



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola De Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares

Thiago Schimitberger

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES DOSIMÉTRICOS
FOTOLUMINESCENTES À BASE DO PBAT E DO MEH-PPV PARA
APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DE ALTAS DOSES DE RADIAÇÃO
GAMA**

Belo Horizonte
2015

Thiago Schimitberger

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES DOSIMÉTRICOS
FOTOLUMINESCENTES À BASE DO PBAT E DO MEH-PPV PARA
APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DE ALTAS DOSES DE RADIAÇÃO
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: Dr. Luiz Oliveira de Faria

Belo Horizonte

2015

S335d

Schimitberger, Thiago.

Desenvolvimento de filmes dosimétricos fotoluminescentes à base do PBAT e do MEH-PPV para aplicação em dosimetria de altas doses de radiação Gama [manuscrito] / Thiago Schimitberger . - 2015.
145 f., enc.: il.

Orientador: Luiz Oliveira de Faria.

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

Bibliografia: f.135-142.

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

CDU: 621.039(043)

Dedico esta tese aos meus pais:

Geraldo e Tânia.

AGRADECIMENTOS

Algumas pessoas foram fundamentais nestes últimos quatro anos para minha formação.

Primeiro, agradeço ao meu orientador, o Dr. Luiz Oliveira de Faria. Obrigado Luiz pelos ensinamentos, pelas discussões criativas e principalmente pela amizade e confiança adquiridas ao longo destes anos.

Aos meus pais Geraldo e Tânia, por todo suporte, carinho e dedicação em prol da minha formação.

A minha noiva Pollyana, pela paciência e compreensão da minha ausência.

À professora Cláudia, pelo empenho em instruir e conseguir recursos para o desenvolvimento da tese.

Ao professor Dr. Max Passos Ferreira, no auxílio de diversos experimentos.

Aos amigos de laboratório e aos técnicos do laboratório de radiação gama (LIG), principalmente Omar e Timóteo, pela grande ajuda na irradiação dos filmes.

Aos funcionários do DEN e do CDTN.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho é apresentada a descoberta da fotoluminescência (PL) radioinduzida no polímero biodegradável poli(butileno-co-tereftalato) (PBAT). Neste processo, um filme de PBAT, que originalmente não possui fotoluminescência, é exposto a altas doses de radiação gama. Após a exposição, o filme passa a emitir luminescência quando excitado por uma fonte de luz LED com comprimento de onda variando entre 380 nm e 420 nm. A fabricação, caracterização e análise de desempenho dos filmes de PBAT produzidos e expostos a diferentes doses de radiação gama (0 – 4000 kGy), demonstram que a relação de intensidade fotoluminescente em função da dose ($PL \times dose$) é altamente linear, possibilitando assim o desenvolvimento de um novo dosímetro baseado nas diferentes intensidades de emissão fotoluminescente deste polímero. Para tanto, foi realizado um estudo detalhado da relação entre espessura e concentração dos filmes com a intensidade dos espectros de fotoluminescência para uma faixa de dose crescente. Ambos os fatores proporcionaram um aumento considerável da intensidade PL, sendo encontrada a melhor relação $PL \times dose$ para a concentração de $0,3 \text{ g.ml}^{-1}$ e espessura de $100 \text{ }\mu\text{m}$ (7 camadas). Tais parâmetros aumentaram esta relação ($PL \times dose$) em aproximadamente 800%, quando excitados com um LED violeta (405 nm), comparando-se aos primeiros filmes produzidos. Assim como a intensidade PL, os picos de absorção óptica centrados em 345 nm (ABS - UV-Vis) também apresentaram alta linearidade para doses gama variando entre 0 e 750 kGy. Por outro lado, nos espectros de FTIR observou-se uma relação linear entre a intensidade do pico de absorção em 3250 cm^{-1} e a dose de radiação entre 0 e 4000 kGy. No estudo da fotodegradação dos filmes de PBAT irradiados, a análise da região onde houve formação de *crosslinking* entre cadeias (gel) e também aonde houve cisão de cadeias, demonstrou que ambos os fenômenos contribuem para a fotoluminescência, sendo que existe uma relação entre o grau de *crosslinking* e a forma das curvas de PL. Os dados de FTIR deste estudo revelaram ainda o aparecimento de modos de vibração pertencentes às moléculas de NH_2 , sugerindo que a fotoluminescência radioinduzida do PBAT é devida à formação de um tipo de amina aromática: anel de hidrocarbono ligado a uma molécula de NH_2 . Devido às características fotoluminescentes desenvolvidas do PBAT, estudou-se um segundo sistema dosímetro (2D) baseado na mudança da cor de emissão da blenda polimérica constituída do PBAT e do polímero conjugado poli[2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno] - MEH-PPV. Para o sistema MEH-PPV/PBAT, as altas doses de radiação implicaram na degradação do MEH-PPV provocada pela foto-emissão do PBAT e/ou pela própria radiação gama, fazendo com que sua intensidade de emissão PL diminua de forma sincronizada com o aumento da intensidade PL do PBAT para doses entre 0 e 500 kGy. Esta combinação de resultados implicou em um sistema que apresenta mudança de cor de emissão, indo do vermelho ao verde. Os resultados indicam o PBAT e o MEH-PPV/PBAT como possíveis sistemas dosimétricos de baixo custo e fácil processamento, para serem utilizados em embalagens de produtos esterilizados, bem como em controle de processos de irradiação, mostrando assim, ser uma proposta inovadora na utilização de filmes à base de materiais poliméricos para a prática de dosimetria 2D.

Palavras-Chave: Irradiação Gama, Polímeros Fotoluminescentes, Dosimetria de Altas Doses.

ABSTRACT

This work presents the findings of the radioinduced photoluminescence (PL) of the biodegradable polymer poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT). In this process, a PBAT film that originally shows no photoluminescence was exposed to high doses of gamma radiation. After the irradiation process, the PBAT film becomes luminescent when excited by a LED light source with wavelength ranging from 380 nm to 420 nm. The fabrication, characterization and performance analyses of PBAT films produced and exposed to different gamma radiation doses (0 – 4000 kGy) show that the relationship between the photoluminescent intensity and the delivered dose $PL \times Dose$ is highly linear, allowing the development of a new dosimeter based on the different photoluminescent emission intensities of this polymer. A detailed study was carried out to analyze the relation between concentration and film thickness with the intensity of photoluminescent spectra for increasing doses. Both parameters provided a considerable increase in the photoluminescent intensity, the best relation $PL \times Dose$ being obtained for concentrations of 0.3 gml^{-1} and thickness of 100 micrometers (7 layers). These parameters increased the $PL \times dose$ ratio by approximately 800%, when excited with a violet LED (405 nm), in reference to the films produced in the first batch. As observed for the PL intensities, the intensities of the peak centered at 345 nm in the absorbance spectra (ABS - UV-Vis) showed a high linear relationship for high gamma doses ranging from 0 and 750 kGy. On the other hand, in the FTIR spectra, a linear relationship between the intensity of the peak centered at 3250 cm^{-1} and the delivered gamma doses was observed for doses between 0 and 4000 kGy. The study of the radio-degradation of gamma irradiated PBAT films, in the dose range where there is chain crosslinking formation (gel) and also chain scission, have demonstrated that both phenomena contribute to the photoluminescence. There is a relationship between the crosslinking degree and the PL curve shape. The FTIR data in this study also revealed the appearance of vibration modes belonging to the NH_2 molecules, suggesting that the radio-induced photoluminescence of PBAT is due to the formation of a kind of aromatic amine: hydrocarbon ring attached to NH_2 molecule. Due to the developed photoluminescent characteristics of PBAT, a second dosimeter system was studied (2D) based on the change of color emission of the polymeric blends made of PBAT and the conjugated polymer Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV). In this dosimetric system, the high doses of gamma radiation and/or the own photoemission of the PBAT matrix induces the photo-degradation of MEH-PPV polymer, synchronously decreasing its PL emission intensity with the increase of the PL intensity to PBAT, for doses ranging from 0 to 500 kGy. This mechanism implies in the color-changing emissions going from red to green. The results indicate the PBAT and MEH-PV as possible dosimetric system for use in sterile packaging of products as well as control irradiation processes, showing an innovative proposal on the use of films based on polymeric materials for practical 2D dosimetry.

Keywords: Gamma Irradiation, Photoluminescent Polymers, High Dose Dosimetry.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS - UV-Vis	Espectrometria de Absorção Molecular no ultravioleta – visível.
Alq ₃	Tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio.
CHCl ₃	Clorofórmio.
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).
LED	Diodo emissor de luz/(<i>Light Emitting diode</i>).
LIG	Laboratório de Irradiação Gama.
LET	Transferência Linear de Energia/(<i>Linear Energy Transfer</i>).
LUMO	Orbital molecular de menor energia ocupado/(Lowest unoccupied molecular orbital).
MEH-PPV	Poli(2-metóxi,5-etil(2-hexiloxi)parafenilenovinileno).
PBAT	Poli(Butileno-co-tereftalato).
PL	Fotoluminescência/(Photoluminescence).
PLA	poliácido láctico.
PMMA	Poli(Metacritalo de Metila).
PPV	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno).
PVC	Policloreto de Vinila.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Variação de cor do sistema híbrido MEH-PPV/Alq ₃ submetido a diferentes doses de raios-X (6MeV). b) Espectro de Abs e PL do MEH-PPV, Alq ₃ e do sistema MEH-PPV/Alq ₃ antes e depois de exposto a diferentes doses de raios X	17
Figura 2.1: Representação da estrutura macromolecular de um polímero a) termoplástico e b) termorrígido	21
Figura 2.2: Principais polímeros biodegradáveis e suas respectivas origens.	22
Figura 2.3: Ecovio®, formado à partir do PBAT e do PLA, e suas diversas embalagens para usos em geral	23
Figura 2.4: Espectro de (a) absorção e de (b) fotoluminescência de MEH-PPV em CHCl ₃ (50 µg/ml) exposto a diferentes doses (0 a 100 Gy) de raios – X de alta energia (6 MeV). No topo desta figura é apresentada uma barra das cores correspondente à energia na região do visível do espectro eletromagnético	25
Figura 2.5: Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2	26
Figura 2.6: Dois orbitais p do carbono combinam-se para formar dois orbitais moleculares π . O orbital molecular ligante é o de mais baixa energia	27
Figura 2.7: Esquema, em distribuição de energia, da formação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp^2	28
Figura 2.8: Estrutura molecular do polímero convencional PE e de alguns polímeros eletrônicos, incluindo o MEH-PPV	29
Figura 2.9: Distinção entre o estado singleto e tripleto utilizando o formaldeído como exemplo	30
Figura 2.10: Diagrama hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e fluorescência e os correspondentes espectros.....	31
Figura 2.11: Diagrama hipotético mostrando um esquema de curvas de energia potencial para estados eletrônicos fundamentais (S0), (S1) e (T1). As escalas temporais em que os eventos radiativos e não radiativos podem ocorrer: 1. Absorção de radiação (S0 → S1), 2. Emissão de fluorescência (S1 → S0), 3. Conversão interna e relaxação vibracional (S1 → S0), 4. Cruzamento intersistemas (S1 T1), 5. Emissão de fosforescência (T1 → S0), 6. Cruzamento intersistemas (T1 → S0).....	32
Figura 2.12: a) Espectro visível indicando a emissão de alguns BPLP, QDots, proteínas fluorescentes e corantes orgânicos. b) BPLP e c) QDots aplicados como marcadores no campo de bioimagem	33
Figura 2.13: Variação da intensidade de um feixe de fótons em função da espessura (X)	35

Figura 2.14: Coeficiente de atenuação de massa μ/ρ da água e do chumbo em função da energia dos fótons incidentes.....	36
Figura 2.15: Esquema de decaimento do Cobalto-60.....	37
Figura 2.16: Características de resposta de dois sistemas dosimétricos A e B. Para doses baixas os dois apresentam ser lineares com a dose, entretanto, para doses maiores, a curva A mostrou um comportamento supralinear. Para doses mais elevadas ambos sistemas mostram que saturam e se estabilizam	39
Figura 3.1: MEH-PPV em forma de pó adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich	43
Figura 3.2: Fórmula estrutural do MEH-PPV, espectros de absorção e de fotoluminescência de solução do MEH-PPV em clorofórmio. No topo da figura é apresentado a região do visível (400 a 700 nm) do espectro eletromagnético para facilitar a identificação das regiões de absorção e emissão da molécula.....	43
Figura 3.3: PBAT adquirido da BASF do Brasil.....	44
Figura 3.4: Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e de seus grupamentos químicos constituintes, (B) 1,4 butanodiol, (T) ácido tereftálico e (A) ácido adípico	44
Figura 3.5: a) <i>Wire-bar coating</i> com placa de vidro utilizada na preparação dos filmes de PBAT e MEH-PPV/PBAT. b) As barras utilizadas com c) diferentes espessuras.....	48
Figura 3.6: Fração gel obtido do PBAT depois de exposto 1000 kGy de radiação gama.....	49
Figura 3.7: Espectrômetro OLIS 14 utilizado na realização de medidas de absorção (ABS UV-Vis) e fluorescência	50
Figura 3.8: a) Aparato experimental para medidas de PL. b) Imagens com maiores detalhes do conector de fibra ótica adaptado ao laser para entrada de fibra ótica. c) Porta amostra projetado e fabricado no laboratório de síntese do CDTN para auxiliar nas medidas e aquisição dos espectros de fotoluminescência dos filmes poliméricos	51
Figura 3.9: a) Diagrama esquemático do irradiador LIG. b) Fonte de Cobalto-60 localizado no Laboratório de irradiação gama do CDTN utilizado para irradiação das amostras, na foto é destacado a disposição dos filmes ao longo do irradiador.....	52
Figura 3.10: Aparato utilizado para irradiação dos filmes de PBAT com fonte UV e o espectro da lâmpada utilizada	53
Figura 3.11: Esquema de decaimento do Sr-90.....	53
Figura 3.12: Aparato experimental montado para irradiação do filme de PBAT com fonte de ^{90}Sr	54
Figura 3.13: a) Câmera HAMAMATSU de alto desempenho e sua b) resposta espectral característica	55
Figura 4.1: Fórmula estrutural do MEH-PPV, espectros de absorção e de fotoluminescência de filmes de MEH-PPV/PBAT. No topo da figura é apresentada a região do visível (400 nm a	

700 nm) do espectro eletromagnético para facilitar a identificação das regiões de absorção e emissão da molécula.....	57
Figura 4.2: Espectro de fotoluminescência (PL) do filme de MEH-PPV/PBAT não irradiado e depois de exposto a 500 kGy de radiação gama. Em ambos os casos foi utilizada uma fonte de LED com emissão máxima em 395 nm ($\lambda_{M\acute{a}x} = 395$).nm para excitação das amostras	59
Figura 4.3: Esquema ilustrativo do procedimento utilizado para tornar o PBAT fotoluminescente e o processo de excitação para visualização da sua fotoemissão. Na parte de cima da Figura foi colocada a foto tirada do filme depois de exposto a 500 kGy de radiação gama e excitado com LED 385 nm	60
Figura 4.4: Grânulos de PBAT irradiados (500 kGy) e não irradiado. Fotos tiradas com o a) flash ativado e LED desligado, b) flash desativado e LED ligado. c) Diagrama de cromaticidade mostrando a cor de emissão do PBAT.....	61
Figura 4.5: a) Espectro de fotoluminescência (PL) do filme de PBAT irradiado e o espectro de absorção (ABS) do filtro utilizado para auxiliar nas fotografias dos filmes. b) Aparato utilizado para tirar fotos dos filmes de PBAT para detecção das diferentes intensidades PL do PBAT. c) Representação do aparato montado explicando a função do filtro.....	63
Figura 4.6: Filmes de PBAT irradiados com doses de 0 a 1750 kGy. Fotos tiradas com a) câmera digital e b) a câmera de alta resolução Hamamatsu	64
Figura 4.7: Sistema dosimétrico proposto para o PBAT.....	65
Figura 4.8: a) Tons de cinza na escala de 0 a 255, das imagens tiradas com a câmera <i>Hamamatsu</i> dos filmes de PBAT irradiados com diferentes doses de radiação gama. Em destaque, a região de linearidade entre 0 e 500 kGy e b) o ajuste linear mostrado baixo desvio padrão e alta correlação linear	65
Figura 4.9: Filme de PBAT exposto a 1000 kGy de radiação gama e sendo excitado por um LED $\lambda_{m\acute{a}x} = 385$ nm, mesmo exposto a uma alta dose de radiação o filme apresenta ser altamente flexível	66
Figura 4.10: Espectro de (a) absorção e (b) emissão fotoluminescente de filmes de PBAT com concentração de $0,1\text{g.mL}^{-1}$ excitados com LED de 435 nm, cujas doses depositadas de radiação gama foram respectivamente de 100 kGy, 200 kGy, 300 kGy, 400 kGy, 500 kGy, 600 kGy, 700 kGy, 800 kGy, 900 kGy, 1000 kGy, 1750 kGy e 2500 kGy	67
Figura 4.11: Variação da intensidade de a) absorção e de b) fotoluminescência para os filmes de PBAT expostos a altas doses de radiação gama. A linha vermelha mostra a região de linearidade das intensidades de ABS e PL em função da dose	68
Figura 4.12: A) Filme de PBAT com concentração de $0,1\text{ g.mL}^{-1}$ submetido a dose de 1000 kGy de radiação (^{60}Co). Espectro de fotoluminescência de excitação. B) O mesmo espectro rotacionado (45° sentido horário) para melhor visualização do comportamento dos espectros quando excitados com diferentes energias.	70
Figura 4.13: Variação da emissão em 450 nm para λ_{Exc} entre 285 nm e 435 nm de filmes de PBAT exposto as doses de 100 kGy, 500 kGy e 1000 kGy de radiação gama.	71

Figura 4.14: Espectro de fotoluminescência de filmes de PBAT de concentração igual a 0,1 g.mL ⁻¹ e irradiados com doses de 100 kGy, 200 kGy, 300 kGy, 400 kGy, 600 kGy, 700 kGy e 1750 kGy de radiação gama.	72
Figura 4.15: Intensidade PL para $\lambda = 450$ nm e 490 nm em função das diferentes doses de radiação gama.....	74
Figura 4.16: Espectro de fotoluminescência obtido de diferentes filmes de PBAT com concentrações variando entre (a) 0,2 g.mL ⁻¹ , (b) 0,1 g.mL ⁻¹ , (c) 0,05 g.mL ⁻¹ e (d) 0,025 g.mL ⁻¹ em função de altas doses de radiação gama.	75
Figura 4.17: Intensidade PL em função da dose (0 a 400 kGy) para um conjunto de filmes de diferentes concentrações.....	76
Figura 4.18: Espectro fotoluminescência e absorção e dos filmes de PBAT com concentração de a) 0,1 g.mL ⁻¹ , b) 0,2 g.mL ⁻¹ , c) 0,3 g.mL ⁻¹ e d) 0,4 g.mL ⁻¹ . Expostos a doses de 50 kGy, 150 kGy, 250 kGy, 350 kGy, 500 kGy e 750 kGy de radiação gama.....	78
Figura 4.19: Filmes de PBAT com concentração igual a A) 0,3 g.mL ⁻¹ e 0,1 g.mL ⁻¹ . B) Filme de PBAT de concentração igual a 0,3 g.mL ⁻¹ não irradiado, C) sendo excitado e filmes expostos a D) 350 kGy e F) 750 kGy sendo excitados com laser ($\lambda = 405$ nm)	79
Figura 4.20: Espectro de PL para os filmes de 3, 4, 5, 6, 7 e 8 camadas, expostos as doses de 50 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 750 kGy de dose de radiação gama.....	80
Figura 4.21: Espectro de ABS para os filmes de 3, 4, 5, 6, 7 e 8 camadas expostos as doses de 50 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 750 kGy de dose de radiação gama.....	81
Figura 4.22: Variação da intensidade nos espectros de PL em função do número de camadas (espessura) para as mesmas doses de radiação depositadas (50 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 750 kGy).....	83
Figura 4.23: Variação da intensidade nos espectros de ABS em função do número de camadas (espessura) para as mesmas doses de radiação depositadas (50 kGy, 150 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 750 kGy)	84
Figura 4.24: Evolução dos parâmetros para a) $PLI_{m\acute{a}x} = 490$ nm e b) $ABSI_{m\acute{a}x} = 330$ nm para as diferente camadas em função da dose, para c) $PLI_{m\acute{a}x} = 490$ nm e d) $ABSI_{m\acute{a}x} = 330$ nm para os filmes expostos as diferentes doses em função das camadas.....	85
Figura 4.25: a) Fotos dos filmes de PBAT tiradas em função da espessura e dose de radiação gama. Tons de cinza das imagens em função da b) dose e do c) número de camadas.....	86
Figura 4.26: Solução de PBAT em clorofórmio de concentração igual a 0,3 g.mL ⁻¹ exposto as doses de 10 kGy, 50 kGy, 100 kGy , 250 kGy, 500 kGy e 1000 kGy de radiação gama	87
Figura 4.27: Espectro de absorbância na região do infravermelho do filme de PBAT não irradiado com alguns picos identificados	89

Figura 4.28: (a) Espectro de absorvância na região do infravermelho de amostras de PBAT irradiadas com diferentes doses. b) Absorvância máxima em 3280 cm ⁻¹ em função da dose..	90
Figura 4.29: a) Espectro de absorvância na região do infravermelho de amostras de PBAT irradiadas com doses entre 100 kGy e 4000 kGy.b) Absorvância máxima em 3280 nm em função da dose mostrando região linear (linha vermelha) e região linear e de saturação (linha pontilhada azul).	91
Figura 4.30: Espectro de absorvância na região do infravermelho para filmes de PBAT com concentração de 0.025 mg.mL ⁻¹ , expostos a doses de 100 kGy, 300 kGy e 600 kGy. Em destaque a região entre 2400 ⁻¹ e 3800 cm ⁻¹ .	92
Figura 4.31: A região I do gráfico destaca a parte entre a) 2400 e 2850 cm ⁻¹ e a região II destaca entre b) entre 3000 a 3650 cm ⁻¹ .	93
Figura 4.32:a) Espectro de absorção líquido de FTIR obtido subtraindo o espectro de uma amostra não irradiada de uma amostra irradiada com 1 MGy de radiação gama. b) Em amarelado, a curva teórica obtida pela soma das bandas obtidas pelo ajuste	94
Figura 4. 33: Fração da formação de gel em porcentagem em função da dose de radiação gama.	95
Figura 4.34: Intensidade máxima para o número de onda selecionado em função da dose, 3308 cm ⁻¹ , 3479 cm ⁻¹ e 3600 cm ⁻¹ . Na parte de cima do gráfico está plotado a porcentagem de <i>crosslinking</i> em função das doses de 700 kGy, 2000 kGy e 5000 kGy	96
Figura 4.35: Espectro Raman de filmes de PBAT exposto a diferentes doses de radiação gama.	97
Figura 4.36: Espectro de (a) PL e (b) ABS de filme de PBAT com 3 camadas não irradiado e exposto a 500 horas de radiação UV	100
Figura 4.37: a) Foto do filme de PBAT exposto a 90 kGy de radiação gama. Espectro de b) PL e c) ABS do filme irradiado com radiação beta e gama	101
Figura 4.38: Reação de Norrish tipo I para o PBAT.	103
Figura 4.39: a) Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato), as linhas vermelhas indicam as possíveis quebras de ligação com a incidência.	104
Figura 4.40: Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato), com a formação dos radicais e os possíveis b) grupos formados que podem estar relacionados com a fotoluminescência.	105
Figura 4.41: Possível formação de <i>crosslinking</i> para o PBT proposto por Tabankia e Gardette.	106
Figura 4.42: a) Interação ressonante de par de elétrons com duplas ligações aumentando o comprimento do sistema conjugado e, como consequência, b) diminuindo a energia de transição.	106

Figura 4.43: Deslocamento batrocômico no espectro de absorção líquida de filmes de PBAT expostos a altas doses de radiação gama	107
Figura 4.44: Gel de PBAT (crosslinking) obtido sendo excitado com um laser 405 nm.....	108
Figura 4.45: Espectro normalizado de PL da parte a) sem <i>crosslinking</i> e b) com <i>crosslinking</i> do PBAT submetido as doses de 750 kGy, 2000 kGy e 5000 kGy de radiação gama.....	109
Figura 4.46: Estrutura química do naftaleno, antraceno, naftaceno e pentaceno com suas respectivas cores de emissão	110
Figura 4.47: Ajuste teórico realizado para as curvas do gel de PBAT para as doses de 750 kGy e 5000 kGy	112
Figura 4.48: Análise do decaimento da intensidade PL durante 180 s e 3 s de filmes de PBAT sob excitação ($\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$) e irradiados com doses de a) 150 kGy, b) 250 kGy, c) 500 kGy e 750 kGy de radiação gama.....	113
Figura 4.49: Análise do decaimento da intensidade PL durante 180 s e 3 s de filmes de PBAT sob excitação ($\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$) e irradiados com doses de a) e b) 1000 kGy, c) e d) 2000 kGy, e) e f) 30000 kGy de radiação gama, respectivamente.....	115
Figura 4.50: Variação de intensidade PL para os picos centrados em 490 nm e 445 nm para os a) 180 segundos e os b) 3 primeiros segundos	116
Figura 4.51: Perda do sinal PL com o tempo de um filme de PBAT exposto a 350 kGy.	120
Figura 4.52: Evolução das cores e dos espectros de absorção (a1, b1, c1, d1, e e1) e fotoluminescência (a2, b2, c2, d2, e e2) do sistema MEH-PPV/PBAT com concentrações respectivamente de $200 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ submetidos a doses de: 100 kGy, 200 kGy, 350 kGy e 500 kGy de radiação gama.....	122
Figura 4.53: Diminuição de intensidade dos picos de PL centrados em 630 nm e 588 nm do MEH-PPV e aumento em 490 para o PBAT em função da dose de radiação gama.	123
Figura 4.54: Diagrama de cromaticidade do sistema MEH-PPV/PBAT	124
Figura 4. 55: Espectro de FTIR do MEH-PPV exposto da forma como foi adquirida para as doses de 100 kGy, 200 kGy e 500 kGy de radiação gama.	126
Figura 4.56: Espectro PL dos filmes de MEH-PPV em matriz de PBAT confeccionados com a) 1 camada, b) 3 camadas, c) 6 camadas e d) 9 camadas expostos a altas doses de radiação gama	128
Figura 5. 1: Filme de PBAT exposto a uma fonte de radiação beta.	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Parâmetros Físicos do feixe de radiação	35
Tabela 4.1: Dados do ajuste linear dos filmes de diferentes concentrações de PBAT irradiados com diferentes doses de radiação gama.	77
Tabela 4.2: Interpretação dos modos vibracionais encontrado no espectro Raman antes e depois de irradiado.	98

“Stay hungry, stay foolish”

Steve Jobs

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos do trabalho.....	18
1.2 Descrição do trabalho.....	18
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Materiais poliméricos	20
2.2 Processo de luminescência e os principais polímeros conjugados.....	23
<i>2.2.1 Estrutura eletrônica e sua relação com as propriedades de moléculas orgânicas conjugadas</i>	<i>25</i>
2.3 Processos de absorção e emissão de moléculas orgânicas – Processos intramoleculares	29
2.4 Biomateriais fluorescentes	32
2.5 Interação da radiação ionizante com a matéria.....	34
2.6 Dosimetria das Radiações Ionizantes.....	37
2.7 Efeito das radiações nos polímeros	40
MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Poli[2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno] – MEH-PPV	42
3.2 Poli(butileno adipato-co-tereftalato)–PBAT	44
3.3 Preparação das soluções poliméricas	45
<i>3.3.1 Tratamento do solvente</i>	<i>45</i>
<i>3.3.2 Preparo das soluções de PBAT</i>	<i>46</i>
<i>3.3.3 Preparo das soluções de MEH-PPV</i>	<i>46</i>
3.4 Preparo dos filmes de PBAT e MEH-PPV/PBAT	46
<i>3.4.1 Wire-bar coating</i>	<i>47</i>
3.5 Processo de separação de gel do polímero.....	48
3.6 Medidas Óticas dos filmes poliméricos.....	49
<i>3.6.1 Espectrofotômetro OLIS® 14F UV/Vis</i>	<i>49</i>
<i>3.6.2 Espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000.</i>	<i>50</i>
3.7 Irradiação dos filmes – Fonte de Cobalto 60.....	51
3.8 Irradiação dos filmes – Fonte de radiação ultravioleta	52
3.9 Irradiação dos filmes Fonte de radiação beta (Sr-90).....	53

3.10 Captação da emissão Luminescente dos filmes.....	54
RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Caracterização ótica	56
4.1.1 Caracterização ótica do sistema híbrido MEH-PPV/PBAT.....	56
4.1.2 Caracterização ótica do PBAT	61
4.2 Espectroscopia de absorção (UV-Vis), PL e PLE do PBAT	67
4.3 Espectroscopia vibracional e medidas de <i>crosslinking</i> do PBAT – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	88
4.4 Espectroscopia vibracional do PBAT – Espectroscopia Raman	97
4.5 Medida de PL de filmes expostos a radiação UV e Beta	99
4.6 Proposta para formação da fotoluminescência radioinduzida do PBAT	102
4.7 Estudo da Dinâmica de decaimento PL do PBAT	112
4.8 Estudo de desvanecimento de sinal PL do PBAT	119
4.9 Espectroscopia de ABS (UV-Vis) e PL para o MEH-PPV/PBAT	120
CONCLUSÃO.....	129
PRINCIPAIS RESULTADOS GERADOS	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

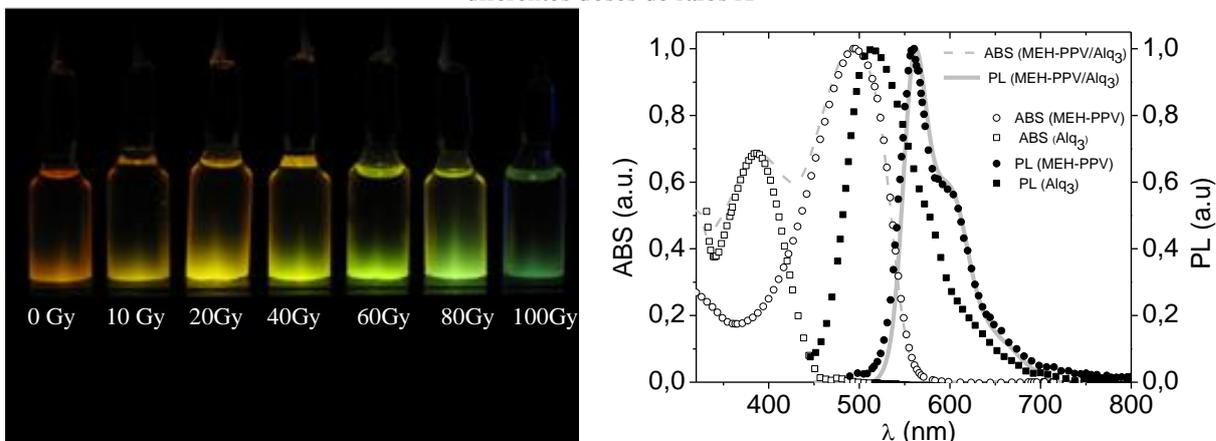
A utilização da radiação ionizante apresenta interesse social e industrial em aplicações que englobam diversos setores como, por exemplo, a radioesterilização. Processos que utilizam gases, líquidos e vapor possuem diversas variáveis de processo a serem controladas, como: tempo, pressão, temperatura, umidade, concentração e outros. Por outro lado, na radioesterilização é necessário apenas controlar o tempo de exposição do produto à fonte de radiação ou o tempo de utilização do irradiador^[1]. Outro potencial na utilização da radiação ionizante é no melhoramento dos materiais poliméricos via formação de ligações cruzadas (*crosslinking*). A formação de *crosslinking* é um excelente método para melhorar as propriedades térmicas, químicas e mecânicas de materiais poliméricos em seu estado sólido. Este processo é realizado à temperatura ambiente, sem a utilização de catalisadores químicos. O processo que utiliza radiação é simples, rápido, sem produção de resíduos e de baixo custo^[2].

Apesar das inúmeras vantagens na utilização da radiação ionizante em relação a outros processos, o uso de materiais radioativos e a criação de novas fontes de radiação como cobalto-60 (^{60}Co), céscio-137 (^{137}Cs) e aceleradores lineares, implicam em exposição à radiação que proporciona o aumento nos riscos para a saúde das pessoas e do meio ambiente, contrabalanceando os benefícios da radiação com seus detrimetos à sociedade. Para controlar os níveis aceitáveis de dose, foram criadas normas nacionais e internacionais direcionadas à proteção radiológica, de modo a manter a exposição em nível aceitável para os trabalhadores (indivíduos ocupacionalmente expostos), na liberação de rejeitos radioativos ou no controle de processos^[3]. Para auxiliar nestes controles, são utilizados dosímetros ou sistemas dosimétricos que mensuram as respectivas doses para cada propósito. Neste sentido, está sendo desenvolvida uma gama de sensores baseados nos diferentes tipos de materiais, de forma a produzir dosímetros que sejam cada vez mais sensíveis, confiáveis, de baixo custo e que possam abranger uma grande faixa de aplicação, envolvendo setores que utilizam doses altas ou baixas de radiação ionizante.

Devido às características intrínsecas a sua estrutura, os poliméricos são materiais indicados no campo da dosimetria relativa. As mudanças na estrutura química dos polímeros, provocadas pela radiação ionizante (tecnologia *crosslinking*) acarretam o melhoramento de algumas propriedades, como por exemplo, as propriedades óticas. Tais variações, quando seguem determinados padrões, possibilitam a utilização deste material no campo da dosimetria. Dentre os materiais poliméricos utilizados como dosímetros, destacam-se o polimetilmetacrilato-PMMA^[4] e o cloreto de polivinila – PVC, onde a dosimetria é realizada pelas diferentes densidades óticas apresentadas quando expostos às doses de radiação^[5,6].

Em razão das inúmeras vantagens dos materiais poliméricos, a procura por diferentes polímeros para área de sensores de radiação ionizante acarretou na descoberta de uma nova classe desses materiais como dosímetros, os polímeros conjugados fotoluminescentes. A dosimetria nestes materiais vem sendo desenvolvida baseada nas mudanças hipsocrômicas dos espectros de absorção e de fotoluminescência. O primeiro estudo relatando tal mudança foi realizado em 2005 em soluções de MEH-PPV. Neste trabalho, os autores mostraram que soluções de MEH-PPV em clorofórmio, expostas a baixas doses (0 Gy até 40 Gy) de radiação gama, apresentaram tais mudanças nos espectros de absorção UV-Vis. Neste mesmo artigo, os resultados mostraram que os filmes processados e irradiados nas mesmas condições que as soluções, não apresentaram mudanças nos espectros de absorção^[7]. Desde então, foram publicados alguns artigos e patentes envolvendo apenas soluções de MEH-PPV como elemento ativo de dosímetros de radiação gama, radiação X e luz azul. Logo, foram poucas as tentativas no desenvolvimento de filmes derivados do MEH-PPV para aplicações em dosimetria das radiações ionizantes. Por exemplo, T. Schimtberger *et al.* (2011) desenvolveram soluções à base de MEH-PPV/Alq₃ para a utilização em raios X de uso clínico em radioterapia^[8-11]. A Figura 1.1 mostra a mudança de cor de emissão e os deslocamentos dos espectros de ABS e PL do MEH-PPV, Alq₃ e do sistema híbrido MEH-PPV/Alq₃ quando exposto a diferentes doses de raios-X (6 MeV)^[9].

Figura 1.1: Variação de cor do sistema híbrido MEH-PPV/Alq₃ submetido a diferentes doses de raios-X (6MeV). b) Espectro de Abs e PL do MEH-PPV, Alq₃ e do sistema MEH-PPV/Alq₃ antes e depois de exposto a diferentes doses de raios X



Fonte: (SCHIMITBERGER *et al.*, 2012, p. 142)

Todos os resultados que indicam o MEH-PPV como detector de radiação ionizante são baseados em soluções deste polímero, ou seja, não foi constatado o mesmo comportamento para este material quando processado na forma de filme^[7]. Baseado nos resultados da literatura e na necessidade de desenvolvimentos de filmes dosímetros de baixo custo, fácil processabilidade e leitura, este trabalho faz uma proposta inovadora no campo de dosimetria 2D das radiações ionizantes, desenvolvendo um sistema de filme à base do MEH-PPV e de um polímero biodegradável. O polímero biodegradável utilizado é o PBAT, um composto alifático-aromático já utilizado no setor de embalagens devido as suas propriedades mecânicas e de biodegradabilidade. O PBAT além de dar suporte mecânico para a confecção dos filmes, também apresentou propriedades óticas de fotoluminescência tão interessantes quanto o MEH-PPV. Ou seja, o PBAT possui duas importantes funções no sistema dosimétrico: (i) oferecer suporte mecânico, sendo a matriz do MEH-PPV, e (ii) atuar como elemento ativo no sistema de dosimetria, auxiliando na chave ótica de mudança de cor do sistema.

Devido à fotoluminescência radioinduzida do PBAT, o sistema polimérico MEH-PPV/PBAT apresentou resultados interessantes do ponto de vista dosimétrico. Este sistema possibilitou o desenvolvimento de um dosímetro que mude de cor de emissão, indo do vermelho ao verde, assim como obtido pela solução MEH-PPV/Alq₃, apresentado na Figura 1.1. Ou seja, o sistema polimérico MEH-PPV/PBAT vem mostrar a possibilidade da degradação do MEH-PPV quando na forma de filme, possibilitando assim, pela primeira vez, a dosimetria 2D baseada na mudança de cor de emissão de um polímero conjugado.

Logo, utilizaram-se como materiais ativos para dosimetria de radiação gama, o Poli(Butileno co-tereftalato) - PBAT e o poli (2-metox,5-etil(2-hexilox)parafenilenovinileno) - MEH-PPV. Este sistema proposto para a confecção de filmes, baseado em um polímero conjugado e outro biodegradável (MEH-PPV/PBAT) é uma proposta inédita no campo de dosimetria das radiações ionizantes. Essas qualidades são interessantes do ponto de vista tecnológico e ambiental para serem utilizadas no campo da dosimetria das radiações, principalmente em produtos embalados esterilizados via radiação ionizante, como por exemplo, alimentos, dispositivos e equipamentos médicos hospitalares. Vale destacar que esses dois materiais se encontram disponíveis comercialmente o que, em princípio, é um atrativo para o desenvolvimento tecnológico de protótipos com fins comerciais.

1.1 Objetivos do trabalho

Este trabalho tem por objetivo preparar, desenvolver e estudar sistemas dosimétricos orgânicos e luminescentes para futuras aplicações no monitoramento de baixas e/ou altas doses de radiação gama. Este dosímetro tem como princípio de funcionamento a mudança de cor do sistema híbrido MEH-PPV/PBAT ou das diferentes intensidades de fotoemissão do PBAT, desenvolvidas e analisadas neste trabalho. Para tanto, pretendeu-se estudar de forma sistemática as propriedades óticas dos filmes, com objetivo principal de compreender os processos degradativos induzidos pela radiação no poli[2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno]-MEH-PPV, que foi selecionado devido às mudanças em suas propriedades óticas quando submetido a diferentes doses de radiação gama^[8-13]. Além disso, objetivou-se compreender a fotoluminescência radioinduzida do polímero biodegradável Poli(Butileno-co-tereftalato)-PBAT, selecionado como matriz para o MEH-PPV devido as suas propriedades mecânicas^[14], de biodegradabilidade^[15] e por já ser utilizado no campo de embalagens^[16]. Desta forma, visou-se a obtenção de um sistema altamente flexível, biodegradável e com as propriedades óticas de fotoluminescência do MEH-PPV e do PBAT.

1.2 Descrição do trabalho

No Capítulo 2 são apresentados os principais conceitos em dosimetria das radiações, e as características fundamentais dos sensores que os levam a atuar como elementos ativos de dosímetros, bem como algumas propriedades físico-químicas dos materiais orgânicos

luminescentes. Em seguida, no Capítulo 3, são apresentadas as principais características do MEH-PPV e do PBAT, além dos métodos de preparação dos sistemas orgânicos utilizados, os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais e a fonte de radiação utilizada na irradiação dos polímeros. Os resultados obtidos são mostrados, analisados e discutidos no Capítulo 4, enquanto a conclusão do trabalho é apresentada no Capítulo 5. Por fim, no Capítulo 6, são apresentadas as referências utilizadas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

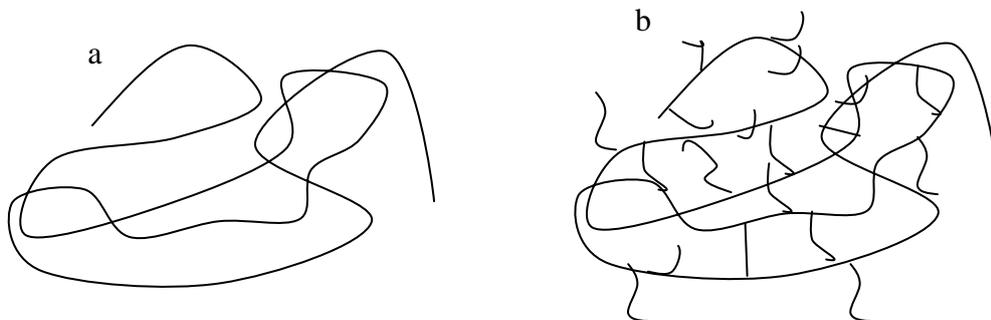
A degradação ou alteração nas propriedades dos materiais poliméricos são resultantes de diversos tipos de reações químicas que podem ser intra- e/ou intermoleculares. Esses processos podem estar relacionados com a sua despolimerização, oxidação, reticulação e/ou cisão de cadeias químicas^[17]. Uma das maneiras de causar alterações nos polímeros, de forma a melhorar seu desempenho em um determinado campo de atuação, é por meio da exposição desses materiais à radiação ionizante. Este método, também conhecido como tecnologia *crosslinking*^[2], é um método barato, rápido e eficiente no melhoramento dos polímeros. Neste sentido, este capítulo faz uma descrição dos polímeros em geral, bem como dos diversos conceitos envolvendo a interação da radiação ionizante (fótons) com a matéria, focando principalmente nos principais efeitos da radiação na estrutura desses materiais, incluindo os polímeros conjugados fotoluminescentes.

