amostra virgem e pela amostra irradiada, e com isso analisarmos os picos radioinduzidos. Além disso, através desses dois espectros indentificamos as faixas de picos que constituem tanto a molécula de amilopectina quanto a molécula de amilose.

Com o objetivo de compreender melhor o processo de radioindução existente por traz desses picos indicados nos espectros analisados até o momento, decidimos ampliar a variedade de doses que os filmes eram expostos. Com uma variedade maior de doses para os filmes irradiados e, conseqüentemente, a ampliação do número de espectros de absorbância, é possível realizar uma análise mais

consistente sobre os resultados apresentados neste trabalho. Dessa forma, em busca de uma compreensão melhor dos nossos resultados através dos espectros de absorção no infravermelho (FTIR) apresentados até aqui, prosseguimos com nosso trabalho realizando novas medidas.

Apresentaremos a seguir a Figura 5.56, que indica os espectros de absorbância no infravermelho (FTIR) dos filmes de amido de batata virgem e irradiados com doses variando de 1500 a 2100 kGy.

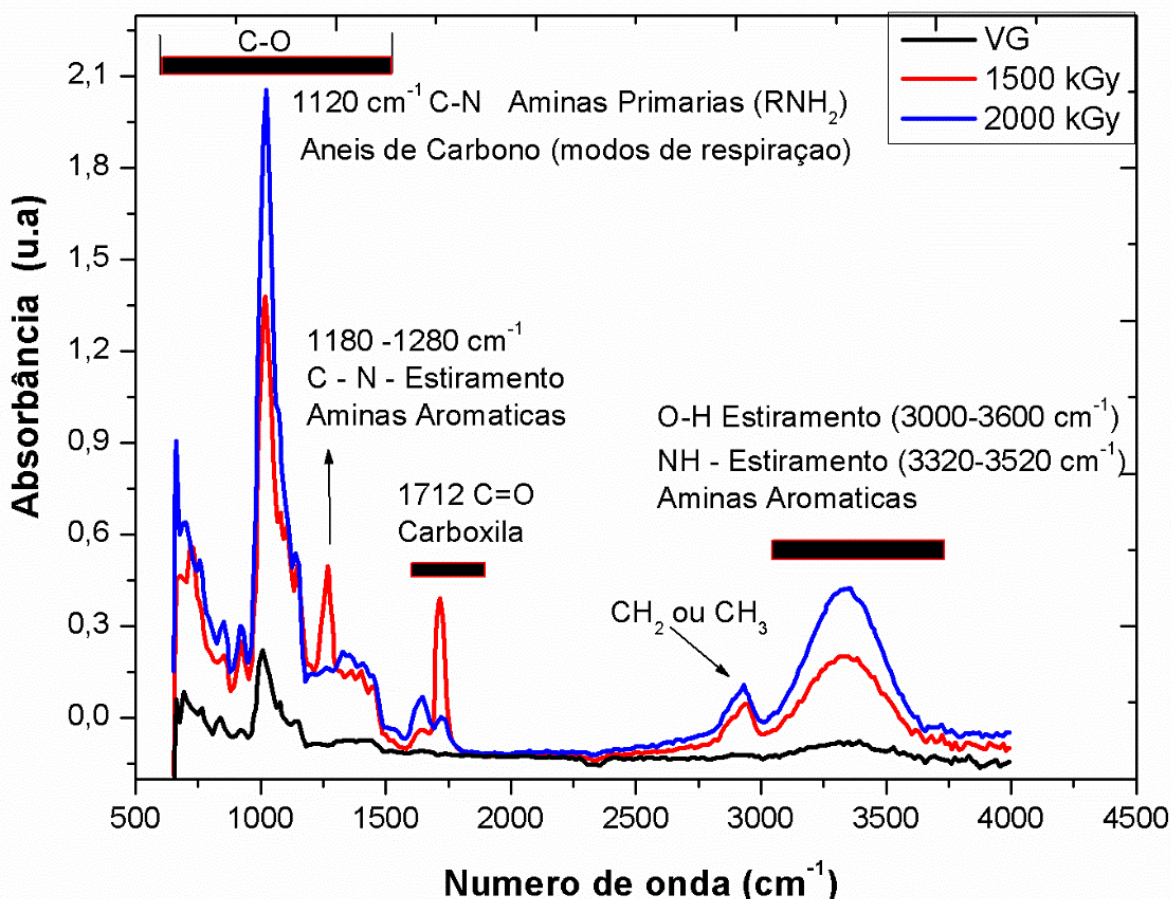
Figura: 5. 56 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes bioplásticos feitos à base de amido de batata virgem e irradiados com doses variando de 1500 a 2.100 kGy.



Conforme apresentado na Figura 5.56, se comparamos o espectro do filme virgem com os demais filmes que foram irradiados, veremos que a irradiação provocou o surgimento de vários picos radioinduzidos, sendo alguns indicados nessa Figura.

Realizando um estudo mais minucioso, faremos agora a análise de três espectros, sendo eles do filme virgem, irradiado com 1500 e 2000 kGy conforme indicado na Figura 5.57 a seguir.

Figura: 5. 57 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) para filmes bioplásticos feitos à base de amido de batata virgem e irradiados com 1500 e 2.000 kGy.

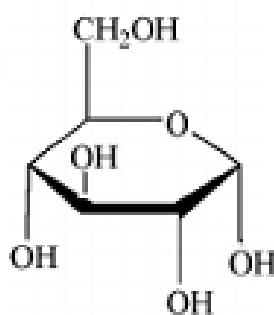


Utilizaremos a Figura 5.57 para descrever o estudo que realizamos correspondente a cada pico radioinduzido indicado nos espectros de absorbância.

Existe um pico centrado em 537 cm⁻¹ que infelizmente não aparece em nosso gráfico porque as medidas foram realizadas no equipamento Nicolet que indicam variações em números de ondas de 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. Por esse motivo ele não aparece nos espectros indicados acima. Sabemos que esse pico de absorção em 537 cm⁻¹ se refere a anéis de hidrocarbonos chamados de piranose, esses anéis também foram observados em outros trabalhos [107,108]. Os anéis de Piranose possuem

modos de vibração esquelética e são formados por anéis de hidrocarbono que contém um átomo de oxigênio, conforme a figura a seguir.

Figura: 5. 58 - Diagrama esquemático da piranose.



Fonte: Adaptada de WHISTLER, 1965.

Dessa forma entendemos que a formação de anéis de carbono é provavelmente feita a partir de anéis de piranose durante a irradiação gama. Analisando o espectro da amostra virgem temos dois picos de absorvância em 950 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} , eles são atribuídos a ligações de C-O-H e C-H com vibrações de alongamento de C-O e C-C [109,107]. Após a exposição à radiação gama, esses dois picos iniciais de absorvância são somados aos novos picos radioinduzidos. Por isso, podemos identificar um grande aumento de intensidades dos picos nessa região espectral. Atribuímos esse aumento de intensidades nessa região espectral ao aparecimento dos modos vibracionais de respiração do anel de carbono (950 cm^{-1} e 1030 cm^{-1}) e ao alongamento C-N carbono (1030 cm^{-1} e 1120 cm^{-1}) nas amins primárias. Acreditamos que a formação de anéis de carbono é provavelmente feita a partir do anel de Piranose, durante a irradiação gama. Além disso, devemos ressaltar que nessa faixa também estão presentes as vibrações de estiramento de ligações C-N de amins primárias (RNH_2), indicando assim um anel de benzeno(R) ligado ao NH_2 . Nessa faixa de número de onda encontram-se os picos de absorção relacionados aos "modos de respiração" dos anéis de carbono. Isso é muito relevante, pois assim, conseguimos comprovar que, para doses acima de 10 kGy, existe a transformação de

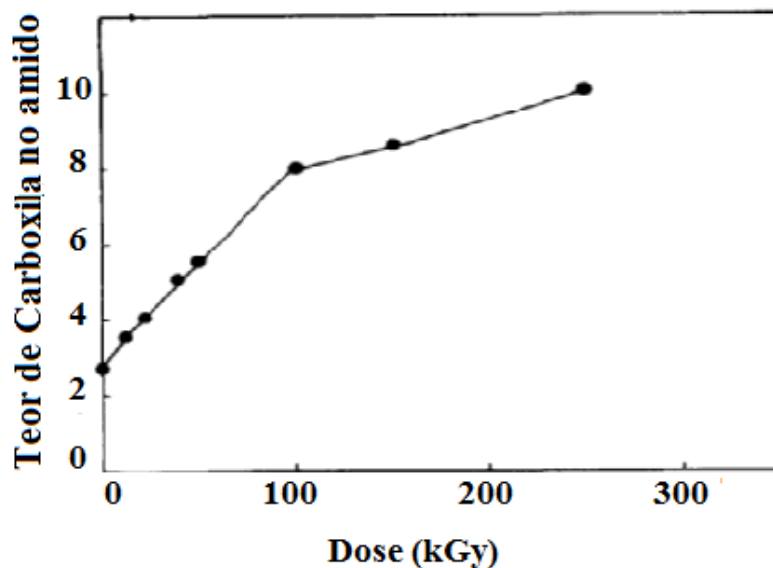
Anéis de Piranose em Anéis de Hidrocarbono, que irão formar as aminas aromáticas após o NH_2 se ligar nestes anéis.

Prosseguindo com a análise dos espectros, podemos observar que na faixa entre 1180 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} existe um pico centrado em 1265 cm^{-1} . Esse pico indica modos de vibrações de estiramento em ligações C-N em aminas aromáticas. Mesmo observada uma redução na intensidade desse pico de absorção para a dose de 2000 kGy, é possível comprovarmos através dele a existência das ligações C-N associadas às aminas aromáticas. O pico de absorção centrado em 1712 cm^{-1} , possui modo de vibração de estiramento com ligações C=O, que são produzidas devido à conversão dos grupos de aldeído e carboxila e a degradação do NH_2 em aminas primárias. Isso ocorre devido à exposição dessa molécula de carboxila, aos efeitos da radiação gama [110]. O pico de 2933 cm^{-1} é atribuído ao alongamento simétrico e anti-simétrico de C-H nas ligações de CH_2 e CH_3 .

Finalmente a última faixa que apresenta um pico largo entre 3000 a 3600 cm^{-1} . Esse pico largo é atribuído a ligações OH. Observando os espectros dos filmes irradiados indicados na Figura 5.56 é possível verificar que as intensidades dos picos de absorção aumentam em função da dose de radiação gama recebida. O aumento na intensidade desses picos se deve ao aumento das ligações de OH pela conversão de grupos de Aldeídos em grupos Carboxila pela irradiação na presença de oxigênio, [110].

A Figura 5.59 a seguir indica um gráfico que apresenta a relação direta entre o aumento dos grupos de carboxila em função da dose de radiação.

Figura: 5. 59- Aumento dos grupos de carboxila em função da dose de radiação recebida pelo amido.

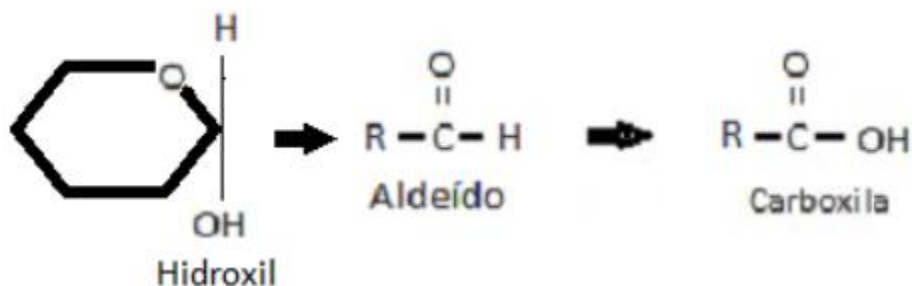


Fonte: Adaptado de HEBEISH, 1992 [110].

Observando o gráfico da Figura 5.59 é possível constatar uma relação direta entre o aumento das moléculas do grupo carboxila em função da dose de radiação. Esse fato é muito relevante, pois sabemos que o grupo carboxila é um anel de hidrocarbono com uma ligação OH.

Nesse contexto, utilizamos o diagrama a seguir para ilustrar o processo de radioindução que ocorre nos filmes de amido indicado na Figura 5.60.

Figura: 5. 60- O diagrama ilustra o processo de radioindução que ocorre no amido.



Inicialmente temos o Hidroxil ligado a um anel de benzeno que após ser irradiado forma o Aldeído. Esse Aldeído contém uma ligação C=O, formado pelo processo de irradiação do amido, ele é um grupo Carbonila. Assim, a irradiação forma

primeiro o Aldeído em uma grande quantidade, num primeiro momento. Em seguida, ainda no processo de irradiação, uma boa parte do Aldeído é convertido, por oxidação, em Carboxila.

Como o modo de vibração de uma molécula C=O em um grupo Aldeído é diferente em um grupo Carboxila, isto é, aparecem em números de onda diferentes, atribuímos esse fato a distinção na formação dos grupos de Aldeído e Carboxila.

Analisando o aumento nas intensidades dos picos na faixa de 3000 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , concluímos que esse aumento pode ocorrer por dois processos distintos. Sendo o primeiro processo devido ao aumento das ligações de OH pela conversão de grupos de Aldeídos em grupos Carboxila pela irradiação na presença de oxigênio. E o segundo processo devido ao alongamento das ligações N-H nas aminas aromáticas. Dessa forma, esses resultados comprovam a existência de várias evidências do processo da formação de aminas aromáticas em biofilmes feitos de amido de batata, milho e mandioca.

Através desse trabalho, foi possível realizar estudos sobre a radioindução de características fotoluminescentes em materiais poliméricos biodegradáveis como o copoliéster aromático alifático biodegradável (PBAT) e os biofilmes de amido. Os resultados encontrados sobre a fotoluminescência radioinduzida nesses materiais, indicam um grande potencial com aplicações em dosimetria para radiações gama (alta energia) e ultravioleta (baixa energia).

Utilizando uma instalação de irradiação UV de baixo custo, irradiou-se os filmes de PBAT e em seguida realizou-se estudos sobre o fenômeno de radioindução de propriedades fotoluminescentes neste material. A relação intensidade de emissão fotoluminescente (PL) e irradiância espectral pode ser ajustada por uma função linear. Após a decomposição da emissão de fotoluminescência (PL) em componentes de cor (RGB), os componentes verde e azul podem ser usados para executar a dosimetria UV.

Além disso, após a produção de biofilmes feitos à base de três tipos de amidos milho, batata e mandioca, realizou-se uma investigação sistemática sobre esses biofilmes irradiados por radiação gama e UV. Através de dados estruturais e espectroscópicos conseguiu-se analisar e compreender as modificações químicas e morfológicas que provocam o aparecimento de comportamento fotoluminescente do

material irradiado. Análises de absorção no infravermelho (FTIR) sobre os picos radioinduzidos causados pelos dois tipos de radiação gama e UV, revelam resultados bem semelhantes. Por exemplo, o pico de 2933 cm^{-1} , atribuído ao alongamento simétrico e anti-simétrico do CH nas ligações CH_2 e CH_3 e o amplo pico da faixa de 3000 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , atribuído ao alongamento OH. Além disso, descobriu-se mais duas faixas em regiões espectrais (950 cm^{-1} - 1030 cm^{-1}) e (1030 cm^{-1} e 1120 cm^{-1}) que confirmam a semelhança nos resultados encontrados tanto para radiação gama quanto para radiação UV. Na faixa espectral (950 cm^{-1} - 1030 cm^{-1}) o aumento na intensidade dos picos é atribuído ao surgimento de modos de respiração do anel de carbono. Na faixa espectral (1030 - 1120 cm^{-1}) o aumento na intensidade dos picos é atribuído ao alongamento da ligação C-N em aminas primárias. As explicações sobre o aumento nas intensidades dos picos para essas faixas espectrais foram semelhantes tanto para as amostras que foram irradiadas com radiação gama quanto para as amostras que foram irradiadas com radiação UV.

Desta forma, características fotoluminescentes semelhantes, induzidas por gama e UV, são observadas nos três tipos de biofilmes de amido. O biofilme feito de amido de milho apresenta maior emissão de fotoluminescência (PL) ao ser comparado com os demais. Os biofilmes irradiados com gama emitem intensidades de fotoluminescência (PL) superiores aos biofilmes irradiados com UV.

Segundo os resultados apresentados nesse trabalho sobre a radioindução de características fotoluminescentes, pode-se afirmar que os dois materiais: copoliéster aromático alifático biodegradável (PBAT) e os biofilmes de amidos constituem, atualmente, a classe dos materiais radiofotoluminescentes orgânicos (RPL).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizada uma investigação sobre a possibilidade de agregar características fotoluminescentes em materiais orgânicos que inicialmente não apresentam essa propriedade. Foram estudados o copoliéster aromático alifático biodegradável (PBAT) e biofilmes de amidos de milho, batata e mandioca. Os agentes modificadores utilizados foram feixes de radiação ultravioleta (baixa energia) e radiação gama (alta energia). O estudo revelou que o filme de PBAT, não fotoluminescente, se torna fotoluminescente após exposição prévia a uma lâmpada UV fluorescente de 8 W, por um tempo superior a 50 horas. Quando excitado com uma fonte de luz azul (Led 405 nm), a irradiação UV realizada sob atmosfera rica em O₂ proporciona uma emissão PL maior, quando comparada às irradiações realizadas em atmosfera ambiente. A intensidade de emissão PL é proporcional à dose UV, permitindo aplicações em dosimetria das radiações. Os espectros de absorção no FTIR revelam que o mecanismo por trás da foto-indução UV é bem semelhante ao mecanismo que ocorre por radiação gama, isto é a formação de amins aromáticas por ligações de moléculas de NH₂ aos anéis de benzeno, via cisão de cadeias.

No estudo envolvendo amidos naturais, foi comprovada a radio-indução de características fotoluminescentes nos biofilmes de amido de milho, batata e mandioca, quando expostos tanto à radiação UV quanto gama. As intensidades de emissão PL observadas em amostras irradiadas por UV foram muito menores do que aquelas irradiadas com doses gama. No estudo utilizado com radiação gama, foi descoberto que a relação dosimétrica entre Intensidade (PL) e a dose de radiação para os três tipos de biofilmes de amido é linear, com fatores de correlação linear de 0,98, 0,97 e 0,99 para amidos de batata, mandioca e milho, respectivamente. Dentre os amidos estudados, fica claro que o amido de milho possui uma fotoluminescência quase 100% maior que os demais. Os espectros de (FTIR) das amostras irradiadas com gama e UV revelaram evidências da radioindução de amins aromáticas, principalmente em 1265 cm⁻¹, o que foi atribuído ao modo de estiramento das ligações C-N em moléculas de NH₂, e em 1712 cm⁻¹, atribuído à deformação do NH₂ em amins primárias. O aumento nas intensidades dos picos na faixa de 3000 a 3600 cm⁻¹ foi atribuído ao

aumento das ligações de OH, pela conversão de grupos de aldeídos em grupos carboxila na irradiação em presença de oxigênio. Também foi atribuído à ligação de grupos N-H em anéis de hidrocarbono ou de piranose. Os três tipos de biofilmes apresentam relação dosimétrica entre (PL) e dose de radiação gama ou UV. O fenômeno de radio-indução de propriedades fotoluminescentes no PBAT e nos amidos estudados é análogo ao fenômeno conhecido como Radiofotoluminescência, observado em materiais inorgânicos desde os anos 50, com larga aplicação em dosimetria das radiações. A descoberta de altas intensidades de emissões fotoluminescentes em materiais amiláceos abre um amplo campo de aplicações, como em dosimetria 2D e 3D em altas doses e também em dispositivos de bioimagem.