2.1 Materiais poliméricos

Os materiais poliméricos são substâncias macromoleculares constituídas por unidades estruturais repetitivas denominadas “meros”, unidas entre si por ligações covalentes e classificadas como homopolímeros, quando são provenientes de uma única unidade repetitiva, ou copolímeros, quando possuem duas ou mais unidades repetitivas diferentes^[17]. Em alguns casos, as ligações conduzem a cadeias lineares com ou sem ramificações; em outros, existem cadeias ligadas entre si formando estruturas tridimensionais. Esta diversidade de estruturas que as macromoléculas apresentam juntamente com sua origem, permite dividir os polímeros em grupos de polímeros naturais, semissintéticos (artificiais) ou sintéticos. Os polímeros sintéticos, por sua vez, subdividem-se em termoplásticos e termorrígidos, consoante com a sua capacidade de serem solidificados e fundidos repetidamente, com ou sem perda significativa das suas propriedades fundamentais. Basicamente, os polímeros termoplásticos suportam vários ciclos térmicos sem perda significativa das suas propriedades, pois são constituídos por macromoléculas lineares ou ligeiramente ramificadas, e a coesão intermolecular é garantida por ligações fracas. Já os termorrígidos, são formados por estruturas poliméricas ramificadas, via reticulações. Este tipo de polímero, quando sujeito a

um único ciclo térmico, não pode ser submetido a um aquecimento sem deterioração das suas propriedades. A Figura 2.1 mostra um esquema estrutural de polímeros termorrígidos e termoplásticos^[18].

Figura 2.1: Representação da estrutura macromolecular de um polímero a) termoplástico e b) termorrígido



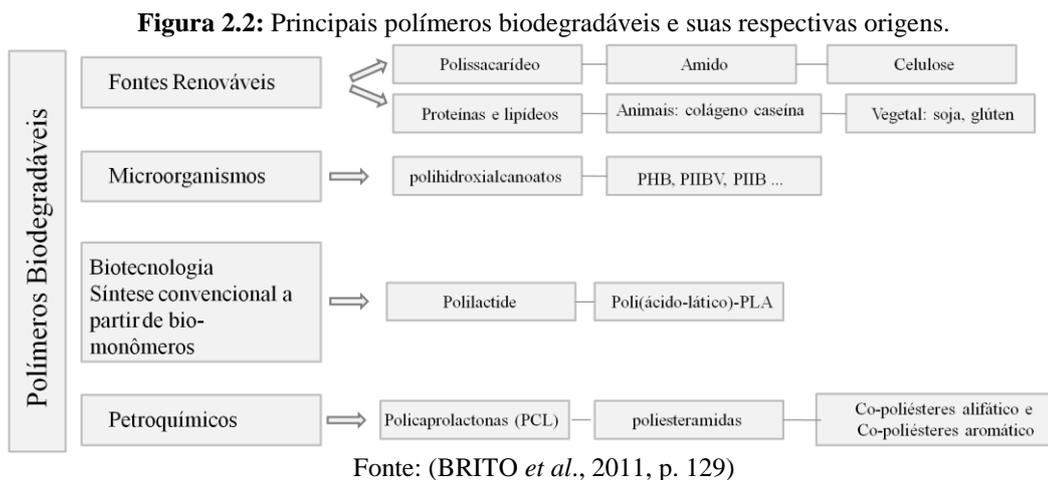
Fonte: (JUNIOR, 2011)

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^[19]. Suas propriedades físicas, químicas e mecânicas estão relacionadas com vários fatores inerentes a sua estrutura e ao processamento de síntese e transformação da composição moldável^[18]. Dentre esses fatores, podem ser citados o peso molecular e sua distribuição, a configuração e a conformação das cadeias, a cristalinidade e as transições de fases^[20].

A utilização dos polímeros sintéticos vem aumentando significativamente^[21], principalmente na manufatura de produtos descartáveis, como filmes de revestimento e embalagens em geral. O aumento acentuado no consumo destes polímeros vem se tornando um problema ambiental devido ao seu descarte incorreto, gerando acúmulo desses materiais em lixões e aterros sanitários. De acordo com dados do Compromisso Empresarial para a Reciclagem (Cempre), em 2011, 6,5 milhões de toneladas de resinas plásticas foram consumidas, com apenas 21,7 % dos plásticos sendo reciclados, representando aproximadamente 953 mil toneladas por ano^[22]. Os plásticos não biodegradáveis são os materiais que mais contribuem para esse problema, pois possuem elevada resistência à degradação, demorando anos para se decompor^[23].

Neste sentido, diversos são os desafios de se adquirir polímeros de alto desempenho levando em consideração o impacto ambiental na sua produção, utilização e descarte^[19]. Para tentar resolver tais problemas, os polímeros biodegradáveis, dentre os biomateriais, são os que vêm

sendo mais estudados nas últimas duas décadas, onde pesquisas têm sido realizadas a fim de desenvolver polímeros termoplásticos biodegradáveis. Estes materiais encontram diversas áreas de aplicação, tais como embalagens^[24-26] e dispositivos biomédicos^[27,28]. A Figura 2.2 mostra a classe e a origem dos principais polímeros biodegradáveis existentes^[23]. A grande vantagem desses materiais em relação aos já inseridos no mercado é a boa viabilidade técnica, econômica e grande potencial para expansão.



Entre os diversos materiais usados comercialmente como plásticos biodegradáveis, destacam-se a celulose, o álcool polivinílico, o poli-ε-caprolactona, PCS e o PBAT. Por exemplo, o PBAT da BASF, conhecido como Ecoflex^[29], é baseado em produtos petroquímicos e usado para modificar termoplásticos baseados em amido e outras bioresinas, com o objetivo de conferir ductilidade e processabilidade, mantendo sua biodegradabilidade^[30]. Dentre os setores aonde os polímeros biodegradáveis vem sendo mais utilizados, destaca-se o setor de embalagens^[31]. O Ecoflex®, por exemplo, já é comercialmente utilizado no Brasil. A Figura 2.3 mostra esse material processado com poliácido láctico (PLA) formando o Ecovio®, material que vem sendo aplicado no ramo de embalagens^[32].

Figura 2.3: Ecovio®, formado à partir do PBAT e do PLA, e suas diversas embalagens para usos em geral



Fonte: Site da BASF¹

Neste trabalho é proposta a utilização de um sistema confeccionado a partir de um polímero biodegradável que possa ser utilizado em embalagens de produtos irradiados. Para tanto, utilizou-se o PBAT devido as suas características do ponto de vista de propriedade mecânica, e o MEH-PPV, um polímero conjugado eletro e fotoluminescente. Os próximos itens explicam de forma resumida as propriedades eletrônicas dos polímeros luminescentes e seu potencial para ser aplicado no campo de dosimetria das radiações.

2.2 Processo de luminescência e os principais polímeros conjugados

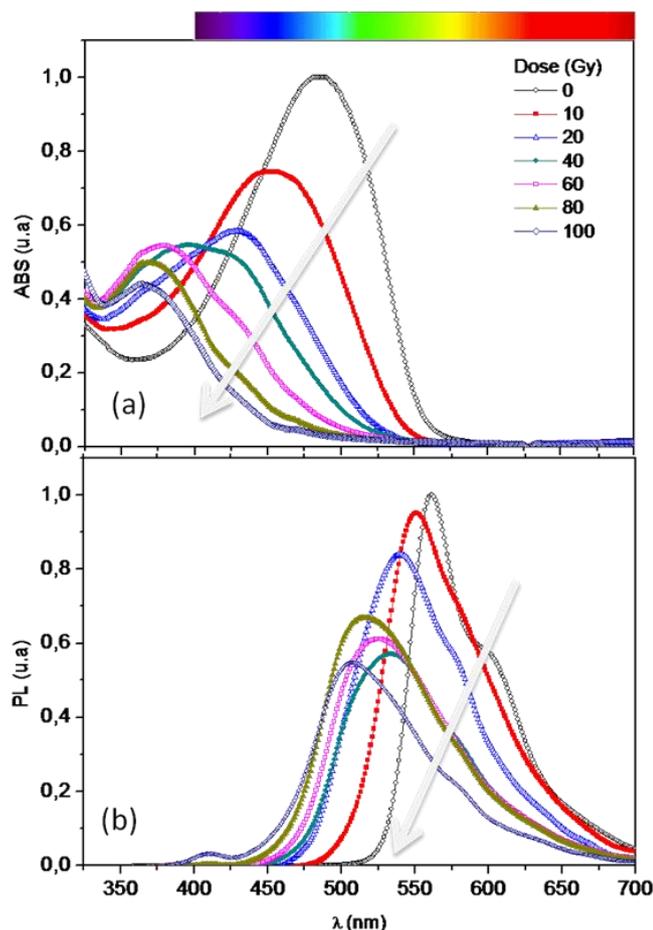
Na indústria eletroeletrônica, os plásticos foram usados durante muito tempo como isolantes elétricos. Contudo, com a descoberta da eletroluminescência em cristais de antraceno^[33] em 1963, da alta condutividade elétrica do *trans*-poliacetileno (*t*-PA)^[34] em 1977 e da eletroluminescência do poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) em 1990^[35], essa classificação mudou drasticamente. Desde então, os polímeros começaram a ser investigados não apenas como isolantes elétricos, mas também como semicondutores e condutores de eletricidade. Como resultado dessas descobertas e dos avanços nas pesquisas científicas e tecnológicas desses

¹http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU/portal/show/content/products/biodegradable_plastics/ecovio_applications

materiais, deu-se início ao desenvolvimento de uma nova área da eletrônica, a chamada eletrônica orgânica. A partir de então, as moléculas orgânicas conjugadas (polímeros ou cristais orgânicos) tornaram-se foco de estudo de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo devido, principalmente, aos seus baixos custos de preparação, atrelados às facilidades de processamento e de manufatura dos seus dispositivos luminosos.

Entretanto, apesar do estágio atual de desenvolvimento tecnológico dos dispositivos poliméricos^[36], a degradação dos materiais poliméricos quando expostos à radiação não ionizante (espectro visível), umidade e/ou oxigênio, é atualmente um dos principais obstáculos para a inserção comercial de seus dispositivos emissores de luz^[37,28]. De modo geral, a degradação dos polímeros com a radiação, implica na perda da eficiência luminosa e na limitação da durabilidade dos seus dispositivos luminosos devido, principalmente, a substituição dos grupos vinílicos (-CH=CH₂) por grupos carbonilas ($\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}=\ddot{\text{O}}$) nas suas cadeias principais^[38,39]. Assim, o comprimento da conjugação da cadeia principal é reduzido, modificando as propriedades eletrônicas dos polímeros e influenciando diretamente o desempenho de seus dispositivos luminosos^[38,40]. Todavia, se por um lado o efeito da fotodegradação constitui atualmente uma barreira comercial para os dispositivos emissores de luz orgânicos^[39-41], por outro, o controle desse efeito abre a possibilidade de desenvolvimento de dosímetros^[42,43], onde as mudanças na cor e nos espectros de absorção e emissão de polímeros luminescentes expostos à radiação são mais importantes do que a minimização da durabilidade dos seus dispositivos eletroluminescentes. A Figura 2.4 mostra a degradação do espectro de absorção e PL do MEH-PPV em clorofórmio exposto a diferentes doses de raios X.

Figura 2.4: Espectro de (a) absorção e de (b) fotoluminescência de MEH-PPV em CHCl_3 (50 $\mu\text{g/ml}$) exposto a diferentes doses (0 a 100 Gy) de raios -X de alta energia (6 MeV). No topo desta figura é apresentada uma barra das cores correspondente à energia na região do visível do espectro eletromagnético



Fonte: (SCHIMITBERGER, 2011, p. 65)

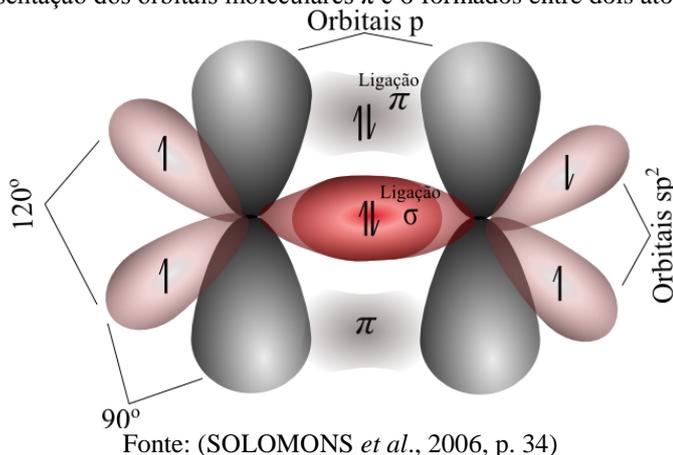
A seguir serão abordados os principais conceitos e características que levam os polímeros a exibir propriedades semicondutoras e metálicas, como também a descrição de como o efeito da degradação desses materiais pode ser útil para a fabricação de dosímetros de radiação ionizante.

2.2.1 Estrutura eletrônica e sua relação com as propriedades de moléculas orgânicas conjugadas

A existência destes materiais orgânicos e luminescentes só é possível graças à estrutura eletrônica do átomo de carbono. Essa característica possibilita a formação de cadeias com várias estruturas químicas, com complexidades e estruturas variadas. A alternância das ligações duplas e simples entre átomos de carbono confere a estes materiais a denominação de

polímeros conjugados, e esta alternância é responsável pelas propriedades eletrônicas dos semicondutores orgânicos. Basicamente, estas propriedades estão relacionadas com os orbitais hibridizados em sp^2 dos átomos de carbono ao longo da cadeia principal em polímeros. A hibridização ocorre na formação de um orbital s com dois orbitais p , formando três orbitais híbridos sp^2 , como mostra a Figura 2.5^[44].

Figura 2.5: Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2

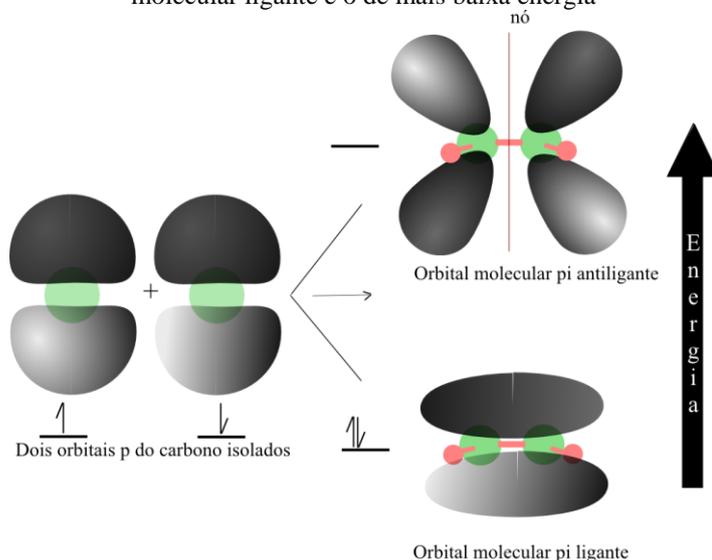


Observa-se na Fig. 2.5, que os orbitais híbridos estão distribuídos em um mesmo plano, e esta configuração forma um ângulo de 120° entre si. Como resultado, o orbital não hibridizado remanescente (p -puro) se localiza perpendicularmente ao plano destes orbitais. A sobreposição de dois orbitais sp^2 forma uma ligação **sigma** (σ), já a sobreposição de dois orbitais p -puro resulta em um novo tipo de ligação covalente, conhecida como uma **ligação pi** (π)^[44]. Como não existe uma sobreposição dos orbitais σ e π , os elétrons do sistema π de ligação são considerados independentes do sistema σ , além disso, quanto maior a extensão do sistema π , menor a energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, conseqüentemente, maior é o comprimento de onda da banda de absorção correspondente^[45].

Note na Figura 2.5 que a superposição dos orbitais atômicos p é menos efetiva do que a superposição entre dois orbitais sp^2 . Uma ligação sigma tem uma simetria cilíndrica ao redor de uma linha conectando os dois núcleos ligados, as ligações σ são mais estáveis que ligações π . As ligações π formadas dão origem a orbitais moleculares ocupados π (ligante) e vazios π^* (antiligante). De acordo com a teoria do orbital molecular, tanto os orbitais moleculares π ligantes quanto os antiligantes são formados quando os orbitais p interagem para formar uma ligação π . O orbital π ligante resulta quando os lóbulos de orbitais p de sinais semelhantes (mesmo sinal de fase) superpõem-se; o orbital antiligante π^* é formado quando os lóbulos de

orbitais p de sinais opostos (sinais de fase opostos) superpõem-se, conforme mostra a Figura 2.6.

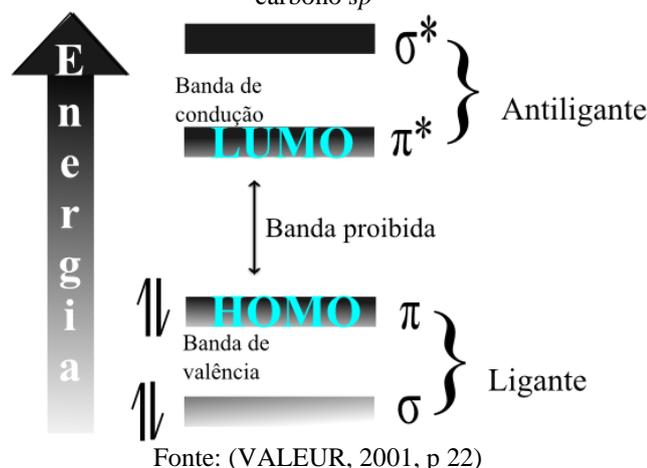
Figura 2.6: Dois orbitais p do carbono combinam-se para formar dois orbitais moleculares π . O orbital molecular ligante é o de mais baixa energia



Fonte: (SOLOMONS *et al.*, 2006, p. 35)

Conforme mostra a Figura 2.6, o orbital π possui menor energia e contém ambos os elétrons π no estado fundamental da molécula. Já o orbital π^* antiligante é de mais alta energia e não é ocupado pelo elétron quando a molécula está no estado fundamental. Entretanto, ele pode tornar-se ocupado se a molécula absorve radiação. As ligações π formadas se degeneram, obedecendo a instabilidade de Peierls - ou dimerização (onde ligações C-C são mais longas que ligações C=C). Logo, os átomos de carbono ligados entre si por ligações π -conjugadas apresentam encurtamento das distâncias interatômicas, fazendo com que estas tenham um comprimento de 1,2 Å, enquanto as distâncias interatômicas entre carbonos sp^3 apresentam comprimento de 1,4 Å^[46]. A combinação destes dois comportamentos confere aos materiais cujas moléculas possuem ligações π -conjugadas, um comportamento eletrônico de caráter semiconductor ou metálico^[36]. Os orbitais σ e π ligantes e antiligantes, respectivamente σ , π , σ^* e π^* , são diferentes energeticamente, como apresentado na Fig. 2.7^[45].

Figura 2.7: Esquema, em distribuição de energia, da formação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp^2



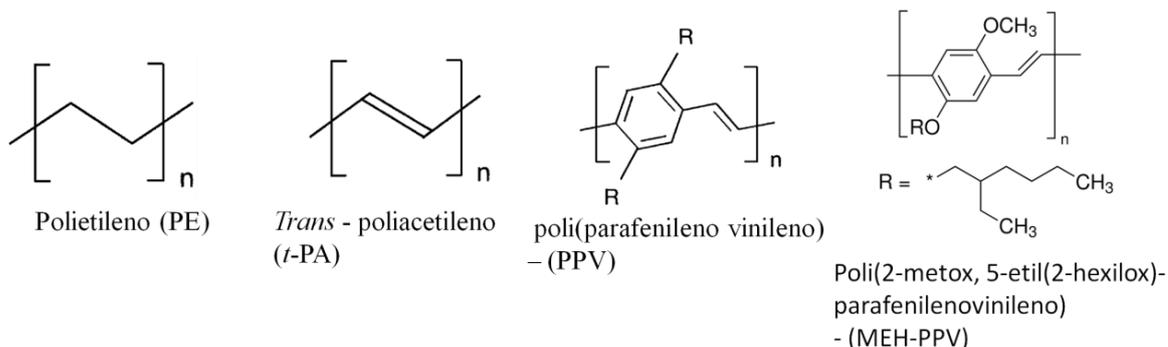
É apresentada na Fig. 2.7 a estrutura de banda de um polímero conjugado e a diferença de energia entre os orbitais σ , σ^* , π e π^* . É possível notar que o orbital π é o de maior energia dentre os orbitais ligantes (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) e o orbital π^* o de menor energia dentre os antiligantes (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Neste sentido, a promoção de um elétron σ requer fótons de energias maiores (fótons da região do ultravioleta). Além disso, moléculas poliméricas podem possuir elétrons não ligantes localizados em heteroátomos como oxigênio e nitrogênio. Neste caso, os orbitais moleculares correspondentes são chamados de orbitais n ^[45], a promoção de um orbital não ligante para um antiligante é possível e a associação a esta transição é denotada por $n \rightarrow \pi^*$. Geralmente, a energia em transições eletrônicas segue a seguinte ordem:

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

As propriedades optoeletrônicas dos polímeros conjugados estão diretamente ligadas com as transições $\pi - \pi^*$. Quando a diferença energética entre o HOMO e o LUMO (*gap*) se encontra entre 1,4 e 3,3 eV, ele corresponde a comprimentos de onda entre 700 e 400 nm, isto é, na região do visível do espectro eletromagnético. Logo, a molécula pode emitir radiação quando seus elétrons são excitados por meio de luz (fotoluminescência) ou corrente elétrica (eletroluminescência), a diferença entre esses dois processos está basicamente na forma como o estado eletrônico excitado é gerado^[47]. Por outro lado, o polietileno, que possui átomos de carbono hibridizado sp^3 , ou seja, existem apenas ligações σ entre os átomos de carbono caracterizando-o como polímero não conjugado, apresenta um gap na ordem de 8 eV que o define como um material isolante elétrico e não absorvedor de luz.^[48] Para fins de

comparação, a Figura 2.8 mostra a estrutura química do polietileno e de alguns polímeros π -conjugados.

Figura 2.8: Estrutura molecular do polímero convencional PE e de alguns polímeros eletrônicos, incluindo o MEH-PPV

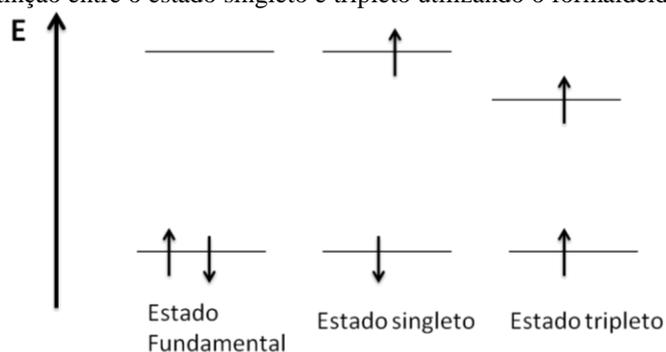


Fonte: (SALANECK *et al.*, 1999, p. 235)

2.3 Processos de absorção e emissão de moléculas orgânicas – Processos intramoleculares

Quando um dos dois elétrons de spins opostos pertencentes a um orbital de uma molécula no estado fundamental é promovido para um orbital molecular de maior energia, em princípio este spin não se altera e como consequência o número quântico de spin permanece igual a zero ($S = \sum s_i$, sendo $s_i = -\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{2}$). Neste caso, a multiplicidade (M) do estado excitado e fundamental é 1, onde a multiplicidade é dada por $M = (2S + 1)$. Logo, em ambos casos são chamados de estados singletos, e esta transição correspondente é chamada de transição singleto-singlete. Por outro lado, quando o elétron promovido muda de spin, o seu número quântico de spin total é igual a 1 e sua multiplicidade é 3. Neste caso, chama-se de estado tripleto onde os spins dos elétrons estão em estados de maior energia (spins emparelhados)^[45]. A Figura 2.9 mostra esquematicamente a distinção entre um estado singleto e tripleto para o formaldeído.

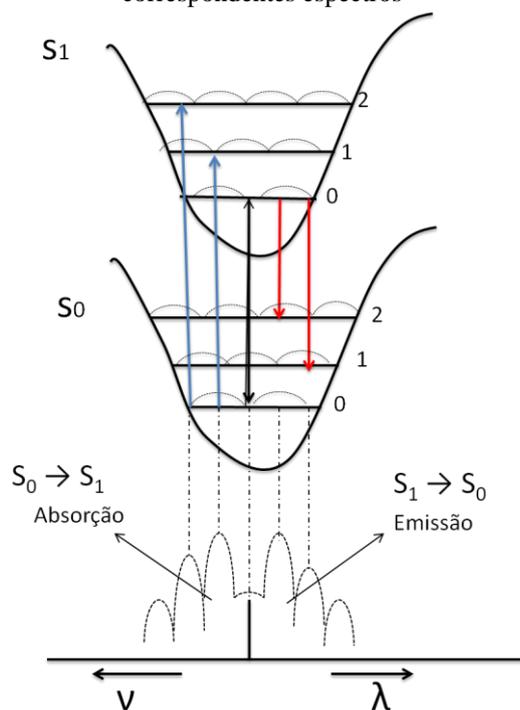
Figura 2.9: Distinção entre o estado singlete e tripleto utilizando o formaldeído como exemplo



Fonte: (VALEUR, 2001, p 22)

Os estados eletrônicos singlete são denotados por S_0 (estado fundamental), S_1 , S_2 , ... e os estados tripletos por T_1 , T_2 , ... e os níveis vibracionais estão associados para cada estado eletrônico. Os processos de fluorescência e absorção estão relacionados com as transições eletrônicas nos estados singletos (S). A Figura 2.10 mostra de forma simplificada as transições eletrônicas envolvendo absorção e emissão. As setas apontando para cima correspondem à absorção do nível vibracional mais baixo do S_0 , pois a maioria das moléculas está neste nível. Ao absorver um fóton, a molécula muda seu estado vibracional para um dos níveis S_1 ou S_2 , e um dos possíveis processos de desexcitação é a fluorescência, que é o processo onde há emissão de fótons dos estados $S_1 \rightarrow S_0$. A transição 0-0 é puramente eletrônica, onde envolve estados vibracionais para $n = 0$ dos dois estados eletrônicos e corresponde à região de sobreposição nos espectros de absorção e de fluorescência^[49]. Entretanto, o espectro de fluorescência está localizado em uma região de maior comprimento de onda (menor energia) em relação ao espectro de absorção, devido às perdas de energia via processos de relaxação vibracional da molécula. A Figura 2.10 mostra as transições entre os espectros de absorção e emissão de forma simplificada^[45].

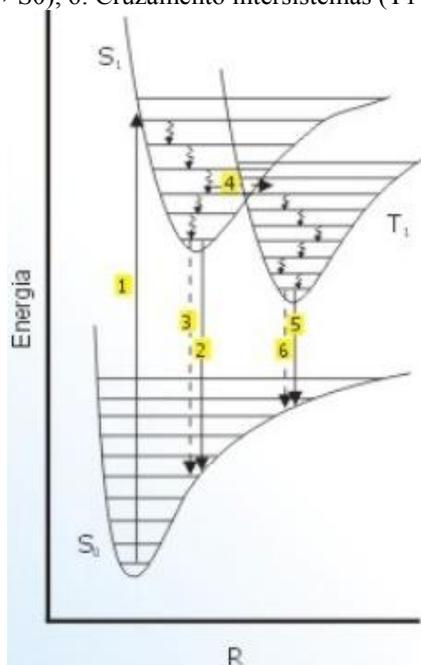
Figura 2.10: Diagrama hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e fluorescência e os correspondentes espectros



Fonte: (VALEUR, 2001, p. 36)

As diferenças entre os níveis vibracionais são similares no estado fundamental e excitado, logo o espectro de fluorescência geralmente se assemelha às primeiras bandas de absorção, formando uma imagem espelhada do espectro de absorção. O *gap* entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo da banda de fluorescência é chamado de deslocamento de Stokes (*Stokes shift*). Para se obter os espectros de fluorescência dos materiais poliméricos, utiliza-se a técnica de fotoluminescência (*photoluminescence -PL*) que é a excitação do material com um feixe de luz de energia específica. Neste processo, elétrons são fotoexcitados do orbital HOMO para o LUMO, que após se recombinarem, decaem emitindo um fóton. Entretanto, outros processos podem ocorrer na desativação de uma molécula, que são os processos não radiativos como o cruzamento intersistemas, envolvendo estados de multiplicidade de spin diferente, conversão interna, que representa transições isoenergéticas envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin. Os processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spins são sempre permitidos, mesmo aqueles que não são radiativos, enquanto que aqueles que envolvem estados com multiplicidades de spins diferentes são sempre proibidos. A Figura 2.11 mostra esses processos com maiores detalhes em um diagrama hipotético^[49].

Figura 2.11: Diagrama hipotético mostrando um esquema de curvas de energia potencial para estados eletrônicos fundamentais (S_0), (S_1) e (T_1). As escalas temporais em que os eventos radiativos e não radiativos podem ocorrer: 1. Absorção de radiação ($S_0 \rightarrow S_1$), 2. Emissão de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), 3. Conversão interna e relaxação vibracional ($S_1 \rightarrow S_0$), 4. Cruzamento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$), 5. Emissão de fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$), 6. Cruzamento intersistemas ($T_1 \rightarrow S_0$)



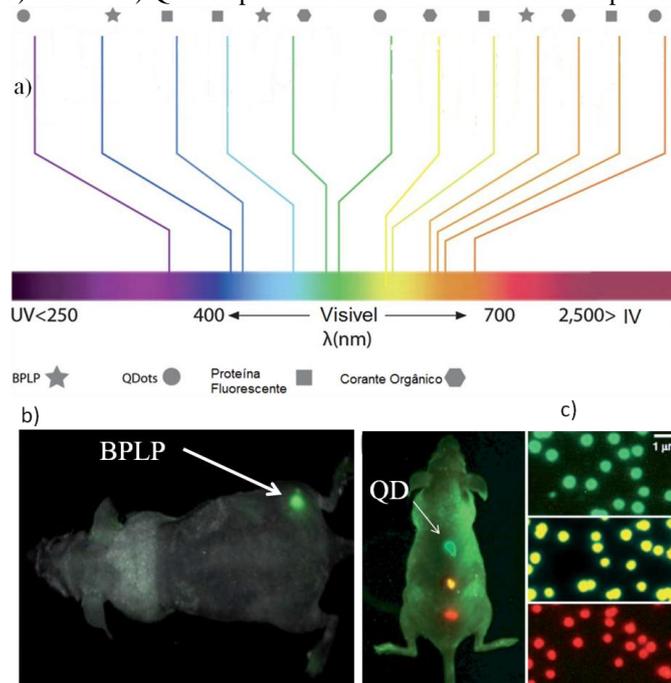
Fonte: (ATVARS, 2002, p. 6)

Além dos polímeros biodegradáveis e os π -conjugados fotoluminescentes. Existe uma classe destes materiais que vem sendo desenvolvida com o objetivo de fundir as duas propriedades acima citadas, ou seja, um polímero biodegradável e fotoluminescente. Tais materiais vêm sendo desenvolvidos para aplicação nas áreas médicas e biomédicas. O próximo item mostra alguns desses polímeros em desenvolvimento.

2.4 Biomateriais fluorescentes

Biomateriais fluorescentes têm sido foco de intensa pesquisa nas áreas biomédicas e biológicas, com larga aplicação em imagiologia celular, biossensores, carregamento de drogas (*drug delivery*) e engenharia de tecidos^[50,51]. Dentre esses materiais se destacam os corantes orgânicos, as proteínas fluorescentes, os quelatos de lantanídeos, os pontos quânticos (*Quantum Dots*) e os recém desenvolvidos polímeros biodegradáveis fotoluminescentes (BPLP)^[52,53]. A Figura 2.12 mostra a faixa de emissão de alguns desses materiais, bem como a possível aplicação no campo de bioimagem para o Quantum Dot e o BPLP^[52,53].

Figura 2.12: a) Espectro visível indicando a emissão de alguns BPLP, QDots, proteínas fluorescentes e corantes orgânicos. b) BPLP e c) QDots aplicados como marcadores no campo de bioimagem



Fonte: (Zhang *et al.*, 2012, p. 25)

Mesmo apresentando grande potencial no campo de bioimagens, esses materiais, com exceção do BPLP, apresentam diversas limitações para serem implantados em sistemas orgânicos. Por exemplo, a maior parte dos corantes orgânicos não são utilizados *in vivo* devido a sua baixa fotoestabilidade e alta citotoxicidade. As proteínas fluorescentes, muitas vezes, sofrem fotodegradação e possuem baixo rendimento quântico, além disso, a agregação de proteínas fluorescentes no interior das células pode causar toxicidade celular. Em relação aos *quantum dots*, apesar de várias modificações de superfície terem sido realizadas com objetivo de reduzir a sua toxicidade, a acumulação de íons tóxicos libertados ainda é um problema a ser resolvido, especialmente para uso a longo prazo *in vivo*. Já os polímeros sintéticos fluorescentes (polímeros conjugados) não são degradáveis e, geralmente, contém unidades de fenil conjugados, levantando preocupações de carcinogênese ou potencial de toxicidade. Para tentar resolver tais problemas, pesquisadores estão tentando encapsular os polímeros conjugados, os corantes orgânicos ou os *QDots* em polímeros biodegradáveis. Entretanto, tais métodos não resolvem as desvantagens desses materiais. Assim, há uma necessidade urgente para o desenvolvimento de materiais fotoluminescentes biodegradáveis e biocompatíveis para auxiliar no diagnóstico e no tratamento de diversas doenças.

Devido às características do PBAT investigadas e desenvolvidas neste trabalho, acredita-se que este material possa ser aplicado no campo de bioimagem. Conforme será apresentado nos resultados, o PBAT, depois de exposto a altas doses de radiação gama, se tornou fotoluminescente. Além de ser biodegradável, diversos estudos realizados com o PBAT, demonstram sua biocompatibilidade quando devidamente tratado^[54] ou funcionalizados com outros materiais, como por exemplo, o poli(ácido-lático) (PLA)^[55], nanohidroxiapatita e nanotubos de carbono^[56] e nanopartículas^[57]. Ou seja, o PBAT fotoluminescente processado com tais materiais possui grande potencial de ser aplicado no campo de bioimagem. Dentre suas vantagens, está o fácil processo de torná-lo luminescente a baixo custo. A utilização do PBAT no campo de bioimagens é uma das possíveis aplicações indicadas nesta tese, entretanto, o desenvolvimento deste material para atuar neste campo não é o foco do trabalho, e sim o estudo e a caracterização de suas propriedades PL induzidas pela radiação gama.

Os próximos itens fazem uma revisão da interação da radiação ionizante com a matéria e as principais consequências desta interação na estrutura do material polimérico, de forma a possibilitar uma aplicação futura do PBAT e/ou MEH-PPV/PBAT no campo da dosimetria.

2.5 Interação da radiação ionizante com a matéria

Quando a transferência de energia para a matéria é realizada por partículas que possuem carga elétrica tais como partículas alfa, beta e elétrons, e provoca a ionização de muitos átomos, a radiação é definida como diretamente ionizante, de tal forma que radiações indiretamente ionizantes são as que não possuem carga, tais como nêutrons e radiação eletromagnética (raios X e gama). Esta última interage individualmente transferindo sua energia para os elétrons que irão provocar novas ionizações. De modo inverso, quando radiações eletromagnéticas, tal como a luz visível, não conseguem provocar ionização de átomos, moléculas etc, são denominadas de radiações não ionizantes^[58]. Já os feixes de radiação são caracterizados pelos mesmos parâmetros físicos, mas para facilitar o uso e a análise são divididos em categorias. As categorias são a origem, a forma de produção e a energia dos fótons, conforme apresentada a tabela 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetros Físicos dos feixes de Radiação

Categoria	Características: Radiação Gama	Características: Raios X
Origem	De núcleos radioativos	Alvos bombardeados por elétrons
Produção	-	Tubo de raios X; Acelerador linear.
Energia	Na faixa de Mega Elétron-volts	Superficial (50 kVp – 100 kVp); Ortovoltagem (100 kVp – 300 kVp); Megavoltagem (1 – 50 MeV).

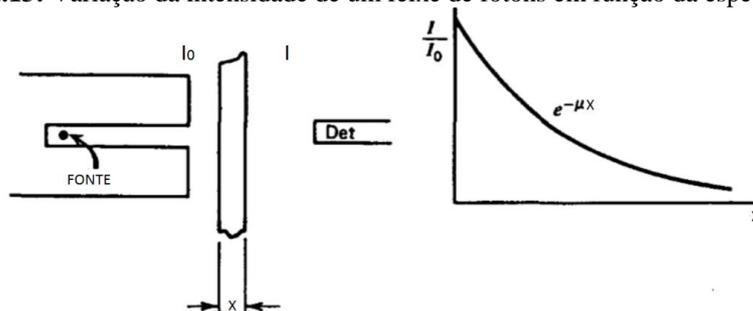
Fonte: (Do autor)

Fótons ionizantes interagem com átomos do material e produzem elétrons com alta energia cinética basicamente por três processos: o efeito fotoelétrico, efeito Compton e a formação de pares. A probabilidade de ocorrência desses efeitos está relacionada com a energia do feixe e com o número atômico do material^[59,60], que conseqüentemente, estão relacionados à seção de choque macroscópica de interação de raios gama com a matéria, que é chamada de coeficiente de atenuação linear (μ). O coeficiente de atenuação linear está associado ao comportamento da radiação ionizante (fótons) ao atravessar determinado material. Sendo I_0 a intensidade inicial dos fótons incidentes em determinado meio e I a intensidade dos fótons a atravessar este meio, a relação entre I e I_0 é dada por:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (2.1)$$

A Figura 2.13 mostra a relação entre I/I_0 em função da espessura do material^[60].

Figura 2.13: Variação da intensidade de um feixe de fótons em função da espessura (X)



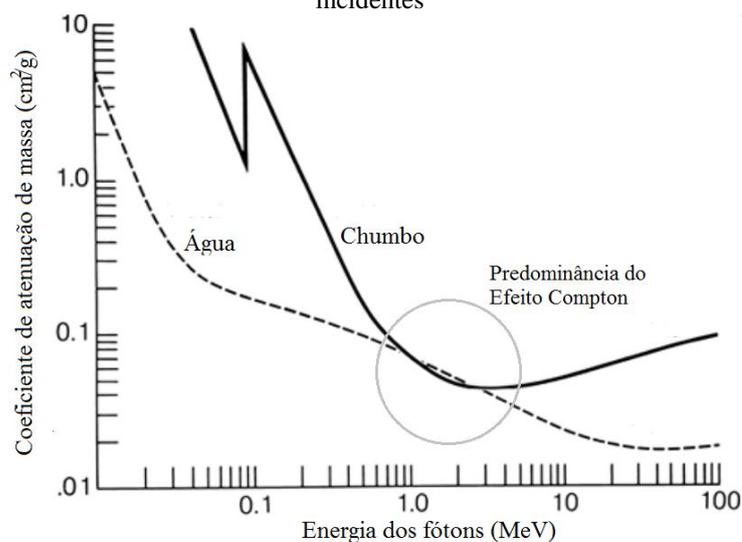
Fonte: (KNOLL, 1999, p. 53)

Desde que a atenuação produzida por uma espessura x depende do número de elétrons presente na espessura, μ depende da densidade do material. Assim, dividindo μ pela densidade ρ , o coeficiente (μ/ρ) será independente da densidade. O coeficiente μ/ρ é conhecido como coeficiente de atenuação em massa. Este coeficiente depende somente da composição atômica, ficando independente da densidade^[61]. Logo, o coeficiente de atenuação em massa total é a soma dos três coeficientes individualmente:

$$(\mu/\rho)_{\text{Total}} = (\mu/\rho)_{\text{E. Fotoelétrico}} + (\mu/\rho)_{\text{E.Compton}} + (\mu/\rho)_{\text{Prod. Pares}} \quad (2.2)$$

Quando a energia de ligação dos elétrons orbitais se torna desprezível face à energia do fóton incidente, a probabilidade de ocorrência de espalhamento Compton aumenta consideravelmente e ele tem um máximo justamente em torno de 1 MeV^[62,63]. Ou seja, o efeito Compton é o efeito predominante na faixa de energia no qual os polímeros estão sendo irradiados neste trabalho. A vantagem de o espalhamento Compton ser o fenômeno que se sobressai, é devido a sua menor independência com o número atômico do material exposto à radiação. A Figura 2.14 mostra o comportamento do coeficiente de atenuação em massa total $(\mu/\rho_{\text{total}})$ em função da energia do fóton para água e chumbo, representativos de materiais de número atômico baixo e alto, respectivamente.

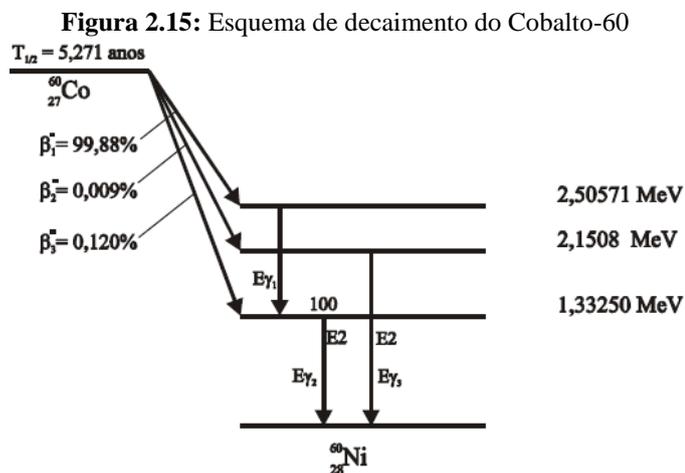
Figura 2.14: Coeficiente de atenuação de massa μ/ρ da água e do chumbo em função da energia dos fótons incidentes



Fonte: (KAHN, 2013, p. 69)

Observe na Figura 2.14, que o coeficiente de atenuação é alto para baixas energias (0 keV – 500 keV) e materiais de alto número atômico. Sob essas condições o efeito fotoelétrico é predominante. O coeficiente de atenuação decresce rapidamente até que a energia dos fótons incidentes supera a energia de ligação dos elétrons e o efeito Compton prevalece. Na região de energia onde o efeito Compton é predominante, ou seja, em torno de 1 MeV, o coeficiente de atenuação de ambos materiais apresenta praticamente o mesmo valor. O efeito Compton independe do número atômico do material porque fótons nesta faixa de energia interagem com elétrons livres, elétrons da banda de condução do material. Os efeitos dessa interação com os polímeros resultam nas mudanças das propriedades desses materiais de forma a possibilitar a aplicação destes no campo da dosimetria das radiações.

Para irradiação das amostras, foi utilizada uma fonte de Cobalto-60 (^{60}Co). A fonte de Cobalto-60, após desintegração beta, tem como resultado o segundo nível de excitação do Níquel-60 que, como consequência, emite raios gama com duas energias características, 1,17 MeV e outra de 1,33 MeV. A Figura 2.15 mostra com maiores detalhes o processo de decaimento do Cobalto-60. Observe nesta figura que os raios gamas são emitidos pelo ^{60}Ni com energia média de 1.25 MeV.



Fonte: (TAUHATA *et al.*, 2003, p 22.)

2.6 Dosimetria das Radiações Ionizantes

Ao irradiarmos certo meio material com fótons gama, estamos expondo-o à radiação, ou seja, o meio fica sujeito a uma determinada dose de exposição durante o intervalo de tempo em que

ocorreu a irradiação. Relacionando-se essa dose com o intervalo de tempo, obtêm-se a taxa de exposição ou a taxa de dose no meio considerado^[64]:

$$\dot{X} = \frac{D}{\Delta t} \quad (2.3)$$

Quando o meio é exposto à radiação, ele absorve total ou parcialmente parte desta, no qual produz um número determinado de par de íons. Determinando as condições como temperatura, pressão e o meio onde está sendo irradiado, definiu-se, ao longo dos anos, diversas unidades para representar a absorção de energia. Neste trabalho, utilizou-se apenas a unidade atual, o *Gray* (Gy), definida como a dose de radiação ionizante absorvida uniformemente por uma porção de matéria, à razão de 1 joule por quilograma (J/kg) de matéria. A dose absorvida é uma grandeza não estocástica para radiação direta e indiretamente ionizante. Para radiação indiretamente ionizante, a energia é transmitida para a matéria em um processo que envolve duas etapas. Na primeira etapa (que resulta em Kerma), a radiação indiretamente ionizante transfere energia cinética para partículas carregadas secundárias. No segundo passo, algumas das partículas secundárias transferem parte de sua energia cinética para o meio (resultando na dose absorvida). A dose absorvida é definida como a energia média E transferida pela radiação ionizante para matéria por unidade de massa m :

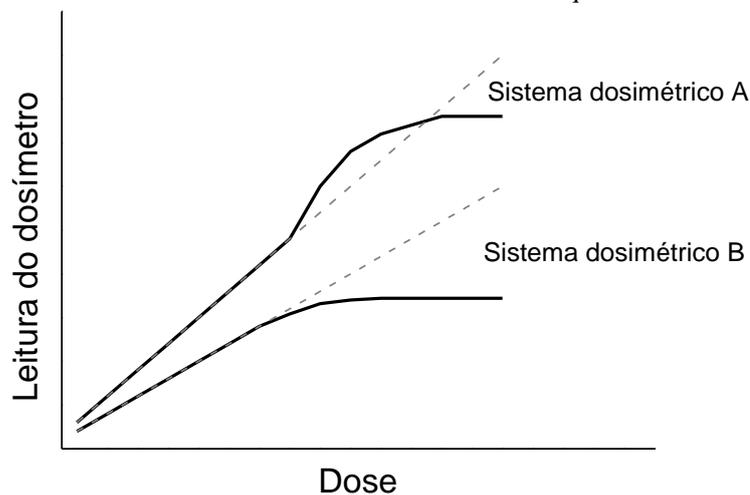
$$D = \frac{dE}{dm} \quad (2.4)$$

Um dosímetro de radiação ionizante é um dispositivo, instrumento ou sistema que mede ou avalia, direta ou indiretamente, a quantidade exposta, Kerma, dose absorvida ou dose equivalente, suas taxas, ou quantidades relativas de radiação ionizante. Para atuar como um dosímetro de radiação, o dosímetro deve processar no mínimo uma propriedade física que é função da quantidade dosimétrica medida, e pode ser utilizado como dosímetro de radiação com calibração apropriada. Um dosímetro de radiação deve apresentar várias características desejáveis. Por exemplo, na radioterapia, o conhecimento exato da dose absorvida na água em um ponto específico e a distribuição espacial são importantes, assim como a possibilidade de obter a dose para um órgão de interesse no paciente. Neste contexto, um dosímetro com

propriedades desejáveis será caracterizado pela acurácia e precisão, linearidade, dependente da dose ou taxa de dose, resposta a energia e dependência direcional ou resolução espacial.

Dois exemplos típicos de características de resposta de um sistema de dosimetria são apresentados na Figura 2.16, aonde é mostrado o comportamento da leitura de um dosímetro em função da dose. Inicialmente, a curva A apresenta linearidade com exposições a dose e depois um comportamento supralinear e, finalmente, a saturação. A curva B também apresenta comportamento linear para doses mais baixas, e em seguida saturação para doses altas^[65].

Figura 2.16: Características de resposta de dois sistemas dosimétricos A e B. Para doses baixas os dois apresentam ser lineares com a dose, entretanto, para doses maiores, a curva A mostrou um comportamento supralinear. Para doses mais elevadas ambos sistemas mostram que saturam e se estabilizam



Conforme será apresentado no Cap.4, a leitura do dosímetro proposto nesta tese é baseada na mudança de cor ou das diferentes intensidades de emissão, pois, a princípio, todos os materiais que mudam de cor ao serem expostos a uma determinada dose de radiação, podem ser utilizados para dosimetria. Entretanto, para se tornar um dosímetro adequado, além das propriedades citadas acima, outros requisitos devem ser atendidos, como por exemplo^[65]:

- (i) A relação entre a dose e a mudança de densidade ótica deve ser linear e independente da taxa de dose.
- (ii) A densidade ótica final deve ser reprodutível e estável ao longo do tempo depois de ser irradiada.
- (iii) As mudanças medidas devido ao efeito da dose devem ser insensíveis a fatores externos tais como a temperatura e a luz.
- (iv) A resposta deve ser independente da qualidade da radiação ao longo de uma ampla gama de energia^[65].

Para melhor compreender a mudança de cor e de intensidade na fotoluminescência dos dosímetros aqui propostos, os próximos parágrafos explicam de forma resumida os principais efeitos da radiação ionizante na estrutura dos materiais poliméricos.

2.7 Efeito das radiações nos polímeros

Conforme explicado anteriormente, o efeito fotoelétrico, efeito Compton e a formação de pares são as principais formas de interação entre os fótons e os elétrons dos orbitais moleculares. É por meio destes efeitos que ocorre todo o processo de transferência de energia, desde a ionização primária (Kerma) até a transferência de energia via elétrons arrancados^[17]. Todas estas espécies formadas durante a irradiação são instáveis e altamente reativas. As modificações químicas mais evidentes que ocorrem devido à interação da radiação de raios gama com os polímeros são: a formação de ligações duplas C=C, conjugadas ou não, formação de produtos voláteis de baixa massa molar e, principalmente, a quebra das cadeias principais (cisão de cadeia ou degradação) e/ou formação de ligação cruzada ou reticulação das cadeias^[17]. A cisão de cadeia e a formação de ligações cruzadas são processos concorrentes e a porcentagem de formação desses dois processos vai depender da dose, temperatura de irradiação, da presença de oxigênio e principalmente, da estrutura dos polímeros. Por exemplo, o polietileno, polipropileno, poliestireno e o poli(cloreto de vinila) apresentam como processo dominante a reticulação de cadeia, enquanto que o poli(metacrilato de metila) e o Nylon-6,6 apresentam a quebra de cadeia como processo dominante para um determinado valor de dose, nas mesmas condições de irradiação^[17]. A identificação da reticulação é obtida pela insolubilidade parcial, ou seja, a formação de gel que o polímero apresenta ao ser dissolvido, depois de irradiado. Geralmente, os polímeros que contém estruturas com anéis aromáticos são mais resistentes aos efeitos da radiação. Polímeros alifáticos exibem diferentes graus de resistências, que dependem das quantidades de insaturações e substituições.

Três aspectos que devem ser considerados quando se discute os efeitos da radiação de alta energia em polímeros são: a dose de radiação por unidade de tempo e de área, a temperatura e a presença ou não de oxigênio. A dose vai determinar o teor de radicais livres formados em função do tempo, e isso vai influenciar na ocorrência de cisão de cadeias ou reticulação. A maior ou menor mobilidade dos macrorradicais formados evitará ou favorecerá a

recombinação. Neste caso, a associação da radiação com o aquecimento aumentará a mobilidade dos radicais livres e reduzirá as recombinações. Já a presença de oxigênio levará aos processos oxidativos. De uma forma geral, quando se trata de radiação de alta energia, ela sempre estará fornecendo energia mais alta do que as energias das ligações químicas existentes no polímero, logo, sempre ocorrerá algum evento químico gerando espécies altamente reativas que dispararão os processos degradativos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sabe-se que uma forma versátil e de baixo custo para a obtenção de novos materiais é por meio da produção de blendas, ou de um sistema que contenha dois ou mais materiais, que tenha por finalidade a confecção de materiais com características físicas e químicas diferenciadas, combinadas de modo a conservar as vantagens de cada polímero a partir dos polímeros preexistentes. Para a produção de filmes de MEH-PPV é necessária uma grande quantidade deste material, o que inviabilizaria o processo de produção devido ao seu alto custo. Para tanto, utilizou-se como matriz o poli(butileno-co-tereftalato) – PBAT, um polímero alifático aromático biodegradável, altamente flexível e de baixo custo. Desta maneira, reduziu-se drasticamente a quantidade de MEH-PPV utilizada e, conseqüentemente, reduzindo o custo final dos filmes dosimétricos produzidos. Neste capítulo são apresentados os métodos e os procedimentos experimentais utilizados na preparação e na caracterização dos filmes dosimétricos à base desses dois materiais. São apresentados desde as principais características físico-químicas do MEH-PPV e PBAT, até os procedimentos experimentais usados na fabricação dos dosímetros.

3.1 Poli[2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno] – MEH-PPV

O poli[2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno] utilizado, cuja fórmula molecular é $(C_{18}H_{28}O_2)_n$, apresenta massa molecular numérica média na faixa de 70000 g/mol - 100000 g/mol sendo portanto polidisperso. O MEH-PPV é um polímero conjugado derivado do PPV que possui foto e eletroluminescência^[66] na região do vermelho-laranja e aplicações em células fotovoltaicas, diodos emissores de luz e displays luminosos, além disso, apresenta fácil processamento na forma de filmes. O material foi adquirido da Sigma-Aldrich, na forma de pó, Figura 3.1. O polímero é formado por repetições do monômero [2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno] constituindo uma cadeia principal formada por alternância de ligações simples e duplas de átomos de carbonos ($\equiv C-C\equiv$ e $=C=C=$). Tal característica confere a esse polímero as propriedades eletrônicas discutidas no item 2.3 do Capítulo 2. As Figuras 3.1 e 3.2 mostram os espectros de absorção e de PL do MEH-PPV em solução. As

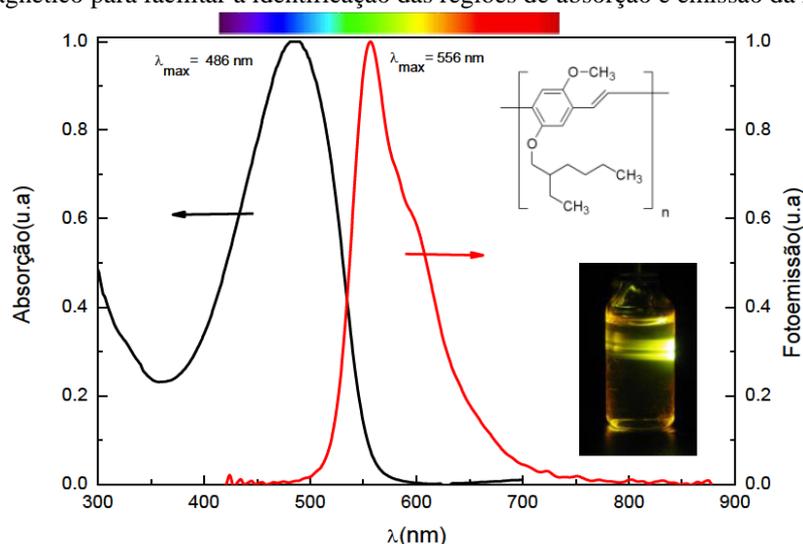
medidas de fotoluminescência foram realizadas com o auxílio de um laser com emissão máxima em 405 nm (cor violeta) e um espectrofotômetro USB 2000.

Figura 3.1: MEH-PPV em forma de pó adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich



Fonte: (Do autor)

Figura 3.2: Fórmula estrutural do MEH-PPV, espectros de absorção e de fotoluminescência de solução do MEH-PPV em clorofórmio. No topo da figura é apresentado a região do visível (400 a 700 nm) do espectro eletromagnético para facilitar a identificação das regiões de absorção e emissão da molécula



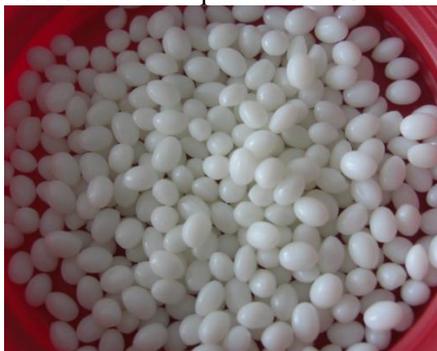
Fonte: (SCHIMITBERGER, 2011, p. 42)

Na Figura 3.2, o MEH-PPV com concentração em solução de $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$, apresenta máximo em 486 nm e 556 nm para o espectro de absorção e de fotoluminescência, respectivamente. Este polímero absorve radiação na região entre violeta e azul e emite na região vermelho-laranja do espectro visível. Portanto, quando o MEH-PPV não é exposto a qualquer tipo de radiação e devidamente excitado, o polímero apresenta cor vermelho laranja.

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

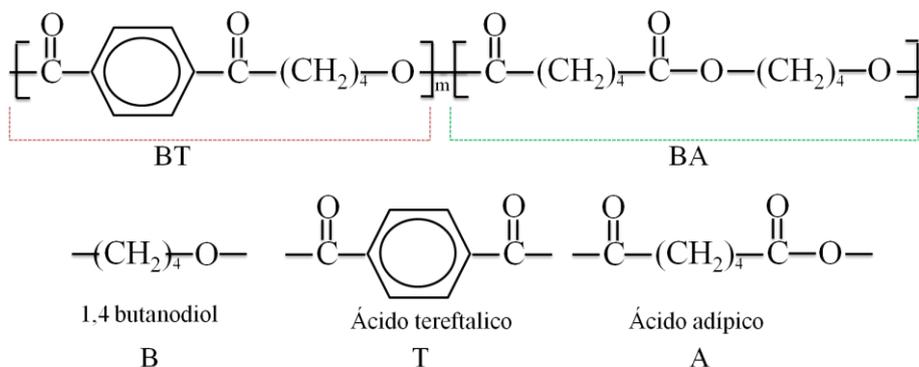
Entre os polímeros sintéticos e biodegradáveis está o poli(butileno adipato-co-tereftalato)-PBAT, um copoliéster alifático-aromático produzido pela empresa alemã BASF, inicialmente comercializado em 1998,^[67,68] com o nome de Ecoflex® (Figura.3.3). O PBAT agrega as propriedades mecânicas dos polímeros sintéticos com a qualidade da biodegradabilidade. Este polímero de massa ponderal média de 66.500 g/mol, apresenta temperatura de fusão entre 110 a 120 °C, é hidrofílico e fácil de ser processado. É encontrado na forma de grânulos brancos e apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos dos grupos de dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), metilpirrolidona (NMP) e clorofórmio (CHCl₃). O Ecoflex® utilizado neste trabalho foi doado pela BASF do Brasil. A Figura 3.4 mostra sua estrutura química bem como seus grupos constituintes^[69].

Figura 3.3: PBAT adquirido da BASF do Brasil



Fonte: (Do autor)

Figura 3.4: Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e de seus grupamentos químicos constituintes, (B) 1,4 butanodiol, (T) ácido tereftálico e (A) ácido adípico



Fonte: (Kijchavengkul *et al.*, 2010)

Na Figura 3.4, observa-se que o PBAT possui basicamente dois grupos: um composto pelo 1,4 butanodiol e ácido tereftálico (BT), e a outra pelo 1,4 butanodiol e ácido adípico (BA).

Este copoliéster alifático-aromático combina as propriedades de biodegradabilidade do poliéster alifático com as excelentes propriedades do poliéster aromático. Enquanto o poliéster alifático é facilmente biodegradável, ele carece de estabilidade térmica e de propriedades mecânicas necessárias para várias aplicações. Por outro lado, o poliéster aromático possui excelentes propriedades mecânicas e térmicas que o tornam atraente para diversas utilizações, mas é extremamente resistente ao ataque de micro-organismos sob condições ambientais. O balanço entre os grupos alifáticos e aromáticos proporciona características importantes do ponto de vista tecnológico, tais como boas propriedades de processamento, flexibilidade e razoável resistência ^[70,71], permitindo que seja processado com o polietileno de baixa densidade, para a produção de embalagens e filmes de revestimento em geral. Aliando essas duas características citadas, ou seja, excelentes propriedades mecânicas e biodegradabilidade, o PBAT é atraente do ponto de vista científico, tecnológico e principalmente comercial, devido ao seu baixo custo e por não trazer danos ao meio ambiente. Todas essas qualidades de filme do PBAT fizeram com que o mesmo fosse escolhido para atuar como matriz junto ao MEH-PPV, reduzindo assim o custo final dos filmes produzidos.

3.3 Preparação das soluções poliméricas

Para a confecção dos filmes de MEH-PPV/PBAT, inicialmente foram preparadas soluções de MEH-PPV e PBAT em clorofórmio, mantendo-se as concentrações iguais a $0,2 \text{ g.mL}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, respectivamente. A escolha da concentração do MEH-PPV foi baseada em resultados apresentados na literatura de soluções em clorofórmio irradiadas com luz azul e raio X ^[8-11]. Já a concentração do PBAT, foi baseada em testes prévios realizados no Laboratório de Síntese do CDTN.

3.3.1 Tratamento do solvente

O clorofórmio comercializado pela empresa Vetec com pureza de 99,8% foi utilizado como solvente dos materiais orgânicos neste trabalho. O enriquecimento com nitrogênio foi realizado com o objetivo de estudar o comportamento da solução com a mínima quantidade de oxigênio. Para o enriquecimento do clorofórmio borbulhou-se esse solvente em N_2 durante 20 minutos, com o auxílio de uma mangueira e de uma pipeta, forçando assim a dissolução do mesmo no solvente.

3.3.2 Preparo das soluções de PBAT

Soluções de PBAT foram preparadas em clorofórmio com concentração de $0,4 \text{ g.mL}^{-1}$. No preparo da solução, pesou-se a quantidade de PBAT necessária para fazer todo o lote de filmes a ser irradiado que, subsequentemente, foi transferido para um balão volumétrico completando assim, o volume com clorofórmio. As demais soluções foram preparadas por meio da diluição da solução de $0,4 \text{ g.mL}^{-1}$. Foram estudadas diferentes concentrações de PBAT desde $0,025 \text{ g.mL}^{-1}$ a $0,4 \text{ g.mL}^{-1}$.

3.3.3 Preparo das soluções de MEH-PPV

Soluções de MEH-PPV foram preparadas em clorofórmio com concentração de $200 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Para tanto, foi pesada a quantidade de MEH-PPV necessária para obter o lote de amostras que subsequentemente foi transferido para um balão volumétrico e completado com clorofórmio. Para a pesagem das amostras foi utilizada a balança OHAUS Adventurer™ Pro modelo: AV264CP. Em seguida, a solução foi agitada com ajuda de um agitador magnético Fisatom modelo 752. Este processo foi realizado até que todo o MEH-PPV fosse dissolvido em CHCl_3 .

Estudos de diferentes concentrações dos materiais solubilizados em clorofórmio variando a quantidade de MEH-PPV, possibilitarão o ajuste da resposta dose-cor requerida pelo dosímetro em diferentes aplicações. Ou seja, se for possível controlar a velocidade de degradação tomando como base a concentração dos elementos ativos (MEH-PPV e PBAT), o leque de aplicações desse sistema se amplia, visto que os filmes utilizados nos dosímetros devem apresentar alterações em sua absorção e fotoluminescência para diferentes doses e parâmetros, ampliando, no futuro, o potencial tecnológico desse sistema.

3.4 Preparo dos filmes de PBAT e MEH-PPV/PBAT

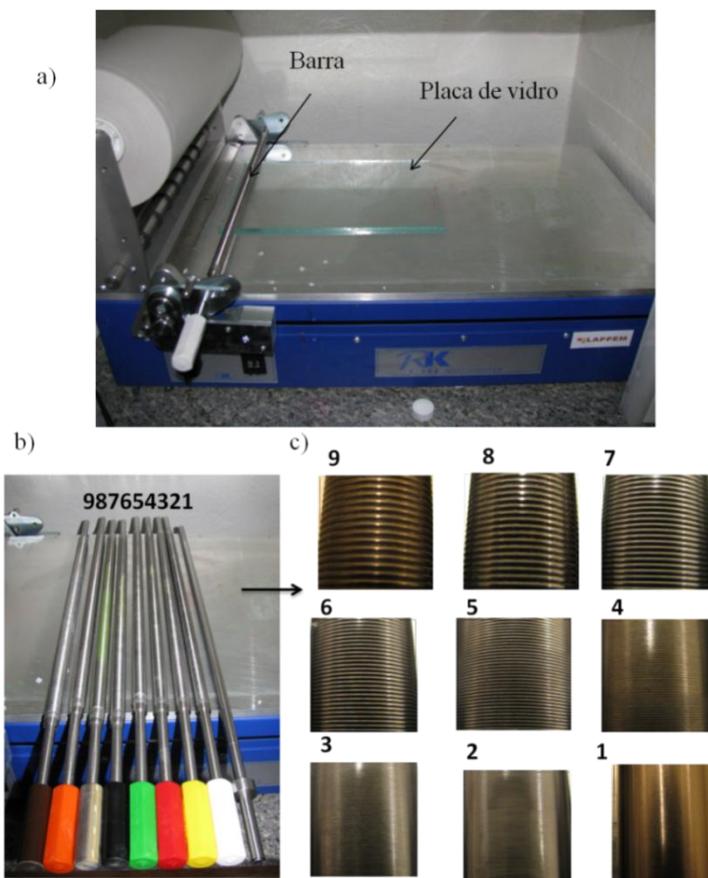
Depois de preparadas às soluções, iniciou-se a confecção dos filmes poliméricos utilizando-se dois métodos, o de evaporação de solvente (em inglês *casting*) e *wire-bar coating*. Para preparação dos filmes pela técnica de evaporação de solvente, separou-se 5 mL de solução de MEH-PPV e 5 mL de solução de PBAT. As soluções foram então misturadas em um béquer

de 250 mL e ficaram sob agitação, com o auxílio de um agitador magnético, durante 24 horas, para garantir a homogeneidade da solução. O sistema foi então depositado sobre uma superfície plana, constituído por uma placa de vidro que foi nivelada com auxílio de um prumo. Este sistema possui quatro pinos de rosca em cada extremidade, o que possibilita o nivelamento da superfície. Os filmes foram depositados a uma temperatura de 17 °C. Testes realizados previamente mostraram que a esta temperatura a solução evapora a uma velocidade que permite obter filmes com excelentes propriedades mecânicas e sem apresentar rachaduras. Os filmes depositados ficaram 50 minutos sobre as placas de vidro até que todo o solvente fosse evaporado. O próximo item explica de forma detalhada a produção de filmes pela técnica *wire-bar coating*.

3.4.1 *Wire-bar coating*

As técnicas mais utilizadas na preparação de filmes finos poliméricos são *spin coating* e *casting*. Entretanto essas duas técnicas são tipicamente limitadas pela pequena área dos substratos de preparação dos filmes. A técnica *wire-bar coating* é um método simples de deposição para preparação de largas áreas de filmes orgânicos a baixo custo. Particularmente, este método traz diversos benefícios, entre eles destaca-se o excelente controle de velocidade de solidificação e temperatura de deposição, bem como a compatibilidade com substratos flexíveis e a grande gama de tamanhos de substratos que podem variar de milímetros até dezenas de centímetros, além de um elevado grau de reprodutibilidade de revestimento (formação de várias camadas). Por esta técnica, é possível controlar a velocidade e a pressão de deposição, que são fatores importantes na obtenção de filmes de alta qualidade. A técnica utiliza barras de arames com diversos tamanhos que espalham a solução e controlam a espessura do filme produzido^[72]. A Figura 3.5 mostra o *wire-bar coating* utilizado neste trabalho e suas respectivas barras com arames de diversos tamanhos. Este equipamento foi utilizado no Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais – LAPPEM da Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP.

Figura 3.5: a) *Wire-bar coating* com placa de vidro utilizada na preparação dos filmes de PBAT e MEH-PPV/PBAT. b) As barras utilizadas com c) diferentes espessuras



Fonte: (Do autor)

3.5 Processo de separação de gel do polímero

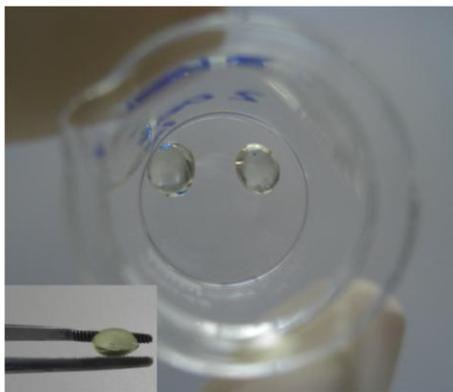
Além dos filmes de PBAT e MEH-PPV/PBAT, também foi realizado um processo de separação do gel do PBAT. O gel, ou a fração gel, é definido como a fração do polímero não solúvel no solvente, e é obtido pela parte resultante da formação de ligações cruzadas (porcentagem de reticulação). Uma das maneiras de causar reticulação no polímero é por meio da exposição à radiação ionizante. Para realização do procedimento, mediu-se a mesma massa para algumas porções de PBAT que foram expostas a diferentes doses de radiação. Para determinar a porcentagem de gel formada, utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Fração de Gel} = \frac{w_2}{w_1} \times 100\% \quad (3.1)$$

Onde w_1 é o peso inicial da amostra e w_2 o peso da amostra após a separação do gel formado.

O PBAT irradiado ficou sob agitação durante 48 horas em clorofórmio, para garantir a obtenção somente da fração de gel. O gel separado foi retirado do solvente e ficou em um béquer aberto durante 72 horas. A Figura 3.6 mostra a fração gel obtido.

Figura 3.6: Fração gel obtido do PBAT depois de exposto 1000 kGy de radiação gama



Fonte: (Do autor)

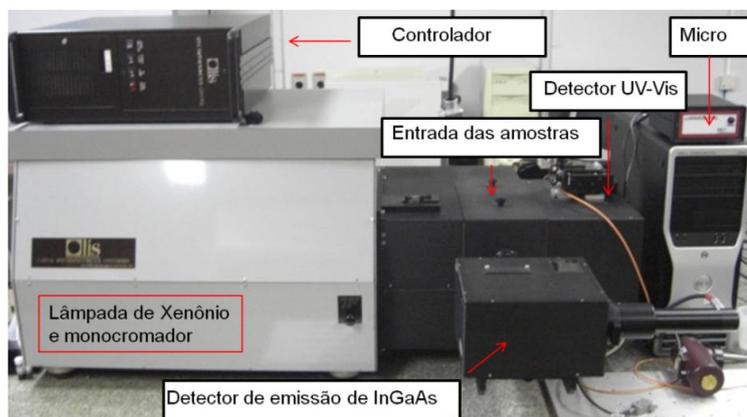
3.6 Medidas Óticas dos filmes poliméricos

Para a caracterização ótica dos materiais foram empregados os equipamentos OLIS Cary-14 *spectrophotometer conversion*, o espectrofotômetro UV-VIS-NIR (UV-3600 SHIMADZU) e o espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000.

3.6.1 Espectrofotômetro OLIS® 14F UV/Vis

O Olis 14 é um espectrofotômetro de feixe duplo, útil na região do UV-Vis e infravermelho próximo. Este equipamento realiza medidas tanto de absorção quanto de fluorescência. O monocromador, utilizado para as medidas de absorção, também funciona como fonte de excitação quando o modo fluorescência é acionado. Ou seja, por meio do OLIS 14 é possível realizar medidas tanto de absorção na região do ultravioleta-visível (ABS UV-Vis) quanto de fotoluminescência de excitação (PLE). A Figura 3.7 mostra com detalhes as principais partes deste equipamento.

Figura 3.7: Espectrômetro OLIS 14 utilizado na realização de medidas de absorção (ABS UV-Vis) e fluorescência

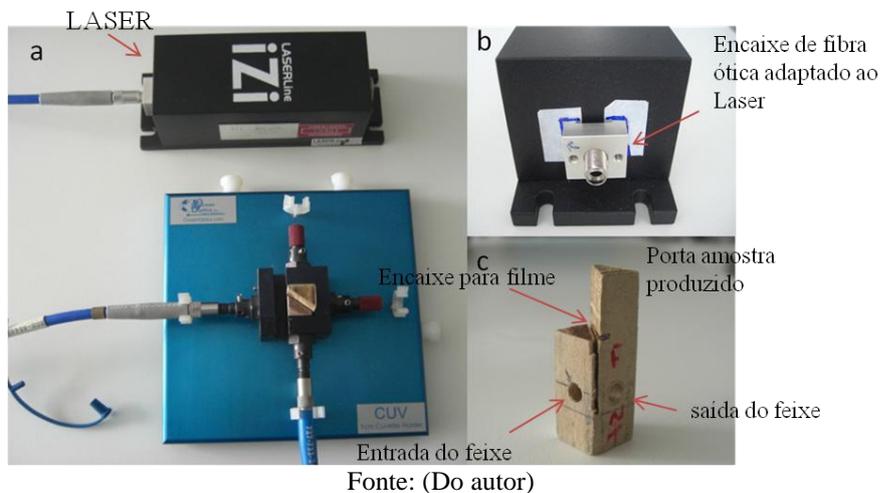


Fonte: (Do autor)

3.6.2 Espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000.

Para obter os espectros de fotoluminescência (PL) dos sistemas fabricados, foi utilizado o Espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000 e um porta amostra da Ocean Optics. Como fonte de excitação, utilizou-se um laser (MÓDULO LASER iZi) comprimento de onda 405 nm, 80 mW de potência de saída, diâmetro aproximado do feixe de 3 mm e com estabilidade de potência $< 5\%$ em 2 horas a 25°C . A luz emitida pelo material foi detectada pelo espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000 acoplado a uma fibra ótica e a um microcomputador para aquisição e tratamento dos dados. Entretanto, todo este aparato experimental apresentou alguns problemas de medidas, não garantindo a reprodutibilidade das mesmas. Para resolver os problemas que surgiram durante a aquisição dos dados e garantir a reprodutibilidade das medidas de PL, acoplou-se ao laser um suporte para encaixar a fibra ótica e confeccionou-se um porta amostra, de forma a garantir que o filme ficasse sempre na mesma posição de medida. Este porta amostra permite fazer medidas cruzadas (90° como o feixe) ou na mesma direção do feixe. A Figura 3.8 mostra as adaptações feitas no acoplamento entre o laser e a fibra ótica, e o porta amostra produzido para realização das medidas.

Figura 3.8: a) Aparato experimental para medidas de PL. b) Imagens com maiores detalhes do conector de fibra ótica adaptado ao laser para entrada de fibra ótica. c) Porta amostra projetado e fabricado no laboratório de síntese do CDTN para auxiliar nas medidas e aquisição dos espectros de fotoluminescência dos filmes poliméricos



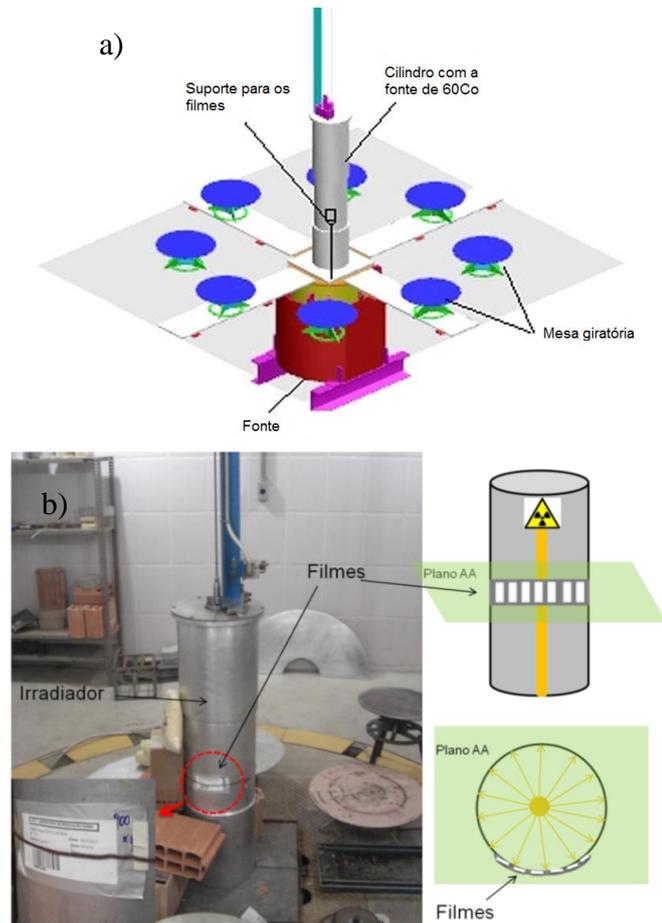
3.7 Irradiação dos filmes – Fonte de Cobalto 60

O Irradiador panorâmico multipropósito fabricado pela MDS Nordion no Canadá Modelo/Número de série IR-214 e tipo GB-127, localizado no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do CDTN, é equipado com uma fonte de Cobalto-60 estocada a seco com atividade máxima de 2.200 TBq ou 60.000 Ci^[73], com emissão de fótons de energias de 1,17 e 1,33 MeV, e tempo de meia vida de aproximadamente 5,27 anos. Durante as irradiações dos filmes poliméricos, a taxa de dose foi de 20 kGy/h. A fonte de Cobalto 60 fica dentro de um cilindro metálico e sob o solo. Para sua utilização aciona-se um motor que puxa um cabo e traz a fonte para a superfície, irradiando assim as amostras. A Figura 3.9a mostra o diagrama esquemático do irradiador. Para ter confiabilidade nas taxas de doses e garantia de que os filmes estão recebendo as doses planejadas, constantemente são realizados estudos dosimétricos no LIG com o auxílio de dosímetros Frick e TLD^[74].

Visto que algumas doses utilizadas para irradiar as amostras eram na faixa de MGy (1 kGy até 5000 kGy), utilizou-se papel alumínio para fazer envelope onde as amostras ficaram dispostas para serem irradiadas. O envelope de alumínio foi necessário para evitar que o mesmo abrisse durante as irradiações. Com auxílio de uma cinta metálica, fixou-se o envelope de alumínio com as amostras junto ao cilindro, de forma que todas as amostras ficassem em contato direto com o cilindro e posicionadas à mesma distância da fonte, garantido assim, que a dose fosse a

mesma para todas as amostras. A Figura 3.9b mostra com detalhes a sala de irradiação e a disposição das amostras para o procedimento.

Figura 3.9: a) Diagrama esquemático do irradiador LIG. b) Fonte de Cobalto-60 localizado no Laboratório de irradiação gama do CDTN utilizado para irradiação das amostras, na foto é destacado a disposição dos filmes ao longo do irradiador

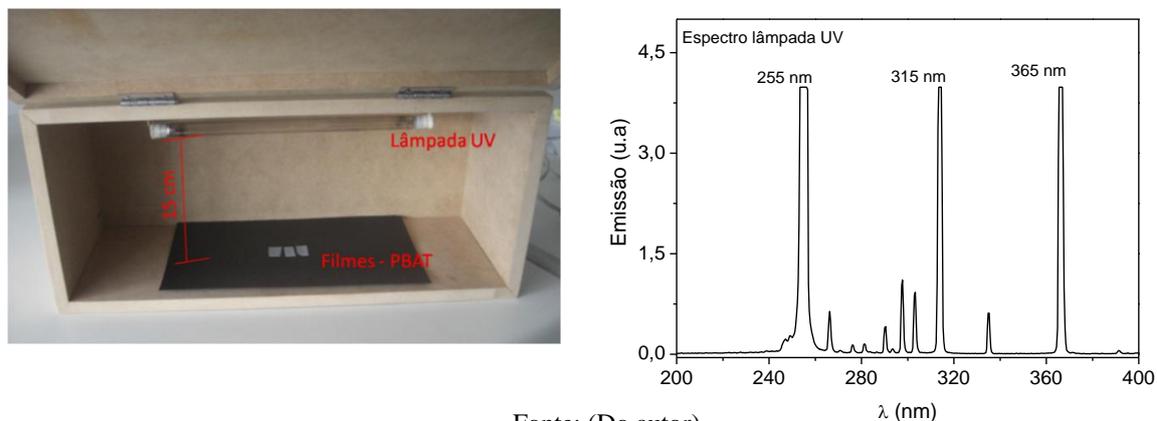


Fonte: (Do autor)

3.8 Irradiação dos filmes – Fonte de radiação ultravioleta

Além da radiação gama, utilizou-se fótons de energia na região do ultravioleta para irradiação dos filmes poliméricos. Apesar da radiação UV possuir energia menor, ela é suficiente para provocar formação de ligações cruzadas (*crosslinking*) na superfície do polímero e provavelmente induzir à formação de defeitos que podem estar relacionados com a fotoluminescência do PBAT. A Figura 3.10 mostra o aparato utilizado para irradiação das amostras e a disposição dos filmes durante a irradiação. Na mesma Figura é apresentado o espectro da lâmpada UV com seus principais picos de emissão.

Figura 3.10: Aparato utilizado para irradiação dos filmes de PBAT com fonte UV e o espectro da lâmpada utilizada



Fonte: (Do autor)

3.9 Irradiação dos filmes Fonte de radiação beta (Sr-90)

Para irradiação das amostras com fonte beta, utilizou-se a fonte de estrôncio-90 (^{90}Sr), disponível no setor de radioterapia da Santa Casa de Misericórdia de Belo Horizonte. A fonte utilizada foi adquirida pela empresa The Radiochemical Centre-Amersham, possui meia vida de 28,6 anos, emissora β^- de energia de 2,27 MeV e área efetiva de 56 mm², a Figura 3.11 mostra com detalhes o decaimento do ^{90}Sr com suas respectivas emissões beta. Foram realizados os cálculos de decaimento e para a data das irradiações, a fonte apresentava taxa de dose nominal de 26,5 cGy.s⁻¹. Como a dose utilizada foi de 90 kGy, o polímero ficou exposto durante 4 dias. A Figura 3.12 mostra com detalhes o aparato montado para irradiar os filmes de PBAT. A Figura 3.11 mostra seu decaimento com as respectivas energias das partículas emitidas.

Figura 3.11: Esquema de decaimento do Sr-90

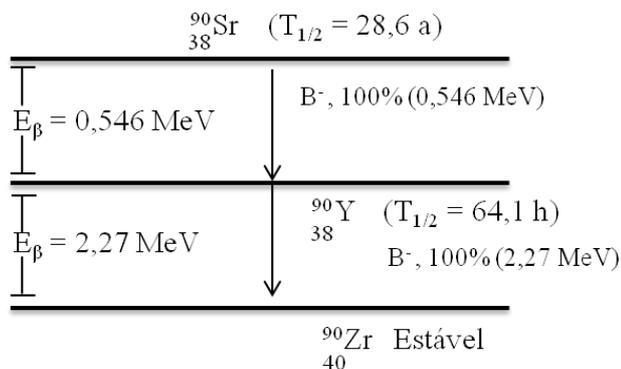


Figura 3.12: Aparato experimental montado para irradiação do filme de PBAT com fonte de ^{90}Sr



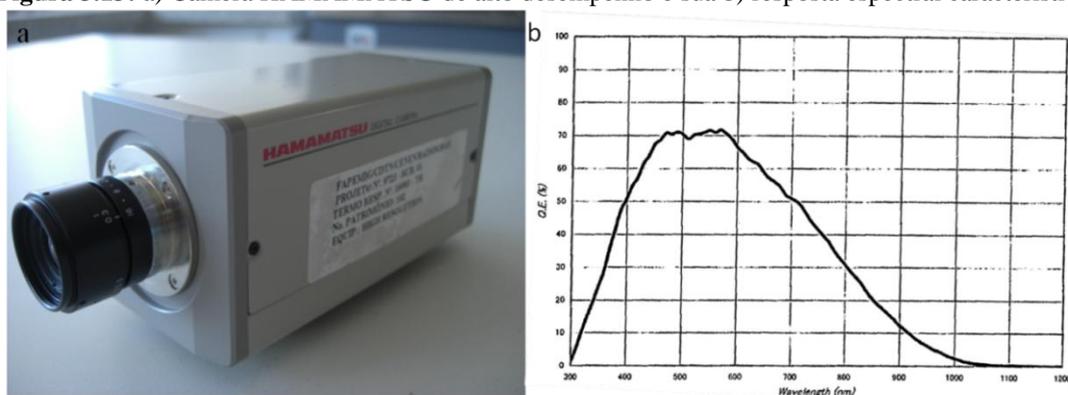
Fonte: (Do autor)

Observe na Figura 3.12 que o filme ficou posicionado entre a fonte de Sr 90 e o Bolus. O Bolus é um material que possui densidade eletrônica muito próxima do corpo humano, e é utilizado para superficializar as isodoses em tratamentos radioterápicos em que, geralmente, a doença a ser tratada está muito próxima da pele. Neste experimento, o Bolus ficou posicionado sob o filme para garantir o espalhamento da radiação. Observe na Figura 3.12b, que destaca a disposição do filme para irradiação, o filme de PBAT está em contato com a fonte. Sabe-se que a radiação beta (elétrons) possui carga e em contato com o ar se espalha devido à interação Coulombiana. Ou seja, o filme ou o alvo utilizado deve ficar o mais próximo possível da fonte de radiação, caso contrário, a dose estipulada não pode ser garantida.

3.10 Captação da emissão Luminescente dos filmes

Para fotografar os filmes antes e depois da irradiação, foi utilizada uma câmera digital comum e outra câmera CCD de alto desempenho HAMAMATSU modelo IEEE 1394 C8C484-05G. A câmera HAMAMATSU é utilizada para medição industrial e científica, que exige alta resolução e alta qualidade de imagem. A Figura 3.13 mostra a foto da câmera utilizada e seu respectivo espectro característico de resposta.

Figura 3.13: a) Câmera HAMAMATSU de alto desempenho e sua b) resposta espectral característica



Fonte: (Do autor)

Observe na Figura 3.13b que o espectro de eficiência da câmera entre 450 nm e 600 nm é maior, em torno de 70%. Esta é a região onde a câmera é mais sensível, sendo esta justamente a região do espectro em que o MEH-PPV e o PBAT emitem com maior intensidade, conforme será apresentado no capítulo V. A princípio, esta máquina é ideal para identificar a menor intensidade de emissão de fótons dos materiais quando excitados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas as caracterizações óticas e estruturais dos sistemas orgânicos luminescentes produzidos e irradiados com diferentes doses de radiação gama. Para tanto, são apresentados os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível, fotoluminescência e fotoluminescência excitada, bem como as técnicas de espectroscopia vibracional (FTIR e espectroscopia Raman). Tais técnicas de caracterização visam, tanto compreender os efeitos das diferentes doses na estrutura do sistema MEH-PPV/PBAT e do PBAT, como demonstrar a viabilidade na utilização desses polímeros no campo de dosimetria das radiações ionizantes, auxiliando na elucidação da fotoluminescência induzida pela radiação do PBAT.