REFERÊNCIAS

1. IAEA. Manual of good practice in food irradiation. **Technical Report Series, 481.**, 2015. ISSN ISBN 978-92-0-105215-5. Disponível em: <www.iaea.org/publications/10801/manual-of-good-practice-in-food-irradiation>. Acesso em: 09 abril 2019.
2. ISO. **Guide for selection and calibration of dosimetry systems for radiation processing**. International Organization for Standardization. [S.l.]. 2002. (ISO/ASTM 51261:2002).
3. BREESE, M. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. **Elsevier**, p. 2819- 2823, 2011.
4. VIEGAS, J. et al. Increased x-ray Attenuation Efficiency of Graphene-based Nanocomposite. **Industrial & Engineering Chemistry Research** , p. 11782–11790, 2017.
5. SCHIMITBERG, T.; BIANCHI, S. P.; FARIA, O. L. Photoluminescence Properties in Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers Induced by Gamma Radiation. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 61, n. 3, p. 1493 -1497, Junho 2014. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org>>.
6. IAEA. **International Atomic Energy Agency**, dezembro 2002. ISSN 92–0–115502–6. Disponível em: <<http://www.iaea.org/books>>. Acesso em: 16 abril 2019.
7. TRAN, R. T. et al. Recent developments on citric acid derived biodegradable elastomers. **Recent Patents on Biomedical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 216-227, nov 2009.
8. SCHNABEL, W. **Polymer degradation: principles and practical applications**. New York: Hanser, 1992. 227 p. Disponível em: <<https://trove.nla.gov.au/version/32443048>>.
9. ALBERTSSON, A. C. **Biodegradation of Polymers**. New York: Handbook of Polymer Degradation, 1992.

10. BRUGGEMAN, B. J. P. et al. Biodegradable Xylitol-Based Polymers. **Advanced Materials**, p. 1922-1927, 2008. Disponível em: <www.advmat.de>.
11. NIJST, C. L. E. et al. Synthesis and Characterization of Photocurable Elastomers. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 10, p. 3067-3073, June 2007.
12. YANG, J. et al. Development of aliphatic biodegradable. **PNAS**, v. 106, p. 10086 - 10091, 23 Junho 2009. Disponível em: <www.pnas.org>.
13. CUNHA, E. L. et al. Photoluminescence Properties in Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers Induced by Low Energy Radiation. **MRS Advances**, v. 4, n. 2, p. 103-109, 25 Jan 2019.
14. ASAI, K. et al. Radiophotoluminescent organic materials based on photoswitchable. **Journal of Materials Science**, p. 10211 - 10216, 10 Maio 2019.
15. MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence: A brief overview. **Radiation Measurements**, v. 46, p. 1336 -1341, 12 Dezembro 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 04 abril 2019.
16. SILVA, F. I. **Espectroscopia de Fotoluminescência**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 18. 2000.
17. WANG, H. et al. In vitro and in vivo two-photon luminescence imaging of single gold nanorods, p. 15752-15756, Jan 2005.
18. WAGGONER, A. Fluorescent labels for proteomics and genomics, v. 10, n. 1, p. 62-66, 2006.
19. CALLISTER, D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5ª. ed. São Paulo: LTC, 2002. 490 p.
20. LUCENA, P. R. et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, p. 138-144, 2004.
21. VALUER, B. **Molecular Fluorescence - Principles and Applications**. New York: WILEY-VCH, 2001. 383 p. ISBN 3-527-29919-X.
22. CHEN, Y. et al. Fluorescent-stable and water-soluble two-component-modified silicon quantum dots and their application for bioimaging. **Elsevier**, v. 215, p. 116644, 2019.

23. MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence Of Solids**. First Edition. ed. [S.I.]: [s.n.], 1985. 390 p. ISBN 9780521245203.
24. AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1. ed. Barueri: Manole, 2007. 288 p. ISBN 13: 9788520415610.
25. SCHIMITBERGER, T. **Desenvolvimento de filmes dosimétricos fotoluminescentes à base do PBAT e do MEH-PPV para aplicação em dosimetria de altas doses de radiação gama**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo horizonte, p. 135. 2015.
26. CALLISTER JR, W. D. **Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
27. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. V.1, 2006. 542 p. ISBN 85-216-1449-7.
28. VALUER, B.; SANTOS, M. **Molecular Fluorescence - Principles and Applications**. 2. ed. [S.I.]: WILEY- VCH, 2013. 592 p. ISBN 978-3-527-32837-6.
29. LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Third Edition. ed. [S.I.]: Springer, 2006. ISBN 10: 0-387-31278-1.
30. COSTA, B. B. A. **Efeitos e Estados Agregados nas Propriedades Ópticas de Filmes Finos Poliméricos**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 72. 2014.
31. FARIA, O. L. **Propriedades Estruturais e Cinética das Transições de Fase de Blendas Poli(fluoreto de vinilideno trifluór-etileno)/Poli(metacrilato de metila)**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 130. 1999. (123456789/959).
32. LIANG, W.; ZHANG, Y.; WANG, M. Improved photoluminescence property by homogeneous deposition- precipitation method for Eu²⁺ doping in Si–N–O frameworks. **Elsevier**, v. 2015, p. 116646, 25 July 2019.
33. OLIVEIRA, V. H. et al. Study of TL properties of LaAlO₃:Ce,Dy crystals for UV dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 46, p. 1173-1175, AUGUST 2011. ISSN 1350-4487. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/radmeas>.

34. YUKIHARA, E. G.; MECKEEVER, S. W. S. **Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications**. [S.I.]: © 2011 John Wiley & Sons, Ltd, 2011. 378 p. ISBN 978-0-470-69725-2.
35. JENSEN, L. B.; MCKEEVER, S. W. S.; WINTLE, A. G. **Optically Stimulated Luminescence Dosimetry**. 1. ed. [S.I.]: © Elsevier Science 2003, 2003. 374 p. ISBN 9780080538075.
36. WINTLE, A. G. Thermal Quenching of Thermoluminescence in Quartz. **Geophysical Journal International**, v. 41, p. 107-113, 1975.
37. INFORMAMARKETS. PLÁSTICO BRASIL, 2019. Disponível em: <www.mundodoplastico.plasticobrasil.com.br>. Acesso em: 05 jan. 2019.
38. BHAT, R.; KARIM, A. A. Impact of Radiation Processing on Starch. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, p. 44 - 58, 2009.
39. CASSIDY, P. E.; AMINABHAVI, T. M. Enhanced Environmental Degradation of Plastics. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v. 21, n. 1, p. 89-133, 1981. Disponível em: <www.tandfonline.com/loi/lmsc19>.
40. SHIVAM, P. Recent Developments on biodegradable polymers and their future trends. **International Research Journal of Science and Engineering**, Amravati, v. 4, p. 17-26, 2016. ISSN 2322-0015. Disponível em: <2322-0015>.
41. WITT, U. et al. Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, p. 289 -299, Julho 2001. ISSN PMID: 11444312.
42. PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J. A. M. Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex®. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Marília Pellicano, v. 19, n. 3, p. 212 - 217, 2009.
43. KIJCHAVENGKUL, T. et al. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. **Polym. Degrad. Stability**, v. 95, p. 99-107, november 2010. ISSN 0141-3910.

44. WANG, W, X. H. S. C. Z. Y. C. W. R. Y. X. Z. H. L. Q. S. Z. G. UV initiated oxidation and chemiluminescence from aromatic-aliphatic co-polyesters and polylactic acid. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 2556-2563, 27 August 2013.
45. YANG, L. et al. Recent developments in bio-monitoring via advanced polymer nanocomposite-based wearable strain sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 123, p. 167-177, 1 jan 2019. ISSN BIOS10701.
46. GU, H. et al. Large negative giant magnetoresistance at room temperature and. **Polymer**, v. 143, p. 324-330, 2 April 2018. Disponivel em: <www.elsevier.com/locate/polymer>.
47. WANG, C. et al. Overview of Carbon Nanostructures and Nanocomposites for Electromagnetic. In: _____ **Carbon**. [S.l.]: [s.n.], 2018. p. 140- 696.
48. FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, A. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 18, p. 80-81, 23 April 2013.
49. SHAN, D. et al. Polymeric biomaterials for biophotonic applications. **Bioactive Materials**, v. 3, p. 434-445, 28 July 2018. Disponivel em: <<http://www.keaipublishing.com/biomat>>.
50. CHADWICK, K. H. The choice of measurement wavelength for clear HX-Perspex dosimetry. **Biology and Medicine**, Proc.Symp. Vienna, p. 563-576, 1973.
51. SCHMITT, H. et al. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. **Elsevier**, p. 364-372, 3 September 2014.
52. JAVANBAKHT, S.; NAMAZI, H. Solid state photoluminescence thermoplastic starch film containing graphene quantum dots. **Elsevier**, v. 176, p. 220 - 226, August 2017.
53. AZEVEDO, L. C.; SÁ, A. S. C.; DENISE, S. R. P propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros, 29 Janeiro 2018.
54. MCLAUGHLIN, W. L.; BA, W. Z.; CHAPPS, W. J. Cellulose diacetate film dosimeters. **International Journal of Radiation Applications and**

- Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry**, v. 31, p. 481-490, 1988. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 fev. 2019.
55. AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, 01 April 2009.
56. SHI, S. et al. Room temperature preparation of fluorescent starch nanoparticles from starch-dopamine conjugates and their biological applications. **Elsevier**, v. 82, p. 204 -209, 2018. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/msec>.
57. SILVA, I. R. **Desenvolvimento e caracterização de filmes nanoestruturados de metilcelulose reforçados com montmorilonita e nanotubos de carbono**. UFSC. [S.I.]. 2012.
58. VERSINO, F.; GARCIA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with natural fibrous filler. **Elsevier**, v. 58, p. 305-314, 2014.
59. ZULKAFI, G. B.; SARADA, I. **Radiation Cross-linkable starch film composition and method of preparation thereof**. Patente MY 142968. Malásia. 2012.
60. WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based based biodegradable films. **Elsevier**, p. 490-502, 18 March 2014.
61. LAWTON, J. W. Effect of starch type on the properties of starch containing films. **Elsevier**, 31 January 1996.
62. MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; CHAUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Elsevier**, v. 109, p. 189-201, 12 October 2012.
63. LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. Carbohidratos en alimentos regionales Iberoamericanos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 42, p. 648, 2006.
64. MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Elsevier**, 17 May 2004.
65. ELLIS, R. P. et al. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, London, v. 77, p. 289-311, 1998.

66. OATES, C. G. Towards an understanding. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, November 1997.
67. KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. Internal structure and physicochemical properties of corn starches as revealed by chemical surface gelatinization. **Elsevier**, p. 2253-2263, 2007.
68. DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties, p. 945-954, 39 2009. ISSN ISSN 0103-8478.
69. BERTOFT, E. On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model. **Elsevier**, v. 57, p. 211-224, 22 April 2004.
70. YOUNG, A. H. Fractionation of starch. In: Starch: Chemistry and technology. **Elsevier**, p. 249 - 283, 1984.
71. WHISTLER, R. L. Carboidratos. **Química de los alimentos**, n. Acribia: Zaragoza, p. 81-156, 1993.
72. LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amido de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 579-588, 2007.
73. LINEBACK, D. R. Textural attributes of carbohydrate-rich foods as influenced by chemical reactions during processing. **Role of chemistry in the quality of processed food**, p. 290-302, 1986.
74. ELIASSON, A. C. **Starch in Food**. Elsevier. ed. [S.l.]: [s.n.], 2004. 624 p. Disponível em: <www.elsevier.com>.
75. BERTOFT, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. **Agronomy**, p. 2-29, 25 August 2017.
76. ANDRADE, J. L. et al. MODELAGEM PARA IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS DE FASE ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2016.
77. MONSHI, A.; FOROUGH, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **Scientific Research**, v. 2, p. 154-160, 28 September 2012. Disponível em: <www.SciRP.org/journal/wjnse>.

78. SCHERRER, P. "Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen,". **Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 2, p. 98-100, 1918.
79. TILLEY, R. J. D. **Crystals and Crystal Structures**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. 270 p. ISBN 9780470029534.
80. MURPHY, C. E. et al. Wire-bar coating of semiconducting polythiophene/insulating polyethylene blend thin films for organic transistors. **Journal of Applied Physics**, p. 110, November 2011. ISSN 0935231-0935239.
81. RADLEY, J. A. **Starch and Its Derivatives**. [S.l.]: Chapman and Hall, 1968. ISBN 13: 9780412091605.
82. WIN, T. K. *Journal of Chromatography A*, p. 227-234, 2004.
83. PEREZ, J. Theories of Liquid-class Transition. **Elsevier - Journal of Food Engineering**, v. 22, p. 89-114, 1994.
84. BATISTA, W. P.; SILVA, C. E. M.; LIBERATO, M. C. Chemical and past properties of wheat and maize starches phosphorilads. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2009. ISSN 0101-2061.
85. NUCLEAR, C. D. D. D. T. **Câmara de irradiação do LIG**. CDTN. Belo Horizonte. 2012.
86. ROSAS, V. A.; FARIA, L. O. **Uso de plataformas de prototipagem para diminuição de incertezas em um Irradiador Ultravioleta**. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear- CDTN. Belo Horizonte. 2018.
87. ALVES, N.; FERRAZ, W. B.; FARIA, L. O. Influence of carbon doping on the thermoluminescence properties of LaAlO₃ crystal grown by Solid State Reaction Method. **INTERNATIONAL JOURNAL OF MICROSTRUCTURE AND MATERIALS PROPERTIES**, v. 15, p. 156-167. ISSN 2319-0612.
88. FONTAINHA, C. C. P. **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Metais Atenuadores e Estudo da Eficiência de Atenuação da Radiação para Aplicação em Procedimentos Radiológicos**. Universidade Federal de Minas Geraes. Belo Horizonte, p. 155. 2016.

89. MEDEIROS, A. S.; SOUSA, O.; FARIA, L. O. FTIR Spectroscopy as an alternative tool for high gamma dose dosimetry using P(VDF-TrFE) fluorinated copolymers. **INAC- International Nuclear Atlantic Conference**, 2011. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/105/42105204.pdf>.
90. PEREIRA, E. L. M. **Estudo das Propriedades de Dosimetria e Blindagem de Compósitos Preparados com PVDF/ZrO₂-MWCNTs**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 118. 2017.
91. SKOOG, A. D.; HOLLER J., C. S. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^a. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009. ISBN 8577804607.
92. MEDEIROS, A. S.; FARIA, L. O. Study of the long term effect of high gamma doses in the crystalline phase of P(VdF-TrFE) copolymers. **Elsevier**, v. 268, p. 2740 - 2743, 2010. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/nimb>.
93. MALKIN, Y. N.; & KUZMIN, V. A. Photochemistry of Aliphatic and Aromatic Amines. **Russian Chemical Reviews**, v. 54, p. 1041- 1057, Nov 1985.
94. CUNHA, E. L.; SCHIMITBERGER, T. O. M.; FARIA, L. O. Investigation of PBAT dosimetric properties for high, Belo Horizonte, 2017. ISSN 49/015/49015798. Disponível em: <<https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore>>. Acesso em: 18 jan. 2019.
95. SCHIMITBERGER, T. et al. New Flexible High Gamma Dose Dosimeter Based on Luminescent and Biodegradable Polymer Blend. **International Journal of Microwave and Wireless Technologies**, v. 1576 , p. 7- 9, 2013.
96. NORMAN, S. A. **Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials**. Canada: WILEY, 2010.
97. KAMAL, M. R.; HUANG, B. **Natural and artificial weathering of polymers**. In: Hamid SH, Amin MB, Maadhah AG. New York: [s.n.], 1992. 68- 127 p.
98. SCHULMAN, J. H.; GINTHER, R. J.; KLICK, C. C. Dosimetry of X-Rays and Gamma-Rays by Radiophotoluminescence, v. 22, p. 1479, 9 Maio 1951. Disponível em: <ep.espacenet.com>.

99. CHUNG, H. J.; LIU, Q. Molecular structure and physicochemical properties of potato and bean starches. **Elsevier**, v. 47, p. 214-222, 27 April 2010.
- 100 ZHOU, J. et al. Influence of Surface Photocrosslinking on Properties of Thermoplastic Starch Sheets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 99-106, 2009.
- 101 BERTOLINI, A. C. et al. Photodegradation of Cassava and Corn Starches. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 675-682, 2001.
- 102 WHISTLER, R. L.; PASCHALL, E. F. Starch Chemistry and Tecnoloy, v. 1, p. 1-10, 1965.
- 103 LIU, Y.; XIE, H.; SHI, M. Effect of ethanol–water solution on the crystallization of short chain amylose from potato starch, v. 68, p. 1-8, 2016.
- 104 FONTAINHA, C. C. P. et al. Very sensitive α -Al₂O₃:C polycrystals for thermoluminescent dosimetry, v. 138, p. 91, 2018.
- 105 LIZ, O. S. R.; MEDEIROS, A. S.; FARIA, L. O. FTIR and DSC studies on gamma irradiated P(VdF-HFP) fluoropolymers applied to dosimetry. **Elsevier**, p. 2819-2823, 2011.
- 106 PAVLOVIC, S.; BRANDÃO, P. R. G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. **Elsevier**, p. 1117-1122, 2003.
- 107 KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3912 -3918, 2002.
- 108 SEKKAL, M. et al. Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT Raman spectroscopies. **Journal of Molecular Structure**, v. 349, p. 349-352, 1995.
- 109 CAEL, J. J.; JACK, L. K.; BLACKWELL, J. Infrared and Raman Spectroscopy of Carbohydrates. Part VI: Normal Coordinate Analysis of V-Amylose. **BIOPOLYMERS**, v. 14, p. 1885-1903, 1975.
- 110 HEBEISH, A. et al. Improving the sizeability of starch using gamma radiation. **Elsevier**, p. 249-252, 30 April 1992. ISSN 0141-3910/92/\$05.00.

APÊNDICES – PRINCIPAIS RESULTADOS GERADOS

APÊNDICE - A:

IAEA-INIS- INAC- 2-017

DOI: 49/015/49015798



IAEA

International Atomic Energy Agency



INVESTIGATION OF PBAT DOSIMETRIC PROPERTIES FOR HIGH GAMMA DOSE DOSIMETRY

Elisete L. Cunha¹, Thiago Schimitberger¹, Cristiana M. Oliveira² and Luiz O. Faria²

¹ Departamento de Engenharia Nuclear – Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antonio Carlos 6627
31270-970 Belo Horizonte, MG
elisete.cunha@cdtn.br

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN / CNEN - MG)
Av. Antonio Carlos 6627
31270-901 Belo Horizonte, MG
farialo@cdtn.br

ABSTRACT

Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is an aliphatic-aromatic copolyester which is biodegradable. It is a non-photoluminescent copolyester that becomes photoluminescent after previous exposure to gamma doses higher than 100 kGy. After the previous high energy irradiation, the material shows the highest photo-stimulated luminescence emission when excited with a Led source at wavelengths ranging from 370 to 405 nm. In this work we investigated the enhancement of the photoluminescence (PL) and dosimetric properties of PBAT, after exposure to high doses of gamma radiation ranging from 50 to 4,000 kGy. In this investigation we demonstrate that increasing the PBAT film thickness by 100 μm enhances the PL output by 3.5 times, when irradiated with 500 kGy. Also, besides the already known color green brightness, the PL intensity can also be used for high dose dosimetry purposes for doses ranging from 50 to 750 kGy. The FTIR analysis has demonstrated that there is a linear relationship between peak intensity and dose for doses ranging from 100 and 2,000 kGy for the absorbance peaks at $3,241\text{ cm}^{-1}$ and 3271 cm^{-1} , with linear correlation coefficients of 0.9981 and 0.9992, respectively. The results indicate that PBAT has great potential for applications in bio-imaging devices and high gamma dose dosimetry.