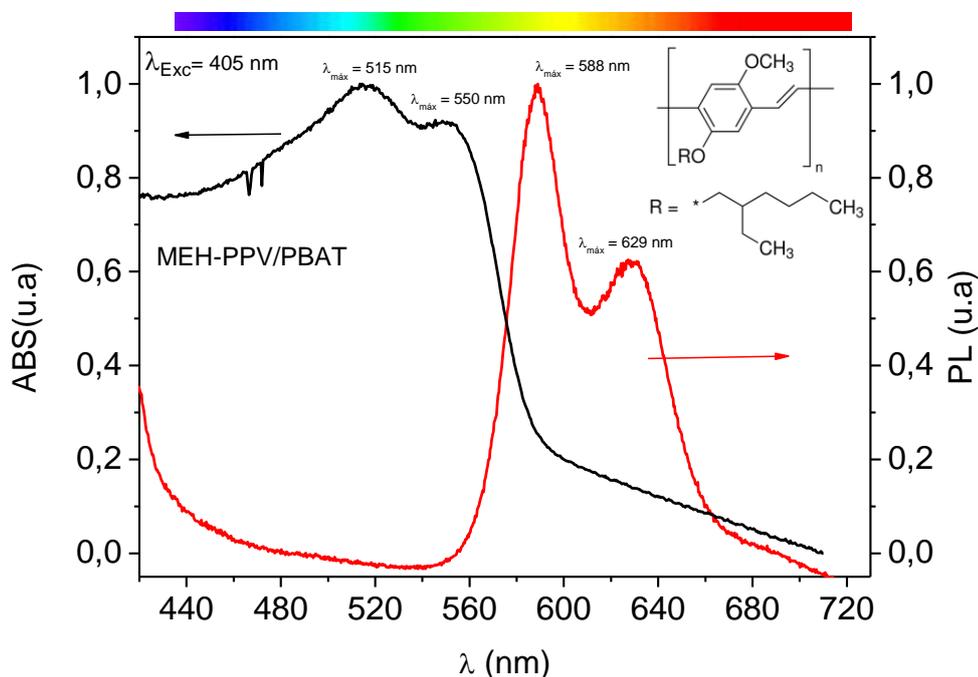
4.1 Caracterização ótica

O estudo das propriedades óticas do PBAT e do sistema MEH-PPV/PBAT foi realizado por meio de medidas de espectroscopia de absorção (ABS) na região do ultravioleta visível (UV-Vis), de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência excitada (PLE) dos filmes fabricados a 17 °C e, irradiados à temperatura ambiente por uma fonte de ^{60}Co , com doses entre 0 e 4 MGy. Inicialmente, foram caracterizados filmes de concentração igual a 0,1 g.mL⁻¹ de PBAT e 200 µg.mL⁻¹ de MEH-PPV.

4.1.1 Caracterização ótica do sistema híbrido MEH-PPV/PBAT

A Figura 4.1 mostra os espectros de absorção (ABS) e fotoluminescência (PL), na faixa de 400 nm a 700 nm do filme de MEH-PPV/PBAT não irradiado. Para facilitar a visualização das respectivas cores de absorção e emissão, no topo desta Figura também é apresentada a estrutura molecular do MEH-PPV e uma barra de cores correspondendo às energias do espectro eletromagnético na região do visível. Tal procedimento foi adotado ao longo deste trabalho, para possibilitar o acompanhamento da variação de cor dos sistemas orgânicos induzidos pela radiação.

Figura 4.1: Fórmula estrutural do MEH-PPV, espectros de absorção e de fotoluminescência de filmes de MEH-PPV/PBAT. No topo da figura é apresentada a região do visível (400 nm a 700 nm) do espectro eletromagnético para facilitar a identificação das regiões de absorção e emissão da molécula



Fonte: (Do autor)

Conforme apresentado no capítulo III (Figura 3.2), o MEH-PPV dissolvido em clorofórmio apresenta máximos nos espectros de ABS e PL em 486 nm e 556 nm, respectivamente. Entretanto, tal comportamento não foi verificado quando o polímero está na forma de filmes. Observe na Figura 4.1 que o filme de MEH-PPV/PBAT apresenta dois máximos de ABS em 515 nm e 550 nm, e de PL em 588 nm e 629 nm. O alargamento da banda espectral e o deslocamento para maiores comprimentos de onda, também conhecido como deslocamento batocrômico (*redshift*), está relacionado com o comprimento da cadeia, sendo que, a conjugação efetiva de cadeia é menor quando o polímero está em seu estado sólido. Além disso, a confecção de filmes finos possibilita a interação eletrônica entre cadeias vizinhas e, consequentemente, a criação de novos estados excitados^[75]. Estes novos estados induzem o deslocamento espectral e o surgimento de uma segunda banda centrada a 629 nm, resultado do efeito da agregação das cadeias poliméricas quando na forma de filme, apresentado assim, uma estrutura vibracional^[76].

Pretende-se observar o comportamento desses picos PL e ABS em função da dose de radiação, para analisar a possibilidade de aplicação desses materiais na dosimetria. A dosimetria 2D, realizada via filmes radiográficos ou filmes radiocrômicos, é baseada nas

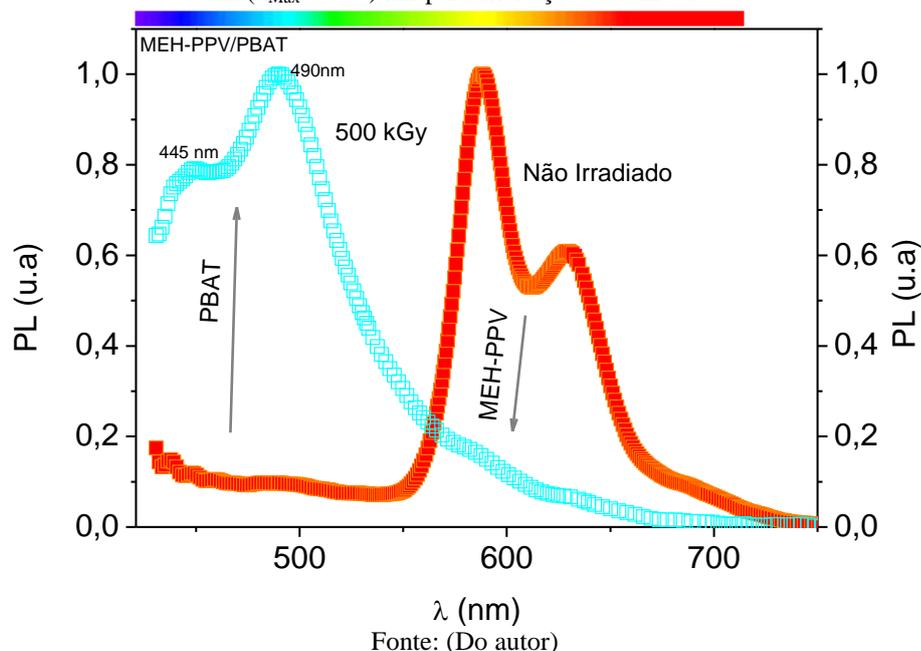
mudanças de densidade ótica dos filmes^[61]. A proposta de implementação de polímeros conjugados fotoluminescentes na área de dosimetria, é baseada na variação do comprimento de onda máximo de emissão ($\lambda_{\text{máx}}$) dos espectros de fotoluminescência (PL) e ABS. Neste caso, não há uma mudança de densidade de cor, mas variação na cor de emissão fotoluminescente que é diretamente proporcional as diferentes doses de radiação. Por exemplo, o MEH-PPV quando exposto à radiação ionizante, apresenta deslocamento de $\lambda_{\text{máx}}$ para menor comprimento de onda, fazendo com que o material passe a emitir do vermelho ao verde, passando pelo amarelo, em função da dose. Entretanto, tais deslocamentos não ocorrem quando o material está na forma de filmes, mas somente se dissolvido em solventes halogenados^[7,12]. A degradação de soluções de MEH-PPV induzida pela radiação ionizante vem sendo discutida sob o ponto de vista da produção de radicais livres produzidos no solvente durante a irradiação. O radicais livres produzidos em solventes halogenados atacam a cadeia principal do polímero diminuindo a sua conjugação, tendo como efeito final, a variação nas propriedades óticas do MEH-PPV^[77]. Em outras palavras, quando o MEH-PPV está na forma de filme e é irradiado, não são gerados radicais responsáveis pela sua degradação, impossibilitando assim a dosimetria 2D que poderia ser realizada por meio de filmes, caso houvesse deslocamento do espectro PL quando exposto a diferentes doses de radiação ionizante.

Outra maneira de fazer com que o filme de MEH-PPV mude de cor ao ser irradiado, é produzindo um sistema à base deste polímero e adicionando algum composto que emita no verde, como por exemplo, o Alq₃ ou um pigmento inorgânico de tal maneira que, ao expor o filme a diferentes doses de radiação o MEH-PPV degrade e o outro composto não. Como consequência, os espectros PL podem se deslocar para menores comprimento de onda ou diminuir de intensidade, enquanto que o outro material emissor se sobressai na medida em que o MEH-PPV é degradado. Experiências envolvendo soluções do MEH-PPV com Alq₃ ou com pigmentos inorgânicos já têm sido propostas^[15,77]. Por outro lado, poucos trabalhos envolveram a produção de filmes de MEH-PPV com outros materiais para aplicação no campo da dosimetria, principalmente para dosimetria de altas doses.

Tendo em mente estes princípios dosimétricos, e principalmente, visando o campo de dosimetria de altas doses, irradiou-se o MEH-PPV/PBAT com dose inicial de 500 kGy e foram realizadas medidas de PL utilizando, inicialmente como fonte de excitação, um LED

violeta ($\lambda_{\text{máx}} = 385 \text{ nm}$). A escolha da dose inicial para irradiação foi aleatória, pois se esperava que o material degradasse com 500 kGy e progressivamente a dose seria reduzida. Caso contrário, a dose inicial iria ser dobrada. O resultado obtido é apresentado na Figura 4.2.

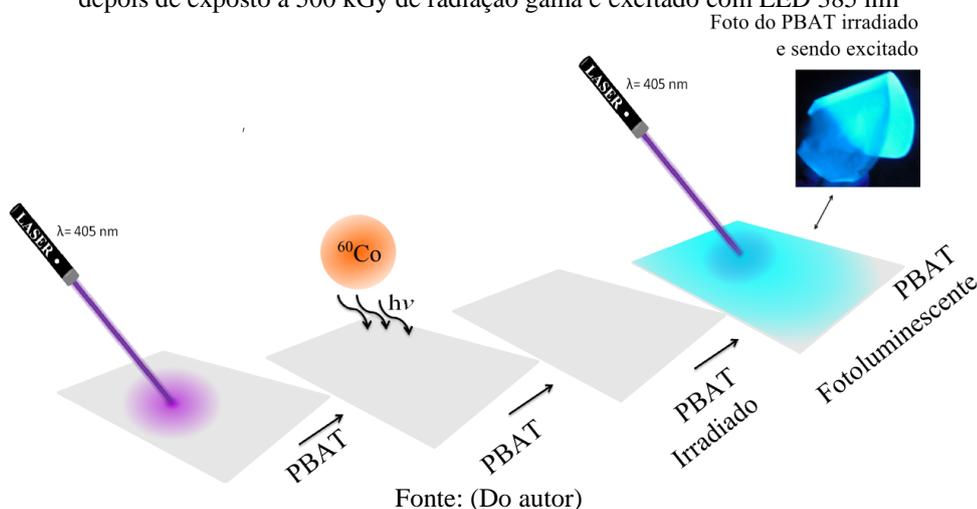
Figura 4.2: Espectro de fotoluminescência (PL) do filme de MEH-PPV/PBAT não irradiado e depois de exposto a 500 kGy de radiação gama. Em ambos os casos foi utilizada uma fonte de LED com emissão máxima em 395 nm ($\lambda_{\text{Máx}} = 395$).nm para excitação das amostras



A Figura 4.2 mostra a dinâmica de mudança nos espectros de PL do sistema MEH-PPV/PBAT. Observe que o sistema antes de irradiado emitia na região vermelho-laranja, emissão PL característica do MEH-PPV (Figura.4.1). Entretanto, após exposto à dose de 500 kGy de radiação gama, apareceram dois picos centrados em 445 nm e 490 nm, sendo que, os picos referentes ao MEH-PPV (em 588 nm e 629 nm) diminuíram drasticamente de intensidade. Ou seja, antes de irradiada, a fotoluminescência do sistema era vermelho-laranja e depois de exposto a 500 kGy de radiação gama, o filme ficou azul ciano (cor da curva apresentada na Figura 4.2). Este resultado é positivo do ponto de vista da proposta deste trabalho, que é montar um sistema polimérico que mude de cor fotoluminescente quando exposto as diferentes doses de radiação gama. A princípio, os picos centrados em 445 nm e 490 nm podem ser do MEH-PPV, pois pode haver deslocamento hipsocrômico do espectro PL do MEH-PPV nos comprimentos de onda de 588 nm e 629 nm. A outra possibilidade é que estes picos podem ser referentes ao PBAT, que pode ter se tornado fotoluminescente depois de exposto às doses de radiação gama. Para identificar qual material é responsável pela fotoluminescência apresentada pelo filme depois de irradiado, irradiou-se filmes de PBAT com

diferentes doses e verificou-se que os picos de PL centrados em 445 nm e 490 nm são referentes a este polímero. Foi verificado na literatura internacional científica se tal fenômeno era conhecido para o PBAT, mas nenhum resultado foi encontrado em relação às propriedades óticas deste polímero quando exposto à radiação ionizante. A Figura 4.3 apresenta, de forma esquemática, o procedimento utilizado para tornar o PBAT um polímero fotoluminescente e como verificar este fenômeno. Na mesma figura, foi adicionada a foto do polímero irradiado sendo excitado com LED ($\lambda_{\text{máx}} = 385 \text{ nm}$).

Figura 4.3: Esquema ilustrativo do procedimento utilizado para tornar o PBAT fotoluminescente e o processo de excitação para visualização da sua fotoemissão. Na parte de cima da Figura foi colocada a foto tirada do filme depois de exposto a 500 kGy de radiação gama e excitado com LED 385 nm

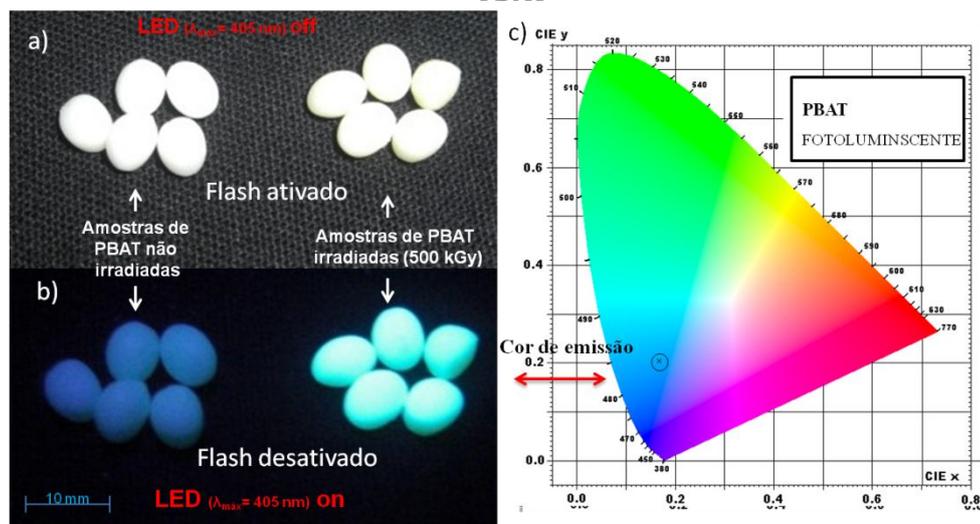


A Figura 4.3 deixa claro que o filme de PBAT não irradiado, não apresentou nenhuma fotoluminescência. Porém, o filme depois de irradiado e devidamente excitado passou a emitir uma cor que é a mistura entre o verde e o azul (azul ciano), sendo que a intensidade de fotoluminescência mostrou ser diretamente linear com a dose de radiação gama administrada sobre os filmes. Como as propriedades óticas do PBAT induzidas pela alta dose de radiação gama são um resultado com grande potencial para aplicação em diversas áreas, como por exemplo, no campo da dosimetria e de bioimagens, estudou-se de forma detalhada as propriedades óticas do PBAT por meio das técnicas de FTIR, PL, PLE e espectroscopia de absorção molecular (UV-VIS). Os próximos itens apresentam e explicam de forma detalhada, os resultados da caracterização ótica do PBAT depois de exposto as diferentes doses de radiação gama. No item 4.9 retornaremos o estudo do sistema MEH-PPV/PBAT.

4.1.2 Caracterização ótica do PBAT

Primeiramente foram caracterizados os grânulos de PBAT na forma como foram adquiridos da BASF®. Os grânulos foram irradiados e comparados com os não irradiados. Após as exposições, foi realizada uma análise detalhada nas propriedades óticas desse material. A Figura 4.4 mostra a emissão dos materiais depois de irradiados com dose de 500 kGy e sendo excitados por um LED violeta ($\lambda_{\text{máx}}=385$ nm). Nesta mesma figura é apresentado o diagrama de cromaticidade do PBAT. É importante ressaltar que o PBAT vem sendo amplamente estudado e irradiado com radiação gama^[78] e de elétrons^[79], entretanto, ambos estudos foram realizados com objetivo de analisar o comportamento das propriedades mecânicas e térmicas deste polímero quando exposto a diferentes doses.

Figura 4.4: Grânulos de PBAT irradiados (500 kGy) e não irradiado. Fotos tiradas com o a) flash ativado e LED desligado, b) flash desativado e LED ligado. c) Diagrama de cromaticidade mostrando a cor de emissão do PBAT



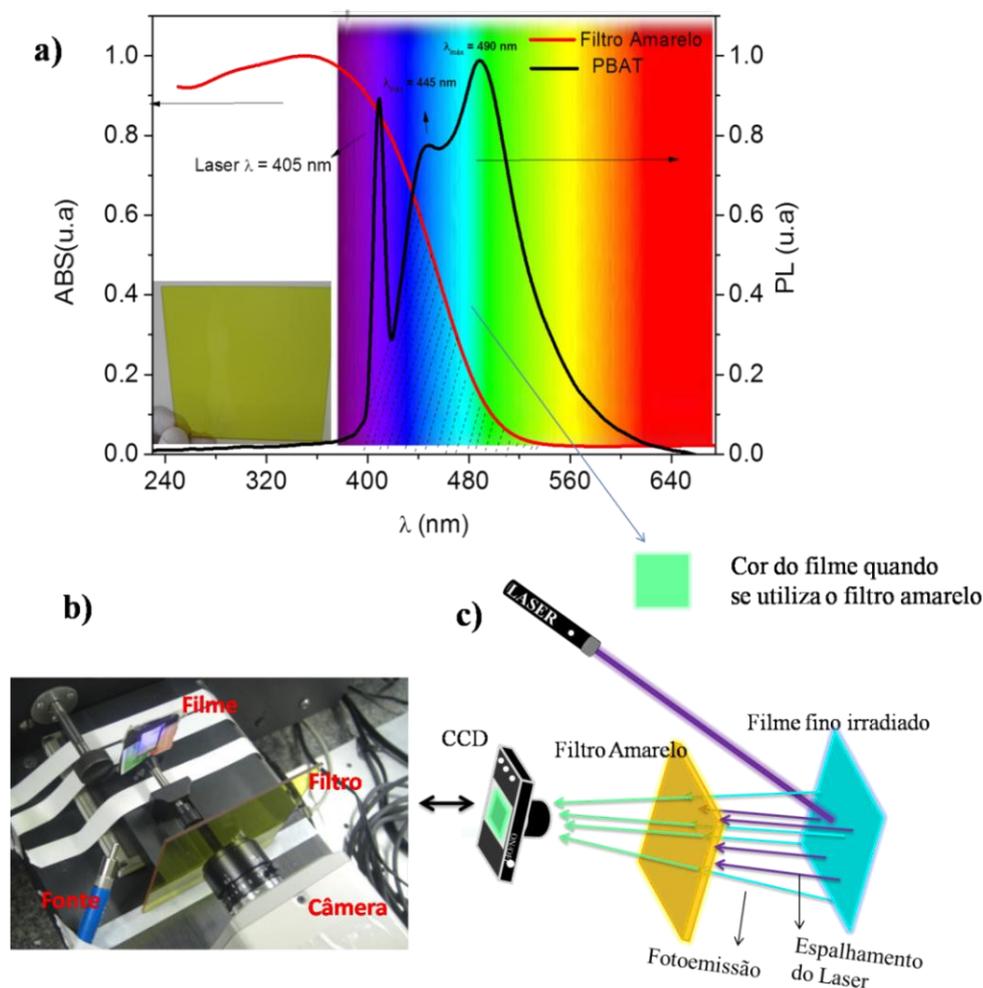
Fonte: (Do autor)

A Figura 4.4 mostra a influência da radiação sobre as propriedades óticas do PBAT. Para melhor visualizar este fenômeno foram tiradas duas fotos. Na primeira (Figura 4.4a), o flash da máquina fotográfica foi ativado e o LED foi desligado, note que os materiais (irradiados e não irradiados) apresentam ser idênticos sob essas condições. Entretanto, a Figura 4.4b mostra que ao acionar o LED e desativar o flash, a cor de emissão dos grânulos irradiados está entre o verde e o azul. O diagrama de cromaticidade apresentado na Figura 4.4c apresenta a cor característica de emissão do PBAT. Este resultado mostra que a fotoluminescência radioinduzida do PBAT independe de alguns parâmetros, como por exemplo, contato do polímero com solventes e técnicas de processamento de filme. A princípio, este fenômeno

está relacionado somente com o efeito da alta dose de radiação gama na estrutura molecular do polímero, quando irradiado em atmosfera de ar e em temperatura ambiente.

Para compreender de forma detalhada a fotoluminescência do PBAT apresentada na Figura 4.4, estudou-se a relação entre a intensidade PL e as diferentes doses de radiação gama depositadas nos filmes biodegradáveis. A caracterização inicial foi realizada por meio de fotografias, onde é possível identificar as diferentes intensidades de emissão PL em função da dose, pelos diferentes tons de cinza (utilizando a câmera Hamamatsu) ou verde (utilizando a câmera comum). A caracterização por meio das fotos foi prejudicada devido ao espalhamento do laser na superfície do filme, que interferiu na identificação das diferentes intensidades de luz emitida somente pelo polímero. Para resolver este problema, foi montado um aparato com a utilização de um filtro amarelo para fotografar as diferentes intensidades luminosas emitidas somente pela amostra. A Figura 4.5a apresenta o espectro de absorção do filtro e a região de emissão do filme que é filtrada. Uma representação do aparato montado para tirar fotos dos filmes é mostrada com detalhes na Figura 4.5b.

Figura 4.5: a) Espectro de fotoluminescência (PL) do filme de PBAT irradiado e o espectro de absorção (ABS) do filtro utilizado para auxiliar nas fotografias dos filmes. b) Aparato utilizado para tirar fotos dos filmes de PBAT para detecção das diferentes intensidades PL do PBAT. c) Representação do aparato montado explicando a função do filtro

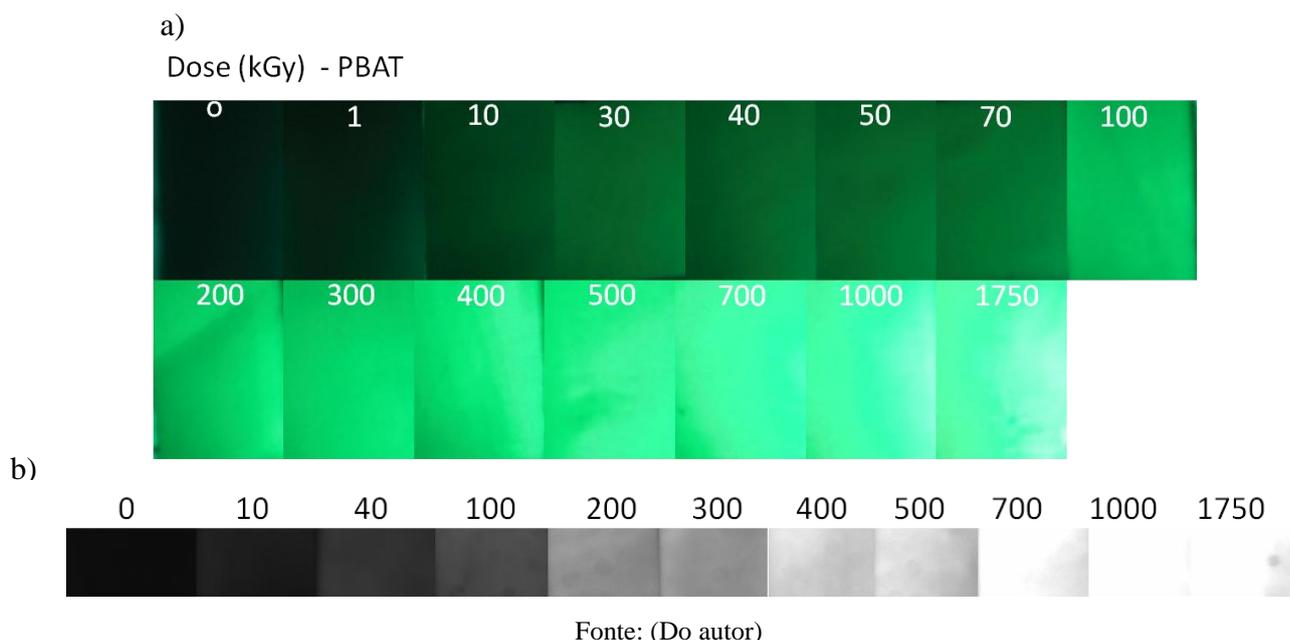


Fonte: (Do autor)

Observe na Figura 4.5a, a fotoluminescência do PBAT engloba a região azul e verde do espectro visível. Nesta mesma Figura, está plotado o espectro de absorção do filtro amarelo (curva vermelha). Note que o filtro absorve praticamente toda região do ultravioleta (220 nm a 400 nm) e uma parte do espectro visível, entre 400 nm e 520 nm (região hachurada). Como o laser emite em 405 nm, ao incidir na superfície da amostra, a parcela que é refletida é filtrada. O mesmo ocorre com uma parcela de luz emitida pelo filme, ou seja, parte da luz azul emitida pelo filme é absorvida e o verde se sobressai, isso faz com que o filme tenha cor fotoluminescente verde quando visto através do filtro amarelo. Com o filtro posicionado entre a câmera CCD e o filme (Figura. 4.5b e 4.5c), foi possível anular a influência do laser espalhado na amostra e somente a luminescência emitida pelo filme foi detectada. Logo, foi possível tirar uma sequência de fotos de filmes de PBAT expostos a diferentes doses e

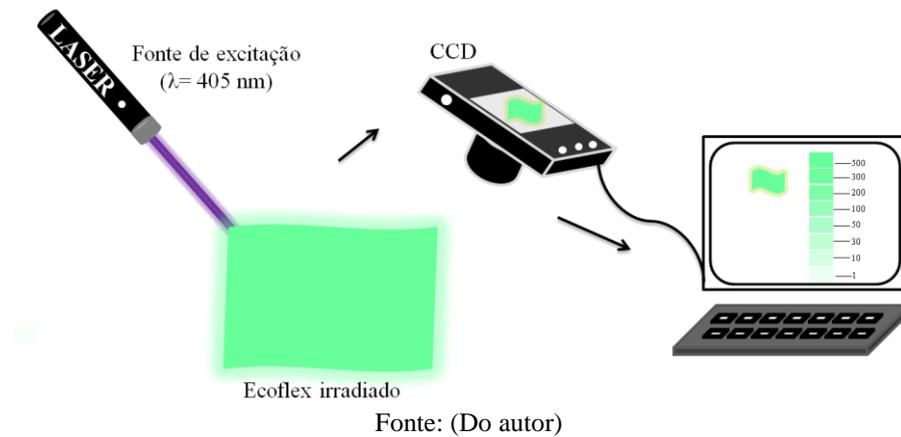
comparar sua intensidade de emissão via fotografias. A Figura 4.6 apresenta a sequência de fotografias tiradas com a máquina fotográfica digital comum (Figura 4.6a), e com a câmera Hamamatsu de alta eficiência quântica e resolução (Figura 4.2b) dos filmes de PBAT de concentração igual a $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$, expostos às doses entre 1 kGy e 1750 kGy. Como fonte de excitação dos materiais irradiados, utilizou-se o LED violeta ($\lambda_{\text{máx}} = 385 \text{ nm}$).

Figura 4.6: Filmes de PBAT irradiados com doses de 0 a 1750 kGy. Fotos tiradas com a) câmera digital e b) a câmera de alta resolução Hamamatsu



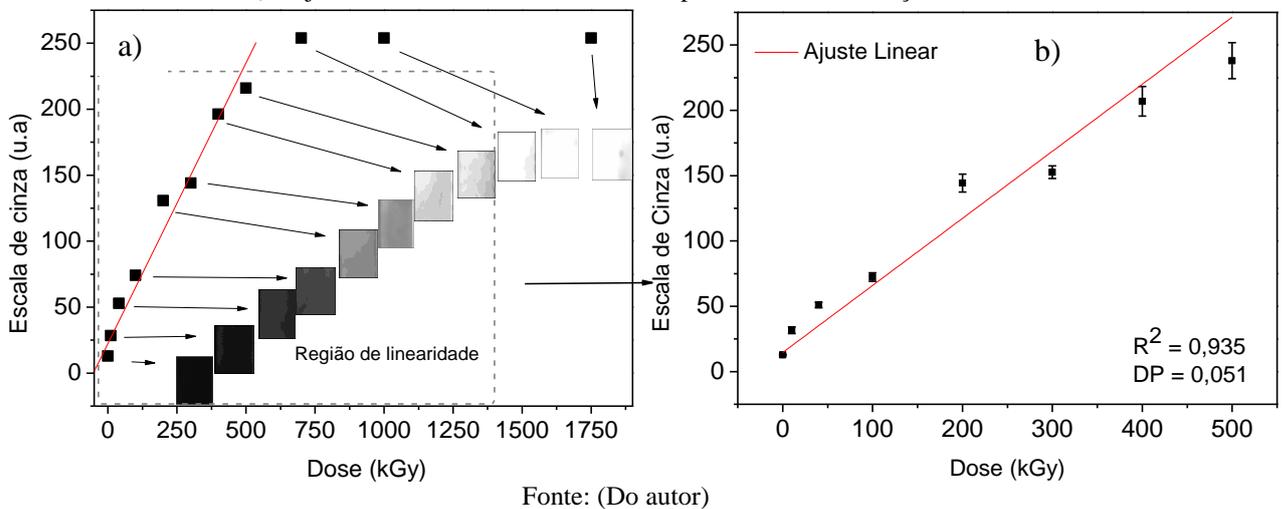
A Figura 4.6, mostra que a partir de 10 kGy de dose de radiação gama é possível identificar visualmente a fotoluminescência do PBAT. Note que este resultado é observado para máquina digital (4.6a) e Hamamatsu (4.6b). Observe a relação entre a intensidade PL e as doses depositadas, onde a intensidade de emissão aumenta drasticamente, ficando evidente em 100 kGy e saturando em torno de 700 kGy. Este resultado deixa claro que o PBAT apresenta um grande potencial de aplicação no campo de dosimetria 2D de altas doses de radiação gama. Por ser biodegradável, de baixo custo e de fácil leitura, ou seja, sem a necessidade de equipamentos caros e sofisticados, este material é promissor neste campo. Uma das possíveis maneiras deste polímero ser utilizado como dosímetro está destacada na Figura 4.7, onde são tiradas fotos de todos os filmes expostos a diferentes doses de radiação e analisadas com auxílio de uma curva de calibração, obtida com um lote pré-irradiado.

Figura 4.7: Sistema dosimétrico proposto para o PBAT



A metodologia dosimétrica apresentada na Figura 4.7, é parecida com a utilizada nos filmes radiocrômicos. Neste tipo de sistema, utiliza-se um scanner e um programa de processamento de imagens como, por exemplo, o *ImageJ*^[80]. Este programa faz a leitura de cada pixel na escala de cinza que varia de 0 a 255, para determinada área selecionada. O programa então tira a média dos valores encontrados da área selecionada na escala de cinza, e com um programa específico, plota-se os diferentes tons adquiridos em função da dose. Tendo em mente esta mesma metodologia dosimétrica, utilizou-se neste trabalho o *ImageJ* para correlacionar os diferentes tons de cinza (Figura 4.6b) dos filmes de PBAT com as diferentes doses de radiação gama administradas no filme. A Figura 4.8 mostra o comportamento dos diferentes tons de cinza das fotos dos filmes tiradas com a câmera Hamamatsu em função da dose.

Figura 4.8: a) Tons de cinza na escala de 0 a 255, das imagens tiradas com a câmera *Hamamatsu* dos filmes de PBAT irradiados com diferentes doses de radiação gama. Em destaque, a região de linearidade entre 0 e 500 kGy e b) o ajuste linear mostrado baixo desvio padrão e alta correlação linear



Note nos resultados apresentados na Figura 4.8 que os filmes de PBAT irradiados não mudam de cor, mas sim a intensidade de emissão. Entretanto, como as fotos foram tiradas no escuro para identificar a luminescência dos filmes, e a câmera *Hamamatsu* obtém imagens em escala de cinza, a impressão é que o filme muda do preto para o branco passando por toda escala de cinza. Conforme destacado na Figura 4.8a, o gráfico parece ser linear até 500 kGy. Na Figura 4.8b é mostrado o ajuste linear realizado até esta faixa de dose, com as respectivas barras de erro. Observe que a partir de 750 kGy começa haver uma saturação do parâmetro utilizado (escala de cinza) em função da dose. Esta saturação é também observada nas fotos apresentadas na Figura 4.6 (inseridas na Figura 4.8). Estes resultados mostram que o PBAT apresentou comportamento característico de um material dosimétrico, ou seja, comportamento de linearidade para uma faixa de dose e a saturação para doses maiores^[65].

Basicamente, o sistema proposto nesta tese, ao invés de utilizar um scanner para o registro das imagens, emprega uma máquina fotográfica para registro dos filmes irradiados. Isso torna o sistema de leitura mais prático e rápido. Além disso, a alta flexibilidade do PBAT aliada ao seu possível range de espessura que pode variar de 20 μm a 200 μm , permitem posicionar o dosímetro em diversos locais com diferentes geometrias, como por exemplo, em superfícies curvas e irregulares, no qual exige o dobramento do dosímetro, proporcionando assim, a possibilidade de fazer dosimetria 2D em diferentes pontos de uma superfície curva. A Figura 4.9 mostra a alta flexibilidade do filme de PBAT, mesmo depois de exposto a 1000 kGy de radiação gama, e sendo excitado com LED ($\lambda_{\text{máx}} = 385 \text{ nm}$).

Figura 4.9: Filme de PBAT exposto a 1000 kGy de radiação gama e sendo excitado por um LED $\lambda_{\text{máx}} = 385 \text{ nm}$, mesmo exposto a uma alta dose de radiação o filme apresenta ser altamente flexível



Fonte: (Do autor)

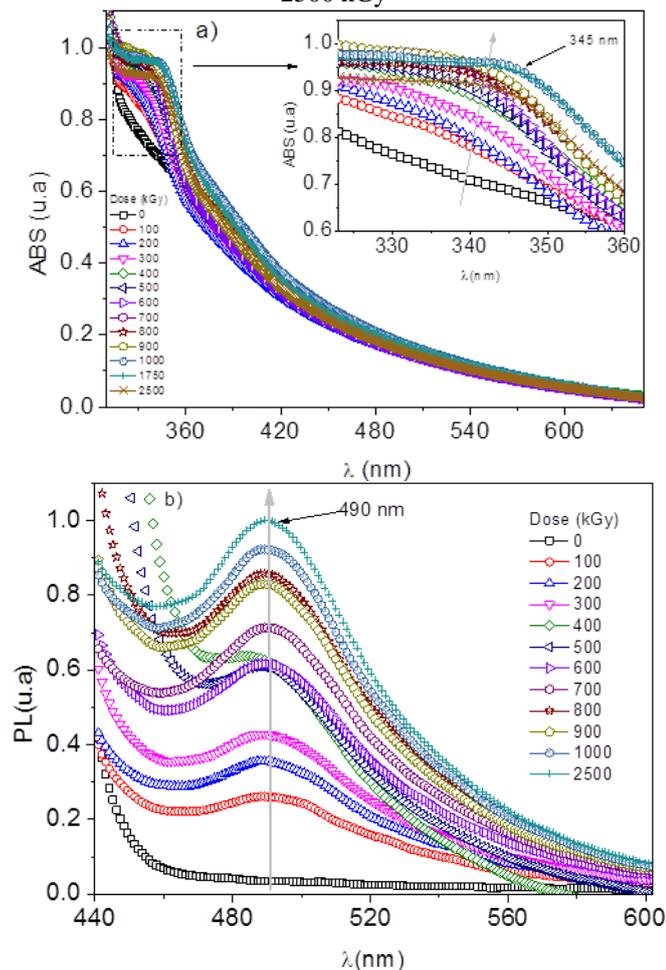
Dado o potencial apresentado pelo PBAT no campo de dosimetria, os próximos resultados estão focados na sua caracterização ótica, com o objetivo de compreender a fotoluminescência radioinduzida deste material e correlacionar as possíveis mudanças ou criação de defeitos na sua estrutura. A caracterização visa tanto ajudar na elucidação dos efeitos da radiação na

estrutura do polímero, como também na análise de aplicação deste novo material fotoluminescente no campo de dosimetria das radiações.

4.2 Espectroscopia de absorção (UV-Vis), PL e PLE do PBAT

A Figura 4.10 mostra os espectros de absorção e de emissão fotoluminescente normalizados, na faixa de 250 nm a 700 nm, de filmes de PBAT irradiados com doses entre 100 kGy e 2500 kGy. As primeiras medidas de PL foram realizadas utilizando o LED azul ($\lambda_{\text{máx}} = 435 \text{ nm}$) como fonte de excitação. Tanto a exposição dos filmes à radiação, quanto as medidas espectroscópicas, foram realizadas em temperatura ambiente.

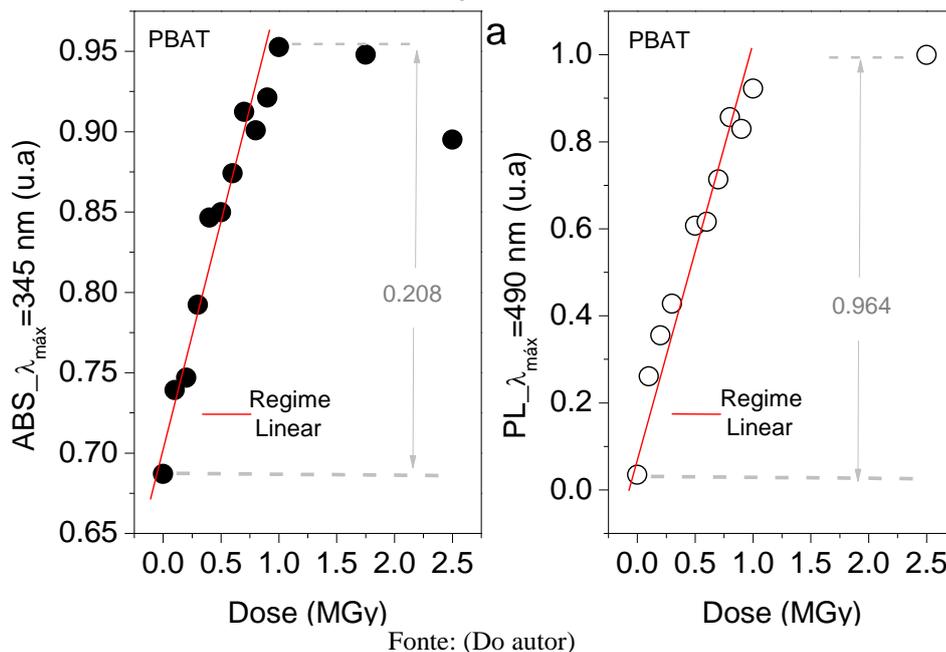
Figura 4.10: Espectro de (a) absorção e (b) emissão fotoluminescente de filmes de PBAT com concentração de $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$ excitados com LED de 435 nm, cujas doses depositadas de radiação gama foram respectivamente de 100 kGy, 200 kGy, 300 kGy, 400 kGy, 500 kGy, 600 kGy, 700 kGy, 800 kGy, 900 kGy, 1000 kGy, 1750 kGy e 2500 kGy



Fonte: (Do autor)

Dos resultados apresentados na Figura 4.10, observa-se que o espectro de absorção (Figura 4.10a) e de fotoluminescência (Figura 4.10b) do filme de PBAT virgem, ou seja, não exposto à radiação ($dose = 0$ Gy) não apresenta bandas de absorção ou de fotoluminescência. À medida que os filmes foram expostos à radiação, começa a surgir uma banda no espectro de absorção entre 315 nm e 360 nm com intensidade máxima em 345 nm ($\lambda_{m\acute{a}x} = 345$ nm), e uma banda no espectro PL entre 600 nm e 440 nm com intensidade máxima em 490 nm ($\lambda_{m\acute{a}x} = 490$ nm). Tais bandas aumentam de intensidade para as crescentes doses de radiação gama. Este resultado era esperado, visto que os dados da Figura 4.6 direcionavam para este comportamento. Para melhor visualizar essas variações, a Figura 4.11 mostra com maiores detalhes a relação entre o aumento nas bandas dos espectros de ABS e PL do PBAT em função das doses para $\lambda_{m\acute{a}x} = 345$ nm e $\lambda_{m\acute{a}x} = 490$ nm, respectivamente.