INTRODUCTION

High dose dosimetry systems are generally required to achieve international standards in determining the dose distribution patterns and the delivered absorbed dose over a wide range of industrial products and process which make use of ionizing radiation. Examples can be found in food irradiation, surgery devices sterilization and gemstone treatment. However, most of the commercially available standard reference high dose dosimeters find application only for very limited dose ranges and radiation qualities, as for instances alanine-EPR and calorimetric systems (IAEA [1] and ISO [2]). Polymer-based dosimetry systems have been employed in high gamma dose dosimetry for more than 60 years [3–6]. Some examples are polyester, vinyl and acrylate based dosimeters. The most frequently studied copolyester is poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), which is biodegradable. Widely known as Ecoflex[®], their typical applications are in the production of compost bags for organic waste, films in the agricultural sector and coating materials for starch-based products (e.g., plates), within the fast-food and catering industries. Recently, we have chosen Ecoflex to perform an investigation about its radio degradation after exposure to high gamma doses. Particularly, we were interested in polymeric materials that show an unambiguous relationship between optical absorption and the delivered gamma dose, or even radio-induced photoluminescence features, for applications in high dose dosimetry [7]. In this work we report the investigation about the improving of the radio-induced photoluminescence (PL) regarding to the thickness increasing of PBAT films and also to the infrared absorbance variation of two radio-induced peaks, both applied to radiation dosimetry. We shall see in this report that it is possible to hardly enhance the PL output by increasing the film thickness and an interesting possibility of using infrared absorption spectrometry applied to high-dose dosimetry.

Experimental

Films of PBAT were prepared from commercial resins named Ecoflex (BASF-Brazil) (Fig. 1, left) by “casting” from trichloromethane at room temperature. The process is performed by using the “wire-bar coating” technique that allows producing good samples in the form of transparent films (Fig. 1, right), with thickness varying from 4 to 64 μm , depending on the chosen wire rod. The device also allows the production of films with several layers in order to investigate the PL output as a function of the number of layers.

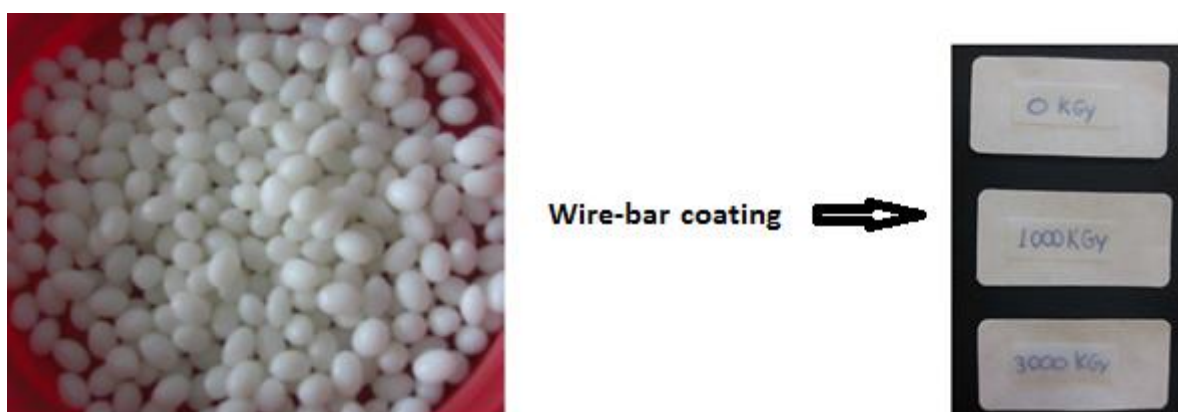
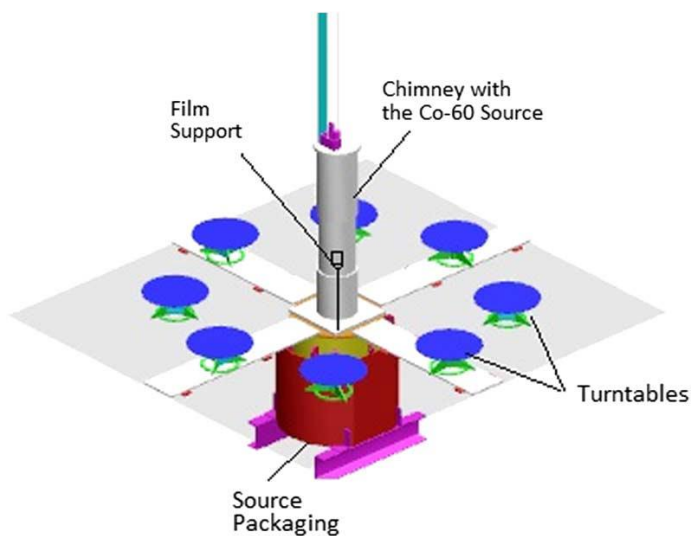


Figure 1: PBAT pellets as purchased from Basf-Brazil (left) and transparent PBAT film samples prepared by casting from trichloromethane using the “wire-bar coating” technique.

The samples were irradiated using a Co-60 gamma ray source at a constant dose rate (12 kGy/h), with doses ranging from 0.0 to 4.0 MGy, as shown in the schematic drawing—irradiation setup below.



Schematic drawing—irradiation setup.

The photoluminescent signal was produced by exciting samples with a Led light source (405 nm). Optical emission spectra were collected in a USB2000 Ocean Optics spectrometer. FTIR spectra were collected in a BOMEM 100 spectrometer for wavenumbers ranging from 350 to 4000 cm.

RESULTS AND DISCUSSION

1.0 Photoluminescence of PBAT

The radio-induced photoluminescence features of PBAT has been reported by Schimitberger T., et al. (2014) [7]. In a first step the PBAT film is exposed to high gamma doses. In a second step, the polymer is excited with a 405-nm Led source and shows a high quantum yield of photo-stimulated luminescence. In this sense, unlike scintillator materials, it occurs that, after the gamma irradiation process, PBAT copolymer is transformed into a PL material. Until nowadays it is considered the only biodegradable photoluminescent aliphatic-aromatic polymer. The PL output can be observed exciting the films with wavelengths ranging from 320 to 420 nm. However, the maximum PL output is obtained when the excitation is performed at 405 nm. The mechanisms behind the radio induction of the photoluminescence phenomenon in PBAT copolymers involves the production of aromatic amines by the attachment of NH₂ molecules in the aromatic hydrocarbons present in the main chain, via chain scission [7].

For comparison purposes, the photoluminescence of a PBAT film 70 μm thick, irradiated with 1.0 MGy and pos-excited at 405 nm, is seven times higher than the PL of the well-known MEH-PPV films excited and measured at the same conditions. The radio-induced PL in biodegradable PBAT is a very interesting result because it involves the development of a new cheap biodegradable photoluminescent polymer, which may have applications in biological imaging.

Figure 2 displays the PL emission spectra for 70 μm thick PBAT films irradiated with gamma doses ranging from 100 to 1750 kGy and also for pristine PBAT. It is observed an increasing PL output at 490 nm for increased gamma doses. For gamma doses bellow 100 kGy the PL signal is practically undetectable. The PL emission at 490 nm gives to the film a very dark green color when irradiated with 100 kGy. This dark green color is gradually transformed into a very bright green (1.75 MGy) as the gamma dose increases. This feature permits to create a green color legend associating its intensity with the applied gamma dose [7].

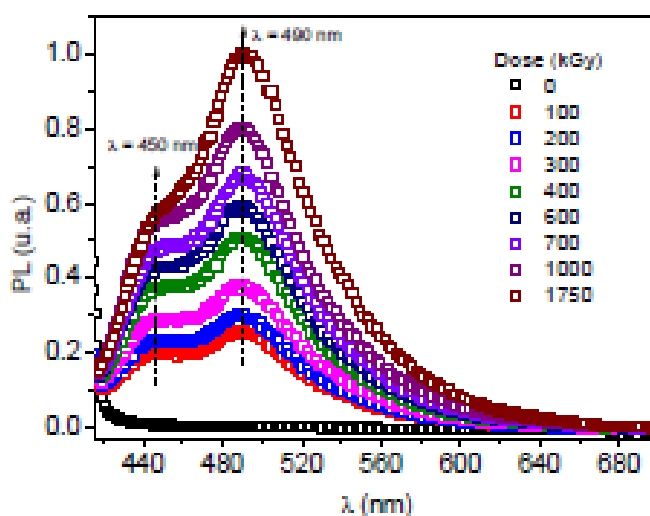


Figure 2: Photo-stimulated luminescent emission spectra of Ecoflex excited with a Led source at 385 nm, for doses ranging from 0.0 to 1.75 MGy.

In order to investigate the relationship between PL output and film thickness we have produced films with 3 layers (38 μm thick), 4 layers (49 μm), 5 layers (61 μm), 6 layers (75 μm), 7 layers (106 μm) and 8 layers (130 μm) by using the *wire-bar coating* technique. In Fig. 3 we display the PL intensities at 490 nm provoked by photo-excitation at 405 nm, for gamma doses ranging from 50 kGy to 750 kGy. We see that, for the sample with thickness of 130 μm and irradiated with 500 kGy, the quantum yield of photo-stimulated luminescence increases around 3.5 times. Also, we see an important feature in these curves: the unambiguous relationship between dose and PL intensity for all thickness and dose range studied, except for sample with 130 μm irradiated with 750 kGy. In other words, besides the color green brightness [7], the PL intensity can also be used for high dose dosimetry purposes.

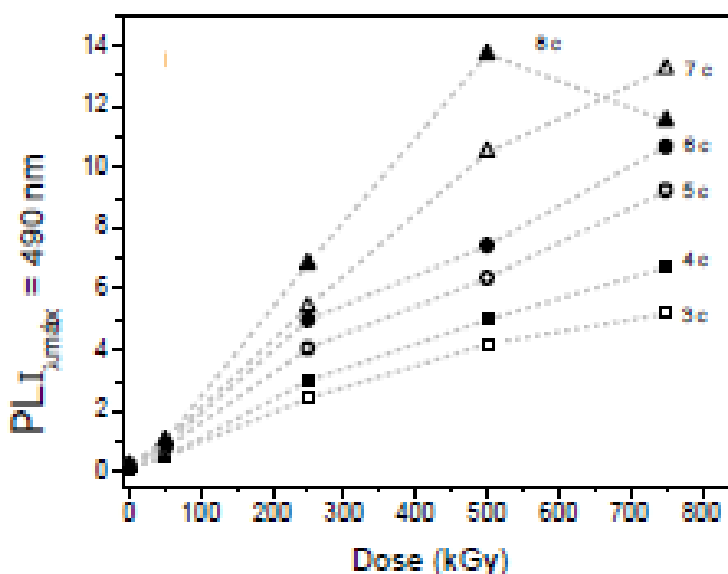


Figure 3: PL output as a function of gamma doses for samples with with 3 layers (38 μm thick), 4 layers (49 μm), 5 layers (61 μm), 6 layers (75 μm), 7 layers (106 μm) and 8 layers (130 μm), produced by using the *wire-bar coating* technique.

1.1 FTIR Analysis

As observed before, polymer-based dosimetry systems have been employed in high gamma dose dosimetry for more than 60 years. Particularly, radio-induced absorbance peaks in the UV-Vis and IR region have been reported to have unambiguous relationship with gamma doses in the range of 1.0 kGy to 1,000 kGy [8-10]. The same relationship has been observed for gamma doses and the melting latent heat associated to the disruption of the crystalline volume in these semi-crystalline polymers [11].

In this work, besides the PL features associated with high dose gamma dosimetry, we intended also to investigate the behavior of the absorption peak intensities in the infrared region with respect to the delivered gamma dose. Thus, we collected the FTIR

spectra of the irradiated PBAT films, previously used to the photoluminescent study. The FTIR spectra for pristine PBAT film and films irradiated with gamma doses ranging from 100 kGy to 4,000 kGy are displayed in Fig. 4. For clarity purposes, the spectra are plotted for wavenumbers ranging from 3,000 cm^{-1} to 3,800 cm^{-1} . We note the appearing of a wide radio-induced peak at 3,256 cm^{-1} , which gradually increases for increased gamma doses. This absorption peak is attributed to the antisymmetric stretch vibration of NH_2 molecules. These molecules are created after the radio-induced chain scission during the irradiation process performed in the air. As observed previously, the NH_2 molecules are linked to the aromatic benzene rings, creating the aromatic amines, which in turn are photoluminescent. This process is illustrated in Fig. 5.

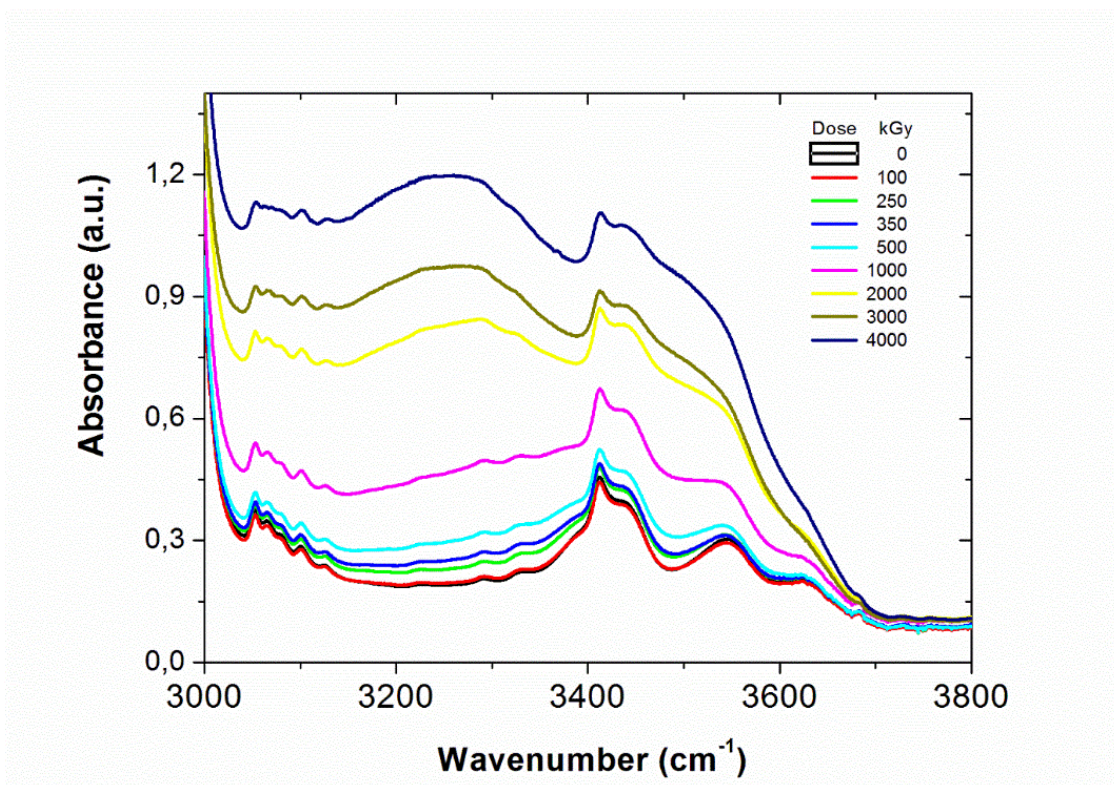


Figure 4: FTIR spectrograms of Ecoflex films irradiated with gamma doses ranging from 0 to 4.0 MGy in the 3,000 to 3800 cm^{-1} wavenumber range.

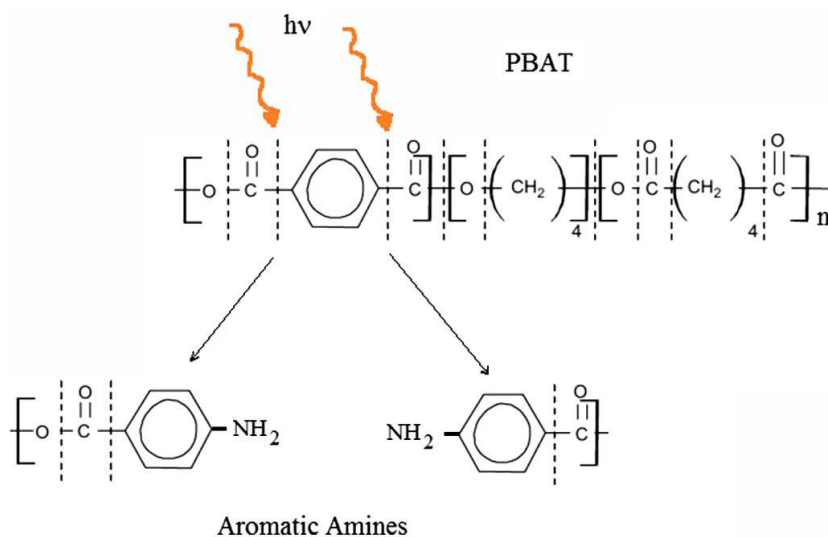


Figure 5: Structure of PBAT and chemical bonds that could be broken by gamma radiation, provoking chain scission. Photoluminescent aromatic amines could be formed by linking a hydrocarbon ring with an NH_2 molecule.

The gradual increase of the wide radio-induced peak at $3,256 \text{ cm}^{-1}$ provokes a gradual increase in the intensities of all adjacent peaks. At this point we may focus our attention to the absorbance peaks at $3,241 \text{ cm}^{-1}$ and 3271 cm^{-1} that belongs to pristine PBAT. They seem attractive to be explored for dosimetry purposes. In fact, when we plot their intensities as a function of the exposed gamma dose, it becomes very clear that they really are. There is a linear relationship between peak intensity and dose for dose ranging from 100 and 2,000 kGy, as shown in Figures 6 and 7. The linear correlation coefficient is 0.9981 for the peak centered at $3,241 \text{ cm}^{-1}$ and 0.9992 for the peak centered at 3271 cm^{-1} , as shown in the inset of Figures 6 and 7, respectively.

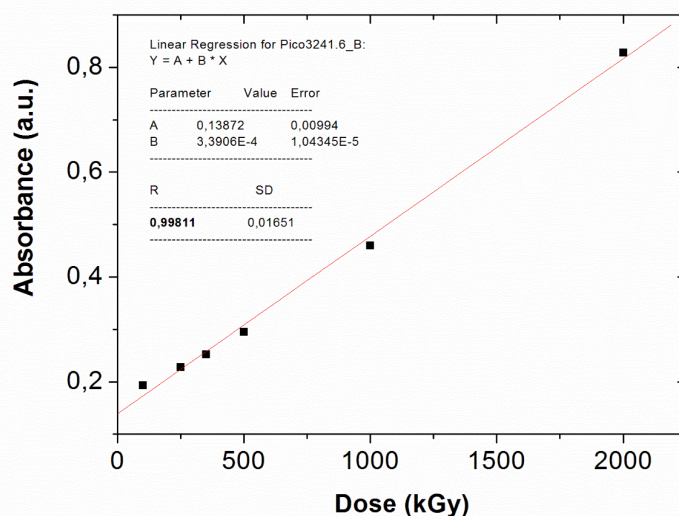


Figure 6: Plot of the absorption peak intensities at 3241 cm^{-1} as a function of the delivered dose, taken from Fig. 4. The linear regression data are displayed in the inset, with the correlation coefficient of 0.9981.

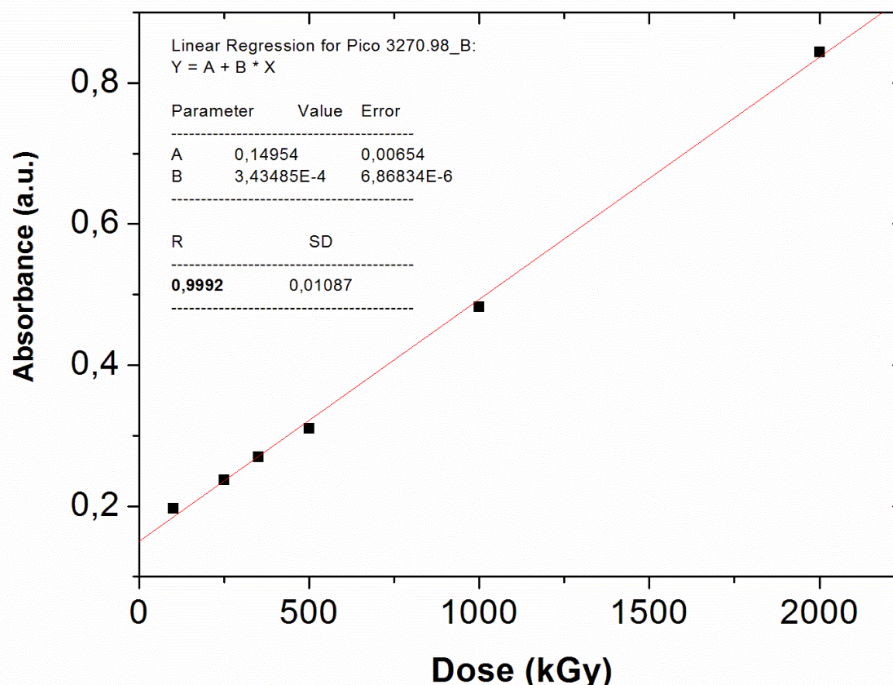


Figure 7: Plot of the absorption peak intensities at 3271 cm^{-1} as a function of the delivered dose, taken from Fig. 4. The linear regression data are displayed in the inset, with the correlation coefficient of 0.9922.