Figura 4.11: Variação da intensidade de a) absorção e de b) fotoluminescência para os filmes de PBAT expostos a altas doses de radiação gama. A linha vermelha mostra a região de linearidade das intensidades de ABS e PL em função da dose



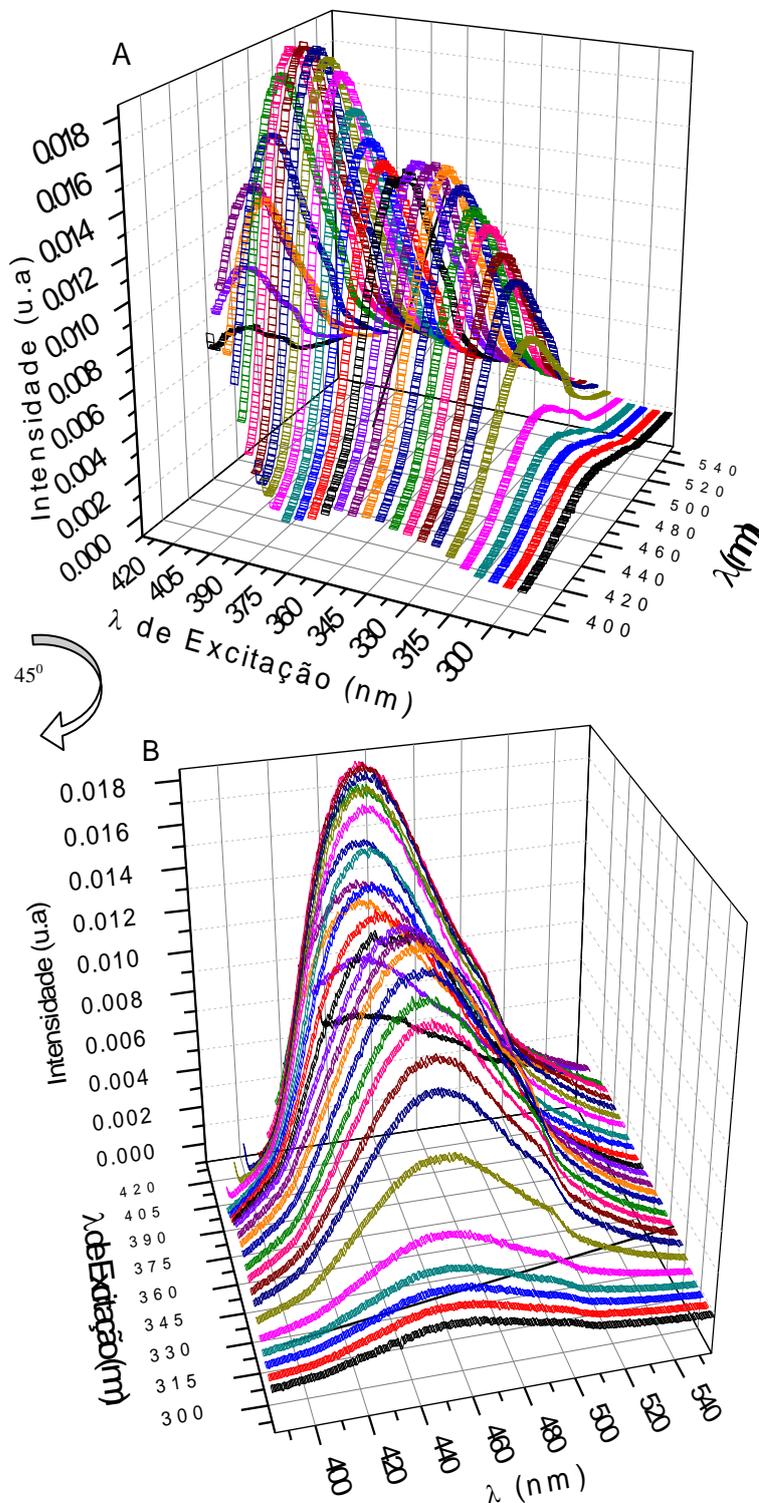
Dos resultados apresentados na Figura 4.11, observa-se que o aumento nas intensidades (destacado pelas setas cinza) de absorção em 345 nm e de fotoemissão em 490 nm foi respectivamente de 0,208 u.a e 0,964 u.a, entre os filmes não irradiados e irradiados com dose de 1000 kGy. Conforme destacado pelas linhas em vermelho, a relação entre dose e intensidade ABS, dose e intensidade PL, mostrou ser linear entre os valores de doses de 0 e 1000 kGy. O valor de coeficiente de correlação linear (R) foi de 0,98675 e 0,98125 para o espectro de ABS (Figura. 4.11a) e PL (Figura 4.11b), respectivamente. Ou seja, ambos

parâmetros mostraram alta dependência linear em função da dose para determinada faixa. Note que os gráficos apresentados nas Figuras 4.8 e 4.11 são parecidos, evidenciando a relação entre as bandas de PL e ABS com os diferentes tons de cinza e verde das fotos apresentadas na Figura 4.6. Apesar dos espectros de absorção e fotoluminescência utilizarem equipamentos relativamente mais sofisticados para obtenção dos dados, os diferentes tons de verde ou de cinza obtidos pelas máquinas fotográficas para correlacionar com a dose, são tão eficientes quanto essas técnicas, em se tratando de fins dosimétricos. A princípio, pelo menos três técnicas poderiam ser utilizadas para dosimetria dos filmes de PBAT, e esta é mais uma das vantagens na proposta de utilização deste material no campo de dosimetria.

Conforme apresentado, primeiramente, utilizou-se o LED azul com emissão máxima em 435 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) como fonte de excitação para a realização de medidas de espectroscopia de fluorescência dos filmes de PBAT (Figura 4.11b). A princípio, este LED foi escolhido para estudar o MEH-PPV disperso na matriz de PBAT (MEH-PPV/PBAT), pois o MEH-PPV absorve na região do violeta e azul do espectro eletromagnético (entre 400 e 500 nm), conforme pode ser visto na Figura 3.2 do Capítulo III. Ou seja, o LED utilizado para excitar o MEH-PPV também excita o PBAT. Entretanto, como estes resultados são pioneiros no estudo do PBAT fotoluminescente, ainda não foi identificado o melhor comprimento de onda para excitar este polímero. Neste sentido, foram realizadas medidas de fotoluminescência excitada (PLE) para obtenção do espectro eletrônico de excitação. Basicamente, as medidas consistem em analisar a variação da intensidade de determinado comprimento de onda de emissão fixo em função do comprimento de onda de excitação, em toda faixa do espectro de absorção do material^[81]. Com isso, é possível identificar quais os comprimentos de onda que excitam o material de forma que sua fotoemissão seja mais intensa. A Figura 4.12 mostra os espectros obtidos das amostras de PBAT irradiadas com 1000 kGy de radiação gama, sendo excitadas por feixe de luz monocromática com $\lambda_{\text{máx}}$ entre 290 nm e 430 nm. O intervalo de varredura entre os feixes foi de 5 nm em 5 nm.

Figura 4.12: A) Filme de PBAT com concentração de $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$ submetido a dose de 1000 kGy de radiação (^{60}Co). Espectro de fotoluminescência de excitação. B) O mesmo espectro rotacionado (45° sentido horário) para melhor visualização do comportamento dos espectros quando excitados com diferentes energias.

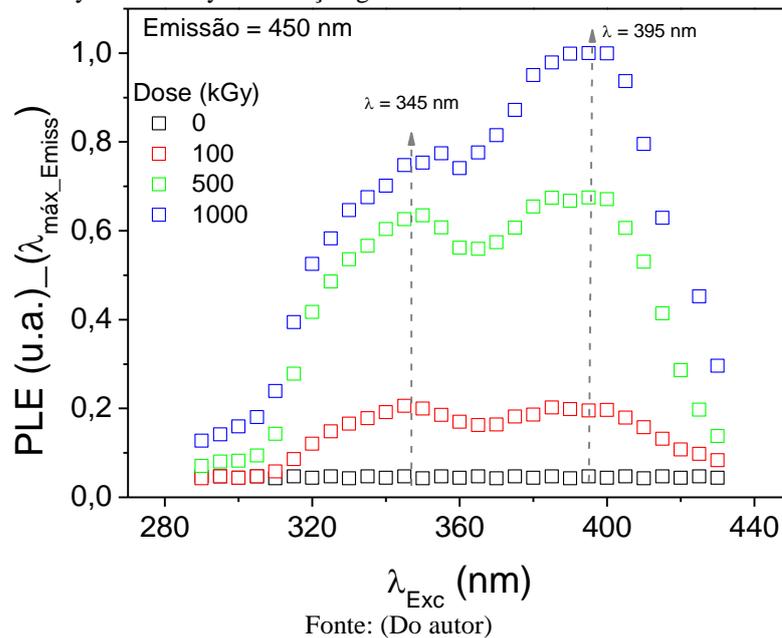
PBAT - 1000 kGy



Fonte: (Do autor)

Os resultados apresentados na Figura 4.12, mostram que, para os diferentes comprimentos de onda de excitação (λ_{Exc}), o filme de PBAT irradiado com 1000 kGy apresenta variações nas intensidades de fotoluminescência. Note que para os menores λ_{Exc} , entre 290 nm e 305 nm, o comprimento de onda máximo de emissão ($\lambda_{m\acute{a}x_Emiss}$) ficou em torno de 450 nm e apresentou baixa intensidade. À medida que o λ_{Exc} cresce, ou seja, passa para valores mais próximos do infravermelho, a intensidade de emissão aumentou, tendo pequena diminuição para λ_{Exc} entre 460 nm e 470 nm e depois continuou aumentando para λ_{Exc} entre 385 nm e 405 nm. Por outro lado, quando λ_{Exc} passou para valores maiores que 405 nm, a intensidade de fotoluminescência diminuiu abruptamente. Para melhor visualizar essas oscilações e analisar o comportamento do comprimento $\lambda_{m\acute{a}x_Emiss}$ em função do λ_{Exc} , selecionou-se o pico de emissão em 450 nm do PBAT para um filme não irradiado e outros três filmes expostos à diferentes doses: 100 kGy, 500 kGy e 1000 kGy, os resultados são apresentados na Figura 4.13.

Figura 4.13: Variação da emissão em 450 nm para λ_{Exc} entre 285 nm e 435 nm de filmes de PBAT exposto as doses de 100 kGy, 500 kGy e 1000 kGy de radiação gama.

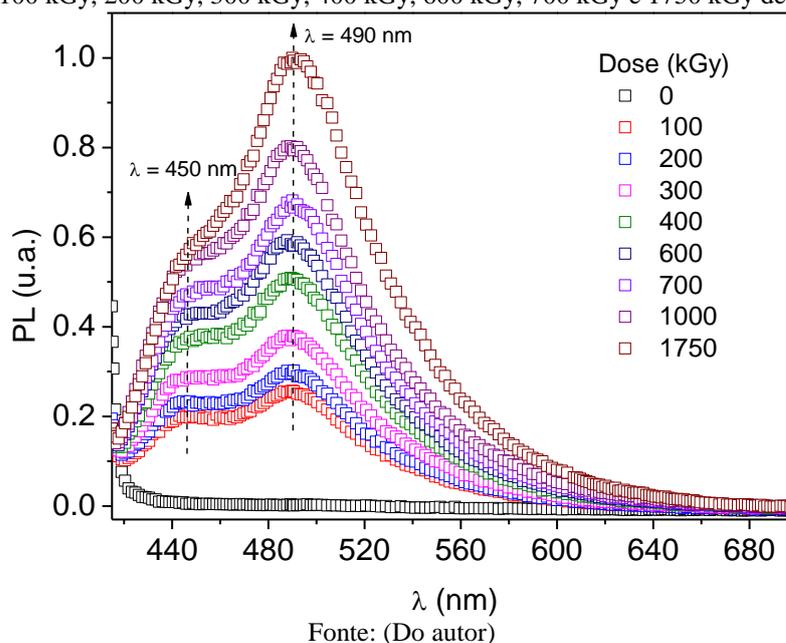


A Figura 4.13 mostra que existem dois picos onde a intensidade de emissão é máxima ($\lambda_{m\acute{a}x_Emiss}$ igual a 450 nm) para os filmes expostos a diferentes doses de radiação gama, λ_{Exc} em 345 nm e 395 nm, conforme indicado na Figura 4.13, pelas linhas pontilhadas. Note que a intensidade de fotoluminescência em 345 nm e 395 nm é praticamente a mesma para os filmes expostos a 100 kGy e 500 kGy, já para o filme exposto a 1000 kGy, o $\lambda_{Exc} = 395$ nm se sobressai em relação a $\lambda_{Exc} = 345$ nm. Estes dados mostram quais são os feixes mais

apropriados para excitar e estudar o PBAT irradiado, e conseqüentemente, utilizá-lo em um possível sistema dosimétrico. Além disso, lasers que emitem na região violeta são de menor custo em relação aos que emitem na região do ultravioleta. Do ponto de vista dosimétrico, este é mais um benefício na utilização deste sistema, abrindo a possibilidade de montar um sistema barato, portátil e de fácil leitura.

Baseado nos resultados da Figura 4.12 e 4.13 adotou-se como fonte de excitação para os próximos lotes de PBAT a serem irradiados, o laser com emissão máxima em 405 nm para realização dos estudos de espectroscopia de fluorescência. A Figura 4.14 mostra o novo gráfico de PL para filmes de PBAT irradiados com diferentes doses e sendo excitados com laser apropriado, $\lambda_{\text{máx}} = 405$ nm.

Figura 4.14: Espectro de fotoluminescência de filmes de PBAT de concentração igual a $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$ e irradiados com doses de 100 kGy, 200 kGy, 300 kGy, 400 kGy, 600 kGy, 700 kGy e 1750 kGy de radiação gama.



Diferentemente do que foi mostrado na Figura 4.10b, onde o PBAT apresentou somente o pico em 490 nm no espectro de PL, a Figura 4.14 mostra que a utilização de uma fonte de excitação apropriada, fez com que o PBAT apresentasse dois picos característicos, em 450 nm e 490 nm. Isto ocorre devido à variação no comprimento de onda de excitação, que corresponde em excitar a espécie em comprimentos de onda em que sua absorvância tenha valores diferentes. Logo, a molécula irá emitir, se for possível absorver a radiação incidente, permitindo assim que a mesma seja elevada a algum de seus estados eletrônicos excitados. Além disso, implicará em emissões mais intensas se o comprimento de onda de excitação

corresponder à transição de alta probabilidade de ocorrência, ou seja, a uma banda de absorção de grande intensidade^[81].

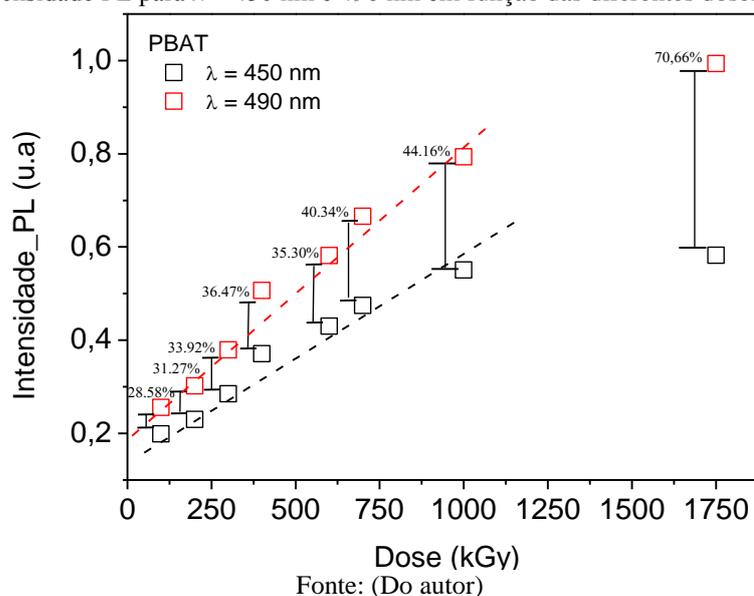
Outra maneira de visualizar a importância de excitar espécies emissoras com uma fonte ideal é visualizando a lei de Bouguer – Lambert Beer, também conhecida como Lei de Beer:

$$I_t = I_0 e^{-\varepsilon cb} \quad (4.1)$$

onde I_t e I_0 representam a intensidade de luz transmitida e incidentes, respectivamente, (ε) representa a absorvidade molar, c a concentração e b a espessura do absorvedor. A absorvidade molar (ε), depende da substância, temperatura, solvente e do comprimento de onda utilizado para a excitação da amostra^[82]. Ou seja, para a mesma espessura do absorvedor (Equação 4.1), quanto maior o valor de ε , maior a sensibilidade do método empregado, pois maior é a taxa de absorção observada e mais sensível o método espectrofotométrico^[82]. Logo, o ideal é trabalhar com uma radiação monocromática que corresponde ao máximo de absorção da espécie a ser determinada.

Conforme apresentado nas fotos dos filmes de PBAT expostos, a diferentes doses (Figura 4.6), a intensidade fotoluminescente ficou bastante intensa a partir de 100 kGy. Com a utilização da fonte ideal, os processos de absorção e emissão do material foram aprimorados, corroborando para uma melhor sensibilidade dosimétrica dos materiais para doses mais baixas (menores que 100 kGy), e intensificando para doses onde a luminescência foi melhor detectada (maiores que 100 kGy). Além disso, caso a dosimetria seja realizada pelos gráficos de PL, pode-se escolher um dos dois picos em um sistema de calibração, pois ambos são lineares na faixa de 0 a 700 kGy, conforme apresentado na Figura 4.15. Esta mesma figura apresenta a diferença de intensidade entre os dois picos.

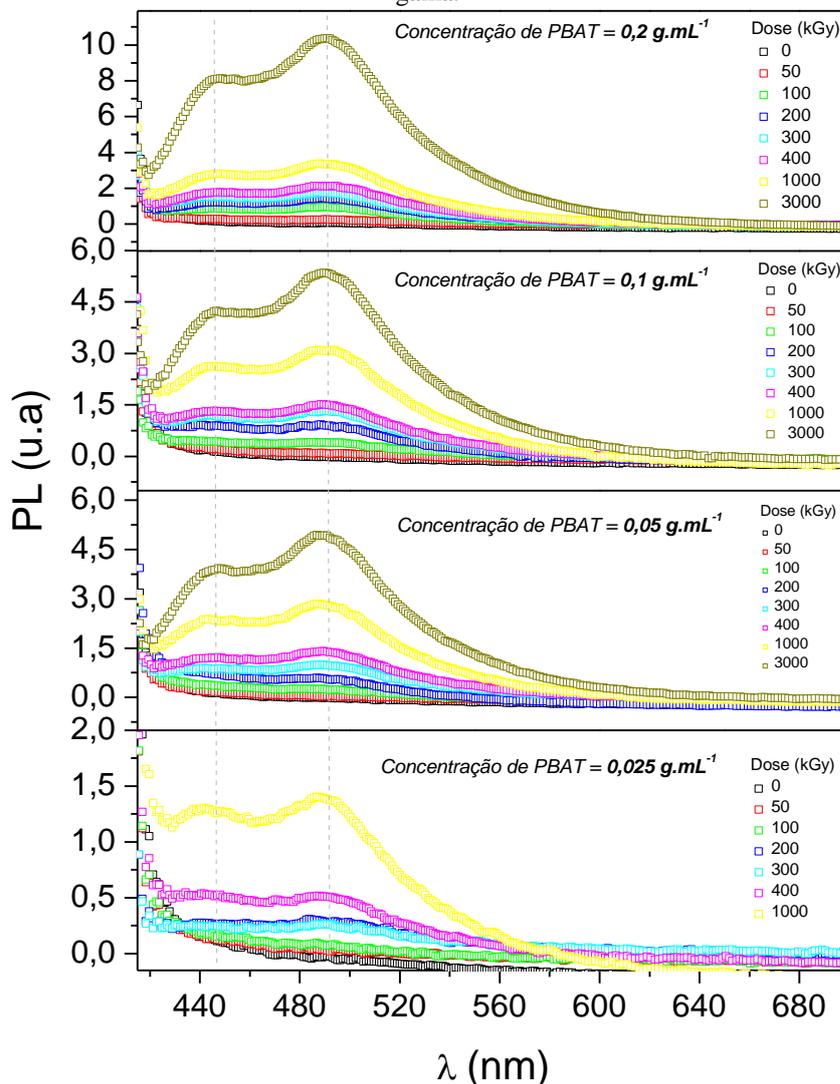
Figura 4.15: Intensidade PL para $\lambda = 450$ nm e 490 nm em função das diferentes doses de radiação gama



Os resultados apresentados na Figura 4.15 mostram que a dosimetria pode ser realizada tanto em função de $\lambda = 450$ nm ou $\lambda = 490$ nm. Observe, à medida que a dose de radiação aumenta, a discrepância de intensidade entre os picos de 490 nm e 450 nm no espectro de PL também aumenta, sendo a diferença de 28,58% para dose de 100 kGy e 70,66% para dose de 1750 kGy. Acredita-se que esta diferença pode estar relacionada com o número crescente de reticulação na estrutura do polímero, que aumenta em função da dose de radiação administrada. Estes resultados serão abordados e discutidos nos próximos itens.

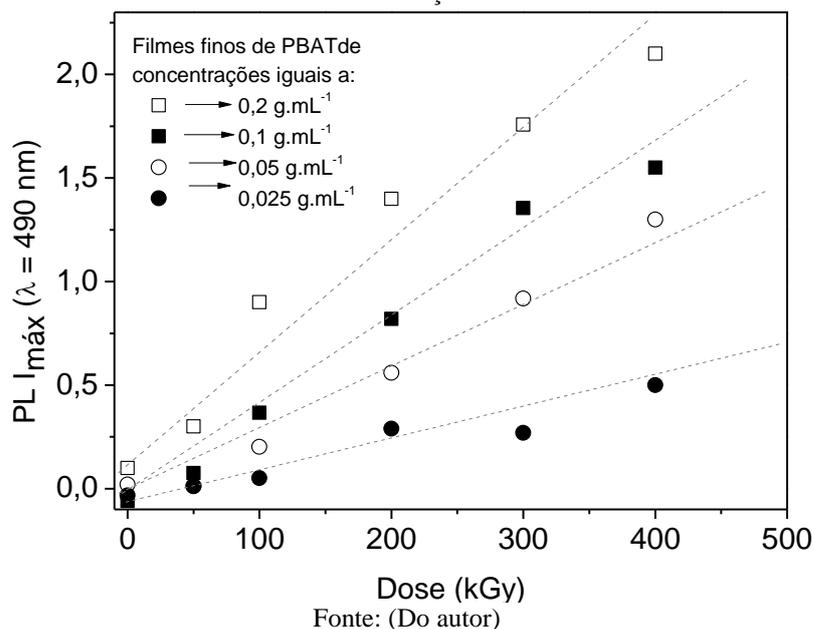
Além da utilização de um laser apropriado, outros parâmetros como espessura e concentração do polímero influenciam na sua intensidade de absorção e emissão (Equação 4.1). Visando diferentes curvas dose-resposta dos filmes de PBAT com o objetivo de melhorar seu desempenho, tal como a sensibilidade à dose, e ao mesmo tempo mantendo o filme com boas propriedades mecânicas, foram preparados filmes com diferentes concentrações e irradiados com doses numa faixa entre 50 kGy e 1000 kGy. Espera-se ajustar as sensibilidades dos filmes para os diferentes intervalos de dose de acordo com sua aplicabilidade no campo de dosimetria de altas doses (> 1 kGy). Por exemplo, doses utilizadas na irradiação de alimentos, cuja dose máxima é em torno de 10 kGy^[83], até doses em torno de 1000 kGy utilizadas para coloração de gemas e melhoramento de polímeros. Para tanto, foram preparados filmes com concentração de 0,2 g.mL⁻¹, 0,1 g.mL⁻¹, 0,05 g.mL⁻¹ e 0,025 g.mL⁻¹. Os resultados de PL são apresentados na Figura 4.16.

Figura 4.16: Espectro de fotoluminescência obtido de diferentes filmes de PBAT com concentrações variando entre (a) 0,2 g.mL⁻¹, (b) 0,1 g.mL⁻¹, (c) 0,05 g.mL⁻¹ e (d) 0,025 g.mL⁻¹ em função de altas doses de radiação gama.



Nos gráficos apresentados na Figura 4.16, observa-se os mesmos aumentos de intensidades para $\lambda_{\text{máx}} = 450 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ expostos às altas doses. Contudo, observa-se que tais aumentos são mais pronunciados para os filmes de maiores concentrações, como por exemplo, o filme de concentração de 0,2 g.mL⁻¹ e irradiado com 400 kGy. Este filme apresentou aproximadamente intensidade PL duas vezes maior em relação ao filme de concentração igual a 0,1 g.mL⁻¹. A Figura 4.17 mostra, com maiores detalhes, os deslocamentos para $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ em função da dose para os filmes confeccionados com diferentes concentrações.

Figura 4.17: Intensidade PL em função da dose (0 a 400 kGy) para um conjunto de filmes de diferentes concentrações.



Na Figura 4.17, observa-se o mesmo comportamento dos valores de comprimento de onda máximos para a fotoluminescência, obtidos para as diferentes concentrações de PBAT. Ou seja, tais parâmetros aumentam com a exposição dos filmes à radiação. Note que nas curvas apresentadas para concentração de PBAT menor que 0,1 g.mL⁻¹, existe uma fraca dependência da dose, ou baixa sensibilidade em toda faixa de dose administradas. Por outro lado, filmes de concentração 0,2 g.mL⁻¹ mostraram boa sensibilidade. A Tabela 4.1 mostra de forma detalhada os dados dos ajustes lineares para diferentes concentrações, em função das doses administradas. Um dado interessante mostrado nesta tabela é o aumento do coeficiente angular com o aumento da concentração dos filmes. Este resultado abre a possibilidade de se "sintonizar" as curvas dose x intensidade PL deste material, como um dosímetro proposto por meio da sua manipulação da quantidade em massa por unidade de área do PBAT, isto é, alteração da concentração do material em clorofórmio. Observe que, apesar dos filmes de concentração igual a 0,5 g.mL⁻¹ e 0,025 g.mL⁻¹ apresentarem baixo desvio padrão, eles mostraram baixa sensibilidade (coeficiente angular). Por outro lado, os filmes com concentração igual ou maior a 0,5 g.mL⁻¹ apresentaram maior coeficiente angular, ou seja, o aumento da concentração implicou na produção de filmes mais sensíveis à radiação.

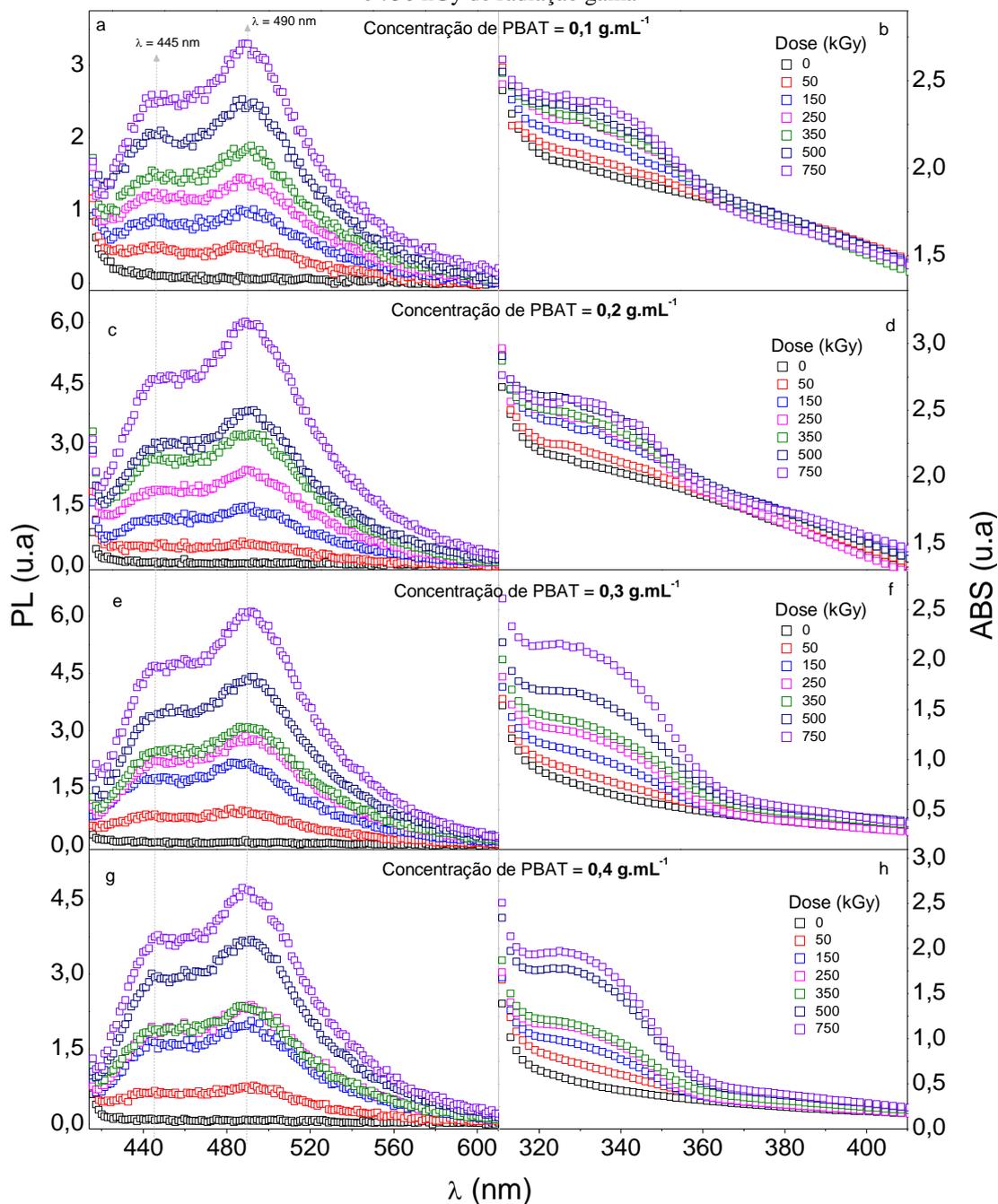
Tabela 4.1: Dados do ajuste linear dos filmes de diferentes concentrações de PBAT irradiados com diferentes doses de radiação gama

Dados (Ajuste Linear)	Concentração dos filmes (g.mL ⁻¹)			
	0,2	0,1	0,05	0,025
R ²	0,9806 2	0,99234	0,99242	0,96839
SD	0,11423	0,06028	0,04695	0,03747
Coefficiente angular	0,00509	0,00431	0,00338	0,0013

Fonte: Do autor

Baseado nos resultados da Figura 4.17 e da tabela 4.1, os filmes de 0,025 g.mL⁻¹ e 0,05 g.mL⁻¹ foram descartados. Em contrapartida, foram confeccionados mais filmes com concentrações de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 g.mL⁻¹. A concentração de 0,4 g.mL⁻¹ foi a máxima alcançada nas condições de preparação dos filmes propostos neste trabalho, conforme detalhado no item 3.2.2 (Capítulo III). Espera-se que aumentando a concentração dos filmes, a sensibilidade destes à radiação cresça ainda mais. As curvas de ABS e PL para os filmes com as novas concentrações estão apresentadas na Figura 4.18.

Figura 4.18: Espectro fotoluminescência e absorção e dos filmes de PBAT com concentração de a) 0,1 g.mL⁻¹, b) 0,2 g.mL⁻¹, c) 0,3 g.mL⁻¹ e d) 0,4 g.mL⁻¹. Expostos a doses de 50 kGy, 150 kGy, 250 kGy, 350 kGy, 500 kGy e 750 kGy de radiação gama



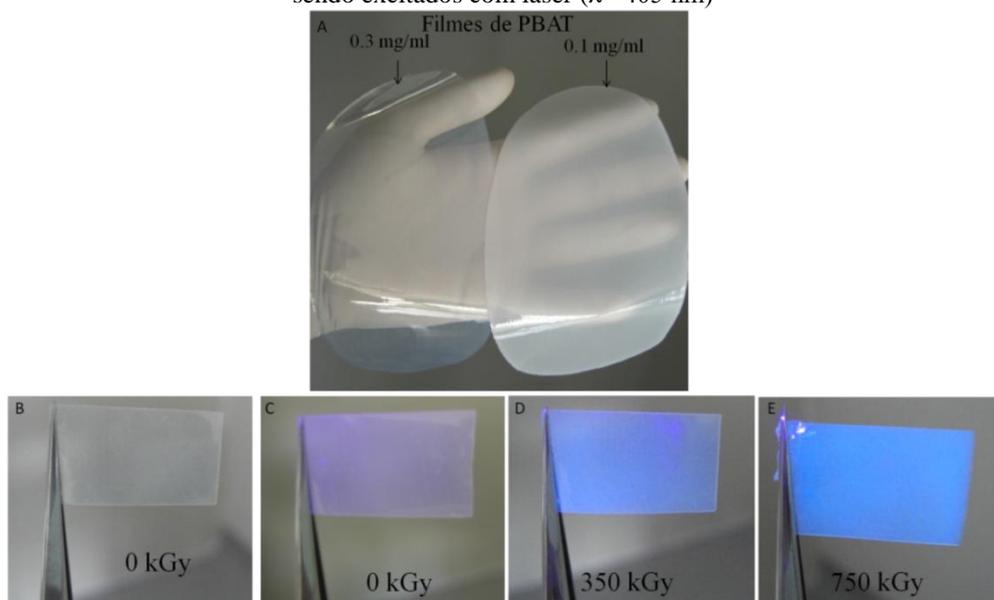
Fonte: (Do autor)

A Figura 4.18 mostra os espectros de ABS e PL para os filmes poliméricos com as respectivas concentrações, expostos às doses de 50 kGy, 150 kGy, 250 kGy, 350 kGy, 500 kGy e 750 kGy de radiação gama. Nestes gráficos, observa-se os mesmos aumentos das intensidades nos $\lambda_{m\acute{a}x}$'s (445 nm e 490 nm) e das intensidades de ABS (em 330 nm), para as crescentes doses de radiação gama. Contudo, tais aumentos são os mesmos para concentração de PBAT = 0,2 g.mL⁻¹ e 0,3 g.mL⁻¹, apresentando para maior dose (750 kGy) intensidade PL ($\lambda = 490$ nm) de

6,0 u.a e ABS ($\lambda = 330 \text{ nm}$) de 2,5 u.a para ambas concentrações. Para concentração de PBAT = $0,4 \text{ g.mL}^{-1}$, as intensidades PL e a ABS diminuíram, sendo 4.8 u.a ($\lambda = 490 \text{ nm}$) e 2,0 u.a ABS ($\lambda = 330 \text{ nm}$), respectivamente. Observe na equação 4.1 que a intensidade da banda de absorção irá sempre aumentar com a concentração da amostra, mas não necessariamente este aumento será de modo linear. No caso de soluções muito concentradas, pode haver desvio da linearidade, neste caso, a lei de Lambert-Beer deixou de ser obedecida, isto é, a absorbância não é direta e linearmente proporcional à concentração^[82].

Os filmes de concentração maior ou igual a $0,3 \text{ g.mL}^{-1}$, ficaram translúcidos, enquanto que os filmes de concentração menor ou igual a $0,2 \text{ g.mL}^{-1}$, apresentaram aspecto leitoso. Este resultado pode ser observado no espectro de ABS, onde a banda de absorção para essas concentrações (concentração $\geq 3,0 \text{ g.mL}^{-1}$) é mais pronunciada. Isso ocorre porque não existe absorção em toda faixa do espectro visível, exceto na banda formada pela radiação. Além disso, os filmes de concentração de $0,3 \text{ g.mL}^{-1}$ apresentaram maior intensidade PL e ABS. A Figura 4.19 mostra três fotos de filmes de PBAT de concentração igual a $0,3 \text{ g.mL}^{-1}$, sendo um virgem (dose = 0 kGy) e outros dois expostos a 350 kGy e 750 kGy de dose e excitados com laser ($\lambda = 405 \text{ nm}$).

Figura 4.19: Filmes de PBAT com concentração igual a A) $0,3 \text{ g.mL}^{-1}$ e $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$. B) Filme de PBAT de concentração igual a $0,3 \text{ g.mL}^{-1}$ não irradiado, C) sendo excitado e filmes expostos a D) 350 kGy e F) 750 kGy sendo excitados com laser ($\lambda = 405 \text{ nm}$)

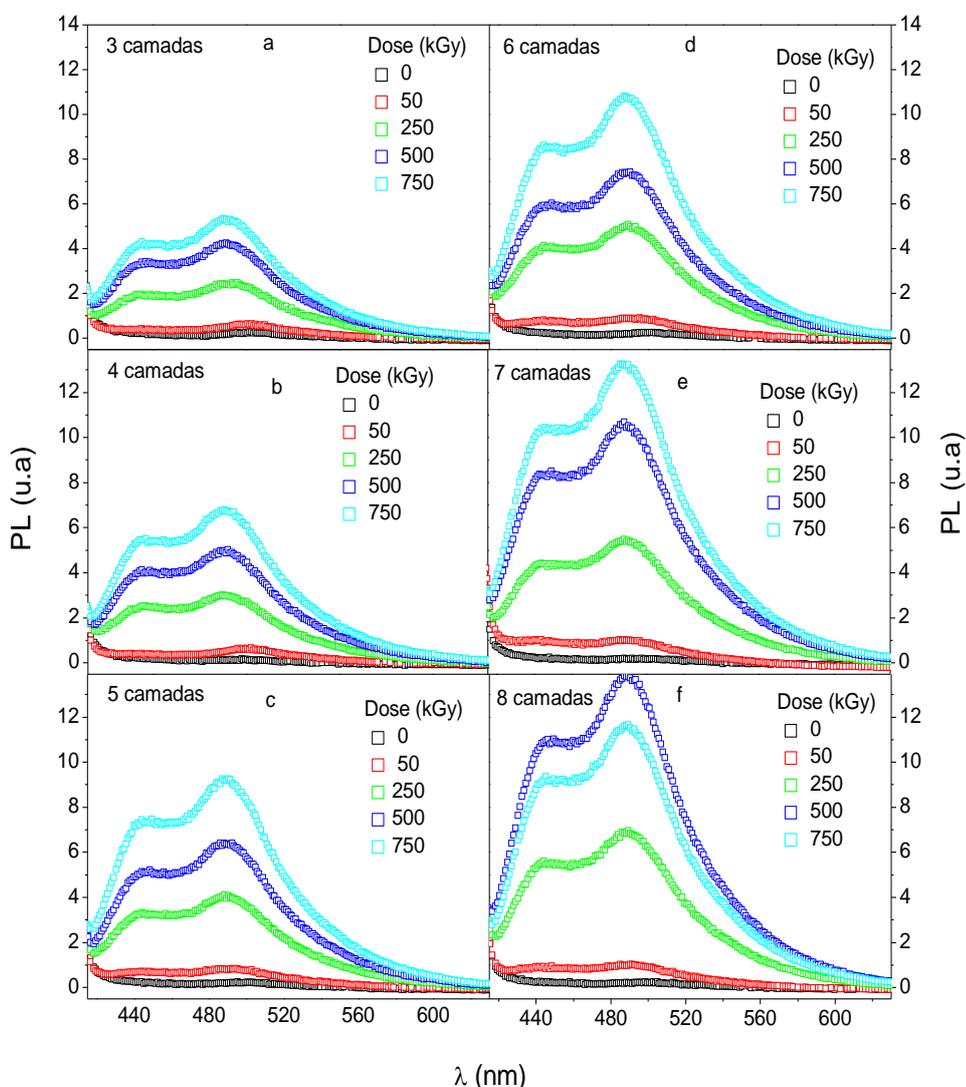


Fonte: (Do autor)

Tomando por base os resultados apresentados na Figura 4.18, 4.19 e suas respectivas discussões, utilizou-se para irradiação dos novos lotes dos filmes de PBAT, filmes com

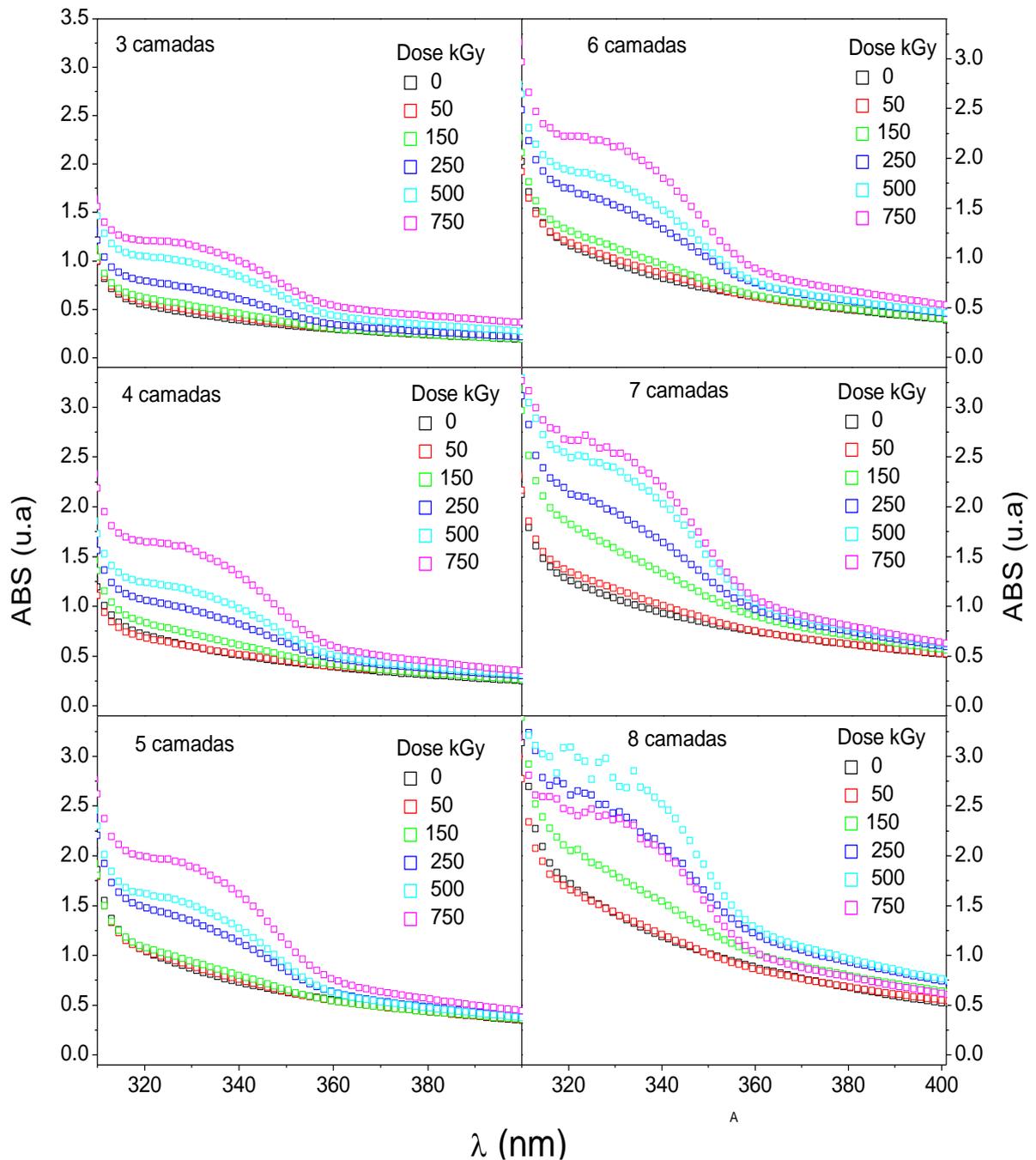
concentração de $0,3 \text{ g.mL}^{-1}$, para investigar a influência das doses de radiação gama em diferentes lotes de amostras nas curvas de resposta dose-intensidade dos filmes fabricados. Logo, foram preparados novos filmes com concentração de $0,3 \text{ mg.mL}^{-1}$, mas com diferentes número de camadas. Foram produzidos filmes com camadas (38 μm de espessura), 4 camadas (49 μm de espessura), 5 camadas (61 μm de espessura), 6 camadas (75 μm de espessura), 7 camadas (106 μm) e 8 camadas (130 μm de espessura), utilizando a técnica *wire-bar coating*. Os espectros de PL e ABS para os filmes expostos às doses de 50 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 750 kGy são apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21. O aumento da intensidade PL depende, além da concentração, das condições de excitação e da espessura do filme^[84].