We remark that, once the small measuring dose range is an intrinsic limitation of most of high dose dosimetric systems, the data provided by the linear fitting in Figures 6 and 7 indicate that PBAT copolymer should be further investigated for high-dose dosimetry in order to provide more experimental points, mainly in the range of 500-2,000 kGy. This would make PBAT a potential candidate for use as a commercial dosimeter in the high dose range.

3. CONCLUSIONS

In this work we report the investigation of photoluminescence (PL) and dosimetric properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), an aliphatic-aromatic copolyester, after exposure to high doses of gamma radiation. Concerning the investigation about the dependence of the film thickness with the PL output, it was found that increasing the thickness from 38 μm to 130 μm enhances the PL output around 3.5 times, when the film is irradiated with 500 kGy. Also, besides the color green brightness reported earlier, the PL intensity can also be used for high dose dosimetry purposes for doses ranging from 50 to 750 kGy. The FTIR analysis has

demonstrated that there is a linear relationship between peak intensity and dose for doses ranging from 100 and 2,000 kGy for the absorbance peaks at 3,241 cm^{-1} and 3271 cm^{-1} , with linear correlation coefficients of 0.9981 and 0.9992, respectively. These results indicate that PBAT has great potential for applications in high gamma dose dosimetry and bio-imaging devices.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian government agencies Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERENCES

1. IAEA, Dosimetry for food irradiation, Technical Report Series 409, 2002.
2. ISO, 2002. Guide for Selection and Calibration of Dosimetry Systems for Radiation Processing, ISO/ASTM 51261, 2002.
3. K.H. Chadwick, The choice of measurement wavelength for clear HX-Perspex dosimetry, *Proc. Symp. Vienna, 1972*, IAEA, Biology and Medicine 563–576 (1973).
4. I. Milman, V. Putyrsky, M. Naimark, V. Popov, PTFE in high dose ESR–NMR gamma dosimetry, *Radiation Protection Dosimetry* 47, pp. 271–272 (1993).
5. I. Janovsky, Polyethylene film as a high-dose dosimeters of electron radiation, *Radioisotopy* 29, pp. 491–503 (1988).
6. W.L. McLaughlin, B.A. Wei-Zhen, W.J. Chappas, Cellulose diacetate film dosimeters, *Radiation Physics and Chemistry* 31, pp. 481–490 (1988).
7. T. Schimitberger, R. F. Bianchi, P. S. Curti, L. O. Faria, Photoluminescence Properties in Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers Induced by Gamma Radiation. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 61, Issue 3, pp. 1493 - 1497 (2014).
8. A. S. [Medeiros](#), ; L. O. [Faria](#), High Gamma Dose Response of Poly(vinylidene fluoride) Copolymers. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, 587, pp. 315-318 (2008).
9. O. S. R. [Liz](#), A. S. [Medeiros](#), L. O. Faria, FTIR and DSC Studies on Gamma Irradiated P(VDF-HFP) Fluoropolymers Applied to Dosimetry. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms (Print)*, 269, pp. 2819-2823 (2011).
10. H. M. Khan, G. Ahmad, A. Sattar, S. K. Durrani, Radiation dosimetry using clear PMMA and PVC in the range of 5–45 kGy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 125, pp 127-134 (1988)
11. A. S. [Medeiros](#), ; L. O. [Faria](#), Study of the long term effect of high gamma doses in the crystalline phase of P(VdF-TrFE) copolymers. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268, pp. 2740-2743 (2010).

APÊNDICE - B

MRS Advances © 2019 Materials Research Society

DOI: 10.1557/adv.2019.36



Photoluminescence Properties in Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers Induced by Low Energy Radiation

Elisete L. Cunha¹, T. Schimitberger¹, Victor. A. Rosas², João L. A. Sousa², Luiz O. Faria²

¹Depto. Engenharia Nuclear – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-970, Belo Horizonte, MG, Brazil.

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antonio Carlos 6627, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brazil

Abstract

Pristine poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is a biodegradable aliphatic-aromatic copolyester that shows no photoluminescent features. The radio induction of photoluminescence (PL) properties in PBAT, after exposure to high doses of gamma radiation, was firstly reported in 2014. These new PL properties have great potential for applications at “in vitro” imaging of human cancer, bio-imaging devices and radiation dosimetry. In this paper, we report the radio induction of photoluminescence (PL) properties in PBAT, after exposure to low energy UV irradiation. In this investigation, films of PBAT, produced by the wire-bar coating technique, were exposed to UV radiation for periods of time ranging from 50 to 500 hours. The PL emission analysis revealed that UV irradiation performed under O₂ rich air atmosphere enhances the PL output when compared to irradiations performed in the air. FTIR data confirm that the mechanism behind the UV photo-induction of PL features are similar to the mechanism suggested for gamma radio-induction PL emission. The PL intensity x Spectral Irradiance relationship and RGB color components, the green (G) and blue (B) components, can be used to perform 2D UV dosimetry. The high quantum yield emission of UV-induced PL near 500 nm observed in PBAT is a very interesting finding because it involves the development of a new cheap biodegradable photoluminescent polymer that finds application in drug delivery, bio-imaging devices and also in 2D dosimetry.

INTRODUCTION

Nowadays there has been great interest in developing new ultra-sensitive and stimulus-responsive materials for technological applications. Stimulus-responsive materials are able to response to a particular stimulus, such as pH [1], strain [2], magnetic fields [3] and electromagnetic fields at microwave radio (X-band) [4] and X-rays regions shielding [5]. Particularly, new biodegradable and biocompatible polymer-based materials with luminescent properties are very attractive for bio-imaging and 3D radiation dosimetry devices. For instances, aliphatic biodegradable photoluminescent polymers have been reported to show tunable color emission and better quantum yields, when compared to fluorescent quantum dots encapsulated by biodegradable polymers [6]. Also, Citric Acid derived elastomers are biodegradable photoluminescent polymers with applications in drug delivery and bio-imaging [7]. In this context, poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is a biodegradable aliphatic-aromatic copolyester, commercially available as Ecoflex[®]. Recently, it was demonstrated that PBAT-based nanocomposites show good biological safety and improved *in vitro* hemocompatibility properties [8]. Pristine PBAT films have no photoluminescent features. However, the radio-induction of photoluminescence (PL) properties in PBAT, after exposure to high doses of gamma radiation, was firstly reported by T. Schimitberger et al. (2014) [9]. The material shows the highest photo-stimulated luminescence emission when excited with a light-emitting diode (Led) source at wavelengths ranging from 370 to 405 nm. On the other hand, polymer-based composites reinforced with nanostructured materials have also been investigated as stimulus-responsive nanocomposites [10]. In particular, nanocomposites made of PBAT films filled with photoluminescent poly(2-methoxy-5(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene) copolymer (MEH-PPV) have been proposed as a new flexible radiochromic dosimeter [11]. In the present study, we investigated the possibility of radio-induction of PL in PBAT copolymer by using photons with very lower energies than that of Cs¹³⁷ gamma source (E = 1.25 MeV), aiming to avoid the very expensive costs involved in the high gamma dose irradiation setup. Film samples of PBAT, produced by the wire-bar coating technique, were then exposed to UV radiation (E = 4.88 eV) for periods of time ranging until 500 hours. The irradiations were performed in the air and in the presence of O₂(g) rich atmosphere, in order to investigate the influence of radio-induced bioactivity on the PL features. PL emission, UV-Vis and FTIR spectrometry were used to characterize the relationship between *UV doses x PL Intensities* and the mechanisms behind the radio-induced photoluminescence by UV photons.

EXPERIMENTAL DETAILS

Films of PBAT were prepared from commercial resins (Ecoflex® - BASF) by using the *wire-bar coating technique*, in the K303 Control Coater System equipment. Trichloromethane was used to dissolve PBAT resins at room temperature. This process has allowed us to produce good 15x19 mm samples, in the form of films with thickness of c.a. 124 μm . An 8W UV fluorescent lamp was positioned at a fixed distance from the film samples in the irradiation setup. The irradiation time was controlled by an Arduino Mega 2560Uno R3 microcontroller board, connected to a photo resistor LDR, in order to take into account any eventual lack of energy during long term irradiation. UV irradiations were performed for periods of time ranging from 50 to 485 hours. In our irradiation setup, 1 h of UV exposure corresponds to 147.6 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. The spectral irradiance at the lamp surface was 2.98 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, measured with a calibrated radiometer UVX100 E-22476 equipped with a 254 nm sensor. The photoluminescent signal was produced by exciting samples with a Led light source at 405 nm. Optical emission spectra were collected in a USB2000 and QE65000 Ocean Optics spectrometers. FTIR spectra were collected in a BOMEM 100 spectrometer for wavenumbers ranging from 350 to 4000 cm^{-1} . SEM micrographs were performed in a Sigma VP field emission scanning electron microscope ZEISS.

DISCUSSION

In the present study, we have investigated the possibility of radio-induction of photoluminescent features in pristine PBAT films by using photons with very lower energies, instead of using a Cs^{137} gamma source ($E = 1.25 \text{ MeV}$) [9]. Gamma photons provoke mostly chain scission and crosslinking in polymeric materials. In fact, the high gamma doses need to induce PL features in those films, ranging from 50 kGy to 1,000 kGy, requires special shielded installations and very expensive gamma sources with high activity (6,000 Ci). On the other hand, the assembly of an UV irradiation setup is much cheaper than a gamma one. Besides, it requires no special installations. Until now, the mechanism proposed to explain the gamma radio-induced photoluminescence in PBAT copolymers is linked to the formation of aromatic amines, by the aggregation of NH_2 molecules into the aromatic hydrocarbons. It has been suggested that this is performed via chain scission, provoked by the interaction with gamma radiation [9]. In this context, we remark that UV radiation is well known to cause photo-oxidative degradation in polymeric materials. Particularly, PBAT copolymer presents two different types of photosensitive groups, benzene rings and carbonyl groups. Benzene rings can inhibit photodegradation by absorbing UV energy and act as an energy sink by dissipating the UV energy via electron delocalization [12]. Nevertheless, the carbonyl groups absorb UV radiation energy and cause chain scission via Norrish I and/or Norrish II reactions [13]. Particularly, crosslinking occurs within the PBAT film due to the recombination of free radicals generated from Norrish I. Thus, in principle, there is a chance that UV radiation can also induce photoluminescent properties in pristine PBAT films via chain scission, as in the case of gamma irradiation.

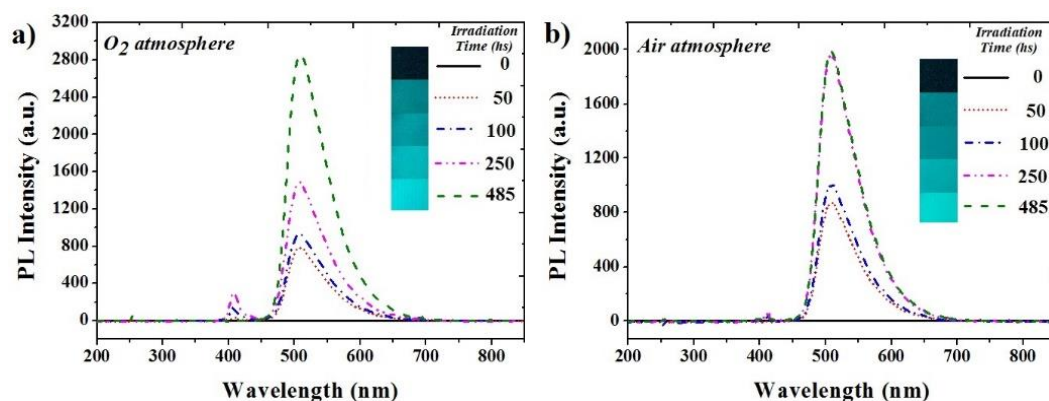


Figure 1 – PL spectra of pristine PBAT films and expose to UV radiation during 50, 100, 250 and 485 hours, in O₂ rich air atmosphere (a) and just in air atmosphere (b). The pictures of PBAT films excited with a 405 nm Led source were used to make the color legend.

Figure 1 displays the intensity of the photoluminescent emission of PBAT films as a function of the photon energy, for samples exposed to UV irradiation in O₂ rich atmosphere (Figure 1(a)) and just in air atmosphere (Figure 1(b)). The film pictures were used to make the correspondent color legend. The samples were excited with a 405 nm source Led. As it can be seen, both experiments have produced UV photo-induced PL in the PBAT films. The small PL peaks observed near 400 nm are attributed to the scattering of the 405 nm Led source, which is attenuated by a yellow filter. The PL intensities for samples irradiated with UV under O₂ rich atmosphere are higher than those for samples irradiated just in air atmosphere, for irradiation times higher than 100 hours. It means that the presence of more oxygen atoms during irradiation enhances the radio-induction of PL features. The PL intensities increase for increasing UV doses. The color legend in Figure 1(a) demonstrates that, besides applications in bio-imaging devices, PBAT films can be also used as radiochromic UV radiation dosimeter. We note that, for samples irradiated in common air atmosphere, the PL curve for samples irradiated during 250 hs and 485 hs are overlapped.

Figure 2 displays the *PL intensity x Spectral Irradiance* plot of the experimental points for samples irradiated under O₂ rich atmosphere (Figure 1(a)) and the related linear fitting (a). This unambiguous relationship, with correlation factor of 0.9941, indicates the PBAT films, as in the case of gamma irradiation, can be used for 2D UV high dose dosimetric purposes. The correspondent blue and green intensities, obtained by the RGB color analysis of the color legend shown in Figure 1 (b), are also plotted as a function of the spectral irradiance (b). It is quite clear that the green (G) and blue (B) components can also be used for UV dosimetry. These radiochromic features of PBAT films could have interesting application in space suits, for determination of the very high UV doses coming from the sun in real time.

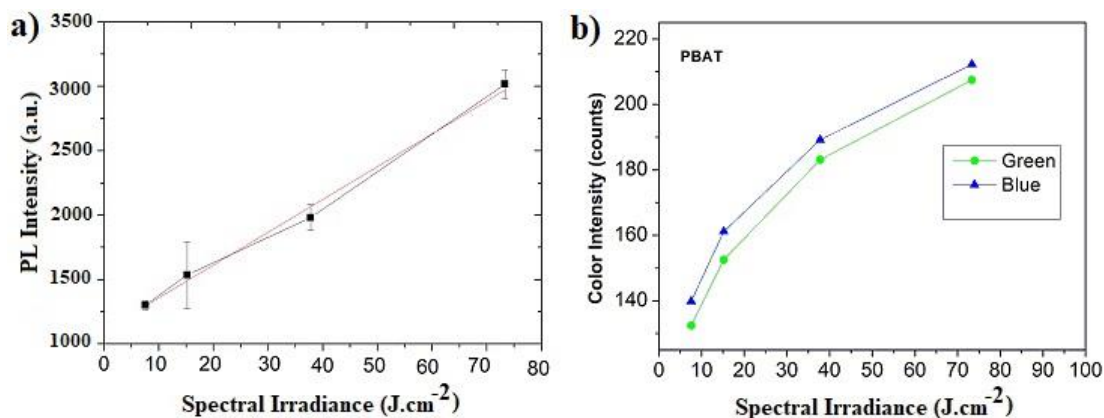


Figure 2 – Plot of the PL intensities versus Spectral Irradiance for pristine PBAT films and films exposed to UV radiation during 50, 100, 250 and 485 hours, in O_2 rich air atmosphere (a), and the correspondent blue and green intensities obtained by the RGB color analysis of the color legend shown in Figure 1 (b).

The FTIR spectra of PBAT samples irradiated in O_2 rich atmosphere and just in air atmosphere, for wavenumbers ranging from $3,000\text{ cm}^{-1}$ to 3900 cm^{-1} and taken until 2 hours after the end of the irradiation, are displayed in Figure 3(a) and 3(b), respectively. The overall spectra variation for increasing UV spectral irradiance values are particularly similar to those reported for increasing gamma doses irradiation of PBAT films [9]. It is observed that there is a more intense increase in the absorption intensities between 3100 and 3700 cm^{-1} for increasing UV doses. Actually, it is attributed to the increase of the absorption intensities at 3308 cm^{-1} and 3479 cm^{-1} . These absorption bands could be attributed to the OH stretch and NH stretch of NH_2 molecules in aromatic amines, respectively. As in the case of gamma irradiation [9], it seems that the photoluminescence observed in UV irradiated PBAT is also originated by the by the aggregation of NH_2 molecules into the aromatic hydrocarbons after chain scission, as a consequence of the absorption of UV energy by carbonyl groups via Norrish I and/or Norrish II reactions [13].

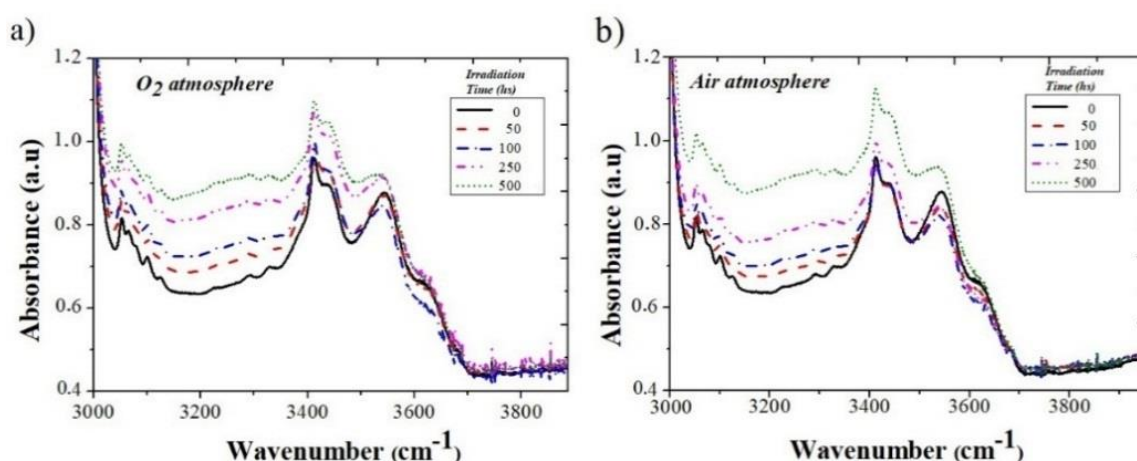


Figure 3 – FTIR spectra for pristine PBAT films and films exposed to UV radiation during 50, 100, 250 and 485 hours, in O_2 rich air atmosphere (a), and just in air atmosphere (b).

In order to evaluate the morphological changes provoked by the exposure of PBAT films to UV radiation under O_2 rich atmosphere, we have performed SEM analysis of

pristine samples and samples irradiated during 250 and 485 hours. The SEM images are shown in Figures 4(a), 4(b) and 4(c), respectively. In the SEM micrograph of the pristine PBAT film, it is possible to see some dispersed particulate that should be possibly due to the presence of non-dissolved polymer particles. The straight line structures observed in all images were formed by the micrometric grooves present in the bar coating dispositive of the K303 Control Coater System. It is seen that, in general, the amount of dispersed particulate decreases as the UV dose increases.

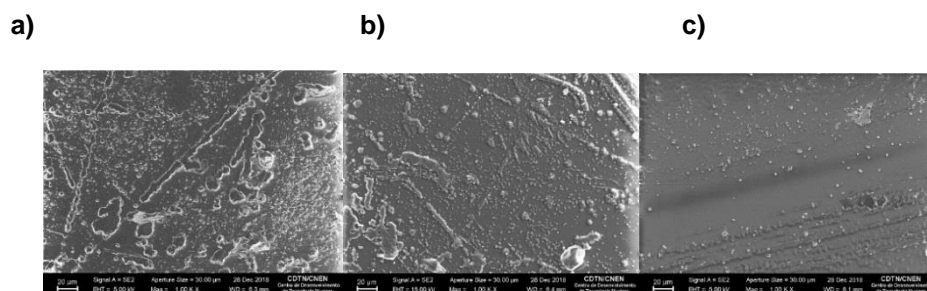


Figure 4 – SEM images of pristine PBAT films (a) and films exposed to UV radiation during 250 hs (b) and 485 hours (c), in O₂ rich air atmosphere.

Finally, we conclude that the assembly of an UV irradiation setup, which is much cheaper than a gamma one because it requires no special installations with radiation shielding besides an expensive high activated gamma source, can also be used to induce photoluminescent features in PBAT films. For comparison purposes, the PL intensity obtained with a gamma dose of 150 kGy (photon energy = 1250 keV) is comparable to an UV irradiation of 73.4 J.cm⁻², i.e. 485 hs of exposure in our UV setup with an 8 Watts UV lamp (photon energy = 4.88 eV). The mechanism behind the UV photo-induction of PL features in PBAT films seems to be similar to that of gamma irradiation. However, the amount of crosslinking processes involved in both kind of irradiation may be different, because UV photons are absorbed mostly by tertiary carbon and gamma photons are also absorbed by single and double carbon bonds. We remark that chain crosslinking plays an important role in the amount of photoluminescence intensity that can be radio-induced by gamma radiation [9]. Further investigation is in progress in order to determine the influence of the crosslinking process in the maximum PL that can be radio-induced by UV irradiation in PBAT films.

CONCLUSION

We have found that a non-photoluminescent biodegradable aliphatic-aromatic copolyester (PBAT) film becomes photoluminescent after previous exposure to an 8 W fluorescent UV lamp, for times higher than 50 hs. The photo-induced PL emission at 500 nm is obtained by exciting PBAT films with a 405 nm Led source. UV irradiation performed under O₂ rich air atmosphere enhances the PL output when compared to irradiations performed in the air. FTIR data revealed that the mechanism behind the UV photo-induction of PL features are similar to the mechanism suggested for gamma

radio-induction, i.e. the formation of aromatic amines by attachment of NH₂ molecules to benzene rings, via chain scission. The *PL intensity x Spectral Irradiance* relationship can be fitted by a linear function. After decomposing the PL emission in RGB color components, the green (G) and blue (B) components can be used to perform UV dosimetry. Now it is possible to produce a new and cheap biodegradable photoluminescent polymer, by using inexpensive UV irradiation setup, that could find applications in drug delivery, bio-imaging devices and also in 2D dosimetry for high UV doses.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian government agencies Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) and Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERENCES

1. W. Wang, X. Hao, S. Chen, Z. Yang, C. Wang, R. Yan, X. Zhang, H. Liu, Q. Shao, Z. Guo, *Polymer* 158, 223 (2018).
2. Y Lu, M. C. Biswas, Z. Guo, J. W. Jeon, E. K. Wujcik, *Biosens Bioelectron*, 1 (123), 167-177 (2019).
3. H. Gu, H. Zhang, J. Lin, Q. Shao, D. P. Young, L. Sun, T.D. Shen, Z. Guo, *Polymer*, 143, 324 (2018).
4. C. Wang, V. Murugadoss, J. Kong, Z. He, X. Mai, Q. Shao, Y. Chen, L. Guo, C. Liu, S. Angaiah, Z. Guo, *Carbon*, 140, 696 (2018).
5. J. Viegas, L. S. Silva, A. M. S. Batista, C. A. Furtado, J. P. Nascimento, L. O. Faria, *Ind. & Eng. Chem. Research*, 56 (41), 11782-11791 (2017).
6. Y. Jian, Z.Y., G. Santosh, L. Li, D. Jagannath, C. Wei, R. P. Mason, C. A. Serrano, K. A. Schuge and L. Tanga, *PNAS* 106 (25), 10086-10091 (2009).
7. R. T. Tran, Y. Zhang, D. Gyawali and J. Yang, *Recent Patents on Biomed. Eng.* 2, 216 (2009).
8. K. Fukushima, A. Rasyida, M.Y. Yang, *App. Clay Sci.* 80-81, 291 (2013).
9. T. Schimitberger, R.F. Bianchi, P.S. Curti, L.O. Faria, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 61, 1 (2014).
10. H. Liu, Q. Li, S. Zhang, R. Yin, X. Liu, Y. He, K. Dai, C. Shan, J. Guo, C. Liu, C. Shen, X. Wang, N. Wang, Z. Wang, R. Wei, Z. Guo, *J. Mater. Chem. C* 6, 12121 (2018).
11. T. Schimitberger, F. A. Lopes, M. R. Franco, A. E. G. Santos, P. S. Curti, R. F. Bianchi, L. O. Faria, *International Journal of Microwave and Wireless Technologies* 1576, 7 (2013).
12. W. Schnabel, *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*, (Hanser, New York, 1992).
13. A.C. Albertsson, *Biodegradation of Polymers*, Edited by S.H. Hamid, M.B. Amin, A.G. Maadhah (Handbook of Polymer Degradation, New York: Marcel Dekker, 1992) p. 345.

APÊNDICE - C

2019 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2019
Santos, SP, Brazil, October 21-25, 2019
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN



Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-99141-08-3



9 788599 141083

INVESTIGATION OF THE RADIATION INDUCED PHOTOLUMINESCENCE FEATURES IN STARCH-BASED BIODEGRADABLE POLYMERS

Elisete L. Cunha¹, Víctor A. Rosas², João L.A. Sousa² and Luiz O. Faria²

¹ Departamento de Engenharia Nuclear - Universidade Federal de Minas Gerais,
Av. Antônio Carlos 6627 31270-970 Belo Horizonte, MG.Brazil
elisete.cunha@prof.una.br

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN / CNEN - MG)
/Av. Antonio Carlos 6627
31270-901 Belo Horizonte, MG.Brazil
farialo@cdtn.br

ABSTRACT

The present work presents a study on the production and photoluminescent (PL) characterization of starch-based biodegradable polymer films, after exposure to ionizing radiation. Research in the area of biodegradable materials is increasing, which makes possible to meet the demand for new applications in the medical, agricultural and industrial areas. Through these biodegradable materials, it is possible to replace or reduce the consumption of petroleum derived materials from renewable sources, thus contributing to the environment and sustainable economy. Among the biodegradable materials, there are the biopolymer films made from potato starch, a low cost material. In this context, films made from potato starch, which initially show no photoluminescent properties, were exposed to a high energy radiation beam. After irradiation, the films were photo-stimulated with a 405 nm Led, revealing a photoluminescent emission peak centered at 535 nm. The structural characterization were performed by UV-Vis and FTIR spectrophotometry, Differential Scanning Calorimetry and X-ray Diffractometry. Radiation dosimetry features were investigated by PL emission spectroscopy. The irradiations were performed in the Gamma Irradiation Laboratory of the CDTN (Co-60 source, 60,000 Ci) for doses ranging from 1 to 2,000 kGy. The results indicated an increase of the PL intensity for increased gamma doses, revealing an unambiguous relationship between PL x Dose. The starch-based biodegradable films are good candidates for application in high gamma dosimetry and also in bio-imaging devices.

1. INTRODUCTION

Most of the high dose dosimetric systems aims to attend international dosimetric patterns, which in turn establish distribution measurements patterns and absorbed dose for industrial products that, at any given moment, use ionizing radiation. Nowadays there are commercially available dosimeters that reach these international patterns. However, they present limitations that restrict applications for specific dose ranges [1,2]. In the search for dosimetric standards, which offer reliability and safety, it is observed that the interest in several areas of ionizing radiation application is increasing. Thus, the investigation of new materials in such areas is quite important nowadays.

Technological innovations enable the manufacture of materials produced from synthetic polymers such as polyesters, polyethylene, polystyrenes and polypropylenes. These materials are widely used in various fields such as industry, medicine, food, packaging, civil construction, agriculture, etc. This is due to the attractiveness they offer such as low cost, impermeability, low weight, high strength and transparency [3]. However, there is currently a worldwide concern to develop research aimed at the discovery of biodegradable materials derived from renewable sources, for applications in those various areas. A preponderant factor in this worldwide concern is the non-biodegradability of most polymers produced from petroleum, which can result in a large environmental impact. Thus, new biodegradable polymers are developed in order to meet the standards established by the international standards EN 13432, ASTM D6400 and ABNT 15448 [4,5,6], in order to replace or reduce the consumption and disposal of products considered non-biodegradable, from non-renewable sources, which provoke great economic and environmental impact. In this way, current research looks for materials that, besides offering applications indicating feasibility in the economic and environmental scope, also meet the norms established by international standards.

In general, polymeric materials are considered biodegradable, when their degradation is the result of the action of microorganisms as a natural consequence of the action of bacteria, algae and fungi. The degradation process can occur in weeks or months,

which will depend on conditions favorable or not to the biodegradation process [5]. Biodegradable polymers can be produced from low cost materials such as starch, which is produced in many regions of the world, and can be obtained from a number of renewable sources such as cereals, roots and tubers. In recent years, biodegradable polymers have made a considerable impact in various fields of biomedical engineering, including tissue engineering and drug delivery [7,8]. However, an emerging promising field of application is in bioimaging devices [9] and radiophotoluminescent dosimetry. For instances, the irradiation of poly(butylene adipate-co-terephthalate) [PBAT] copolymers with high energy gamma radiation or low energy UV radiation, and the irradiation of 1,2-bis(2-methyl-6-phenyl-1-benzothiophen-1,1-dioxide-3-yl)perfluorocyclopentene copolymer with X-rays induces radiophotoluminescent properties to these copolymers [10,11,12].

Starch-based biopolymers are biodegradable and have shown to be a very promising material that allows its application in several areas. In addition to being an abundant and low-cost material, it also allows the realization of chemical modifications, which enable the production of films and resistant coatings. In this work we investigated biopolymer films made from potato starch for applications in bioimaging devices as well as for high dose gamma dosimetry. In this context, films made from potato starch, which initially show no photoluminescent properties, were exposed to a high energy radiation beam. After irradiation, the films were photo-stimulated with a 405 nm Led, revealing photoluminescent emission peaks. The structural characterization of the potato starch films was performed by UV-Vis and FTIR spectrophotometry, Differential Scanning Calorimetry and X-ray Diffractometry.

2.EXPERIMENTAL DETAILS

In order to produce the films, solutions containing starch, water and plasticizer were prepared. The starch used was the potato starch. The water used was pure water, indicating nominal value around 18 Mohm and the plasticizer used was glycerin PA. To carry out the synthesis, 3 g of starch and 0.9 ml of plasticizer were used per 100 ml of pure water. Initially, the starch and plasticizer were mixed in 20 ml of pure water at

room temperature. Subsequently, 80 ml of heated water (70°C) was added to the mixture. Thereafter the solution was held on the magnetic stirrer for 10 minutes, in order to obtain the gelatinization point. The gel was deposited in a petri dish and heated at 65 °C for 24 hours. The removal of the films from the petri dish was performed after 24 hours of oven shutdown. In this way, they form a continuous polymer matrix, producing homogeneous and transparent films with thickness of c.a. 220 μm, as shown in Figure 1.

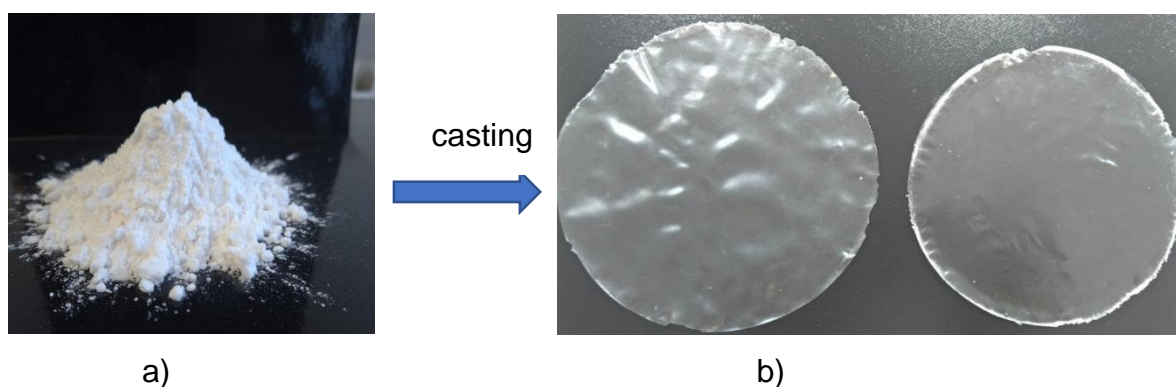


Figure 1: a) Potato starch powder and b) bioplastic films made of potato starch.

The samples were irradiated with a Co-60 source ($E=1.25$ MeV) at constant dose rate (12 kGy/h), for doses ranging from 10 kGy to 2000 kGy. The photoluminescent signal was produced by exciting samples with a Led light source (405 nm). The light emission spectra were collected in a USB2000 Ocean Optics spectrometer. The starch films characterization was performed by UV-Vis and Fourier-transform Infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray Diffraction. Optical absorption spectra were collected in a Shimadzu UV-240 PC spectrometer, for wavelengths ranging from 190 to 900 nm. The FTIR spectra were collected in a BOMEM 100 spectrometer, for wavenumbers ranging from 300 to 4,000 cm^{-1} . The FTIR measurements were performed using Transmission mode by putting the films directly exposed to the FTIR beam. Thermal behavior studies were made using a DSC TA Q10, with heating and cooling rates of 10 °C/min, in the second run, from 25 to 200 °C. Structural characterization was made using X-ray diffractometry (RIGAKU), with a 2° $2\theta/\text{min}$ scan rate, using $\text{CuK}\alpha$ radiation (30 mA, 40 kV).

3.RESULTS AND DISCUSSIONS

The induction of photoluminescent features in biodegradable copolymers by irradiation with high gamma doses above 100 kGy was first reported by Schimitberger, T. et al. (2014) [10]. The PBAT copolymers, commercially known as Ecoflex[®], shows no photoluminescent properties before gamma irradiation and, after irradiation, present a PL peak centered at 490 nm, when photo-excited with a Led source with wavelengths ranging from 320 nm to 470 nm. The maximum PL intensity is obtained when it is excited with a 385 nm Led source. The PL intensity increases for increased gamma doses. The authors attributed the appearing of photoluminescent feature to the formation of aromatic amines that are produced by the aggregation of NH₂ molecules into the aromatic hydrocarbons during the irradiation. Once a PBAT film is irradiated with a given gamma dose, the PL intensity is invariable during several years. We remark that an analogous phenomenon in inorganic glass crystals is well known as Radiophotoluminescence (RPL). It has been widely used for radiation dosimetry since 1950 [13]. Thus, the gamma irradiated PBAT is now known as the first polymeric material with RPL features. Recently, another copolymer was reported in literature with the same RPL properties, however induced by X-ray radiation [12].

The RPL in organic materials can find application also in bioimaging devices, due to the high PL output when compared with inorganic crystals. Then, we decided to investigate other biodegradable polymeric materials that could show RPL features. Based on the PBAT experience, where aromatic amines are formed during gamma irradiation by the aggregation of NH₂ molecules into the aromatic hydrocarbons, the natural potato starch was chosen in view of the presence of several benzene rings, with an oxygen atom replacing one of the six carbon atoms, in its monomers. Figure 2 displays the amylose and amylopectin molecular structures that form the starch.

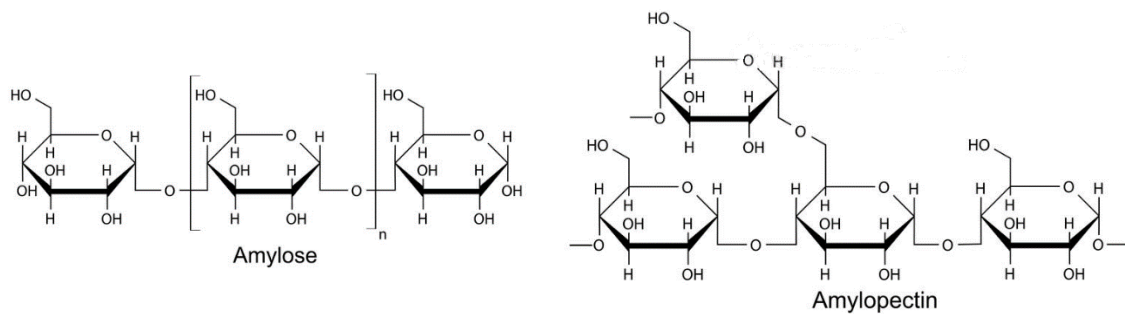
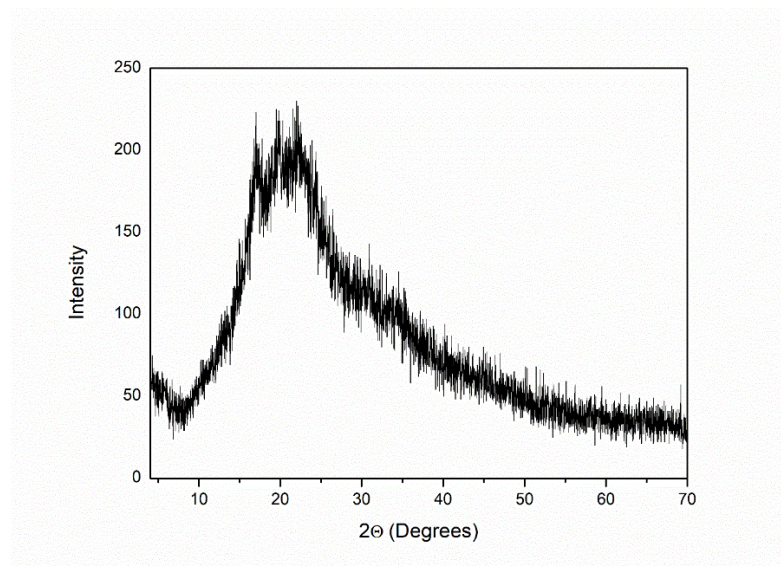


Figure 2: Amylose and amylopectin molecular structures that form the natural starch film.