Figura 4.20: Espectro de PL para os filmes de 3, 4, 5, 6, 7 e 8 camadas, expostos as doses de 50 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 750 kGy de dose de radiação gama



Fonte: (Do autor)

Figura 4.21: Espectro de ABS para os filmes de 3, 4, 5, 6, 7 e 8 camadas expostos as doses de 50 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 750 kGy de dose de radiação gama

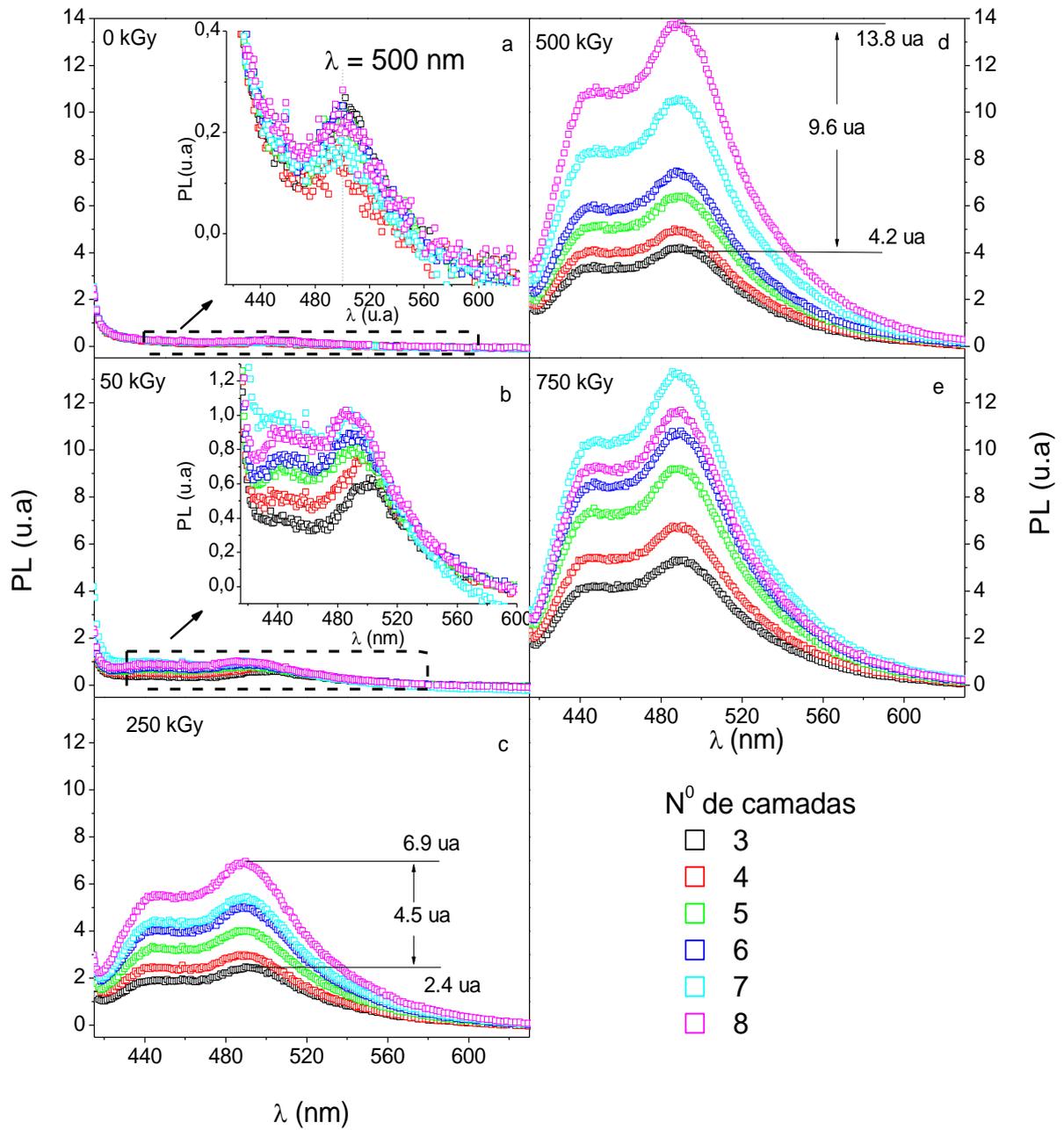


As Figuras 4.20 e 4.21 mostram que a espessura influencia diretamente no aumento da intensidade PL e ABS dos filmes poliméricos expostos às diferentes doses de radiação. Por exemplo, quando se analisa e compara a curva PL dos filmes fabricados com 8 camadas e expostos a dose de 250 kGy (Fig. 4.20f), sua intensidade de PL é praticamente a mesma do filme de 6 camadas exposto a 500 kGy (Fig. 4.20d) de radiação gama, ou seja, exposto ao dobro de dose. O mesmo resultado é apresentado entre as curvas PL para o filme de 3

camadas (Figura 4.20a) e 7 camadas (4.20e) expostos as doses de 750 kGy e 250 kGy, respectivamente. Note que mesmo havendo uma diferença de 500 kGy de dose, os filmes de diferentes espessuras apresentaram a mesma intensidade PL. Pode-se considerar que o aumento da espessura compensou a menor dose recebida, equilibrando assim o efeito final nas propriedades óticas do filme.

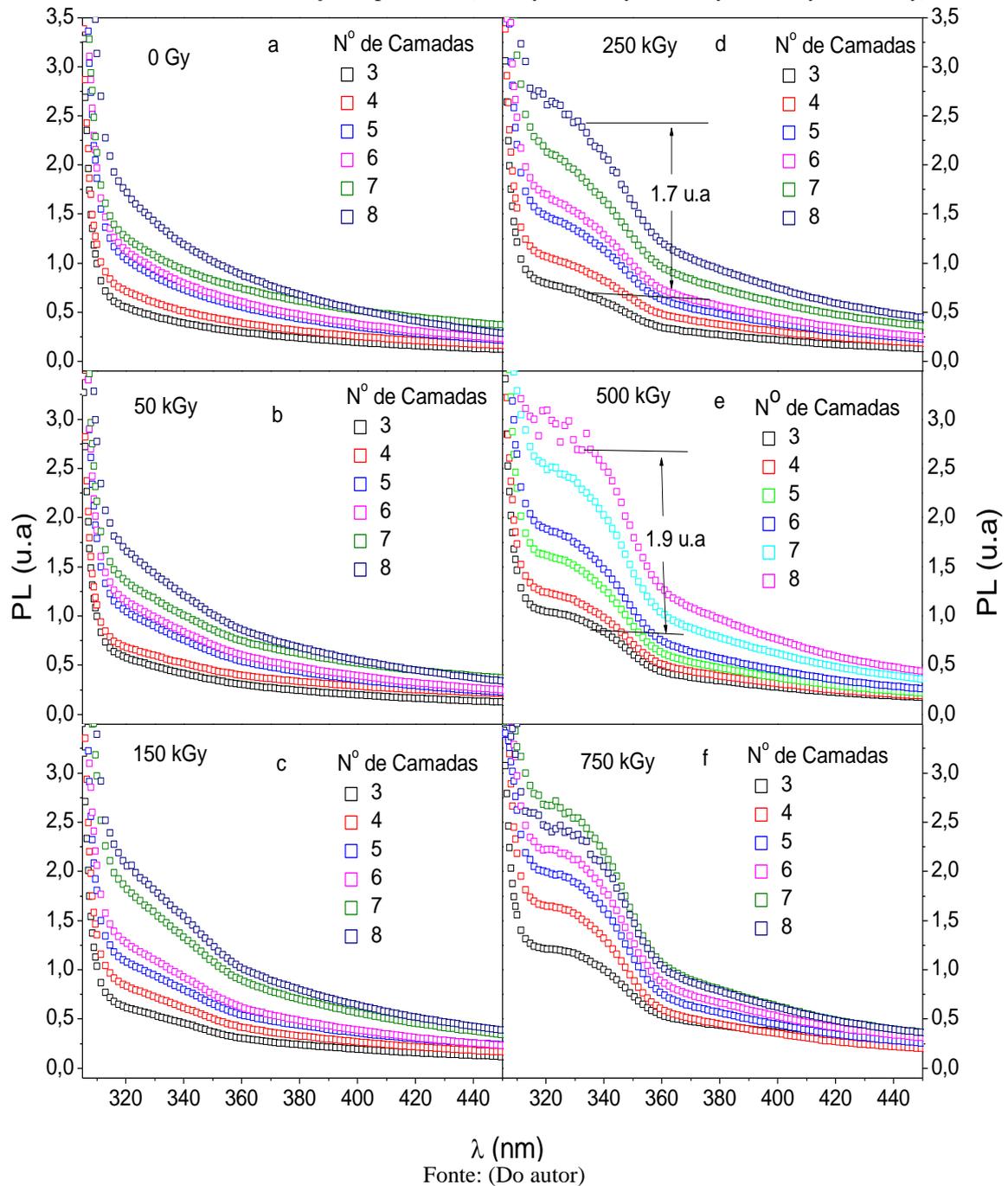
Para melhor visualizar a influência da espessura na intensidade PL dos filmes expostos às mesmas doses, plotou-se os gráficos de PL e ABS, apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21, em função das espessuras dos filmes, não em função da dose como apresentado nessas Figuras. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.22 e 4.23. Observe nas variações destacadas na Figura 4.22c, que a mudança de intensidade PL entre os filmes de 3 e 8 camadas é de 4.5 u.a, ou seja, a intensidade PL do filmes de 8 camadas é 2.9 vezes maior que a dos filmes de 3 camadas. Resultado semelhante pode ser observado para os filmes de PBAT expostos a 500 kGy (Figura 4.22d), onde a variação de PL para $\lambda_{\text{máx}}$ foi 3.9 u.a, representando um aumento de 3.5 vezes na intensidade PL entre o filme preparado com 8 camadas e 3 camadas. O mesmo resultado pode ser visualizado nos espectros de ABS da Figura 4.23c e 4.23d.

Figura 4.22: Variação da intensidade nos espectros de PL em função do número de camadas (espessura) para as mesmas doses de radiação depositadas (50 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 750 kGy)



Fonte: (Do autor)

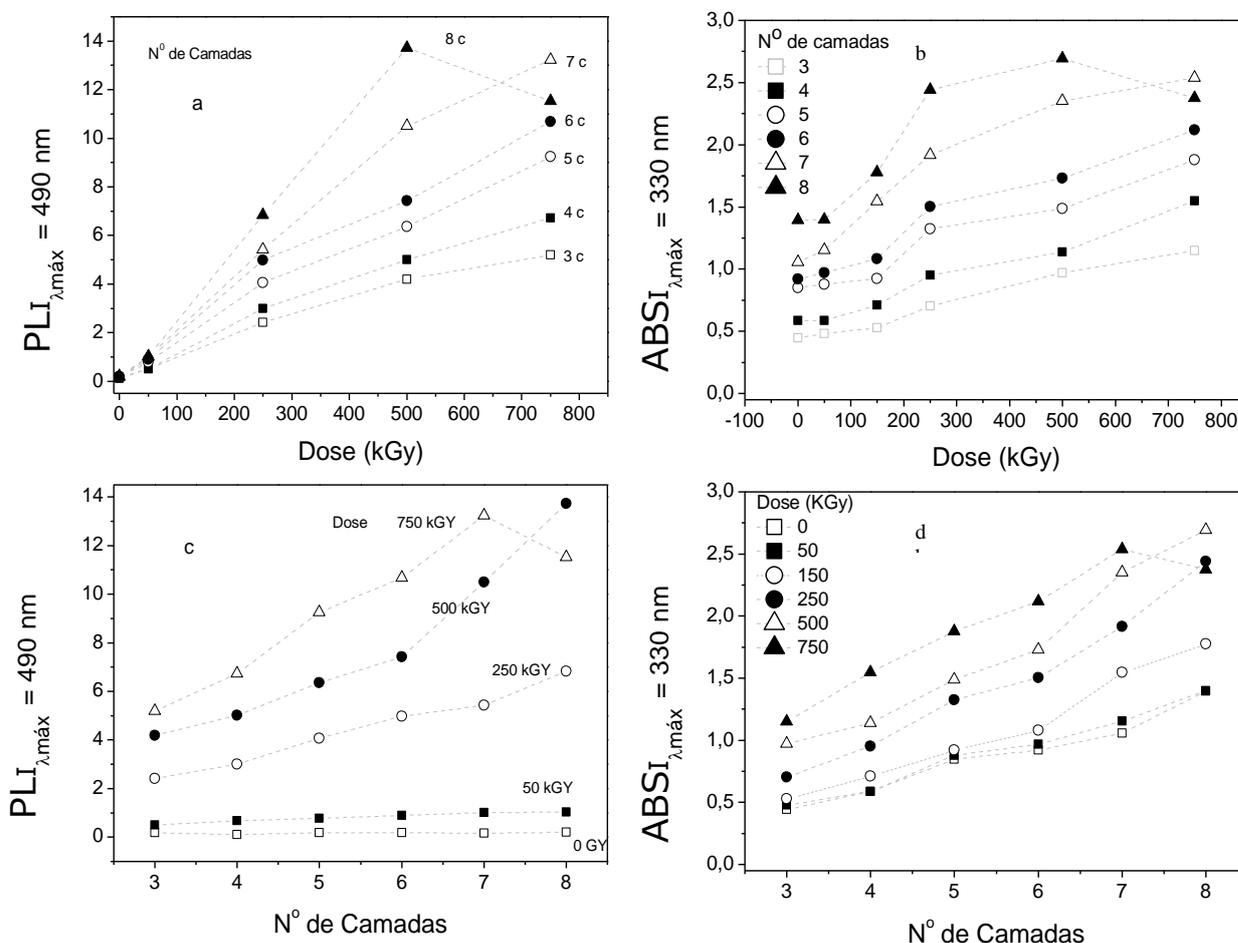
Figura 4.23: Variação da intensidade nos espectros de ABS em função do número de camadas (espessura) para as mesmas doses de radiação depositadas (50 kGy, 150 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 750 kGy)



Fonte: (Do autor)

Para melhor visualizar a variação dos espectros apresentados nas Figuras 4.22 e 4.23, a Figura 4.24 mostra a evolução dos parâmetros de fotoluminescência e absorção para $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ e 330 nm , respectivamente. Observe que as Figuras 4.24a e 4.24b apresentam os dados relacionados com o número de camadas em função da dose, enquanto que as Figuras 4.24c e 4.24d apresentam a evolução dos parâmetros da dose em função do número de camadas.

Figura 4.24: Evolução dos parâmetros para a) $PLI_{\lambda_{\text{máx}}} = 490 \text{ nm}$ e b) $ABSI_{\lambda_{\text{máx}}} = 330 \text{ nm}$ para as diferentes camadas em função da dose, para c) $PLI_{\lambda_{\text{máx}}} = 490 \text{ nm}$ e d) $ABSI_{\lambda_{\text{máx}}} = 330 \text{ nm}$ para os filmes expostos as diferentes doses em função das camadas



Fonte: (Do autor)

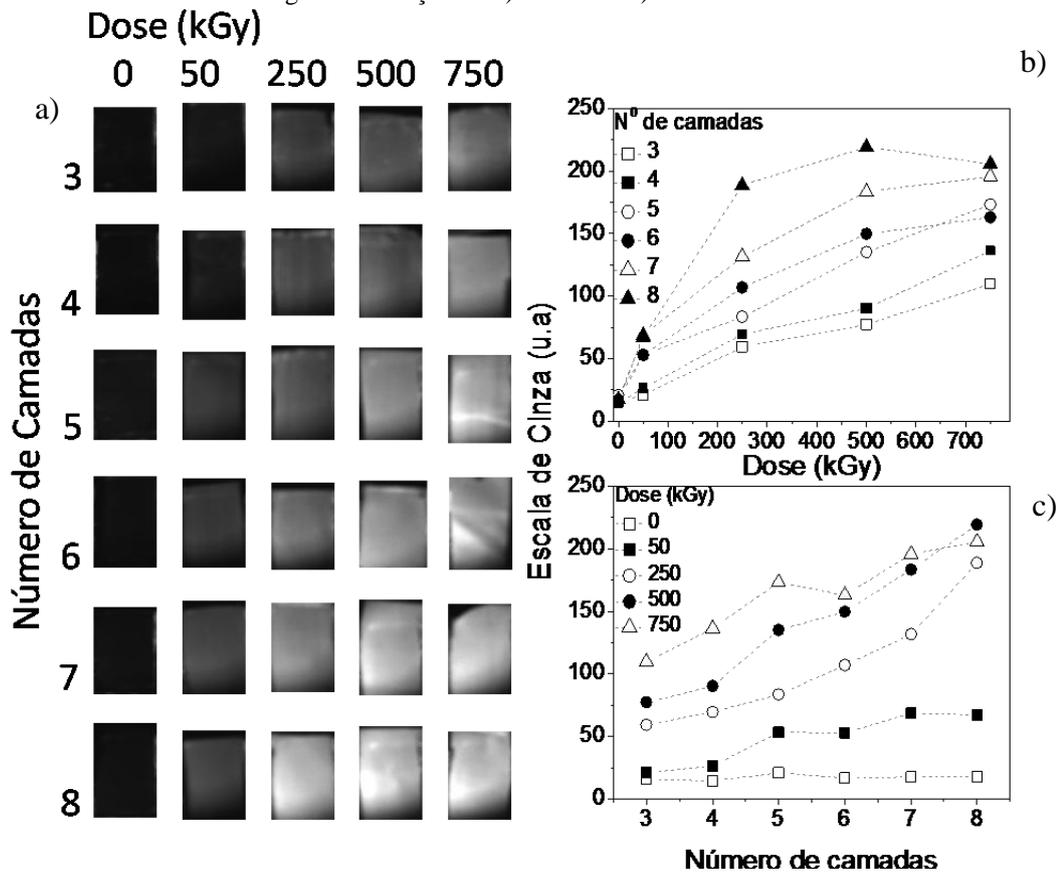
Oos resultados apresentados na Figura 4.16 até a Figura 4.24, deixam claro que tanto a concentração quanto a espessura dos filmes confeccionados interferem na intensidade dos espectros de fotoluminescência e absorção. Baseando-se nesses gráficos, os filmes considerados ideais para estudo nesta tese, que apresentaram alta intensidade PL para as diferentes doses administradas, foram os filmes com concentração igual $0,3 \text{ g.mL}^{-1}$ e de 7 ou 8 camadas, ou seja, espessura entre $100 \mu\text{m}$ a $130 \mu\text{m}$.

De acordo com a Lei de Beer (Equação 4.1), tanto a espessura como a concentração do elemento absorvedor aumentam a intensidade dos espectros de absorção, em essência, tais parâmetros aumentam o número de partículas que interagem com a luz de excitação^[82]. Entretanto, a Lei de Beer se refere ao aumento da concentração ou da espessura do material que interage absorvendo a luz de excitação. No caso dos filmes de PBAT, a concentração e a espessura das amostras estão aumentando a quantidade em massa do polímero, e não os

defeitos responsáveis pela absorção e emissão de luz. Sabe-se que o material torna-se fotoluminescente depois de irradiado, ou seja, os defeitos ou as mudanças na estrutura do PBAT são criados pela irradiação da amostra. Como o material de maior espessura possui maior massa, a probabilidade de interação com a radiação e a grande quantidade de material, proporcionam a criação de um número maior de defeitos que estão relacionados com os espectros de absorção. Em outras palavras, a espessura e a concentração do polímero aumentam a densidade de defeitos responsáveis pela fotoemissão do PBAT, intensificando assim, os espectros de absorção e consequentemente os de PL do PBAT.

Conforme apresentado nas Figuras 4.23 até 4.24, a espessura dos filmes intensificou os espectros de absorção e de fotoluminescência. Para melhor visualizar a influência deste parâmetro sobre a luminescência das amostras, foram tiradas fotos com a câmera Hamamatsu dos filmes de PBAT, em função da dose e da espessura. A Figura 4.25 mostra as fotos dos filmes e as curvas dos tons de cinza em função da espessura e da dose.

Figura 4.25: a) Fotos dos filmes de PBAT tiradas em função da espessura e dose de radiação gama. Tons de cinza das imagens em função da b) dose e do c) número de camadas.

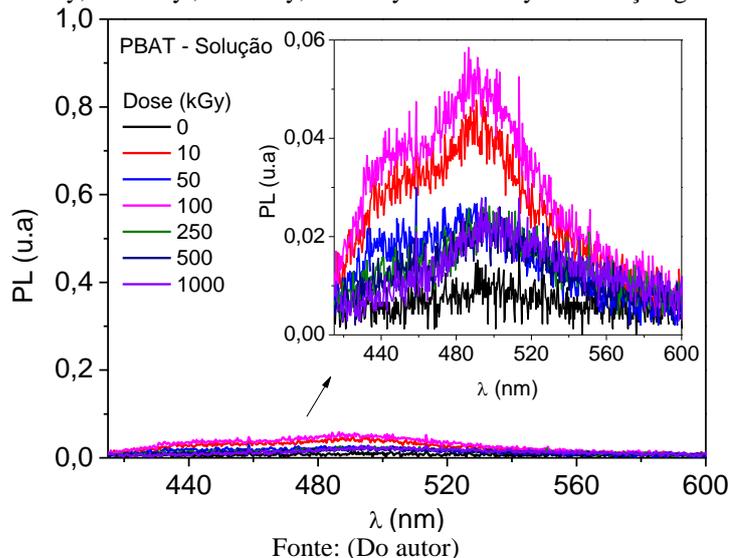


Fonte: (Do autor)

A Figura 4.25 deixa clara a influência da espessura na intensificação da emissão das amostras de PBAT. Observe que, para a dose de 50 kGy, não é possível identificar a emissão dos filmes de 3 e 4 camadas. Entretanto, a partir de 5 camadas a emissão pode ser percebida, ou seja, filmes com espessuras acima de 50 μm apresentam emissão com dose a partir de 50 kGy de radiação gama. Este resultado possibilita ampliar a faixa de aplicação dos filmes para irradiações onde se utiliza doses de até 100 kGy de radiação gama. Note que, para os filmes de até 6 camadas, a dose de 750 kGy praticamente não saturou a escala, por outro lado, os filmes de 7 e 8 camadas saturaram a partir de 500 kGy e 250 kGy, respectivamente. Já o filme de 8 camadas apresenta fotoluminescência à partir de 50 kGy e satura em 250 kGy, ou seja, o PBAT com 8 camadas possui alta sensibilidade entre 0 e 250 kGy. Este resultado junto com as variações nos espectros PL e ABS apresentadas na Figura 4.24, mostra que é possível ampliar o range de aplicação do PBAT controlando apenas sua espessura.

Além de irradiar os filmes com espessuras e concentrações variadas produzidas por diferentes técnicas de processamento, também foram expostos a altas doses de radiação gama, soluções de PBAT com concentração igual a $0,3 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. O principal objetivo foi identificar se as amostras de PBAT em solução também se tornariam fotoluminescente, assim como ocorreu com os filmes. Os resultados são apresentados na Figura 4.26.

Figura 4.26: Solução de PBAT em clorofórmio de concentração igual a $0,3 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ exposto as doses de 10 kGy, 50 kGy, 100 kGy, 250 kGy, 500 kGy e 1000 kGy de radiação gama



Conforme apresentado na Figura 4.26, as amostras de soluções de PBAT expostas as diferentes doses de radiação gama, apresentaram intensidade fotoluminescente muito baixa.

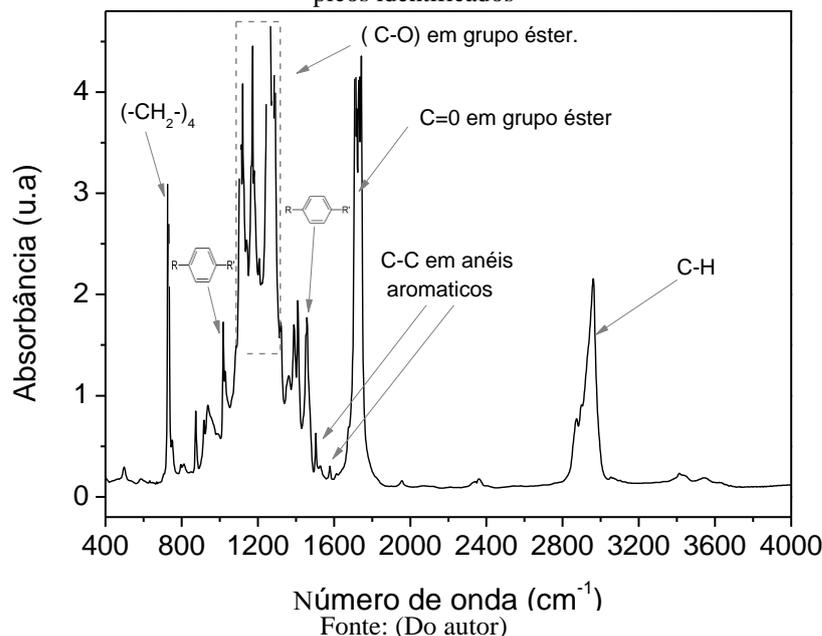
Além disso, as intensidades ficaram aleatórias como apresentado nas curvas inseridas nesta Figura. Ou seja, quando em solução, o PBAT praticamente não se torna fotoluminescente. Este resultado pode estar relacionado com a baixa porcentagem de formação de ligações cruzadas, visto que em solução as cadeias poliméricas estão mais afastadas, dificultando as ligações intercadeia.

Para melhor compreender os resultados de PL e ABS do PBAT, foram realizadas caracterizações estruturais via espectroscopia vibracional do polímero exposto a diferentes doses de radiação gama. As espectroscopias foram realizadas com o objetivo de discutir os mecanismos de radio indução da sua fotoluminescência. A caracterização foi realizada pela técnica de FTIR conforme apresentado no próximo item.

4.3 Espectroscopia vibracional e medidas de *crosslinking* do PBAT – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A caracterização estrutural do PBAT foi realizada por meio das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (sigla em inglês *FTIR*). Para análise de FTIR foram caracterizados filmes de PBAT de concentração entre 0,025 g.mL⁻¹ e 0,3 g.mL⁻¹, expostos a diferentes doses de radiação gama, com o objetivo de identificar a formação de novas ligações químicas, bem como se há aumento ou diminuição das ligações existentes, levando à formação ou quebra de ligações. Estes resultados em conjunto com as técnicas de ABS e PL podem ajudar a elucidar a fotoluminescência induzida pela radiação. A Figura 4.27 mostra o espectro de FTIR entre 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ para um filme de PBAT com concentração igual a 0,025 g.mL⁻¹ não irradiado. Na mesma figura, são identificados os principais picos referentes à estrutura do PBAT.

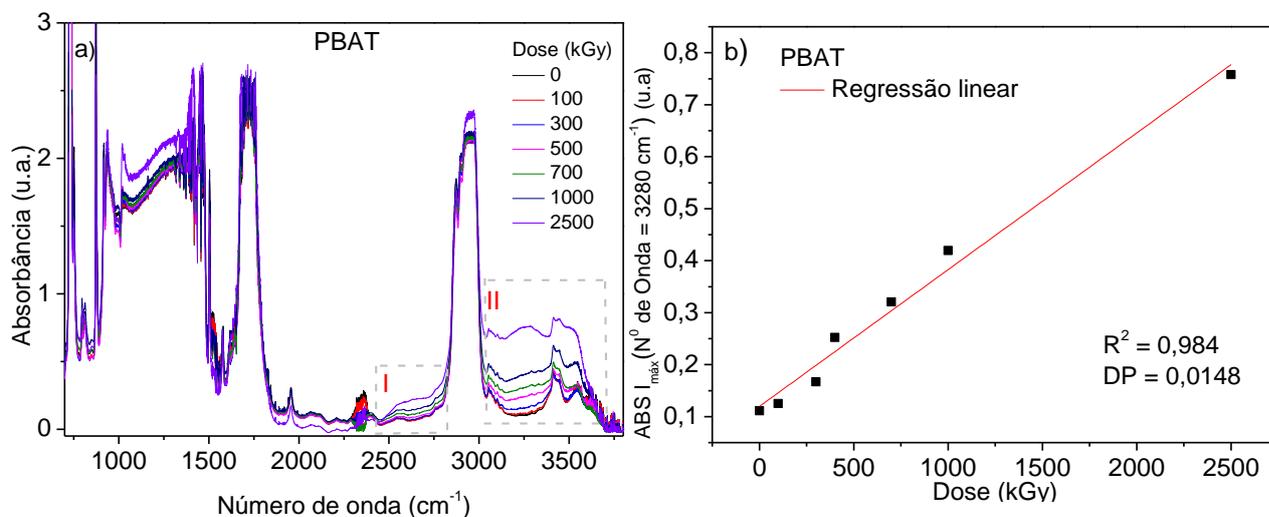
Figura 4.27: Espectro de absorvância na região do infravermelho do filme de PBAT não irradiado com alguns picos identificados



Conforme indicado na Fig. 4.27, o pico acentuado em 720 cm^{-1} representa quatro ou mais grupos $(-\text{CH}_2-)$ adjacentes. Já os picos entre 1100 cm^{-1} até 1300 cm^{-1} e 1710 cm^{-1} , representam ligações C-O e grupos carbonila (C=O) em grupo éster, respectivamente. Já o pico em torno de 3000 cm^{-1} representa estiramento da ligação C-H em posições alifáticas e aromáticas. Os picos entre 1600 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} , e em 1500 cm^{-1} , representam ligações C-C e C-H em anéis aromáticos^[85]. Os picos centrados em 1018 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} são referentes aos grupos fenileno^[86]. Observe que as principais ligações identificadas no espectro de FTIR são condizentes com a estrutura do PBAT, apresentada na Fig. 3.4 do Cap. 3.

A Figura 4.28 mostra o espectro de absorvância na região do infravermelho entre 700 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} para filmes de PBAT submetidos a doses de radiação gama entre 0 a 2,5 MGy. Na mesma Figura, destacaram-se duas regiões, I e II, regiões onde foi identificado um aumento significativo dos picos em função da dose.

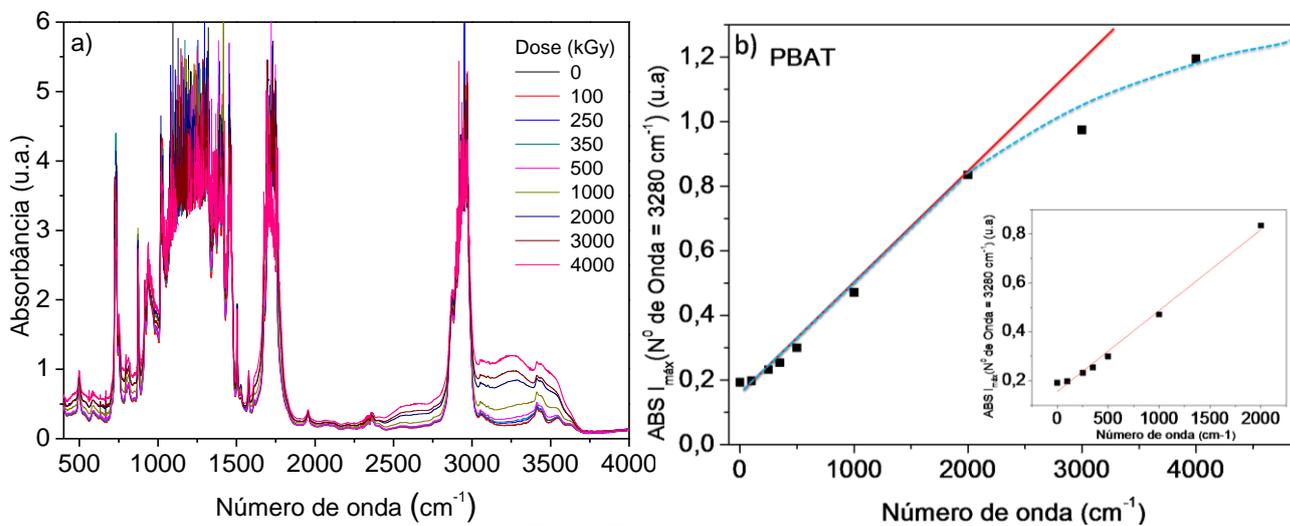
Figura 4.28: (a) Espectro de absorvância na região do infravermelho de amostras de PBAT irradiadas com diferentes doses. b) Absorvância máxima em 3280 cm^{-1} em função da dose



Fonte: (Do autor)

Conforme apresentado na Figura 4.28a, o espectro de absorvância na região do infravermelho dos filmes não irradiados (0 kGy) e expostos a diferentes doses, não apresentou alterações no espectro entre os números de onda de 700 cm^{-1} a 2400 cm^{-1} . Por outro lado, observa-se um aumento entre 2400 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} e um crescimento significativo nas bandas entre 3000 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} para maiores doses de radiação gama administradas. Observe na Figura 4.28b que a linearidade prolongou-se até 2500 kGy, resultado diferente dos gráficos obtidos pelas técnicas PL e ABS. Para analisar com maiores detalhes o aumento na linearidade e verificar seu limite, irradiou-se outros lotes de filmes de PBAT com concentração de $0,2\text{ g.mL}^{-1}$ com dose entre 0 e 4000 kGy. Os resultados são apresentados na Figura 4.29.

Figura 4.29: a) Espectro de absorbância na região do infravermelho de amostras de PBAT irradiadas com doses entre 100 kGy e 4000 kGy. b) Absorbância máxima em 3280 nm em função da dose mostrando região linear (linha vermelha) e região linear e de saturação (linha pontilhada azul).

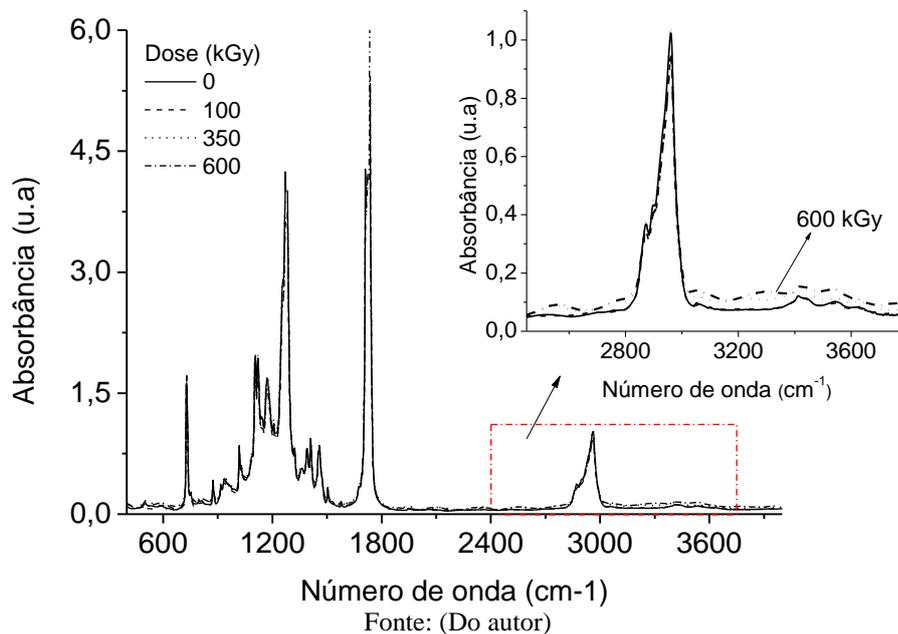


Fonte: (Do autor)

Observa-se na Figura 4.29a que houve o mesmo aumento nas regiões I e II, destacadas na Figura 4.28a. Note na Figura 4.29 b, que assim como apresentado na Figura 4.28b, houve um aumento linear na absorbância (3280 cm^{-1}) em função da dose até 2000 kGy. Entretanto, a partir de 2000 kGy, há uma saturação no aumento de intensidade para este número de onda, conforme destacado pelas linhas pontilhadas azuis. A saturação do espectro de FTIR, PL e ABS será discutida neste capítulo.

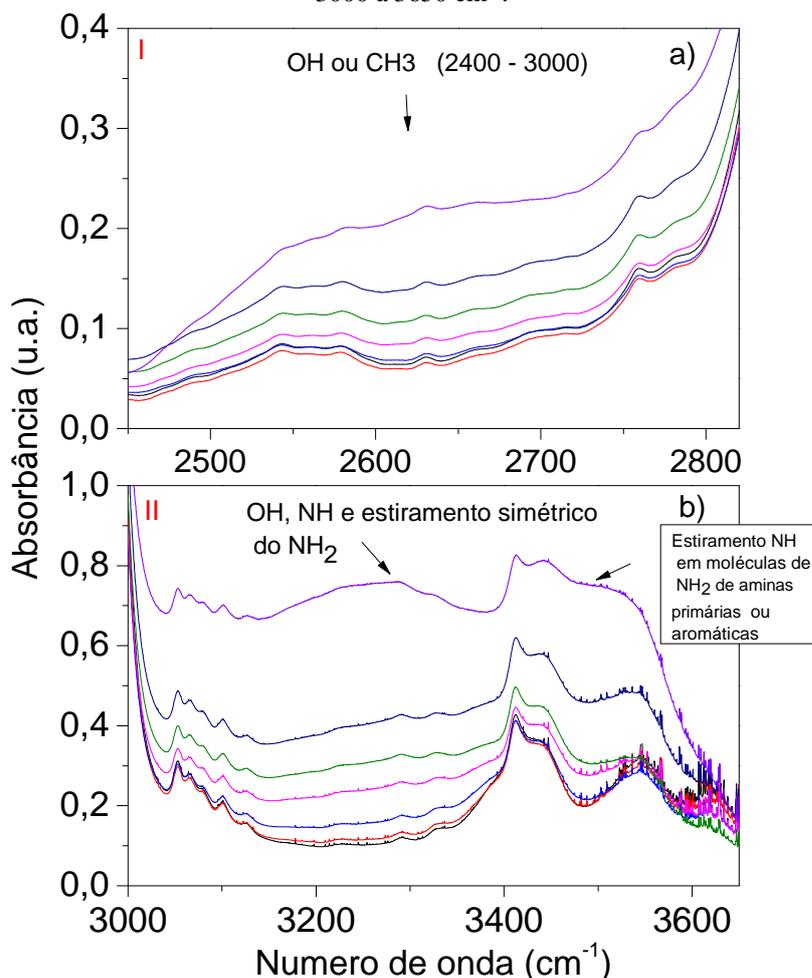
Os espectros de FTIR apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29 são de filmes de concentração igual a 0.2 mg.mL^{-1} . Devido a alta concentração, os espectros ficam saturados, principalmente na região entre 500 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} . Para verificar e garantir que não está havendo formação de outra banda nesta região, ou seja, região diferente das já identificadas que é de 2400 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} e entre 3000 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} , irradiou-se filmes de concentração igual a 0.025 mg.mL^{-1} com doses de 100 kGy, 350 kGy e 600 kGy. Os resultados estão apresentados na Figura 4.30.

Figura 4.30: Espectro de absorvância na região do infravermelho para filmes de PBAT com concentração de 0.025 mg.mL^{-1} , expostos a doses de 100 kGy, 300 kGy e 600 kGy. Em destaque a região entre 2400 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} .



Observe na Figura 4.30 que é possível identificar todos os picos claramente, e os mesmos aumentos de intensidade já identificados anteriormente. Note que mesmo exposto a 600 kGy, o material apresentou os mesmos picos, ou seja, manteve sua estrutura cujo monômero é basicamente composto por anel aromático e grupos ésteres. Determinada a região onde ocorre o aumento de intensidade em função da dose de radiação, destacou-se esta região (regiões I e II da Fig. 4.28a) e foram analisadas as possíveis ligações que podem ser representadas neste intervalo de número de onda. A Figura 4.31 mostra as duas regiões separadamente, bem como as possíveis ligações nos respectivos intervalos.

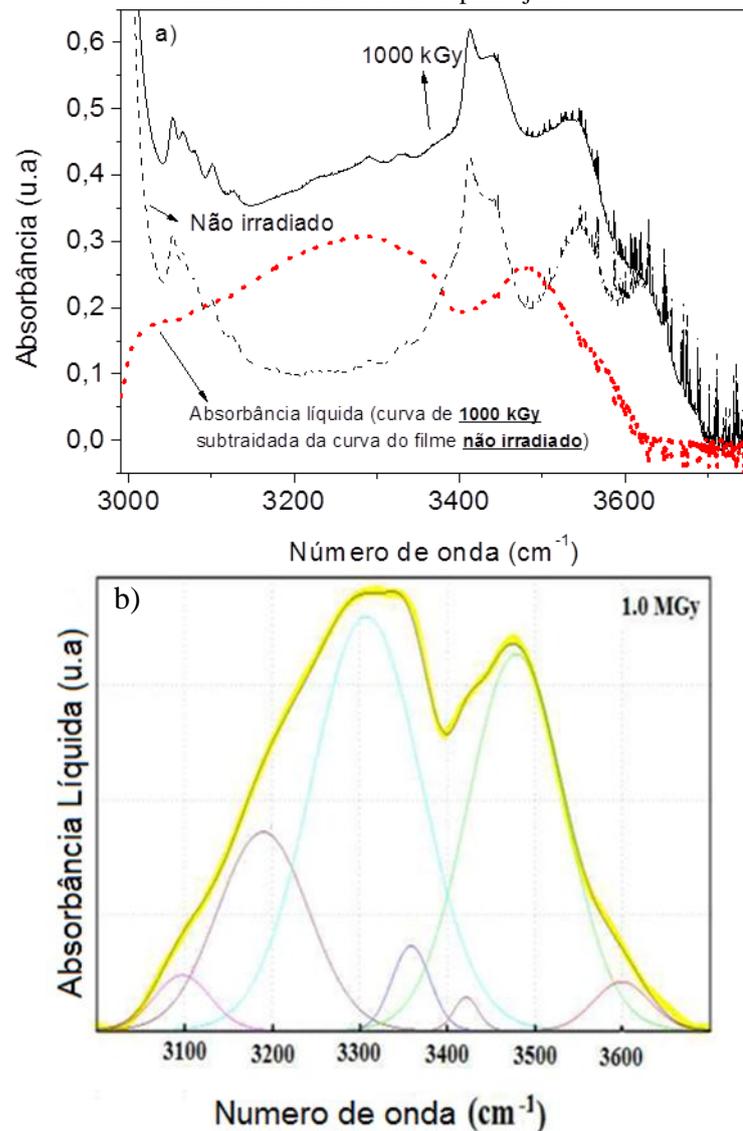
Figura 4.31: A região I do gráfico destaca a parte entre a) 2400 e 2850 cm^{-1} e a região II destaca entre b) entre 3000 a 3650 cm^{-1} .