In order to produce potato starch films, the starch powder was diluted in an aqueous medium heated to 75°C, in order to obtain two phenomena: the melting and gelatinization. They allow the redistribution of the organization of the starch granules. These phenomena modify the starch semi-crystalline powder structure, generating a new homogeneous and amorphous polymer matrix. However, in order to accomplish this process of molecular disorder and the melting of the crystalline structure, the addition of plasticizer is necessary, since the glass transition of the starch (T_g) and the melt temperature (T_m) of the pure and dry starch are higher than its degradation temperature. After these two processes, the production of films is made by using the casting technique, in which the excess of water present in the gelatinization, indicated by the amylose and amylopectin, disperses during the drying process, reorganizing the structure. Thus, DRX diffractogram was taken in order to check the crystalline structure. Figure 3 (a) displays the DRX diffractogram of the starch film sample. The large peak for 2θ angles ranging from 8° to 60° confirms that the starch film is mostly in the amorphous phase, although some small crystalline peaks can be observed at 2θ angles of 16.9°, 19.6° and 22.1° degrees. These peaks are attributed to a very small amount of original starch powder crystallites still present in the starch films. In order to verify if the small amount of starch crystallites seen in Figure 3(a) are representative, we have performed a Differential Scanning Calorimetry in the same sample. Figure 3 (b) displays the 2nd run of heating and cooling cycles, made from 25 °C to 200 °C at 10 °C/min. As it can be seen, there are no melting or crystallization transitions, indicating the sample of potato starch is mostly in the amorphous phase.

a)



b)

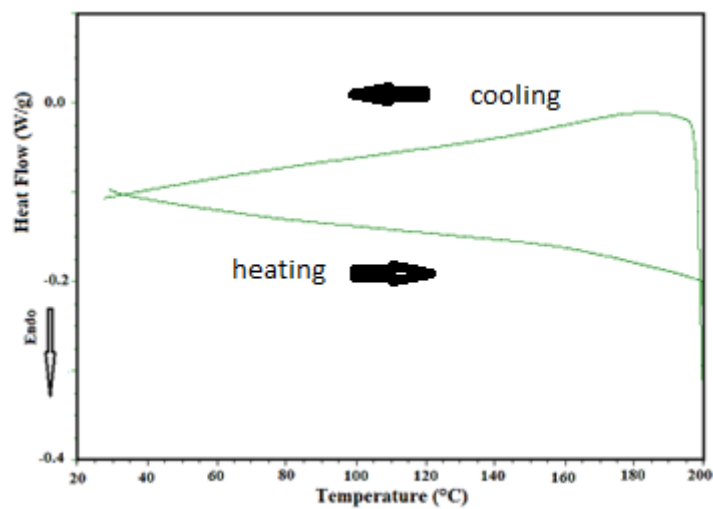


Figure 3: DRX Diffractogram (a) and the DSC thermogram (2nd run) (b) of a typical non-irradiated potato starch film.

The potato starch films were then irradiated with gamma doses of 10 kGy, 50 kGy, 100 kGy, 200 kGy, 400 kGy, 600 kGy, 800, 1,000 kGy and 2,000 kGy. Figure 4 displays the UV-Vis absorbance spectra for the pristine sample and those irradiated with gamma doses, ranging from 10 kGy to 1,000 kGy. It was not possible to take the

spectrum for the sample irradiated with 2.0 MGy in view of the radio-induce damages. It is seen that the gamma irradiation provokes the appearing of an absorbance peak at 265 nm, which increases for increased doses.

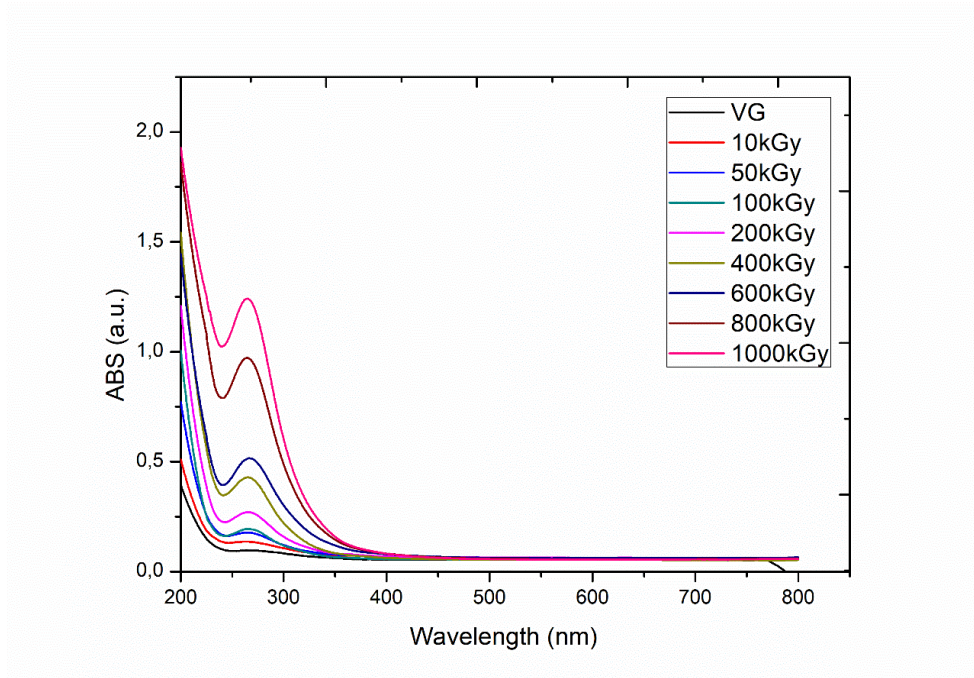


Figure 4: UV-Vis spectra for pristine potato starch films and samples irradiated with gamma doses ranging from 10 kGy to 1,000 kGy.

The photoluminescent emission spectra of the pristine and the irradiated potato starch films were taken just after the irradiation process, by exciting the samples with a 405 nm Led source. The spectra are shown in Figure 5. The small wide peaks centered around 405 nm are attributed to the Led source. These peaks were filtered by a yellow polymeric filter. The PL peaks centered around 535 nm is not present for the pristine potato starch film but increases for increased gamma doses. These peaks show the same behavior as for the RPL peaks in irradiated PBAT films. Thus, in principle, we can say that the effect of irradiating potato starch films with gamma radiation induces RPL features to this material. We remark that the small asymmetry observed in the PL peaks is provoked by both the yellow filter, which filter the left side of the PL peak, and part of the right side of the peak attributed to the Led source.

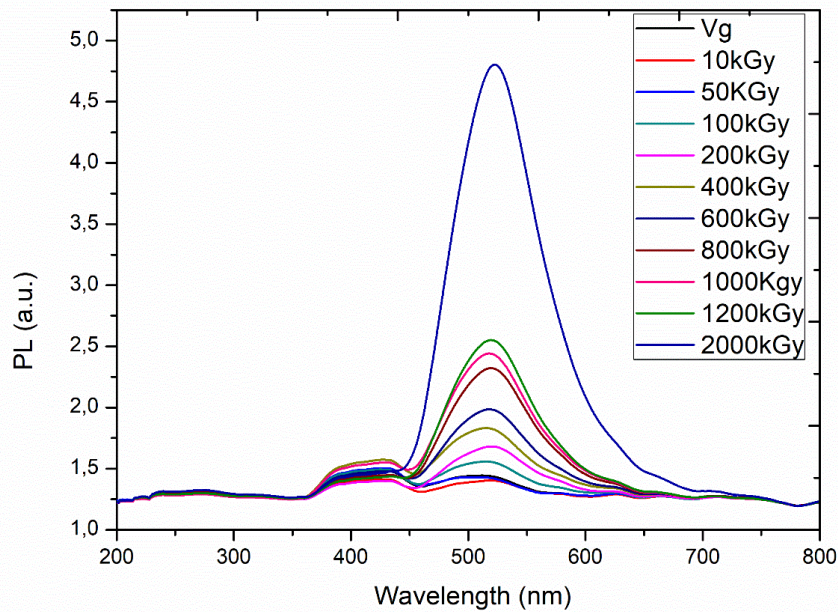


Figure 5: Photoluminescent spectra of pristine potato starch films and samples irradiated with gamma doses ranging from 10 kGy to 2,000 kGy, photo-excited with a 405 nm Led source.

In order to evaluate the possibility of using the RPL peaks of the potato starch films for gamma dosimetry, the PL intensity was plotted as a function of the gamma dose for doses ranging from 10 kGy to 1,200 kGy. The results are shown in Figure 6. It is seen that there is an unambiguous linear relationship from 10 kGy to 1,200 kGy. The correlation factor obtained for the linear fitting is 0.98, We note that the linear fitting was performed including the gamma doses bellow 100 kGy.

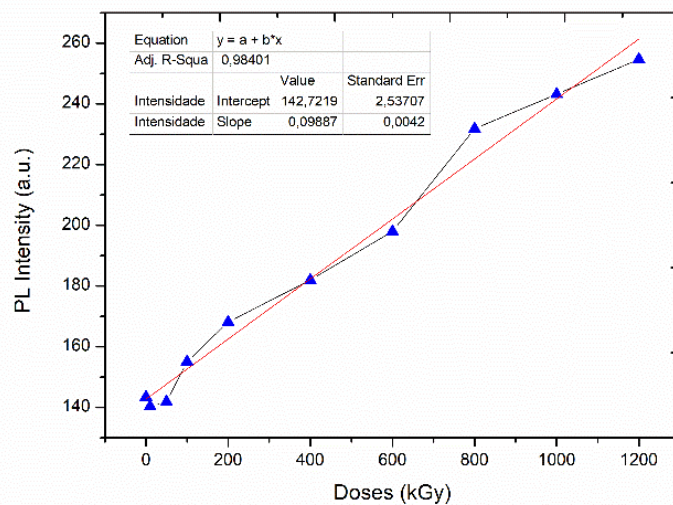


Figure 6: Linear Fitting of the PL Intensity x Dose of data presented in Figure 5.

Finally, in order to have some information about the mechanism behind the induction of photoluminescent signal in the potato starch films, we have collected the infrared spectra, for wavenumbers ranging from 600 cm^{-1} to $4,000\text{ cm}^{-1}$, for the pristine sample and also for film samples irradiated with 1,000 and 2,000 kGy. The spectra of pristine sample and that irradiated with 1,000 kGy are practically the same, except for a very small increase in the absorbance peaks at $1,370\text{ cm}^{-1}$ and also around $3,332\text{ cm}^{-1}$. However, for the film sample irradiated with 2,000 kGy, it is possible to see new peaks at $1,474\text{ cm}^{-1}$, $1,710\text{ cm}^{-1}$, $1,833\text{ cm}^{-1}$, $3,152\text{ cm}^{-1}$ and a wide peak $3,574\text{ cm}^{-1}$. It is also seen that the increase in the overall absorbance ranging from 600 cm^{-1} to $1,500\text{ cm}^{-1}$ may be due to a very wide radio-induced peak in this range. The peak at $1,474\text{ cm}^{-1}$ is attributed to CH_2 rocking. The peak at $1,710\text{ cm}^{-1}$ could be associated to the stretch of $\text{C}=\text{C}$ bonds, the peak at $1,833\text{ cm}^{-1}$ is associated to the stretch of $\text{C}=\text{O}$ bonds, the peak at $3,152\text{ cm}^{-1}$ is associated to the stretch of OH or NH bonds, or to the symmetric stretch of NH_2 bonds. The peak at $3,574\text{ cm}^{-1}$ is associated to the stretch of NH bond in aromatic amines. These results lead us to conclude that it is possible that the irradiation of potato starch film induces the formation of aromatic amines, which may be produced by the aggregation of NH_2 molecules into the aromatic hydrocarbons during the irradiation. Due to the well-known photoluminescent properties of aromatic amines, which show photoluminescent emission around 407 nm [14], we could

speculate that the increasing radio-induced photoluminescence in potato starch films may be linked to the increasing formation of this kind of amine.

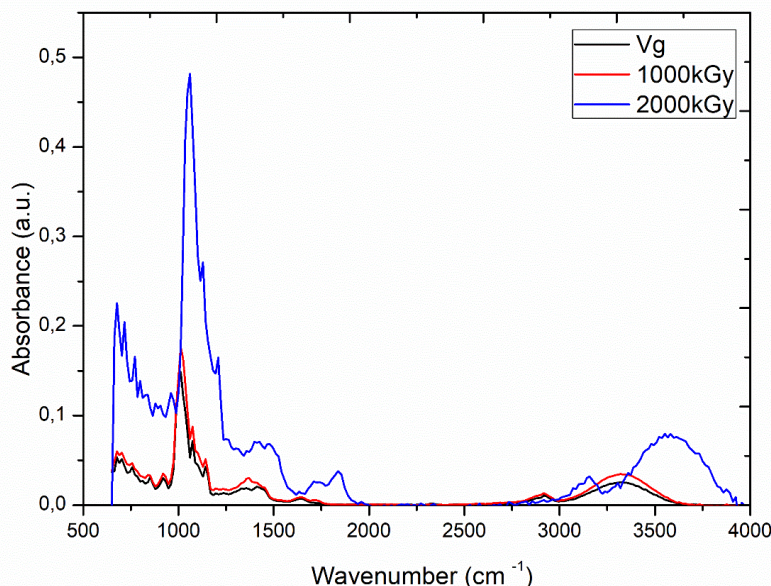


Figure 7: FTIR Absorbance spectra for pristine potato starch film and irradiated with 1,000 kGy and 2,000 kGy.

4. CONCLUSIONS

Films made from potato starch, which initially show no photoluminescent properties, were exposed to a high energy radiation beam. After irradiation, the films were photo-stimulated with a 405 nm Led, revealing a photoluminescent emission peaks centered at 535 nm. Differential Scanning Calorimetry and X-ray Diffractometry confirmed the potato starch films are in the amorphous phase. After irradiation with gamma doses ranging from 10 kGy to 2,000 kGy, the photoluminescent spectra revealed an unambiguous relationship between PL intensity and the gamma dose. The peak fitting revealed a correlation factor of 0.98. FTIR analysis indicate that the Radiophotoluminescence (RPL) features of this organic material is due to the formation of aromatic amines by the aggregation of NH₂ molecules into the hydrocarbons during the irradiation. These results indicate that natural potato starch films can find applications in radiation dosimetry and bioimaging devices.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from Brazilian government agencies Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERENCES

- IAEA. "Manual of good practice in food irradiation". *Technical Report Series*, v.481, ISSN 978-92-0-105215-5 (2015).
- ISO. "Guide for Selection and Calibration of Dosimetry Systems for Radiation Processing", ISO/ASTM51261 (2002).
- ABIPLAST. <http://www.abiplast.org.br>. *PICPLAST*, (2017).
- BIOPLASTICS, E. Standard EN 13432 DIN . <http://www.european-bioplastics.org> (2015).
- Materials, A. S. F. T. A. "Standard ASTM D6400" *BPI Biodegradable Product Institute*, doi: 10.1520/D6400-19, <http://www.bpiword.org> .
- ABNT NBR. Brazilian Association of Technical Standards. Plastic and Biodegradable Packaging and Renewable Sources. <http://www.abnt.org.br/> (2008).
- C. L. E. Nijst, J. P. Bruggeman, J. M. Karp, L. Ferreira, A. Zumbuehl, C. J. Bettinger and R. Langer, "Synthesis and Characterization of Photocurable Elastomers" *Biomacromolecules*, v. 8, n. 10, p. 3067-3073 (2007).
- J. P. Bruggeman, C.J.Bettinger, C.L.E. Nijst, D.S.Kohane and R. Langer, "Biodegradable Xylitol-Based Polymers", *Advanced Materials*, v. 20, p. 1922-1927 (2008).
- J. Yang, Y. Zhang, S. Gautam, L. Liu, J. Dey, W. Chen, R. P. Mason, C. A. Serrano, K. A. Shug, and L. Tang, "Development of aliphatic biodegradable photoluminescent polymers". *PNAS*, v. 106, p. 10086 – 10091(2009).
- T. Schimitberg, R. F. Bianchi, P. S. Curti, L. O. Faria, "Photoluminescence Properties in Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers Induced by Gamma Radiation", *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 61, n. 3, p. 1493 -1497 (2014).
- E. L. Cunha, T. Schimitberg, V. A. Rosas, J. L. A. Sousa, L. O. Faria, " Photoluminescence Properties in Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers Induced by Low Energy Radiation", *MRS Advances*, v. 4, n. 2, p. 103-109 (2019).
- K. Asai, T. Ubukata, M. Koshimizu, Y. Fujimoto, T. Yangida, H. Kawamoto, "Radiophotoluminescent organic materials based on photoswitchable fluorescent diarylethene derivatives", *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 10211 - 10216 (2019).
- J. H. Schulman, R. J. Ginther, L.W. Evans, X-ray sensitive screen. 2,506,749, (1950).
- Y. N. Malkin, V. A. Kuzmin, "Photochemistry of Aliphatic and Aromatic Amines", *Russian Chemical Reviews*, v. 54, p. 1041 - 1054 (1950).

APÊNDICE - D

High Efficiency Photoluminescence in Biodegradable Natural Starch Biofilms

Elisete L. Cunha¹, Victor. A. Rosas², Luiz O. Faria²

¹*Depto. Engenharia Nuclear – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-970, Belo Horizonte, MG, Brazil.*

²*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antonio Carlos 6627, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brazil*

ABSTRACT

We have conducted a systematic investigation on gamma and UV-irradiated natural starch biofilm samples. The appearance of photoluminescent features is clearly demonstrated for biofilm samples made of corn, potato or cassava starch. This material constitutes a new class of radiophotoluminescent (RPL) organic material. Structural and spectroscopic data allowed us to draw a picture of the chemical and morphologic modifications that cause the appearance of photoluminescent behavior in the irradiated material. Samples excited with a blue 405 nm Led source showed large yields of luminescent emission at 522 nm. The biofilm made of corn starch showed the highest PL emission when irradiated with 1200 kGy. The discovery of high yields of photoluminescent emissions in starch materials opens up a wide field of applications such as in high dose 2D-3D dosimetry and also in bioimaging devices.

INTRODUCTION

In the solid-state lighting, the sources of illumination are inorganic light emitting diodes (Leds), organic light emitting diodes (OLeds) or polymer light emitting diodes (PLeds) instead of electrical filaments, plasma or gas. Synthetic polymeric materials with fluorescent features have been intensively investigated for a wide range of nonbiological applications. Biological applications such as imaging probes, biosensing, cellular imaging and drug delivery in biological fields are also attractive research fields for scientists (Waggoner, 2006; Wang et al., 2005; Wood et al., 2009; Wozniak et al., 2008). Organic light-emitting diodes (O-Leds) (Colvin, Schlamp & Alivisatos, 1994) belong to this class of fluorescent polymers. Recently, highly fluorescent biomaterials, such as organic dyes (Gaumet, Vargas, Gurny, & Delie, 2007), inorganic quantum dots (QDs) (Sanderson, 2009), Carbon Quantum dots (CQDs) (Huang et al., 2014) and Graphene Quantum Dots (GQDs) (Sun et al., 2006) have emerged. The low price, non-toxicity, high solubility, stable photoluminescence (PL) and high surface grafting ability, make GQDs a great promise for these applications. However, these fluorescent biomaterials always require conjugation or encapsulation into biodegradable polymers, in order to be visualized.

Another emerging class of synthetic polymers with high fluorescent performance, which does not need conjugation or encapsulation, include polymers that show photoluminescent features soon after polymerization. In this case, the poly[2-methoxy-5(20-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] (MEH-PPV) is an example (Jin et al., 2007). Additionally, this emerging class also includes other polymers that show no photoluminescent properties after polymerization. However, the photoluminescence (PL) character can be posteriorly induced. In this sub-class, the poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) biodegradable copolymer (Schimitberger, Bianchi, Curti & Faria, 2014) and the 1,2-bis(2-methyl-6-phenyl-1-benzothiophen-1,1-dioxide-3-yl)perfluorocyclopentene (1a) copolymer (Asai et al., 2019), are the unique known examples reported in the literature, in 2014 and 2019, respectively. In the case of PBAT biodegradable copolymers, after irradiation with sufficient doses of low (UV) or high (gamma) energy radiation, they can become a polymeric material with high yields of PL emission (Cunha et al., 2019; Schimitberger, 2014). Experimental data suggest that PL emission of PBAT is linked to the formation of aromatic amines during irradiation.

The pioneer investigations covering the induction of photoluminescent features in PBAT (Schimitberger, Bianchi, Curti & Faria, 2014), after exposure to high energy electromagnetic radiation (1250 keV) revealed a very interesting fluorescent phenomenon ever seen in organic materials. It is quite analogous to another phenomenon discovered in the early 50s and observed only in inorganic materials. It is the so called Radiophotoluminescence (RPL) (Schulman, Ginther & Klick, 1951). Materials that show RPL characteristics find wide applications in Radiation Dosimetry. The radio-induced RPL characteristics of PBAT copolymer, reported in 2014 copolymer (Schimitberger, Bianchi, Curti & Faria, 2014), makes it the first organic material discovered with RPL features.

The mechanisms behind the appearing of PL signals in PBAT after gamma or UV irradiation, with intensities comparable to that observed at MEH-PPV polymers, are still under investigation. The aromatic amines are probably produced by the attachment of NH₂ molecules in the aromatic hydrocarbons, via chain scission provoked by electromagnetic radiation (Cunha et al., 2019; Schimitberger, 2014). We remark that the PBAT main chain contains just one hydrocarbon ring per monomeric unit, which can be converted into an aromatic amine by radiation. Thus, we think that the next step in this research line, aiming to obtain higher PL yields, should be concerned to the investigation of polymeric materials that have several hydrocarbon rings in its monomer. Another possibility resides in materials with similar structures such as glucopyranose units. In this sense, we decided to investigate natural starch bioplastics, where the monomeric unit contain Amylose and Amylopectin structures. These structures have several Pyranose rings, which are virtually carbon rings with an oxygen atom substituting one of the carbon atoms in each ring, with some hydroxyls attached. We envision the possibility that the Pyranose rings could be first converted to carbon rings, and subsequently transformed into aromatic amines by gamma irradiation in the presence of air. Additionally, the production of starch bioplastic films has low production cost and can be easily performed. Bioplastic films with suitable transparency and biodegradability can be produced. Transparency is a desirable feature so that the PL originating inside the film is emitted outside, leading to a wider application range in bioimaging devices. In this work we will investigate the photoluminescence features of bioplastics films made of Corn, Potato or Cassava Starch, after exposure to high doses of UV and gamma electromagnetic radiation.

EXPERIMENTAL

In order to produce the films, solutions containing commercial starch (3 grams), pure water (18 Mohm, 100 ml) and glycerin PA plasticizer (0.9 ml) were prepared. The main commercial material used was corn starch purchased from Kimimo[®], with the following centesimal composition: humidity (11.7), protein (0.65), lipid (1.195), mineral (0.02) and carbohydrate (86.97). Initially, the starch and plasticizer were mixed in 20 ml of pure water at room temperature. Subsequently, 80 ml of heated water (70 °C) was added to the mixture. Thereafter the solution was held on the magnetic stirrer for 10 minutes, in order to obtain the gelatinization point. The gel was deposited in a petri dish and heated at 65 °C for 24 hours. The removal of the films from the petri dish was performed after 24 hours of oven shutdown. In this way, they form a continuous polymer matrix, producing homogeneous and transparent films with thickness of c.a. 220 μm, as shown in Figure 1. For comparison purposes, bioplastic films of natural Corn, Potato and Cassava starch were produced.



Fig. 1 – Commercial Corn Starch powder (left) and the resulting bioplastic film after casting (right).

Film samples were irradiated with a Co-60 source ($A=60,000$ Ci, $E=1.25$ MeV) at constant dose rate (20 kGy/h), for doses ranging from 10 kGy to 2000 kGy. The radio-damage in the crystalline structure of bioplastic films was evaluated by irradiating samples with a constant Absorbed Dose at dose rates of 10 kGy, 16 kGy and 26 kGy, respectively. UV irradiations were performed for periods of time ranging from 50 to 485 hours. In our irradiation setup, 1 h of UV exposure corresponds to 147.6 mJ.cm⁻². The spectral irradiance at the lamp surface was 2.98 mJ.cm⁻², measured with a calibrated radiometer UVX100 E-22476 equipped with a 254 nm sensor. The photoluminescent features were characterized by photo-exciting samples with test Led light sources (365nm, 385nm or 405 nm). The light emission spectra were collected in a USB2000 and QE65000 Ocean Optics spectrometer. The starch films characterization was performed by UV-Vis and Fourier-transform Infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray Diffraction. Optical absorption spectra were collected in a Shimadzu UV-240 PC spectrometer, for wavelengths ranging from 190 to 900 nm. The FTIR spectra were collected in a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer, for wavenumbers ranging from 650 to 4,000 cm⁻¹. The FTIR measurements were performed using Transmission mode by putting the films directly exposed to the FTIR beam. Structural characterization was made using X-ray diffraction (RIGAKU), with a 2° 2θ /min scan rate, using CuK α radiation (30 mA, 40 kV).

RESULTS

The starch monomeric unit is a combination of larger chemical structures, the Amylose, a [polysaccharide](#) made of several D-glucose units, and the Amylopectin, a polymer that is composed of several D-glucose molecules. In these monomers there are several pyranose rings. The Amylose monomer is made of pyranose rings linked by an oxygen atom. However, in the Amylopectin monomer, they are also linked at some point by a CH₂O molecule, as shown in Figure 2. The effects of high energy gamma radiation on starch polymeric chains have been investigated since the early 60s (Whistler & Paschall, 1965). The main effects reported elsewhere are related to the carbonyl, whose enhancement is unequivocally due to conversion of some of starch hydroxyls to aldehydic groups, and to the carboxyl groups, due to the conversion of starch aldehydic groups by the irradiation in the presence of oxygen.

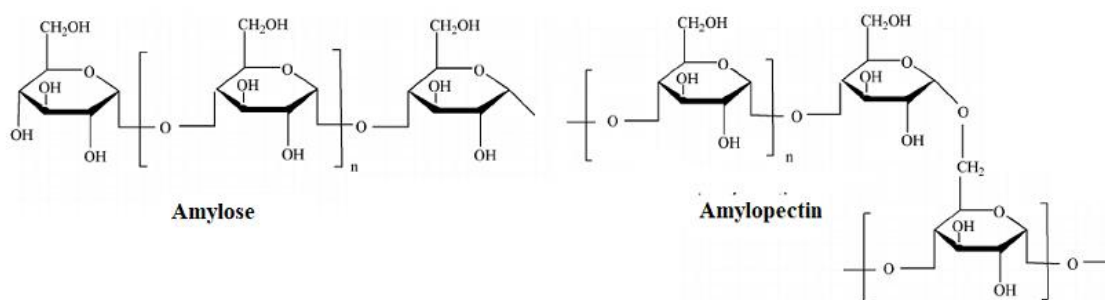


Fig. 2 – The starch monomeric unit is composed by 20% of Amylose molecules, a [polysaccharide](#) made of several D-glucose units, and 80% of Amylopectin, a polymer that is composed of several D-glucose molecules.

In our investigation, samples of bioplastic films made of corn, potato and cassava starch, with glycerin PA plasticizer, were irradiated with gamma doses ranging from 10 kGy to 2,000 kGy. We aim to discover if it would be possible to induce photoluminescent features in starch materials, in the same way we have performed in PBAT copolymers.

We may now present the results of our investigation concerning to the radio-induction of photoluminescence features in the starch-based biofilms, by using high energy gamma radiation. The UV-Vis absorption and emission spectra of bioplastic film samples made of corn, potato and cassava starch, as a function of the wavelength, are shown in Figure 3(a) and 3(b), respectively. The samples were irradiated with a 400 kGy gamma dose. The UV-Vis spectra reveal that all starch films show small absorption peaks centered around 266 nm. As seen in Fig. 3(b), all samples show a main PL peak centered at 522 nm and two less intense adjacent peaks centered at 405 nm and 428 nm, respectively. The peak at 405 nm is due to the blue Led light used for exciting samples. An optical filter reduces the Led light intensity after it passes the sample. The other less intense PL peak at 428 nm is probably due to sum of the right end of the Led peak curve with the left end of the PL emission curve centered at 522 nm. Summarizing, the irradiation of biofilms with high gamma doses provokes the appearing of PL features in starch samples. However, the PL intensity of the corn starch is higher than that of potato and cassava starch. Exciting the sample with a 405 nm light source produces a strong green PL emission.

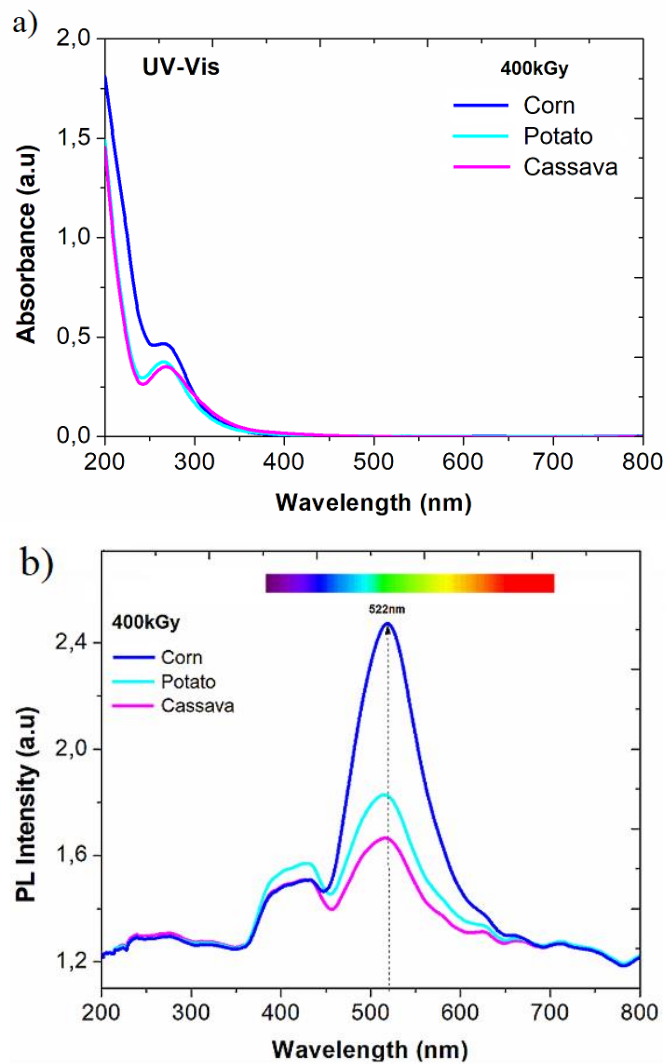


Fig. 3 – UV-Vis Absorption (a) and Photoluminescent Emission spectra (b) of bioplastics films, made of Corn, Potato and Cassava Starch and glycerin plasticizer, irradiated with 400 kGy of gamma radiation.

In Figure 4(a), we show a schematic drawing, illustrating the steps need to radio-induce Photoluminescent features in Starch Biofilms. In this example, the sample before irradiation is illuminated by a 405 nm Led source, but no photoluminescence is observed where the Led light falls on the film surface. However, after irradiated with an enough dose of gamma radiation, the surface where the blue light falls on emit a green light. In Fig. 4(b) the PL emission intensities of the main peak (522 nm) and the secondary peak (428 nm) as a function of time, taken from a Corn Starch Biofilm irradiated with 800 kGy. The PL emission starts as soon as the Led light source is on, remaining with constant intensity for as long as the light stays on. This behavior characterizes this kind of photoluminescence in Starch Biofilms as radiophotoluminescence (RPL) (Schulman, Ginther & Klick, 1951), in the same way as in PBAT copolymers (Schimitberger, Bianchi, Curti & Faria, 2014). We note that, in RPL

materials, the defect being excited is itself created by irradiation of the sample. The PL signal is obtained when an electron is excited from the defect's ground state to an excited state. Relaxation back to the ground state results in the emission of luminescence. In the case of PBAT copolymers or Starch Biofilms irradiated with gamma doses, under UV-Vis photo excitation, the radio-induced aromatic amines absorb UV energy and act as an energy sink to dissipate the UV energy via electron π delocalization. This process produces increasing photoluminescence yields, proportional to the number of aromatic amines created by the irradiation. As in the case of inorganic RPL materials, once PBAT or Starch copolymer is irradiated and stored, a PL signal with the same intensity can be obtained in the future, every time it is photoexcited with the same wavelength's photons.

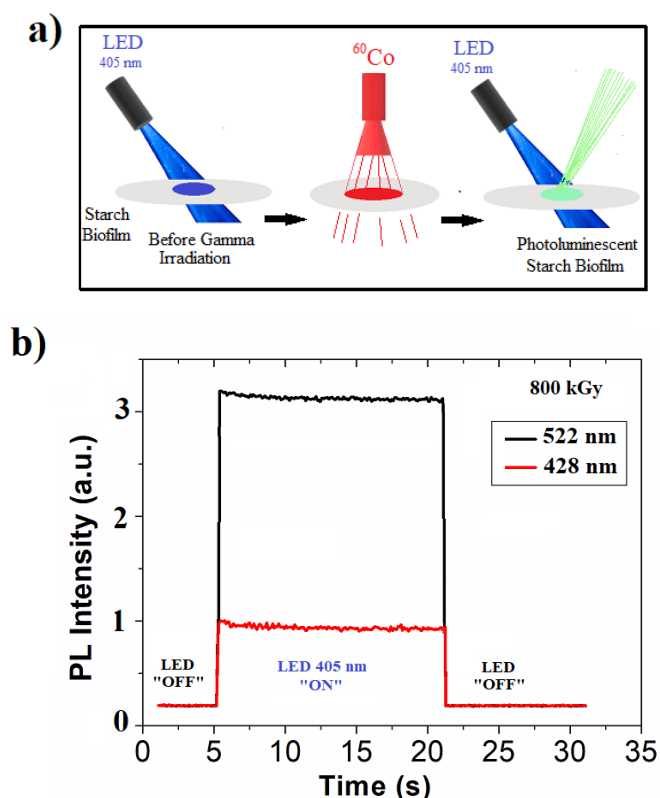


Fig. 4 – a) Schematic drawing illustrating the steps need to radio-induce Photoluminescent features in Starch Biofilm. Before gamma irradiation there is no PL emission and, after irradiation with high gamma doses, the Led source provokes the emission of green light from the film. b) PL emission intensities of the main peak (522 nm) and the secondary peak (428 nm) as a function of time of Corn Starch Biofilm irradiated with 800 kGy.

According to Figure 3, the highest PL intensity is attained for bioplastic film made of corn starch. Thus, for clarity purposes, we will investigate the PL spectra just for this kind of starch. In this context, bioplastic films made with corn starch were irradiated with gamma doses ranging from 0 kGy to 1,600 kGy. The respective PL spectra are displayed in Figure 5. We see that the PL output is proportional to gamma dose, for doses ranging from 0 kGy (black line) to 1,200 kGy (green line). For increasing gamma doses, increased PL output is observed. However, for the higher gamma dose applied, i.e. 1,600 kGy (dash dot line), the PL output is smaller than that observed for sample irradiated with 1,000 kGy. The *PL intensity* \times *Dose* relationship, where the PL is measured at 522 nm when the PL curve attains its maximum, is

displayed in the inset of Figure 5. A linear peak fitting was performed for these data for doses ranging from 0 kGy to 1200 kGy, with a correlation factor of 0.9912 and Standard Error of 0.04602.

We remark that the linear behavior observed in the inset of Fig. 5 indicates the bioplastic films made of corn starch can be used for high gamma dose dosimetry purposes. Taking into account that most of the existing dosimetric systems devoted to work at high dose dosimetry have performance limitations concerning to the measuring dose range and fading, the results obtained in this work indicate that the Corn Starch films are good candidates to be explored as a high dose dosimeter for gamma doses ranging from 50 kGy to 1,200 kGy. We remark that most of commercially available high dose dosimeters can measure absorbed doses only until 10 kGy (Super Fricke Dosimeter) or to 100 kGy (PMMA).

Another possible application for this kind of PL emission, i.e. a PL output intensity that can be tuned according to required quantities, is related to the *in vitro* imaging of human breast cancer SK-BR-3 cells. In this sense, gamma irradiated corn starch nanoparticles could be functionalized, in order to adhere the surface of this cancer cells. Superficial tumors close to the skin could also be visualized in special conditions.

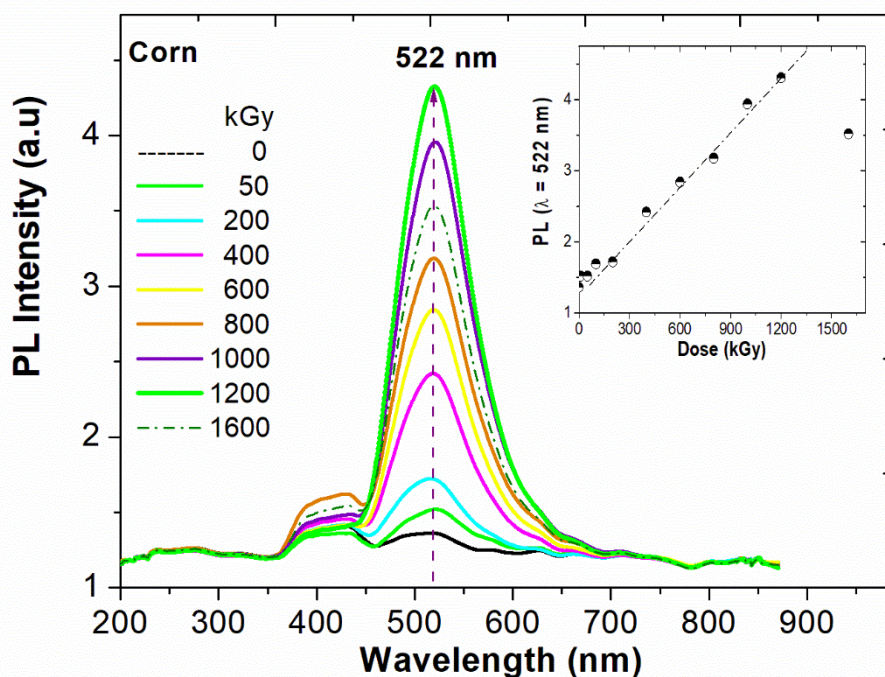


Fig. 5 – PL emission spectra of pristine corn starch bioplastic films and irradiated with gamma doses ranging from 50 kGy to 1,600 kGy, photoexcited with a 405 nm Led light source. In the inset, the plot of the correspondent PL intensity at 522 nm versus gamma dose. The dotted line corresponds to the linear peak fitting for doses ranging from 0 to 1200 kGy. According to the FTIR data analysis, the mechanism behind the PL emission in Starch Bioplastic films after irradiation with gamma photons, despite the huge differences in the monomeric units, seems to be similar to that observed in PBAT copolymers⁽¹¹⁾, once the formation of aromatic amines and PL emission are present in both irradiated materials. However, the PL emission was also observed in PBAT after irradiation with low energy radiation (UV, 4.88 eV) (Cunha et al., 2019). Thus, we decided to irradiate the Starch Bioplastic films with UV radiation, in order to see if the same phenomenon occurs in these polymers. We used the

same experimental setup and conditions used to irradiate PBAT copolymers. Film samples were irradiated for periods of time ranging from 50 to 485 hours, i.e. 7.38 to 70.84 J.cm⁻². In Fig.6 the UV-Vis absorption (a) and the PL emission spectra (b), for pristine and UV irradiated corn starch bioplastic films, are displayed.

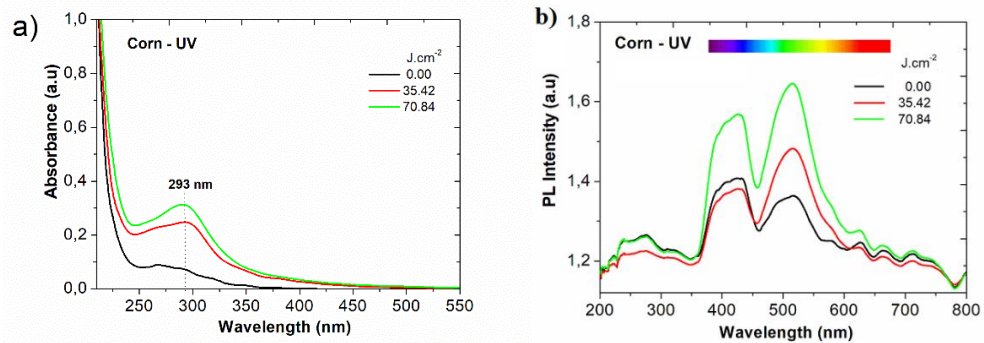


Fig. 6 - UV-Vis Absorption and Photoluminescent Emission spectra of bioplastics films, made of Corn plasticized with glycerin, irradiated with a Fluorescent 8W UV lamp for Spectral Irradiance ranging from 0 to 70.84 J.cm⁻².