Fonte: (Do autor)

Os intervalos no espectro de FTIR entre 2400 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} estão relacionados com as ligações de OH e de CH_3 . Tomando por base a estrutura química do PBAT, as ligações mais prováveis no intervalo entre 3000 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} 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. Para melhor analisar os possíveis grupos de ligações sendo formados na faixa de 3000 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} do espectro devido a incidência da radiação, subtraiu-se do espectro do PBAT irradiado com 1000 kGy o seu espectro não irradiado dos resultados apresentados na Figura 4.31. Com o auxílio de um programa de deconvolução, o PeakFit®, fez-se o ajuste teórico com distribuição Gaussiana para a curva obtida, baseado nas separações dos possíveis picos que foram formados durante a irradiação. A Figura 4.32 mostra os resultados obtidos.

Figura 4.32:a) Espectro de absorção líquido de FTIR obtido subtraindo o espectro de uma amostra não irradiada de uma amostra irradiada com 1 MGy de radiação gama. b) Em amarelo, a curva teórica obtida pela soma das bandas obtidas pelo ajuste

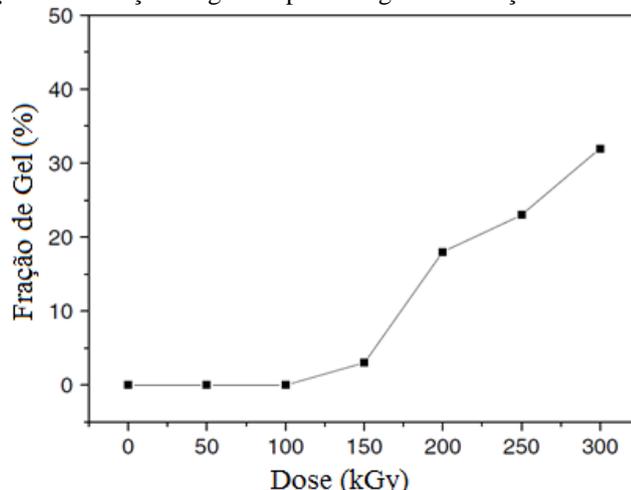


Fonte: (Do autor)

A Figura 4.32 mostra uma série de picos que foram ajustados para melhor representar a curva experimental. Conforme pode ser observado nesta figura, os principais picos estão centrados em 3308, 3479 e 3600 cm⁻¹. As principais mudanças provocadas pelas altas doses de radiação gama^[78] e de elétrons^[79,87] no PBAT são a formação de *crosslinking* e cisão de cadeia. Esses dois processos ocorrem simultaneamente durante a irradiação. Em um estudo realizado por Changyu Han *et al*, sobre as propriedades mecânicas e térmicas do PBAT exposto a altas doses de radiação, foi apresentada a porcentagem de fração de gel formada, ou seja, a porcentagem da formação de *crosslinking* do PBAT para doses de até 300 kGy de radiação gama^[78]. Neste mesmo artigo é mostrado que a formação de gel inicia-se a partir de 100 kGy, e que a porcentagem de gel em função da dose apresentou um comportamento linear. Para

melhor auxiliar na discussão desses resultados, a Figura 5.28 foi reproduzida do artigo de Changyu Han *et al.*

Figura 4. 33: Fração da formação de gel em porcentagem em função da dose de radiação gama.

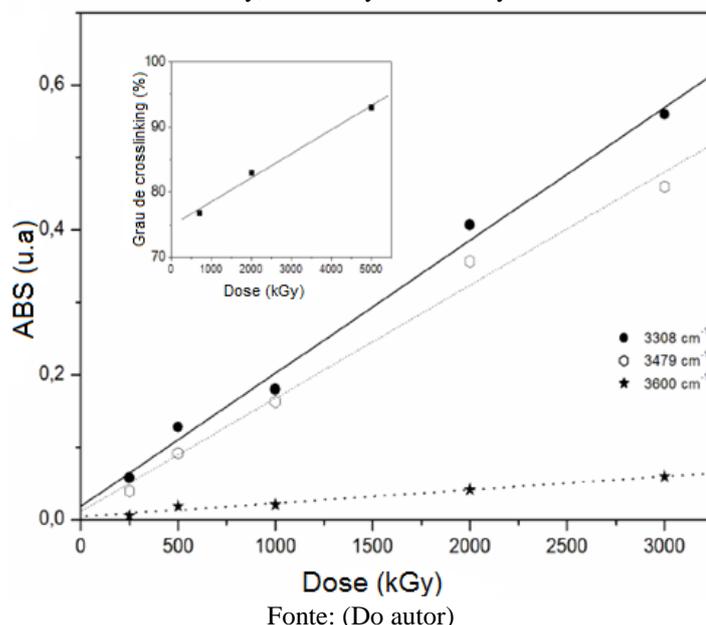


Fonte: (Han *et al.*, 2009, p. 693)

A Figura 4.33 mostra que a formação de gel se inicia a partir dos 100 kGy, alcançando o valor de 32% para dose de 300 kGy. Neste sentido, foram realizados cálculos e experimentos para mensurar a quantidade de gel formado no PBAT depois de irradiado. Foram separadas amostras de PBAT de mesmo peso e irradiadas com doses entre 100 kGy e 5000 kGy para estudar a formação de *crosslinking* e cisão de cadeias. Todo procedimento experimental e a equação realizada para determinação da porcentagem de gel formado estão indicados no Capítulo 3, item 3.5.

Os resultados obtidos do grau de *crosslinking* formado são apresentados na Figura 4.34. Nesta mesma Figura é apresentada a relação entre a variação dos números de onda em 3308 cm^{-1} , 3479 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} do espectro de FTIR, relacionando as ligações mostradas na Figura 4.31 em função da dose. Com isso, pretende-se fazer uma relação entre o grau de reticulação com o aumento dos picos encontrados no ajuste teórico em função da dose, e, por fim, correlacionar o mesmo com a fotoluminescência radioinduzida.

Figura 4.34: Intensidade máxima para o número de onda selecionado em função da dose, 3308 cm^{-1} , 3479 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} . Na parte de cima do gráfico está plotado a porcentagem de *crosslinking* em função das doses de 700 kGy, 2000 kGy e 5000 kGy

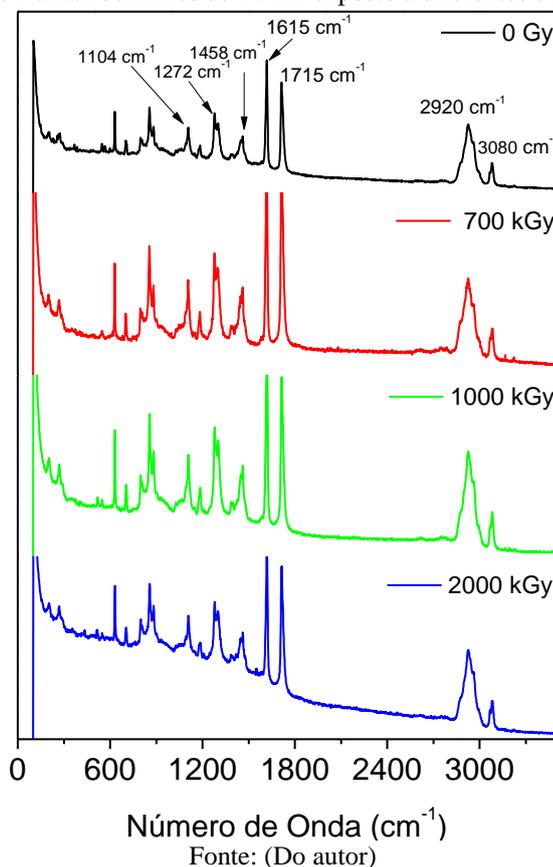


A Figura 4.34 mostra que os três picos centrados em 3308 cm^{-1} , 3479 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , apresentaram um comportamento linear em função da dose de radiação gama, além disso, o gráfico que apresenta a porcentagem de *crosslinking* em função da dose também mostrou o mesmo comportamento. Observe que a primeira dose de radiação gama plotada no gráfico da formação de gel foi de 750 kGy. Este resultado se deve à técnica utilizada para separação do gel, onde foi possível obter uma separação segura somente a partir desta dose. Entretanto, mesmo obtendo resultados a partir de 750 kGy, estes mostraram ser compatíveis com os obtidos por Changyu Han *et al.* Seguindo uma relação linear e extrapolando os valores por Changyu Han para dose de 750 kGy, os seus resultados devem ser bem próximos aos obtidos nesta tese (Figura 4.34). De acordo com seu dados, 300 kGy correspondem a 32% da fração de gel e 750 kGy a aproximadamente, 80% da fração de gel. Observe na Figura 4.34 que para 750 kGy foi obtido 77% da fração de gel, ou seja, os resultados obtidos estão coincidindo com os publicados por Changyu Han *et al.* Estes resultados mostram que, apesar da técnica utilizada nesse trabalho não ser tão precisa para separação do gel para doses menores que 750 kGy, ela mostrou ser eficiente para doses maiores que 750 kGy.

4.4 Espectroscopia vibracional do PBAT – Espectroscopia Raman

Para complementar os dados obtidos pela técnica de FTIR, identificando de forma mais clara as possíveis ligações formadas, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman. Como o estudo realizado nesta tese sobre as propriedades óticas do PBAT são pioneiros, diversos parâmetros e dezenas de medidas foram realizadas para se obter o espectro Raman do PBAT. Para tanto, utilizou-se um laser verde e outro vermelho. Medidas com diferentes ajustes no equipamento foram realizadas para uma gama de filmes expostos a doses mais baixas (50 kGy até 500 kGy) e doses mais elevadas (acima de 1000 kGy). Verificou-se durante as medidas que o laser verde ($\lambda_{\text{máx}} = 514 \text{ nm}$) provocava o efeito de fluorescência, ou seja, estava excitando a amostra e fazendo com que a luz emitida pelo filme interferisse na identificação dos picos, sendo que tal efeito se intensificava para doses maiores. Para resolver o problema de fluorescência, utilizou-se o laser vermelho ($\lambda_{\text{máx}} = 632 \text{ nm}$), comprimento de onda que não excitava a amostra. Os resultados da espectroscopia Raman com os principais picos identificados para o filme não irradiado e expostos a 700 Gy, 1000 kGy e 2000 kGy são apresentados na Figura 4.35.

Figura 4.35: Espectro Raman de filmes de PBAT exposto a diferentes doses de radiação gama.



Observe na Figura 4.35, que os mesmos picos presentes no espectro Raman para o filme não irradiado (0 Gy), também estão presentes nos espectros dos filmes expostos as doses de 700 kGy, 1000 kGy e 2000 kGy. Conforme indicado nesta Figura, a banda em 3080 cm^{-1} é atribuída ao estiramento carbono-hidrogênio em anéis aromáticos, já as bandas em aproximadamente 1450 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} , são atribuídas as vibrações angulares (H-C-H) no plano e aos estiramentos (C-H) dos grupos alquila^[88]. A princípio, apesar do PBAT receber altas doses de radiação gama, os modos ativos nos espectros Raman não foram suficientes para corroborar com os dados observados e gerados pelos modos vibracionais ativos no FTIR, que indicam o aparecimento de novas ligações em 3306 cm^{-1} , 3479 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} . A Tabela 4.2 mostra os principais picos identificados com suas interpretações^[89].

Tabela 4.2: Interpretação dos modos vibracionais encontrado no espectro Raman antes e depois de irradiado.

cm^{-1}	Interpretação
2920	ν C-H
3080	ν C-H
1715	ν C=O
1615	ν C=C
1278	ν C-C
1104	ν C-O

Fisicamente, os dois processos, infravermelho (IR) e Raman, são diferentes. A absorção na região do infravermelho ocorre quando a frequência da radiação incidente possui o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve a ressonância entre os diferentes níveis energéticos da molécula com a radiação eletromagnética. O modo vibracional é ativado na molécula pela radiação IR, se ocorre variação do momento de dipolo intrínseco da molécula durante a vibração. No espalhamento Raman, a radiação visível ou ultravioleta interage com a molécula e é levemente espalhada mudando a frequência. A diferença de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais^[89,90].

Por fim, foram realizadas medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para identificação dos radicais formados após as irradiações. Para análise de EPR não foi identificado nenhum sinal. Esperava-se detectar algum tipo de radical formado após as

irradiações, mas acredita-se que tais radicais reagem rapidamente após serem formados. As primeiras medidas de EPR foram realizadas com filmes que tinham sido irradiados há seis meses, e nenhum sinal foi detectado. Para tentar identificar os radicais antes de reagirem, irradiou-se um filme e imediatamente foi feita a medida de EPR (aproximadamente 15 minutos). O filme foi exposto a dose de 800 kGy e inserido no equipamento de EPR. Novamente, nenhum sinal foi obtido. As transições singleto-singleto do estado fundamental (Fig. 2.8) não possuem sinal de EPR, ou seja, caso seja este tipo de transição que está ocorrendo no material, não é possível detectar por esta técnica. Outra possibilidade foi a de identificar transições do estado excitado tripleto, este tipo de transição possui sinal de EPR. Para verificar tal transição, durante a medida, excitou-se o material com laser violeta (405 nm), porém nenhum sinal foi obtido.

Também foram utilizadas outras técnicas para caracterização estrutural do PBAT após irradiado. Por exemplo, para verificação de mudança de fase ou criação de uma nova fase devido aos efeitos da radiação, foi utilizada a técnica de difração de raios – X (DRX). Já as análises de DSC foram realizadas com o intuito de identificar uma possível existência de uma nova fase cristalina, variação do volume cristalino, bem como se há mudança de temperatura vítrea do polímero. Ambas as técnicas, DRX e DSC não apresentaram resultados conclusivos, sendo que, para todas as técnicas utilizadas na caracterização, diversos parâmetros foram variados.

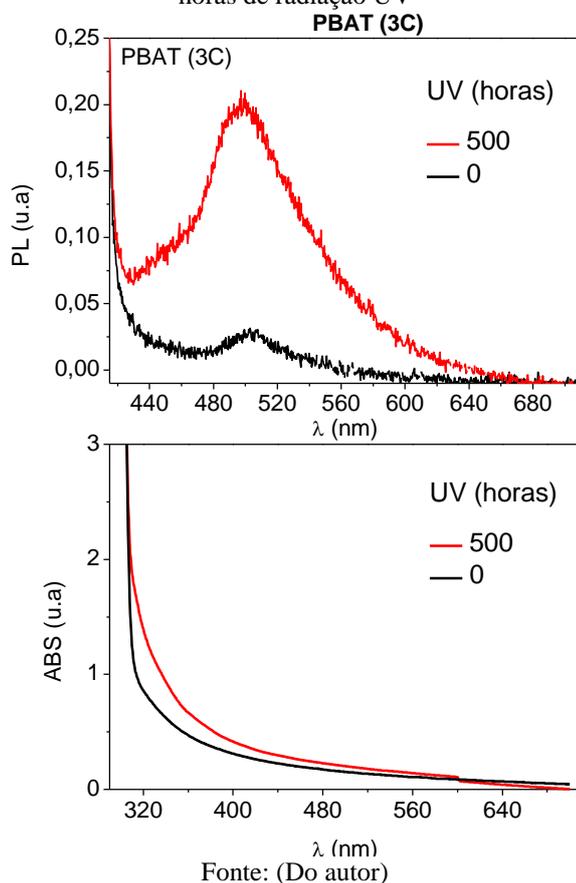
4.5 Medida de PL de filmes expostos a radiação UV e Beta

Os resultados apresentados na Figura 4.32 e 4.34 começam a esclarecer os efeitos da radiação no PBAT e a origem da fotoluminescência radioinduzida. Como dito anteriormente, a formação de *crosslinking* e de cisão de cadeia, ocorrem simultaneamente durante a irradiação do material. Entretanto, à medida que a dose aumenta, a porcentagem de *crosslinking* formada passa a sobressair. Ou seja, o gel formado é superior a 50% da massa total do polímero. Para relacionar o valor de 50% de *crosslinking* formado com a dose de radiação, extrapolou-se para 50% os resultados obtidos na Figura 4.34, e o resultado obtido foi de aproximadamente 500 kGy. Ou seja, a partir de 500 kGy a quantidade de *crosslinking* é maior em relação a quantidade de cisão de cadeias. Ao analisarmos novamente os gráficos de ABS e PL em função da dose, como os apresentados nas Figuras 4.10, 4.11, 4.16, 4.18, 4.20, até 4.23,

praticamente todos os dados de PL e ABS apresentam alta linearidade quando expostos até 750 kGy.

Para correlacionar a formação de *crosslinking* com as propriedades óticas do PBAT, irradiou-se os filmes de PBAT com outras fontes. Sabe-se que além da radiação gama, as radiações ultravioleta e de elétrons, provocam a formação de *crosslinking* na estrutura do PBAT^[78,79]. Neste sentido, irradiou-se filmes de PBAT confeccionados com 3 camadas e expostos durante 500 horas em uma fonte UV para análise de suas propriedades óticas. Os espectros de PL e ABS são apresentados na Figura 4.36.

Figura 4.36: Espectro de (a) PL e (b) ABS de filme de PBAT com 3 camadas não irradiado e exposto a 500 horas de radiação UV

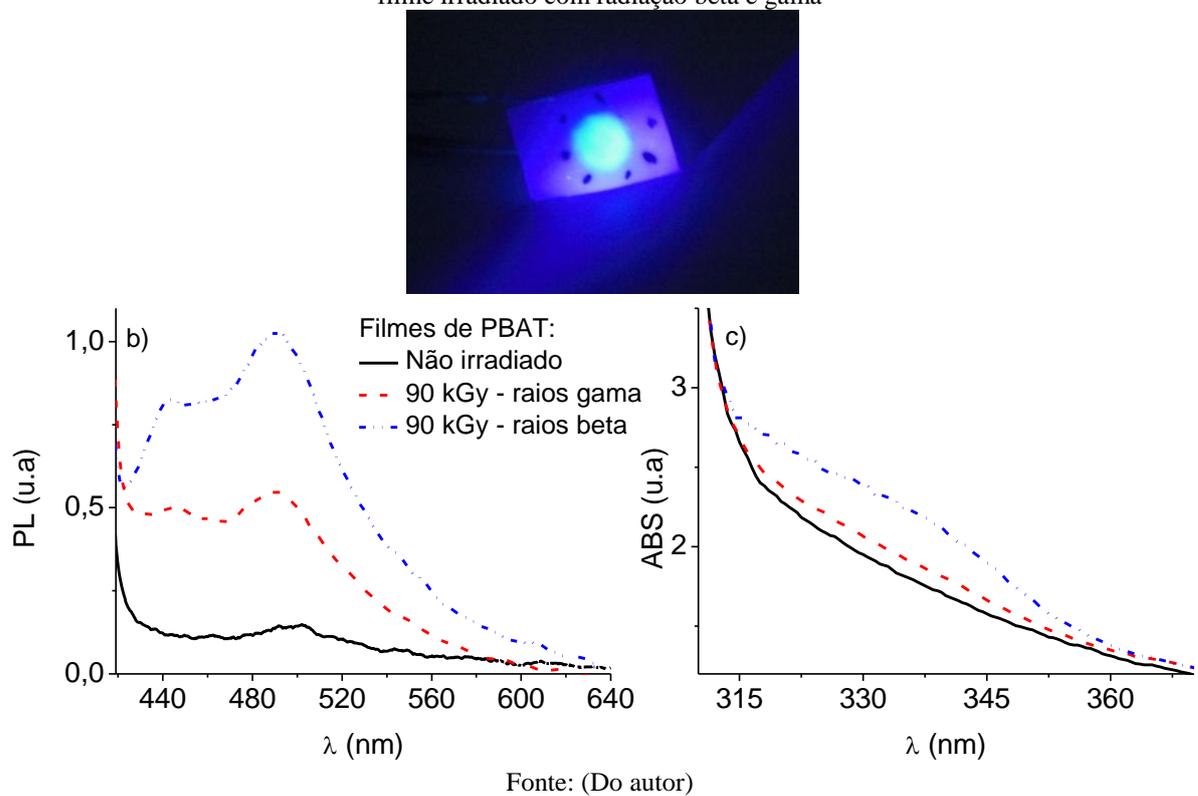


Observe na Figura 4.36a que o filme de PBAT de 3 camadas exposto a 500 horas de radiação UV, apresentou apenas um pico em 490 nm, com intensidade bem baixa (0,25 u.a em uma escala de 0 a 4) quando comparada com as intensidades dos filmes expostos as altas doses de radiação gama (na faixa de 4,0 u.a para dose de 500 kGy de radiação gama). Além disso, o espectro de ABS não apresentou uma banda definida, diferente de como ocorre com os filmes

expostos à radiação gama. Como a radiação UV é de baixa energia, a interação com o polímero ocorre na superfície da amostra. Entretanto, apesar de a energia ser baixa, a radiação UV formou defeitos a ponto de tornar o material fotoluminescente.

Estudos com o PBAT com feixe de elétrons também mostraram a indução na formação de *crosslinking* neste polímero. A Fig. 4.38 mostra os espectros PL e ABS do PBAT, expostos a 90 kGy de radiação beta. O filme exposto à radiação beta foi comparado com outro irradiado com a mesma dose com fótons (gama). Na mesma Figura é apresentada uma foto do filme sendo excitado com um laser ($\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$).

Figura 4.37: a) Foto do filme de PBAT exposto a 90 kGy de radiação gama. Espectro de b) PL e c) ABS do filme irradiado com radiação beta e gama



Os resultados apresentados na Figura 4.37 mostram que a radiação beta também provocou propriedades fotoluminescentes no PBAT. Note no centro do filme a luminescência do PBAT, exatamente onde ficou posicionada a fonte de estrôncio 90 (Figura 3.12). Além disso, a intensidade nos espectros de PL e ABS mostrou ser aproximadamente o dobro do filme exposto à radiação beta em relação ao exposto a fótons. A radiação beta são elétrons, partículas diretamente ionizantes emitidas pelo núcleo do átomo. Como possuem massa e carga elétrica, apresentam uma interação mais efetiva ao longo do seu trajeto através do

material. Neste caso, a interação é Coulombiana que, em outras palavras, apresenta uma alta transferência linear de energia por unidade de comprimento (*Linear Energy Transfer, LET*), fazendo com que o efeito líquido nas propriedades óticas do polímero seja maior em relação a fótons para a mesma dose de radiação. Isto significa que o PBAT pode ser um bom candidato a ser investigado para dosimetria PL de elétrons.

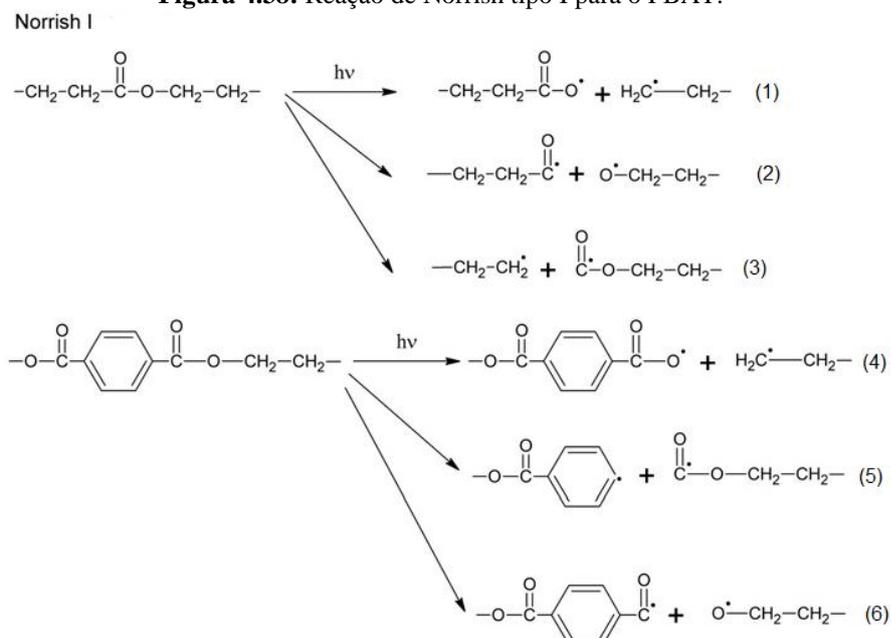
Para compreender os efeitos das diferentes doses e tipos de radiação na formação da fotoluminescência do PBAT, o próximo item propõe algumas possíveis reações formadas devido à dose de radiação, bem como a relação entre a formação de *crosslinking* e a cisão de cadeia e suas respectivas contribuições nas propriedades óticas do PBAT.

4.6 Proposta para formação da fotoluminescência radioinduzida do PBAT

Os cromóforos, que são estruturas responsáveis pela absorção eletrônica (ex: C=C, C=O e NO₂)^[91] e emissão de luz em uma molécula polimérica, absorvem fótons e são promovidos para estados eletrônicos excitados, no qual eles podem relaxar por processos radiativos emitindo luz (fluorescência e fosforescência), ou por processos não-radiativos^[4]. Dependendo do cromóforo e da energia do fóton absorvido, podem ocorrer as seguintes transições eletrônicas: $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ estão relacionadas com polímeros aromáticos e alifáticos insaturados. Já a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ acompanha a absorção de fótons por polímeros alifáticos saturados, enquanto que a transição $n \rightarrow \pi^*$ é característica de cromóforos contendo carbonila^[45].

Grupos cromóforos em poliéster aromático como PBAT absorvem radiação UV entre 300-350 nm (Figura 4.36b), com máximo de sensibilidade em 325 nm, correspondente ao grupo éster. Este componente espectral é provavelmente o responsável pela fotodegradação do PBAT^[69,92]. As reações do tipo Norrish I para o PBAT foram propostas na literatura para mostrar os produtos radicais formados durante a irradiação UV deste material^[69]. As reações propostas são apresentadas na Figura 4.38.

Figura 4.38: Reação de Norrish tipo I para o PBAT.



Fonte: (Kijchavengkula *et al.*, 2010)

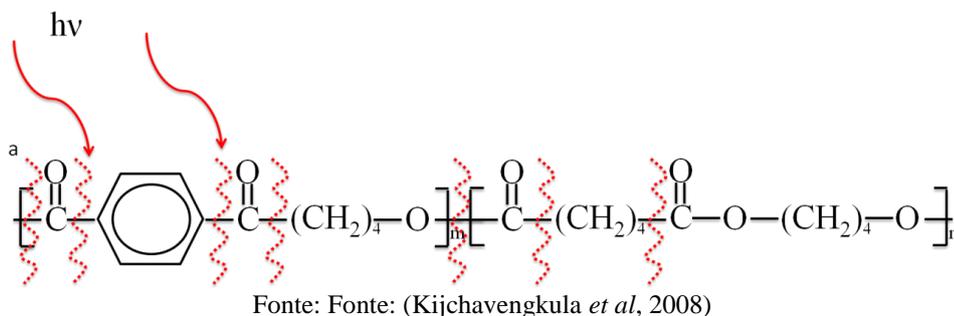
Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. As reações do tipo Norrish I, apresentadas na Figura 4.38 mostram que para o PBAT, quase todos os produtos formados são radicais éster, e como dito anteriormente, grupo éster de polímeros aromáticos são responsáveis pela absorção de UV entre 300-350 nm^[49]. Observe nos espectros de absorção do PBAT (por exemplo Fig. 4.10a) que é justamente neste intervalo que ocorre a absorção para os filmes irradiados. Mostrando que existe uma correlação entre os produtos da radiólise com os espectros de ABS.

Observe na Figura 4.22a, que mesmo não irradiado, o PBAT apresenta um pico PL de baixa intensidade em 490 nm, indicando que existe uma absorção correspondente a esta fotoemissão. A medida que o polímero é exposto a altas doses de radiação gama, a intensidade deste pico cresce drasticamente, assim como o aparecimento da banda no espectro de ABS. Levando em consideração a reação do tipo Norrish I, apresentada na Figura 4.39, os radicais formados podem ter se ligado a grupos doadores de elétrons. A substituição de tais grupos no lugar de hidrogênio em uma estrutura cromófora muda a intensidade da banda de

absorção do cromóforo. Estes grupos, também conhecidos como auxocromos, não necessariamente fazem surgir uma nova banda no espectro de absorção, mas sua presença modifica a absorção do cromóforo principal aumentando a intensidade de absorção. Auxocromos típicos incluem grupos metil, hidroxil, alkoxy, halogêneos e aminas^[93].

A identificação de um auxocromo inserido na estrutura do PBAT pode ser identificada pela técnica de FTIR. Observe no espectro de FTIR que a banda de absorção em 3600 cm^{-1} apresenta uma baixa taxa de crescimento em função da dose (Figura 4.34), e para esta banda, pode-se associar somente o estiramento das ligações OH. Por outro lado, para a banda de absorção em 3470 cm^{-1} , a taxa de crescimento foi consideravelmente maior, em termos de cisão de cadeia. A banda 3470 cm^{-1} pode estar associada ao estiramento NH, em moléculas de NH_2 , em aminas primárias ou aromáticas. Isso nos leva a pensar que, devido à presença de anéis benzeno na estrutura do PBAT, existe uma maior probabilidade de existir aminas aromáticas, devido às propriedades bem conhecidas de fotoluminescência deste grupo, que apresenta fosforescência em 407 nm ^[94]. Ou seja, uma das hipóteses a ser trabalhada para melhor compreender a fotoluminescência radioinduzida no PBAT, é que esta fotoluminescência pode estar ligada ao aumento da formação deste tipo de aminas, pela agregação do NH_2 em moléculas de hidrocarbonetos aromáticos. Na Figura 4.39 é apresentado um diagrama esquemático da estrutura do PBAT, bem como os possíveis locais onde os monômeros poderiam sofrer cisão de cadeia induzida pela radiação (radio-induzida) como proposto por Kijchavengkul *et al*^[95].

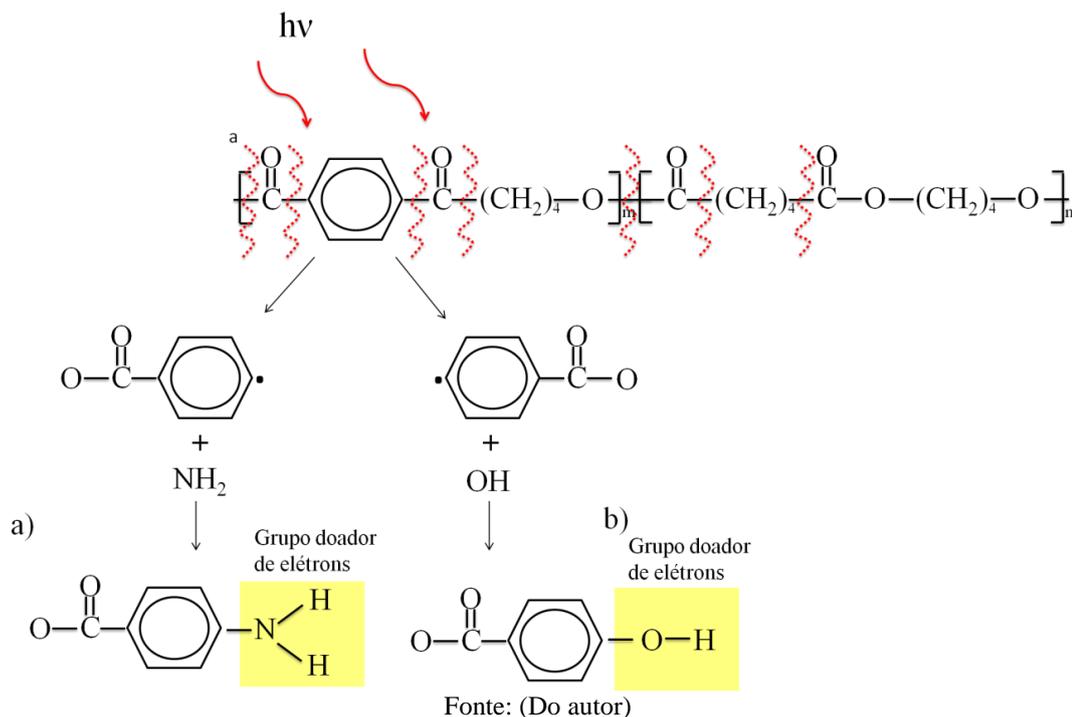
Figura 4.39: a) Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato), as linhas vermelhas indicam as possíveis quebras de ligação com a incidência.



Observa-se na Figura 4.39 que existem alguns locais mais prováveis onde podem ocorrer quebra de ligações, conforme destacado pelas linhas vermelhas. Basicamente, a maior probabilidade de ocorrer a cisão da cadeia é antes e depois do anel benzeno, que é justamente

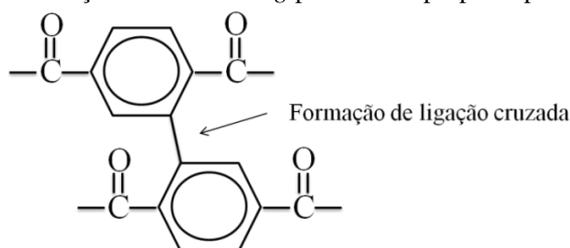
a região que pode levar ao aparecimento de uma amina aromática no final da cadeia, conforme destacado na Figura 4.40a. Baseado nisto, neste trabalho é proposto um mecanismo para o surgimento da fotoluminescência induzida pela radiação no copolímero estudado, PBAT, conforme apresentado na Figura 4.40.

Figura 4.40: Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato), com a formação dos radicais e os possíveis b) grupos formados que podem estar relacionados com a fotoluminescência.



Conforme discutido anteriormente, além da cisão de cadeia, a radiação gama também provoca a formação de ligações cruzadas (*crosslinking*). Essas possíveis ligações podem ocorrer entre os radicais formados apresentados na Figura 4.38. Uma das possíveis reações que podem acontecer entre esses radicais foi proposta por Tabankia e Gardette, para o Polibutileno Tereftalato (PBT), conforme apresentado na Figura 4.41^[92].

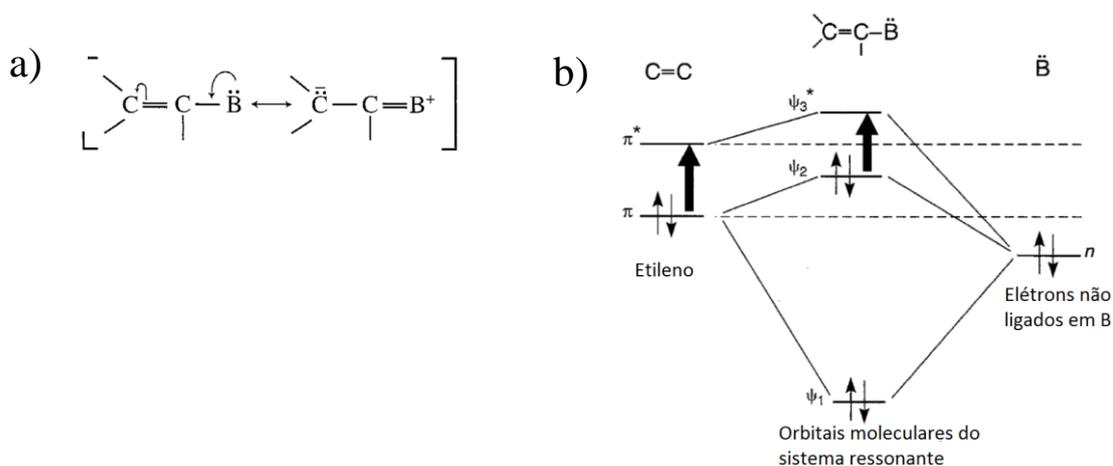
Figura 4.41: Possível formação de *crosslinking* para o PBT proposto por Tabankia e Gardette..



Fonte: (Tabankia; Gardette, 1986, p. 362)

Tanto os grupos auxocromicos propostos na Figura 4.40 formados devido à cisão de cadeia, quanto a formação de ligação cruzada induzem a um deslocamento batocrômico e aumento de intensidade no espectro de absorção. No caso dos grupos auxocromicos uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$ é induzida, que possui menor energia em relação à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. O deslocamento batocrômico da transição $n \rightarrow \pi^*$ implica na extensão do comprimento do sistema conjugado formado. O sistema auxocromico, possui um par de elétrons não ligado no sistema de dupla ligação. A interação ressonante de par de elétrons com as duplas ligações aumentam o comprimento do sistema conjugado (Figura 4.42a) diminuindo a energia de transição (Figura 4.43b)^[93].

Figura 4.42: a) Interação ressonante de par de elétrons com duplas ligações aumentando o comprimento do sistema conjugado e, como consequência, b) diminuindo a energia de transição.

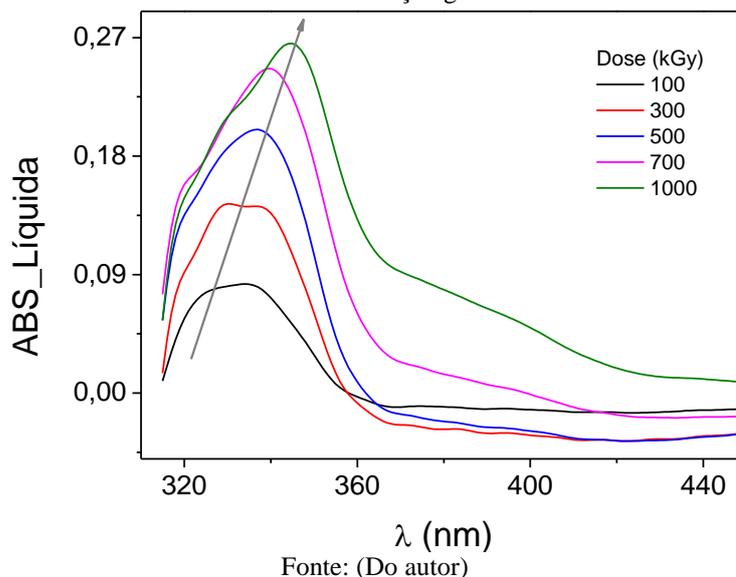


Fonte: (Donald *et al.*, 2001, p. 366)

Grupos doadores de elétrons influenciam muito pouco no deslocamento batocrômico no espectro de absorção. Este deslocamento ocorre com maior intensidade quando se aumenta o comprimento da conjugação da cadeia, que tem como consequência a diminuição da energia do sistema $\pi \rightarrow \pi^*$. Esta diminuição além de provocar o deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) para maiores comprimentos de onda, também aumenta a

intensidade do espectro a medida que a conjugação aumenta. Este comportamento pode ser visualizado no espectro de absorbância líquida de filmes de PBAT expostos entre 100 kGy e 1000 kGy de radiação gama, apresentado na Figura 4.43.

Figura 4.43: Deslocamento batrocromico no espectro de absorção líquida de filmes de PBAT expostos a altas doses de radiação gama

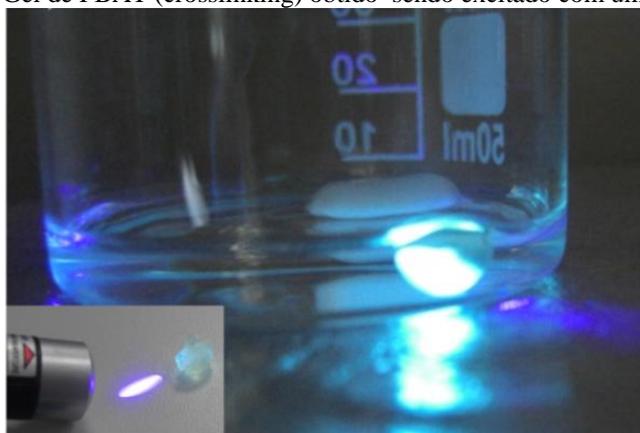


O aumento no espectro de ABS apresentados na Figura 4.43, pode estar relacionado com os grupos doadores de elétrons (NH_2 e OH) ou com a possível formação da conjugação da cadeia. Já o deslocamento para maiores comprimentos de onda pode ser um efeito exclusivo do aumento da conjugação. O aumento no comprimento conjugação é explicado pela formação de *crosslinking* proposta na Figura 4.41. Observe na Figura 4.10a que para a amostra virgem (não irradiada), o PBAT absorve fótons com comprimento de onda na região do UV-Visível (320-420 nm). Ou seja, sob excitação nesta região, as perturbações podem separar cargas no anel de benzeno que podem difundir-se e tornar-se presos em defeitos intrínsecos intracadeias, que, por sua vez impedem a emissão de luz. Este resultado pode ser visto na Figura 4.13. Observe nesta Figura que a primeira curva (quadrinhos pretos) não emite luz quando excitada entre 320 a 420 nm. No entanto, depois de irradiados, a partir de 100 kGy inicia-se o processo de emissão para vários comprimentos de onda. Ou seja, as amins aromáticas são produzidas pela ligação de moléculas de NH_2 nos hidrocarbonetos aromáticos por meio da cisão de cadeia. Seguindo a mesma linha de raciocínio, as amins aromáticas absorvem a energia e atuam como um dissipador de energia absorvida (UV) através da deslocalização dos elétrons π ^[20]. Este processo produz uma crescente fotoluminescência, linearmente proporcional às doses administradas para doses em torno de

700 kGy. Entretanto, para doses maiores que 700 kGy, o grau de reticulação da cadeia atinge 75% e se torna dominante, conforme apresentado na Figura 4.34. Para doses maiores que 750 kGy, a relação das intensidades de absorção (UV-Vis) e fotoluminescência com a dose começam a saturar, deixando assim, de ser uma relação linear, conforme mostra a Figura 4.11. Baseado nas discussões anteriores, pensamos que este fenômeno se deva ao aumento das vias alternativas de escape das cargas entre as cadeias criadas pela reticulação da cadeia dominante, fazendo com que parte das cargas fique longe das aminas aromáticas, apresentando assim, como resultado líquido, a saturação nos espectros de PL e ABS.