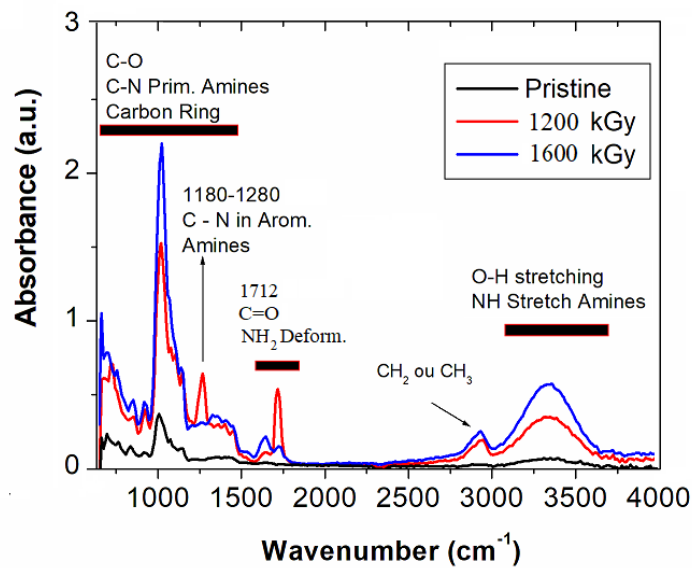


Fig. 7 – FTIR spectra for corn starch biofilms irradiated with gamma doses ranging from 0 to 1,600 kGy with the attribution of vibrational modes to the main absorbance peaks.

We start the bioplastic films characterization by studying their FTIR spectra, looking for traces of radio-induced aromatic amines, which are well known to have photoluminescent features. The FTIR spectra, collected from the same film samples used to take the PL emission spectra of Fig. 5, are shown in Fig. 7. For clarity purposes, only the FTIR spectra of pristine corn starch biofilm sample and the ones irradiated with the higher doses of 1,200 kGy and 1,600 kGy, are displayed. The wide peak seen between 3,000 and 3,600 cm⁻¹ increase its intensity for increased

gamma doses ranging from 50 kGy to 1,600 kGy. On the other hand, the absorbance peaks seen between 950 cm^{-1} and $1,165\text{ cm}^{-1}$ in the pristine sample spectrum are commonly attributed to C-O-H and C-H bending and C-O and C-C stretching vibrations (Cael, 1973a, b, 1975; Kizil, 2002). After gamma irradiation, radio-induced absorption peaks are added to this spectral region. We attribute the huge intensities increase in this wavenumber region to the appearing of the carbon ring breathing modes ($950\text{ cm}^{-1} - 1,030\text{ cm}^{-1}$) and the C-N stretch ($1,030\text{ cm}^{-1} - 1,120\text{ cm}^{-1}$) in primary amines. We think that the formation of carbon rings is probably done from the Pyranose ring, during gamma irradiation. We remark that the absorption peaks attributed to skeletal modes of Pyranose ring are reported to be observed at 537 cm^{-1} . (Kizil, Irudayaraj & Seetharaman, 2002) and are not seen here since our FTIR spectra were taken for wavenumbers ranging from 650 to $4,000\text{ cm}^{-1}$. The absorption peak at $1,265\text{ cm}^{-1}$, for the sample irradiated with 1,200 kGy, is attributed to the stretching mode of C-N bonds in NH_2 molecules in aromatic amines. On the other hand, the peak centered at $1,712\text{ cm}^{-1}$ is attributed to the stretch of C=O bonds, which are produced due to the conversion of starch hydroxyls to aldehydic groups and to the deformation of NH_2 in primary amides (Hebeish, El-Naggar, El-Sisi, Abdel-Hafiz & El-Salmwi, 1992). The peak at $2,933\text{ cm}^{-1}$ is attributed to the symmetric and antisymmetric stretching of C-H in CH_2/CH_3 bonds. The wide peak ranging from $3,000$ to $3,600\text{ cm}^{-1}$ is attributed to OH stretch in pristine corn starch. For increased gamma doses this wide peak also increases. We think that it is due to two different process. The higher contribution to this peak is due to the increase of OH bonds by the conversion of starch aldehydic groups into carboxyl groups by the irradiation in the presence of oxygen (Albertsson, 1992). The second contribution is due to the stretching of N-H bonds in the aromatic amines. As one can see, there are several possible evidences of the radio-induction of aromatic amines in biofilms made of corn starch and glycerin. The same behavior is also observed for biofilms made of potato and cassava starch.

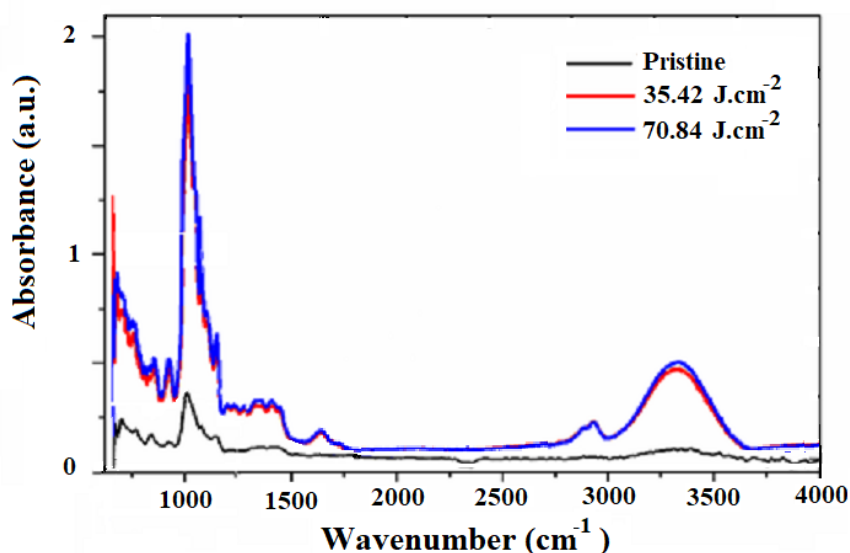


Fig. 8 – FTIR spectra for the pristine corn starch biofilms irradiated with irradiated with a Fluorescent 8W UV lamp for Spectral Irradiance ranging from 0 to 70.84 J.cm^{-2} .

The FTIR spectra of corn starch biofilms irradiated with UV doses are displayed at Fig. 8. UV radiation, with wavenumbers around to 340 nm , is known to produce starch photodegradation,

resulting in the cleavage of glycosidic bonds, accompanied by the shortening of amylose chains, and debranching of amylopectin chains due to the formation of free radicals (Ma, Zhang & Tong, 2009). Comparing with Fig. 7, most of the radio-induced peaks appears to be similar to those observed in the samples irradiated with gamma doses. For instances, the peak at $2,933\text{ cm}^{-1}$, which is attributed to the symmetric and antisymmetric stretching of C-H in CH_2/CH_3 bonds, and the wide peak ranging from $3,000$ to $3,600\text{ cm}^{-1}$, which is attributed to OH stretch, are quite similar. The absorption peak at 1726 cm^{-1} is attributed to the formation of a new functional group $-\text{C}=\text{O}$. In this context, Bertolini et al. (2001), using an mercury vapor lamp, suggested that the UV photo-oxidation of corn starch bioplastic films induces de breakage of the $\text{C}_2 - \text{C}_3$ bonds in the glucopyranose units. This would lead to the production of starch dialdehyde . (Bertolini et al., 2001). Again we attribute the overall intensity increase between 950 cm^{-1} and 1165 cm^{-1} is due to the appearing of the carbon ring breathing modes ($950\text{ cm}^{-1} - 1,030\text{ cm}^{-1}$) and the C-N stretch ($1,030\text{ cm}^{-1} - 1,120\text{ cm}^{-1}$) in primary amines. We note that the spectra of samples irradiated with 35.42 and 70.84 J.cm^{-2} are quite similar. It seems that the point of saturation occurs around these UV doses. We remark that, as shown in Fig. 6(a), the UV-Vis absorption peaks at 293 nm also indicate saturation for the same UV doses. On the other hand, it is interesting to observe the lack of the absorption peaks at $1,265\text{ cm}^{-1}$ and $1,712\text{ cm}^{-1}$. Particularly, the peak at 1265 cm^{-1} seen in Fig. 7 for the sample irradiated with $1,200\text{ kGy}$, is attributed only to the stretching mode of C-N bonds in NH_2 molecules in aromatic amines. We remark that this peak vanishes when the sample is irradiated with $1,600\text{ kGy}$. The peak at $1,712\text{ cm}^{-1}$, attributed to the deformation of NH_2 in primary amides, shows the same behavior.

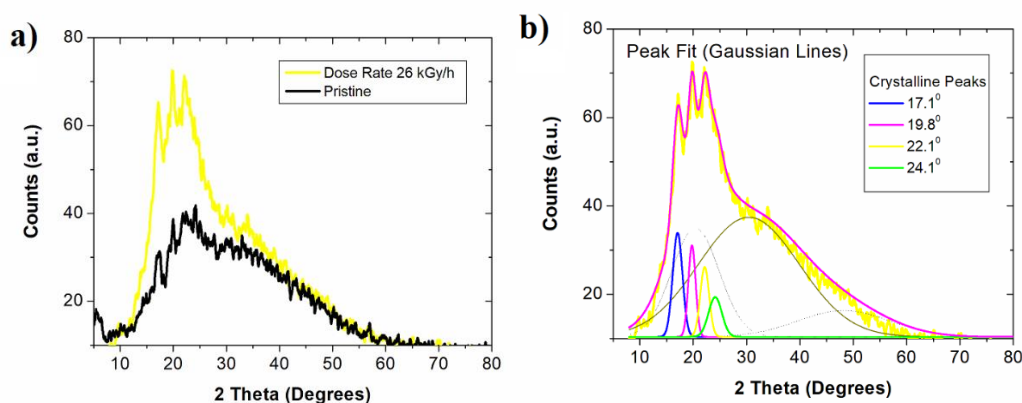


Fig. 9 – X-Ray diffractograms of the pristine (unirradiated) sample and that irradiated with 200 kGy at a dose rate of 26 kGy.h^{-1} (a) and the respective peakfit deconvolution (b) for the diffractogram of the irradiated sample.

In order to evaluate the radio-damage provoked in the crystalline structure of bioplastic films, the samples were irradiated with a constant Absorbed Dose of 200 kGy , at different dose rates, i.e. 10 kGy , 16 kGy and 26 kGy , respectively. The diffractograms for the pristine (unirradiated) sample and that irradiated at the highest dose rate (26 kGy.h^{-1}) are shown in Fig. 9(a). A peakfit deconvolution was performed for the pristine and all irradiated samples, based in the four well known crystalline peaks of polymeric starch, i.e. 17.1° , 19.8° , 22.1° and 24.1° (Liu, Xie & Shi, 2016). These peaks are attributed to a very small amount of original starch powder crystallites still present in the starch films and they can be used to roughly evaluate the radio-degradation of the crystalline portion of starch biofilms.

The details of the peakfit deconvolution for the sample irradiated with a dose rate of 26 kGy.h⁻¹ are shown in Fig. 9(b). The deconvolution of all irradiated samples allows us to estimate the starch crystallite size variation as a function of the dose rate by making use of the Scherrer Equation, which in turn can be written as:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

where L is the mean size of the ordered (crystalline) domains, which may be smaller or equal to the grain size, which may be smaller or equal to the particle size, k is a dimensionless shape factor, with a typical value of about 0.9, λ is the X-ray wavelength, β is the peak width at half of the maximum intensity (FWHM) in radians and θ is the Bragg angle.

Dose Rate kGy.h ⁻¹	FWHM 2 θ = 17.1°	L (nm)
26	3.0	2.6
16	2.8	2.8
10	2.7	2.9
Pristine	1.2	6.6

The

variation of the mean size of the corn starch film crystallites, based on the width variation of the crystalline peak at 2 θ = 17.1°, is shown in Table 1. Taking into account that the starch crystallite dimensions reported elsewhere ranges from 4 to 6 nm, the dimension of the pristine sample seen in Table 1, i.e. 6.6 nm, is in good agreement. The irradiation with of 200 kGy at a dose rate of 10 kGy.h⁻¹ reduces the crystallite dimension do 2.9 nm. After gamma irradiation with increased dose rates, the crystallite dimension weakly decreases, reaching 2.6 nm for a dose rate of 26 kGy.h⁻¹.

DISCUSSION

The PL emission characterization for gamma irradiated samples has confirmed that the relationship between the exposed gamma dose and the constant PL intensities, collected during the illumination, characterizes the starch biofilms as an organic radiophotoluminescent (RPL) material. The UV irradiation also provided radio-induced photoluminescent features but with smaller intensities than those observed for gamma irradiation. The FTIR spectra of gamma and UV irradiated samples revealed several possible evidences of the radio-induction of aromatic amines which are well known to have PL characteristics, particularly those at 1265 cm⁻¹, attributed to the stretching mode of C-N bonds in NH₂ molecules, and at 1712 cm⁻¹, which is attributed to the deformation of NH₂ in primary amides.

Finally, the appearance of photoluminescent features is clearly demonstrated for biofilm samples made of corn, potato or cassava starch. This material constitutes a new class of radiophotoluminescent (RPL) organic material. Structural and spectroscopic data allowed us to

draw a picture of the chemical and morphologic modifications that cause the appearance of photoluminescent behavior in the irradiated material. Due to the similarity between the monomeric units of corn starch and most of the different starch materials, i.e. the glucopyranose groups, we think that this discovery opens up a potential wide field of technological applications, by using the physical phenomenon of photoluminescence in high dose 2D and 3D dosimetry and also in bioimaging devices. For instances, the production of polymeric film blends made of starch materials, which varies the color intensity for increasing gamma doses, and naturally photoluminescent polymers like MEH-PPV, which decreases the color wavelength for increased gamma doses, it would be possible to make polymeric 2D and 3D radiochromic dosimeters. This would find large application in the comprehensive verification of the complex dose distributions, typical of modern 3D planning radiotherapy.

CONCLUSION

In this work we investigated the radio-induction of photoluminescence features of bioplastics films made of Corn, Potato or Cassava Starch, after exposure to high doses of UV or gamma electromagnetic radiation. For the gamma characterization, film samples were irradiated with doses ranging 0.0 kGy to 2,000 kGy. For UV characterizations, samples were irradiated with spectral irradiances ranging from 0.0 to 70.84 J.cm⁻². Similar gamma-induced photoluminescent features were observed in all three types of starch biofilm. The PL emission observed in UV irradiated samples was much lower than those irradiated with gamma doses. Samples excited with a blue Led source, with wavelength of 405 nm, showed large yields of photoluminescent emission at 522 nm. The biofilm made of corn starch showed the highest PL emission efficiency. The PL emission characterization for gamma irradiated samples confirmed that the relationship between the exposed gamma dose and the constant PL intensities collected during the illumination characterizes the starch biofilms as an organic radiophotoluminescent (RPL) material. The FTIR spectra of gamma and UV irradiated samples revealed evidences of the radio-induction of aromatic amines, particularly at 1265 cm⁻¹, which was attributed to the stretching mode of C-N bonds in NH₂ molecules, and at 1712 cm⁻¹, which was attributed to the deformation of NH₂ in primary amides. The radio-induction of aromatic amines or NH₂ linked to pyranose rings is suggested as the source of PL emission. The discovery of high yields of photoluminescent emissions in starch materials opens up a wide field of applications such as in high dose 2D and 3D dosimetry and also in bioimaging devices.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge financial support from CNPq and FAPEMIG.

REFERENCES

- Albertsson, A.C. (1992). Biodegradation of Polymers. in Hamid, S.H., Amin, M.B. & Maadhah, A.G. (Eds), Handbook of Polymer Degradation (345). New York: Marcel Dekker.
- Asai, Ko., Ubukata, T., Koshimizu, M., Fujimoto, Y., Yanagida, T., Kawamoto, H., Keisuke Asai, Ke. (2019). Radiophotoluminescent organic materials based on photoswitchable fluorescent diarylethene derivatives. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. [doi/10.1007/s10854-019-01357-2](https://doi.org/10.1007/s10854-019-01357-2)
- Bertolini, A. C., Mestres, C., Raffi, J., Buléon, A., Lerner, D. et al. (2001). Photodegradation of cassava and corn starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(2), 675-682.
- Cael, J. J., Koenig, J. L., Blackwell, J.(1973). Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrates. Part III: Raman spectra of the polymorphic forms of amylose. *Carbohydr. Res.* 29, 123-134.
- Cael, J. J., Koenig, J. L., Blackwell, J. (1975) Infrared and Raman Spectroscopy of carbohydrates. Part VI: Normal coordinate analysis of V-amylose. *Biopolymers* 14, 1885-1903.
- Colvin, V., Schlamp, M., Alivisatos, A. P. (1994). Light-emitting-diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*,70 (6488), 354–357.
- Cunha, E. L., [Schimitberger, T.](#), Rosas, V. A., Sousa, J. L. A., Faria, L. O. (2019). Photoluminescence Properties in Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers Induced by Low Energy Radiation. *MRS Advances*, 4, 1-7.
- Gaumet, M., Vargas, A., Gurny, R., Delie, F. (2007). Fluorescent Biodegradable PLGA particles with narrow size distributions: Preparation by means of selective centrifugation. *Int. J. Pharm.*, 342, 222–230.
- Hebeish, A., El-Naggar, A. M., El-Sisi, F., Abdel-Hafiz, S., El-Salmwi, K. (1992) Improving of Sizeability of Starch Using Gamma Radiation. *Polymer Degradation and Stability*. 36, 249-252.
- Huang, J. J., Zhong, Z. F., Rong, M. Z., Zhou, X., Chen, X. D., Zhang, M. Q. (2014). An easy approach of preparing strongly luminescent carbon dots and their polymer-based composites for enhancing solar cell efficiency. *Carbon*, 70, 190–198.
- Jin, Y., Jee, J., Kim, K., Kim, J., Song, S., Park, S.H., Lee, K., Suh, H. (2007). Synthesis and electroluminescent properties of copolymers based on PPV with fluoro groups in vinylene units. *Polymer*, 48 (6), 1541, 1549.
- Kizil, R., Irudayaraj, J., Seetharaman, K. (2002). Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 50, 3912-391.

Liu, Y., Xie, H., Shi, M. (2016) Effect of Ethanol-Water Solution on the Crystallization of Short Chain Amylose from Potato Starch. *Starch/Stärke* 68, 683–690.

Ma, Z., Zhang, Y., Tong, J. (2009). Influence of surface photocrosslinking on properties of thermoplastic starch sheets. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(1), 99-105.

Sanderson, K. (2009). Quantum dots go large. *Nature*, 459 (7248), 760–761.

Schimitberger, T., Bianchi, R. F., Curti, P. S., Faria, L. O. (2014). Photoluminescence Properties in Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers Induced by Gamma Radiation. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 61 (3) 1493-1497.

Schulman, J. H., Ginther, R. J., Klick, C. C. (1951). Dosimetry of X-Rays and Gamma-Rays by radiophotoluminescence. *J. Appl. Phys.* 22, 1479.

Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. S., Pathak, P., et al. (2006). Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7756–7757.

Waggoner, A. (2006). Fluorescent labels for proteomics and genomics. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 10 (1), 62–66.

Wang, H., Huff, T. B., Zweifel, D. A., He, W., Low, P. S., Wei, A., & Cheng, J. X. (2005). In vitro and in vivo two-photon luminescence imaging of single gold nanorods. *Proc. Nat. Acad. USA*, (vol. 102).

Whistler, R.L. & Paschall, E. F. (1965). eds., *Starch Chemistry and Technology: Fundamental Aspects*. 1 (1-10). Academic Press New York.

Wood, V., Panzer, M. J., Chen, J., Bradley, M. S., Halpert, J. E., Bawendi, M. G., et al. (2009). Inkjet-printed quantum dot-polymer composites for full-color AC-driven displays. *Advanced Materials*, 21(21), 2151–2155.

Wozniak, A. K., Schroder, G. F., Grubmuller, H., Seidel, C. A. M. & Festerhelt, F. (2008). Single molecule FRET measures bends and kinks in DNA. *Proc. Nat. Acad. USA*, 105(47), 18337–18341, (44), 15752–15756.