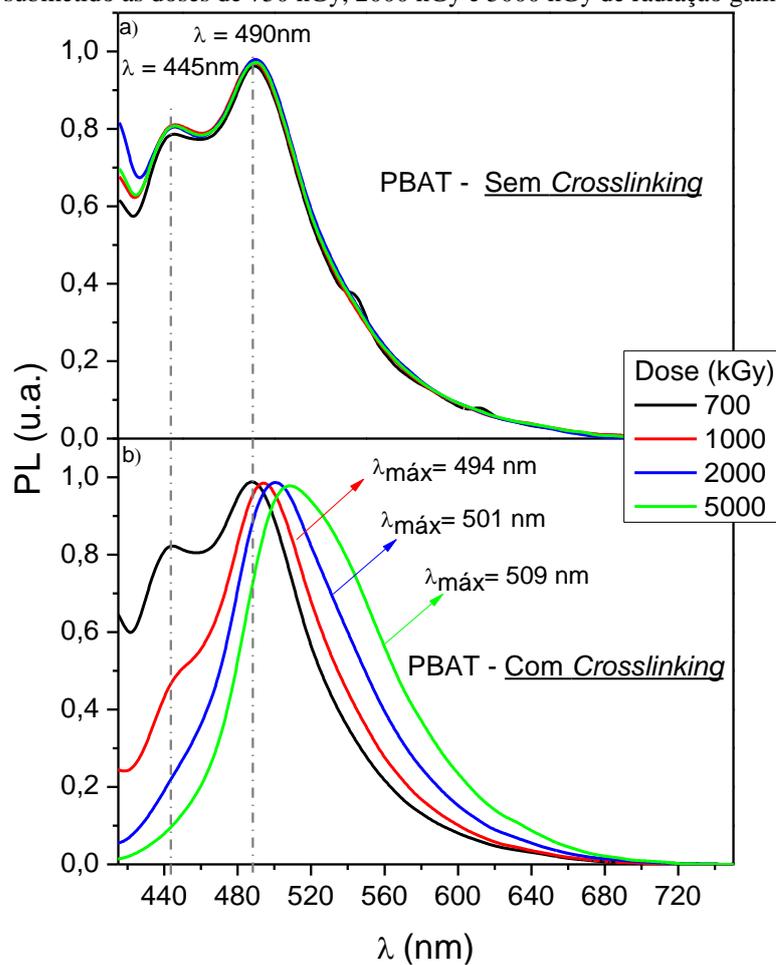
De forma resumida, as reações químicas propostas para formação do PBAT fotoluminescente estão relacionadas com a cisão de cadeia que, conseqüentemente, leva à formação de radicais. Este processo implica nas reações propostas, formando o grupo éster com NH_2 e OH , que induzem transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Além disso, a formação de ligações cruzadas pode aumentar o comprimento da conjugação, diminuindo assim, o *gap* energético na transição $\pi \rightarrow \pi^*$, fazendo com que o material se torne fotoluminescente. Para verificar a formação das propriedades óticas do PBAT, onde a radiação gama induziu a cisão de cadeia e *crosslinking* e, principalmente, para analisar de forma detalhada a relação entre a formação de *crosslinking* com a perda da linearidade da intensidade PL em função da dose, em um experimento paralelo, decidiu-se investigar a PL do gel de PBAT. Em ambas as partes, quando excitadas, mostraram serem fotoluminescentes. A Figura 4.44 e 4.45 mostra o gel obtido e o mesmo sendo excitado, bem como seu espectro PL.

Figura 4.44: Gel de PBAT (crosslinking) obtido sendo excitado com um laser 405 nm



Fonte: (Do autor)

Figura 4.45: Espectro normalizado de PL da parte a) sem *crosslinking* e b) com *crosslinking* do PBAT submetido as doses de 750 kGy, 2000 kGy e 5000 kGy de radiação gama



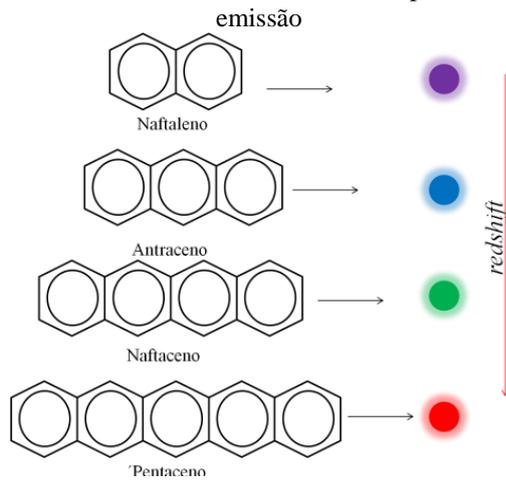
Fonte: (Do autor)

Os resultados apresentados na Figura 4.45, deixam claro que a fotoluminescência do PBAT está presente tanto na região onde houve a formação de *crosslinking*, quanto na parte onde ocorreu a cisão de cadeia. Observe na Figura 4.45a, que para o PBAT sem gel (parte onde houve cisão de cadeia), não houve deslocamento do pico máximo de emissão para menores ou maiores comprimentos de onda, mantendo o mesmo formato das curvas PL já apresentadas nos gráficos anteriores de PBAT. Em geral, grupos doadores de elétrons como o -OH e NH₂ induzem a um aumento no coeficiente de absorção molar e conseqüentemente nos deslocamento de intensidades nos espectros de absorção e fluorescências. Ou seja, tais grupos não mudam a natureza da transição, e este resultado pode ser observado nesta Figura, onde a curva PL não apresentou deslocamento batocrômico ou hipsocrômico. Por outro lado, a Figura 4.45b, mostra que ocorre uma diminuição gradativa do pico em 445 nm em função da dose, e um deslocamento batocrômico para o pico, centrado em 490 nm à medida que a dose aumenta. Note que para dose de 700 kGy, o espectro possui o mesmo formato do gráfico de

PBAT onde houve cisão de cadeia, e somente a partir de 1000 kGy que o espectro começa a se diferenciar.

Mudanças na forma do espectro PL de polímeros luminescentes estão relacionadas com a formação de uma série de fenômenos, como por exemplo, a formação de excímeros, exciplexos ou agregados. Note que à medida que a dose aumenta, o espectro PL do gel de PBAT (Fig. 4.45b) adquire um formato menos definido e um deslocamento para menores comprimentos de onda. Sabe-se que o aumento de dose proporciona o aumento no grau de *crosslinking* (Fig. 4.34) que, conseqüentemente, proporciona maior conexão entre as cadeias poliméricas. A perda do perfil menos estruturado e o deslocamento para menores comprimentos do espectro de emissão são características de polímero conjugados que possuem grupos laterais, como por exemplo, o MEH-PPV e o CN-PPV, no qual o processo de emissão ocorre por meio de dímeros. Os grupos laterais facilitam os processos de transferência energética intercadeias, tendo como consequência deslocamento para menores comprimentos de onda, *redshift*^[76]. A formação de *crosslinking* favorece no aumento do comprimento da conjugação, aumentando o sistema eletrônico- π . Para fins ilustrativos a Figura 4.46 mostra este efeito na emissão do naftaleno, antraceno, naftaceno e o pentaceno emitem fluorescência no ultravioleta, azul, verde e vermelho, respectivamente^[45]. A mesma Figura mostra a estrutura química destas moléculas.

Figura 4.46: Estrutura química do naftaleno, antraceno, naftaceno e pentaceno com suas respectivas cores de emissão



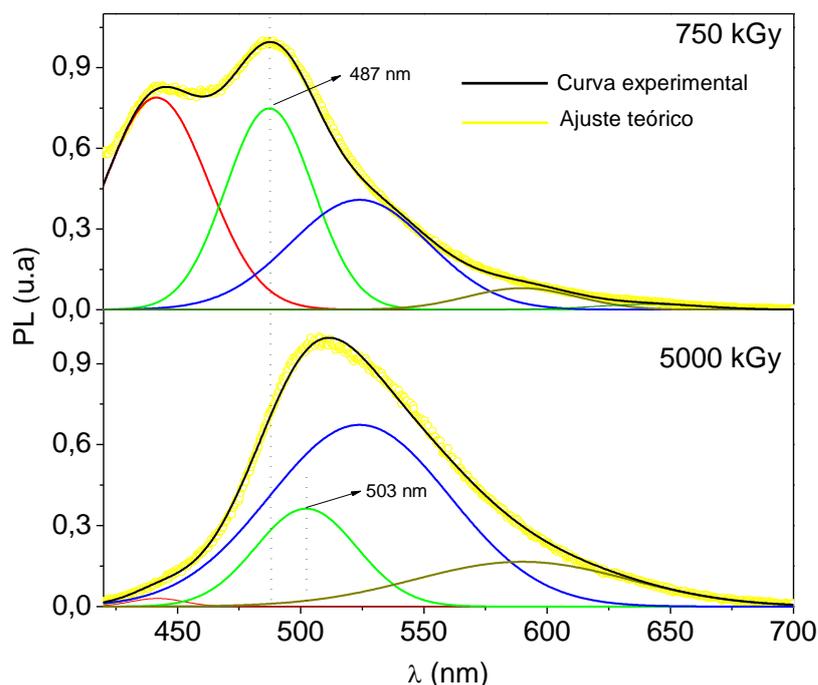
Note na Figura 4.45b que para dose de 750 kGy, o espectro PL é idêntico ao apresentado pela parte onde foi formado cisão de cadeia, indicando que, até esta dose os processos inter e intracadeia estão em equilíbrio. A partir de então há uma redução drástica de intensidade para

$\lambda = 445$ nm e um deslocamento para menores comprimentos de onda para o pico maior. A forma do espectro PL esta diretamente relacionada com a estrutura do polímero^[96], que por sua vez, está relacionada com os processos de excitação intra e intercadeia, que são concorrentes em moléculas emissoras^[76]. A partir do momento que o grau de *crosslinking* é majoritário, processos de excitação intermoleculares se tornam dominantes. E como dito anteriormente, estes processos tem como características deslocamento PL para memores comprimento de onda e uma forma menos estruturada do espectro.

Os fatores que interferem na perda de um perfil mais estruturado, ou seja, perda da estrutura vibracional, e deslocamento para menores comprimento de onda, vem sendo bastante explorados para os principais polímeros fotoluminescentes. Por exemplo, para alguns polímeros π -conjugados como o MEH-PPV, o PPV e o CN-PPV quando aumenta sua concentração^[97], pressão e o número de grupos laterais, estes apresentam como resultado líquido perda da estrutura vibracional e *redshift* no espectro PL, sugerindo que está havendo uma excitação intermolecular^[76,99]. O aumento da pressão, concentração e grupos laterais possuem um parâmetro em comum, o aumento da interação intercadeia. O mesmo comportamento apresentado pelo PBAT, não está relacionado com estes fatores, e sim com o aumento de dose que, por sua vez, aumenta o grau de *crosslinking*, tendo como resultado final o mesmo efeito que estes fatores provocam nos polímeros conjugados. Isto fez com que o polímero perda seu espectro com estrutura vibracional e apresente *redshift*, indicando que os processos de excitação intermoleculares se tornam dominantes^[98]. Como a formação de exciton intercadeia e intracadeia é possível em polímeros lineares e com *crosslinking*, acreditamos que ambos os processos ocorrem no PBAT. Neste caso, os processos intercadeia dominam na região de *crosslinking*, enquanto que os intracadeia predominam onde houve a cisão de cadeia. Além disso, os espectros PL e ABS do PBAT juntamente com os gráficos de PL apresentados na Figura 4.45, no levam a sugerir que a partir do momento que os processos de excitação intercadeia se tornam dominantes, a linearidade do espectro PL em função da dose deixa de existir. Em outras palavras, até entre 500 kGy a 750 kGy o material apresenta alta linearidade em função da dose.

Para visualizar de forma mais clara o comportamento das curvas PL da Figura 4.45, foi realizado o ajuste teórico para curva de 750 kGy e 5000 kGy. Os resultados são apresentados na Figura 4.47.

Figura 4.47: Ajuste teórico realizado para as curvas do gel de PBAT para as doses de 750 kGy e 5000 kGy



Fonte: (Do autor)

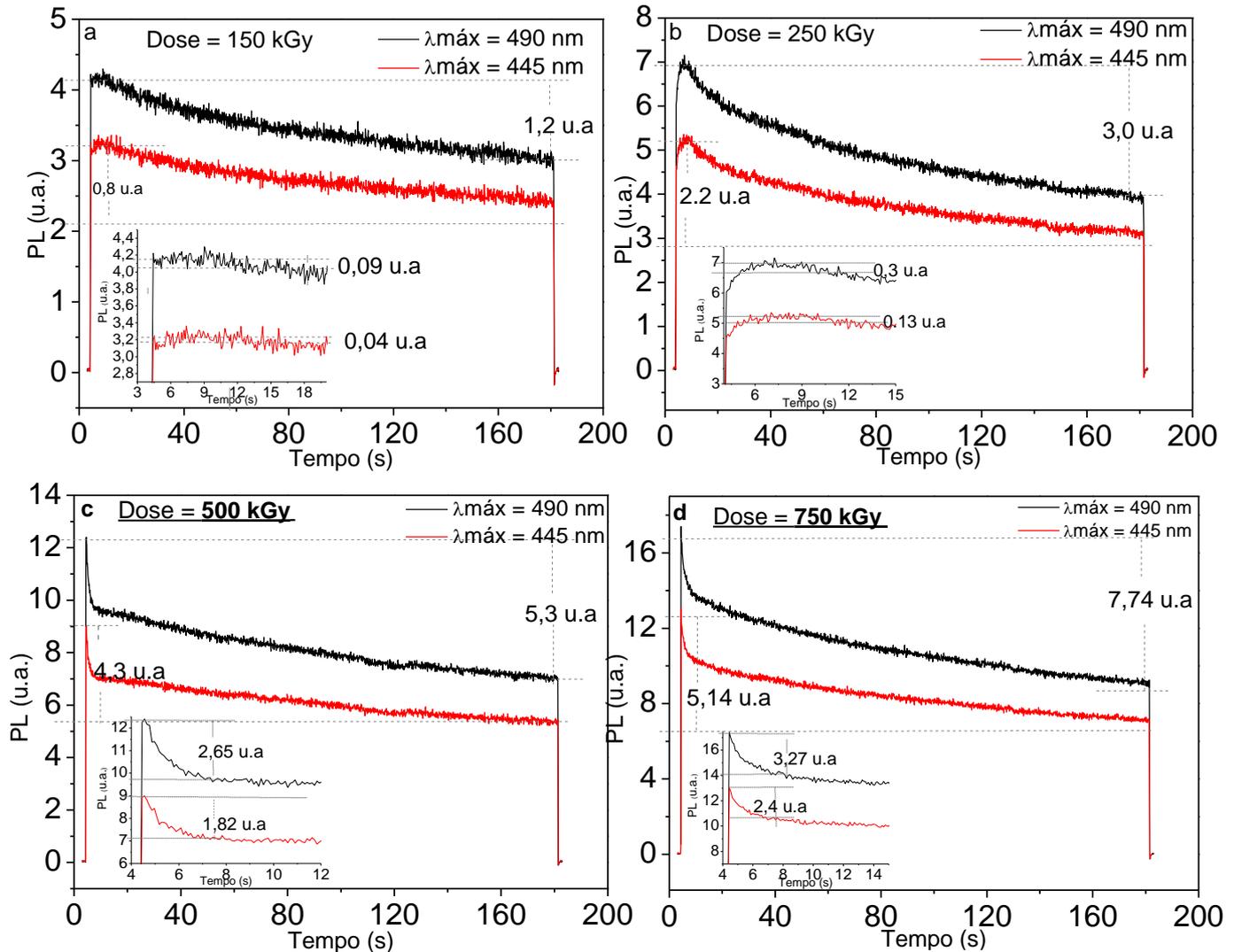
Observe na Figura 4.47 que as mudanças no espectro PL da curva de 750 kGy para 5000 kGy ocorrem para os quatro picos ajustados (vermelho, verde, azul e amarelo), ajustados para melhor representar a curva experimental. Enquanto a curva de maior energia diminui de intensidade, as de menor energia aumentam. Já a verde diminui levemente de intensidade e se desloca para menores comprimentos de onda, conforme indicado na Figura. Tais comportamentos tem como resultado final deslocamento da curva PL para menores comprimentos de onda e um espectro menos definido, conforme já discutido.

4.7 Estudo da Dinâmica de decaimento PL do PBAT

Para melhor compreender os espectros PL apresentados na Figura 4.45 e correlaciona-lo com as diferentes doses de radiação, estudou-se a dinâmica dos dois principais picos ($\lambda_{\text{máx}} = 445$ nm e $\lambda_{\text{máx}} = 490$ nm) em função da exposição do filme a um laser de alta intensidade. A intensidade do laser de excitação utilizado ($\lambda_{\text{máx}} = 405$ nm) foi o suficiente para garantir que o feixe atravessasse o material. Para tanto, estudou-se o comportamento desses dois picos em função das doses entre 150 kGy e 750 kGy (região de linearidade) e de 1000 kGy a 3000 kGy (região não linear). Os filmes foram excitados durante 180 segundos e analisou-se o comportamento PL durante este tempo e para os 3 primeiros segundos de excitação. Os

resultados para faixa de dose entre 150 kGy e 750 kGy são apresentados na Figura Figura 4.48. Todas as medidas foram realizadas com o laser ligado.

Figura 4.48: Análise do decaimento da intensidade PL durante 180 s e 3 s de filmes de PBAT sob excitação ($\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$) e irradiados com doses de a) 150 kGy, b) 250 kGy, c) 500 kGy e 750 kGy de radiação gama

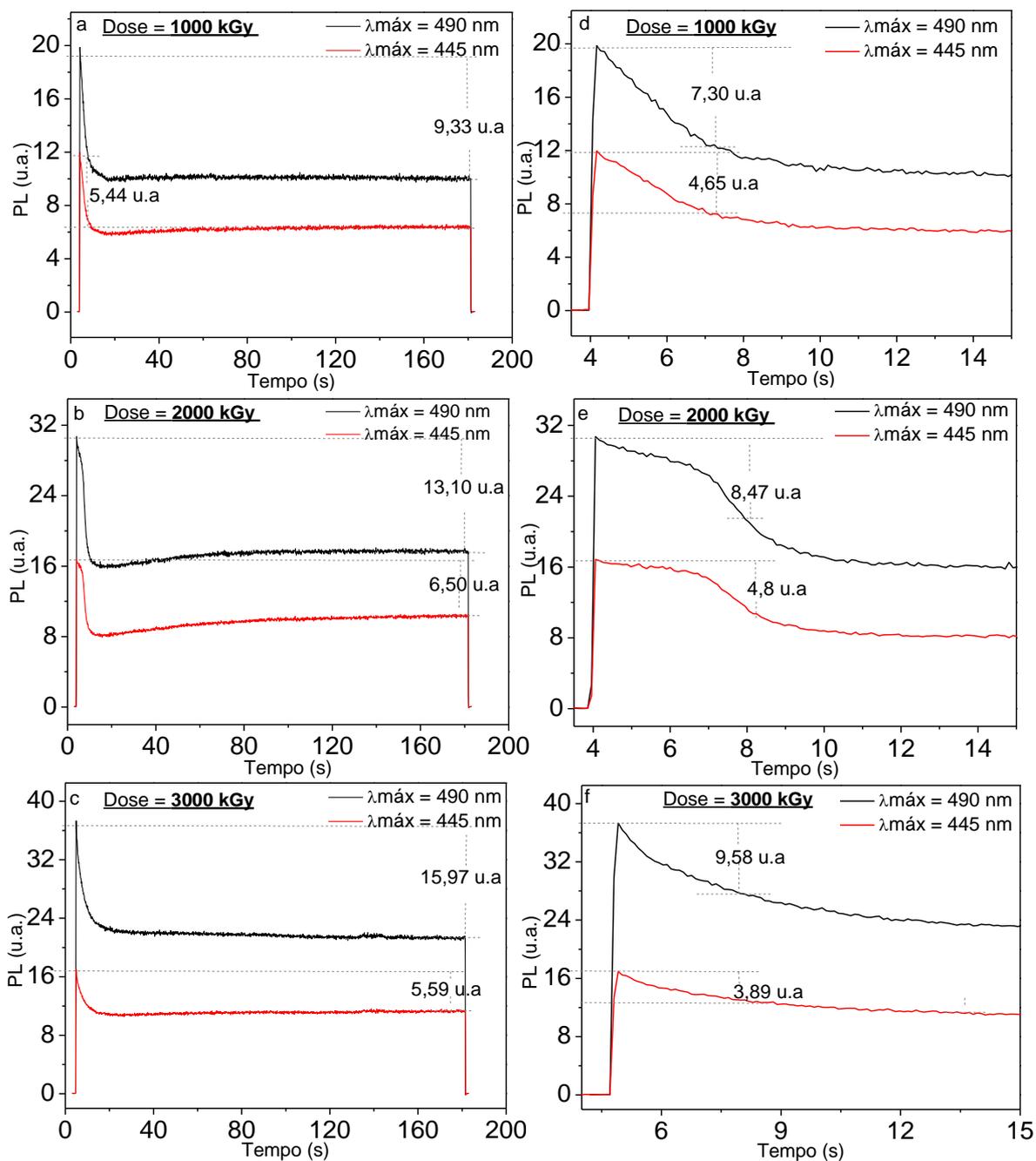


Fonte: (Do autor)

Observe na Figura 4.48, à medida que os filmes ficam sob excitação, os dois picos selecionados apresentam um decaimento exponencial em função do tempo de exposição. Note que com o aumento da dose o decaimento é mais intenso, passando de 3,0 u.a (250 kGy) para 7,74 u.a (750 kGy). Note ainda que o decaimento fica maior para os 3 primeiros segundos, à medida que a dose aumenta, representado em relação ao tempo total 7,5%, 10%, 50% e 43% para as doses de 150 kGy, 250 kGy, 500 kGy, respectivamente, para $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$. E para $\lambda_{\text{máx}} = 445 \text{ nm}$ o comportamento foi bem próximo, sendo de 5%, 6%, 42% e 46 % para as

respectivas doses. Observe agora estes mesmos deslocamentos apresentados na Figura 4.49 para as doses de 1000 kGy, 2000 kGy e 3000 kGy para exposição e análise dos filmes durante 180 segundos e os 3 primeiros segundos.

Figura 4.49: Análise do decaimento da intensidade PL durante 180 s e 3 s de filmes de PBAT sob excitação ($\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$) e irradiados com doses de a) e b) 1000 kGy, c) e d) 2000 kGy, e) e f) 30000 kGy de radiação gama, respectivamente

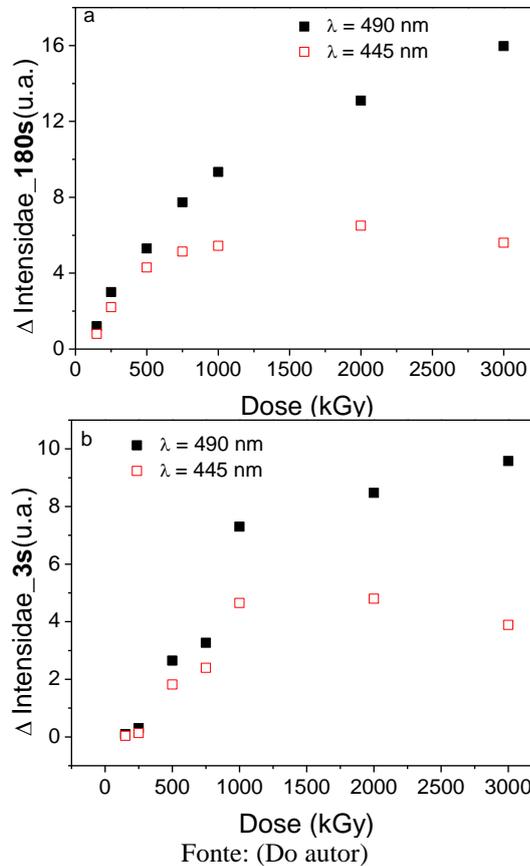


Fonte: (Do autor)

Fazendo-se a mesma análise realizada para a os gráficos da Figura 4.48, observa-se que o decaimento para o pico em $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$, apresentado na Figura 4.49, continuou aumentando em função das crescentes doses. Entretanto, o mesmo não ocorreu para $\lambda_{\text{máx}} = 445 \text{ nm}$ onde, praticamente, o decaimento se estabilizou a partir de 750 kGy (Figura 4.48d). Os deslocamentos apresentados nas Figuras 4.48d, 4.48e e 4.48f que representam o decaimento

para os 3 primeiros segundos, ajudam a esclarecer o crescente decaimento para $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ e a estabilização para $\lambda_{\text{máx}} = 445 \text{ nm}$. Observe que à partir de 1000 kGy o decaimento para $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ continuou aumentando. Já para $\lambda_{\text{máx}} = 445 \text{ nm}$ ocorreu um pequeno aumento de 750 kGy para 1000 kGy, e depois o seu decaimento é estabilizado. Ou seja, como não houve variação nos três primeiros segundos, praticamente durante todo o restante do tempo o decaimento foi muito pequeno. Para melhor avaliar e visualizar estes decaimentos a Figura 4.50 mostra a variação para os dois comprimentos de onda, durante os 180 segundos (Figura 4.50a) e para os 3 primeiros segundos (Figura 4.50b).

Figura 4.50: Variação de intensidade PL para os picos centrados em 490 nm e 445 nm para os a) 180 segundos e os b) 3 primeiros segundos



A Figura 4.50 mostra claramente as variações observadas para os picos em $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ e 445 nm durante 180 segundos (Figura 4.50a.), e para os 3 primeiros segundos (Figura 4.50b) quando está sob forte excitação ($\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$). Observa-se na Figura 4.50a que enquanto $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ continua decaindo em função da dose, $\lambda_{\text{máx}} = 445 \text{ nm}$ praticamente se estabiliza. Este resultado pode ser explicado pela Figura 4.50b, onde observa-se um aumento acentuado para $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ até 1000 kGy e um crescimento alto para doses maiores que

1000 kGy. Note ainda que até esta dose, para $\lambda_{\text{máx}} = 490$ nm o decaimento ocorre na mesma velocidade que $\lambda_{\text{máx}} = 445$ nm, ou seja, apresenta deslocamentos na mesma proporção até 750 kGy. Entretanto, observe que o deslocamento para $\lambda_{\text{máx}} = 490$ nm para dose de 1000 kGy foi o dobro em relação a $\lambda_{\text{máx}} = 445$ nm. A partir desta dose $\lambda_{\text{máx}} = 445$ nm se estabilizou enquanto que $\lambda_{\text{máx}} = 490$ nm continuou decaindo.

A maioria dos polímeros emissores de luz são degradados quando sob forte excitação. Se a luz é intensa o suficiente para degradar toda área da amostra em um tempo muito curto, a intensidade PL passa a diminuir^[99]. O processo de aumento ou diminuição PL depende de alguns parâmetros como, por exemplo, da razão espessura e intensidade do feixe. Dada a razão d/λ sendo d a espessura da amostra e λ a profundidade de penetração da luz de excitação, se $d < \lambda$, a degradação se estende através de todo o filme depois da migração progressiva do perfil degradado que alcança todas as camadas do filme. A intensidade PL começa a diminuir como consequência do decaimento efetivo da razão absorção/emissão e a recombinação por centros carbonila. Ou seja, é criado um perfil de propagação de degradação ao longo do filme^[84]. Os centros carbonilas são os principais responsáveis pela diminuição da eficiência PL, que são criados durante a irradiação (excitação) da amostra que causa a fotoxidação implicando na redução da intensidade PL. Defeitos como grupos carbonila, causam o efeito de encurtamento das cadeias, aumentando o gap energético entre os estados HOMO e LUMO. Logo, podem haver segmentos de pequenas moléculas não conjugadas ao longo da cadeia principal do polímero^[84]. Além disso, outro fator que induz a redução da intensidade PL é o comprimento de onda de excitação. Se este comprimento de onda for da faixa de absorção da cadeia, o processo de degradação pode ser induzido pela interação da luz sem nenhuma criação de defeito, neste caso, a iluminação pode induzir a quebra das duplas ligações vinileno, causando segmentos do polímero menos conjugado^[99]. Outro fator de decaimento é o “esvaziamento” dos centros aprisionadores de elétrons.

Os decaimentos apresentados na Figura 4.49 e 4.50 são melhor compreendidos quando relacionados com os espectros da Figura 4.45. Observe que o espectro PL da curva de 750 kGy possui os dois picos. Entretanto, a partir de 1000 kGy o pico centrado em 445 nm deixa de existir. Ou seja, o decaimento apresentado para o comprimento de onda em 445 nm até 750 kGy, está relacionado com espectro PL da parte onde houve a formação de gel e como a formação de *crosslinking*. Em outras palavras, tanto os processos de transferência de energia

intracadeia e intercadeia coexistem em equilíbrio até esta dose. A partir de então, os processos intercadeia são majoritários e definem o comportamento para $\lambda_{\text{máx}} = 490$ nm, enquanto que o decaimento em $\lambda_{\text{máx}} = 450$ nm é definido pelos processos intracadeia, onde mesmo para altas doses manteve-se constante.

Sabe-se que existe uma forte relação entre o decaimento ou aumento da intensidade PL com a estrutura do filme. Estudos comparando o MEH-PPV com e sem *crosslinking* mostram que existe uma relação direta entre a velocidade de decaimento da intensidade PL sob forte excitação, com o pico de maior energia do espectro PL. Nos estudos, constatou-se que o pico de maior energia do MEH-PPV com 3% de *crosslinking* é menor em relação ao MEH-PPV sem *crosslinking*. Quando foi analisado o decaimento PL dos dois materiais, observou-se que o polímero com *crosslinking* apresentou um decaimento de intensidade PL mais intenso em relação ao sem *crosslinking*. Isto é, existe uma relação entre a banda de maior energia (menor comprimento de onda) com a perda de intensidade PL quando o material está sob excitação. Se a banda de maior energia é menor em relação a banda de menor energia no espectro PL, a perda da intensidade PL é mais acentuada. Ou seja, quando aumenta o pico de maior energia, o decaimento PL é mais suave ^[99]. Este decaimento é devido a formação de éxciton intercadeias, excímeros e agregados moleculares presentes em estruturas com *crosslinking*, implicando que ou comportamento de aumento ou diminuição depende fortemente da estrutura molecular do polímero. O decréscimo na intensidade PL é basicamente dada pela formação de excímeros intercadeia não emissivos^[99]. E são os excímeros que induzem a um espectro com forma menos expressivo assim como visto nos gráficos do gel de PBAT expostos a doses maiores que 1000 kGy ^[99]. Em outras palavras, podemos fazer uma relação entre os gráficos da Figura 4.45 com os decaimentos mais pronunciados das amostras irradiadas com doses maiores apresentados na Figura 4.49. Observe que assim como relatado com o MEH-PPV, o PBAT irradiado mostrou que quanto maior a dose, menor é o pico de maior energia e consequentemente maior é a variação da intensidade PL. Tais resultados indicam que os processos de transferência de energia são parecidos.

Os resultados apresentados que correlacionam a formação de *crosslinking* com o espectro PL do PBAT ajudam a esclarecer outros espectros de fotoluminescência já apresentados. Por exemplo, o espectro PL dos filmes de PBAT expostos a radiação ultravioleta, apresenta apenas um pico em $\lambda_{\text{máx}} = 490$ nm (Figura 4.37). Sabe-se que a radiação ultravioleta provoca a

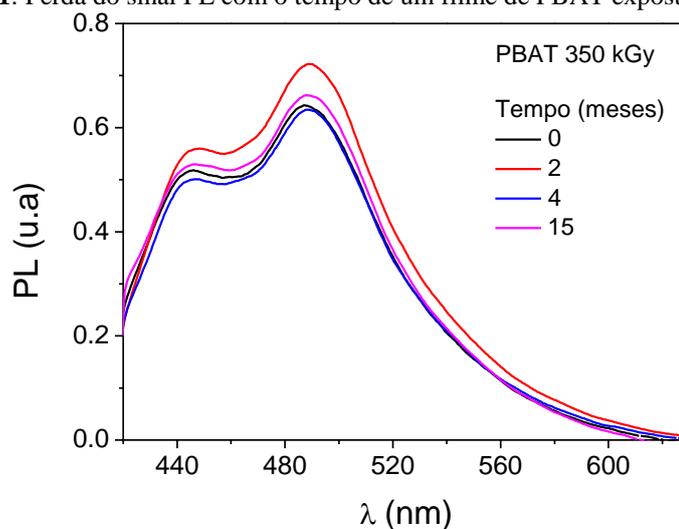
formação de *crosslinking* no PBAT e, conforme explicado anteriormente, o pico centrado em 490 nm está relacionado com a formação de *crosslinking* no PBAT. De fato a radiação UV possui baixa energia e, proporcionalmente, induz menos quebra de ligações em relação a radiação gama. Entretanto, note que o filme exposto a radiação beta apresenta o mesmo espectro PL que os filmes expostos a radiação gama. Ou seja, a radiação beta de alta energia além de provocar *crosslinking* como já relatado, também induz na quebra de cadeias, assim como ocorre com a radiação gama.

Resumindo, pode-se dizer que a radiação ionizante provoca defeitos na estrutura do PBAT, de forma a induzir uma PL linearmente dependente da dose. Com o aumento da dose, constatou-se que, assim como o MEH-PPV, a formação de ligações cruzadas induz a uma perda mais acentuada da intensidade PL e que principalmente, esta perda está relacionada com a forma do espectro PL. Quanto maior a dose, maior é o grau de *crosslinking* formado e maior é o deslocamento para maiores comprimentos de onda e de formação de um espectro menos definido. Resultado parecido foi relatado para polímeros fotoluminescentes, como o MEH-PPV, que ao aumentar o grau de *crosslinking*, pressão, concentração e cadeias laterais, o polímero apresentou diminuição do pico de maior energia, perda do espectro mais definido e ainda, decaimento da intensidade PL mais acentuada. Este resultado que, até então não tinha sido explorado, abre a possibilidade de se aplicar a radiação ionizante no processo de formação de novos polímeros foto e/ou eletroluminescentes. O aumento na porcentagem de *crosslinking* juntamente com a criação de cromóforos pela radiação ionizante, é extremamente vantajoso em relação a outros métodos que se baseiam em sínteses complexas, demoradas e de alto custo. No caso do PBAT, além da radiação induzir a criação de defeitos, ela induziu a criação de defeitos que são proporcionais à dose depositada, abrindo assim, a possibilidade de criação de um dosímetro biodegradável de baixo custo, altamente flexível e de fácil leitura.

4.8 Estudo de desvanecimento de sinal PL do PBAT

Dado o potencial de aplicação na área de dosimetria, uma das características básicas em um polímero, é a sua perda de sinal com o tempo. Para realização deste estudo com o PBAT, selecionou-se um filme exposto a uma dose de 350 kGy e foram realizadas medidas de PL durante 15 meses. Os resultados são apresentados na Figura 4.51

Figura 4.51: Perda do sinal PL com o tempo de um filme de PBAT exposto a 350 kGy.



Fonte: Do autor

Observe na Figura 4.51, que após 15 meses, a intensidade de PL das amostras de PBAT permaneceu praticamente constante ao longo desse tempo, mantendo-se os seus dois principais picos. Note que na curva vermelha, que representa a intensidade do sinal PL após dois meses, houve um pequeno aumento. Entretanto, para 13 meses depois a intensidade diminuiu. Essa pequena oscilação está relacionada com o arranjo experimental montado para a realização das medidas. Este resultado deixa clara a estabilidade da intensidade PL do PBAT com o tempo.

É importante deixar claro que o sistema produzido (MEH-PPV/PBAT) foi estudado antes do PBAT, pois o objetivo inicial desta tese era estudar as mudanças das propriedades óticas do MEH-PPV, expostas a diferentes doses de radiação ionizante. Entretanto, durante o desenvolvimento do trabalho descobriu-se as propriedades óticas do PBAT e então foi dado um foco maior ao seu desenvolvimento. Dada à caracterização ótica do PBAT e o seu potencial para ser aplicado no campo de dosimetria de altas doses de fótons e elétrons, os próximos itens retomam e dão continuidade à caracterização ótica do sistema MEH-PPV/PBAT, iniciada no item 4.1.1.

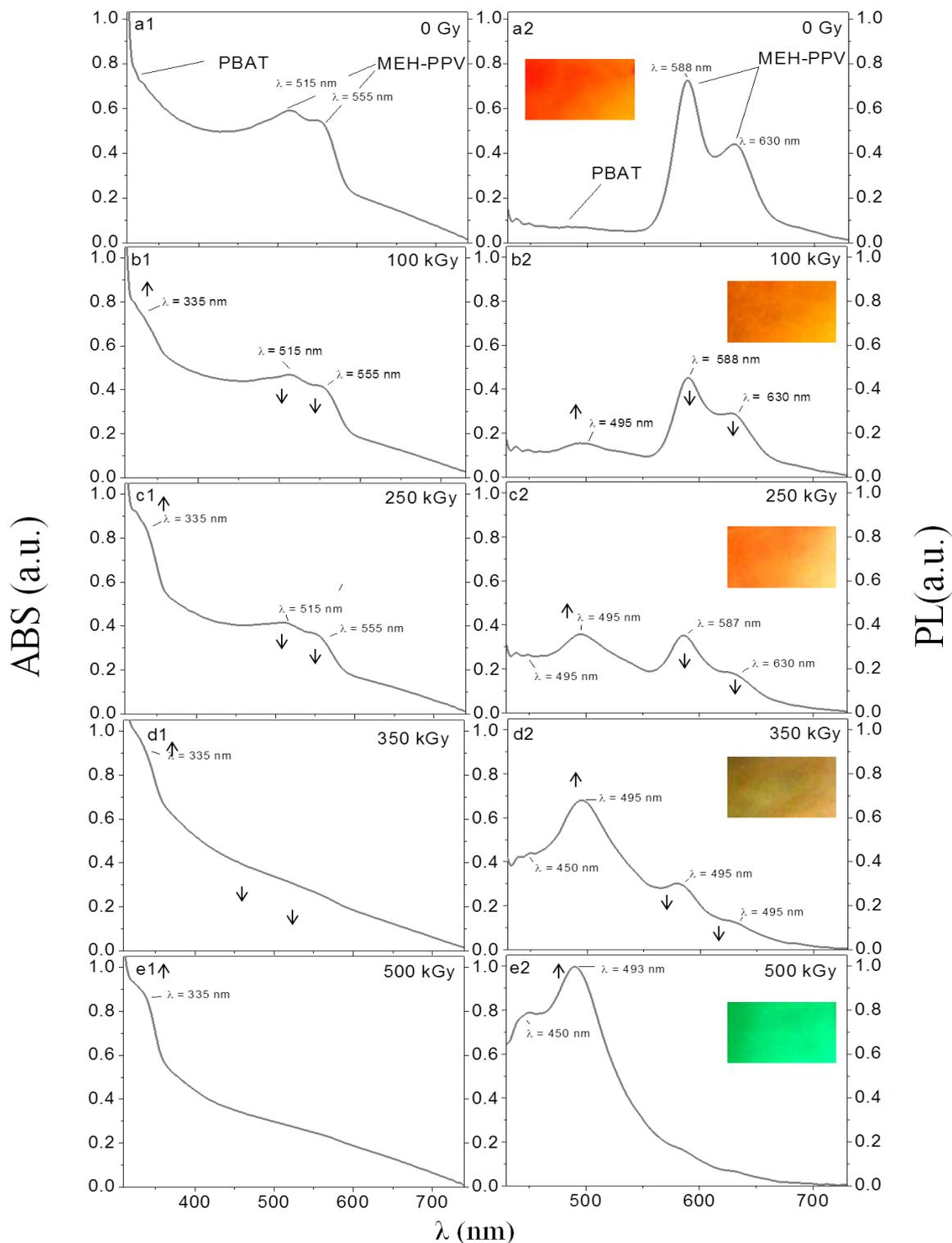
4.9 Espectroscopia de ABS (UV-Vis) e PL para o MEH-PPV/PBAT

Como apresentado na Figura 4.2, à medida que o sistema MEH-PPV/PBAT é exposto à radiação, há o aumento na intensidade de fotoluminescência do PBAT e diminuição na intensidade de fotoluminescência do MEH-PPV. Com isso, a fotoemissão predominante no

sistema passa a ser de coloração verde, cor característica do PBAT fluorescente. Este fenômeno observado é devido às variações no espectro de absorção do MEH-PPV, decorrentes de sua degradação. Com a degradação do polímero, em consequência à incidência de radiação, um deslocamento do espectro PL para menores intensidade é observado. Logo, espera-se produzir um sistema orgânico e luminescente por esses dois materiais para confecção de um sistema que evolua de cor do vermelho ao verde com a exposição à radiação. Esta é uma proposta interessante do ponto de vista dosimétrico, devido à facilidade de leitura e independência de equipamentos complexos para verificação das doses.

Para tanto, foram produzidos filmes de MEH-PPV/PBAT com concentração em massa de 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de MEH-PPV e 0,1 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de PBAT. Os filmes obtidos inicialmente pelo método *casting* foram expostos a doses entre 100 kGy e 500 kGy. A Figura 4.52 mostra o comportamento do espectro de absorção e de fotoluminescência na região do ultravioleta e visível para o MEH-PPV/PBAT. Inserido nos gráficos, encontram-se as fotos dos sistemas expostos às respectivas doses de radiação gama.

Figura 4.52: Evolução das cores e dos espectros de absorção (a1, b1, c1, d1, e1) e fotoluminescência (a2, b2, c2, d2, e2) do sistema MEH-PPV/PBAT com concentrações respectivamente de $200 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ submetidos a doses de: 100 kGy, 200 kGy, 350 kGy e 500 kGy de radiação gama



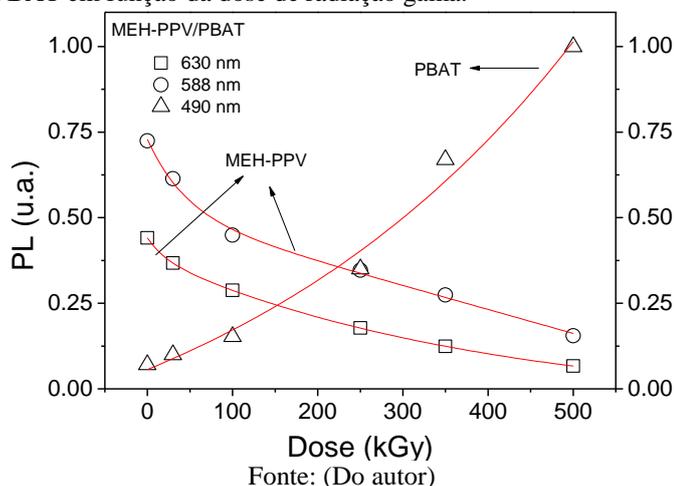
Fonte: (Do autor)

Na Figura 4.52, observa-se uma drástica mudança na coloração de emissão apresentada pelo sistema MEH-PPV/PBAT. Neste caso, as fotos inseridas na Figura mostram que o filme não

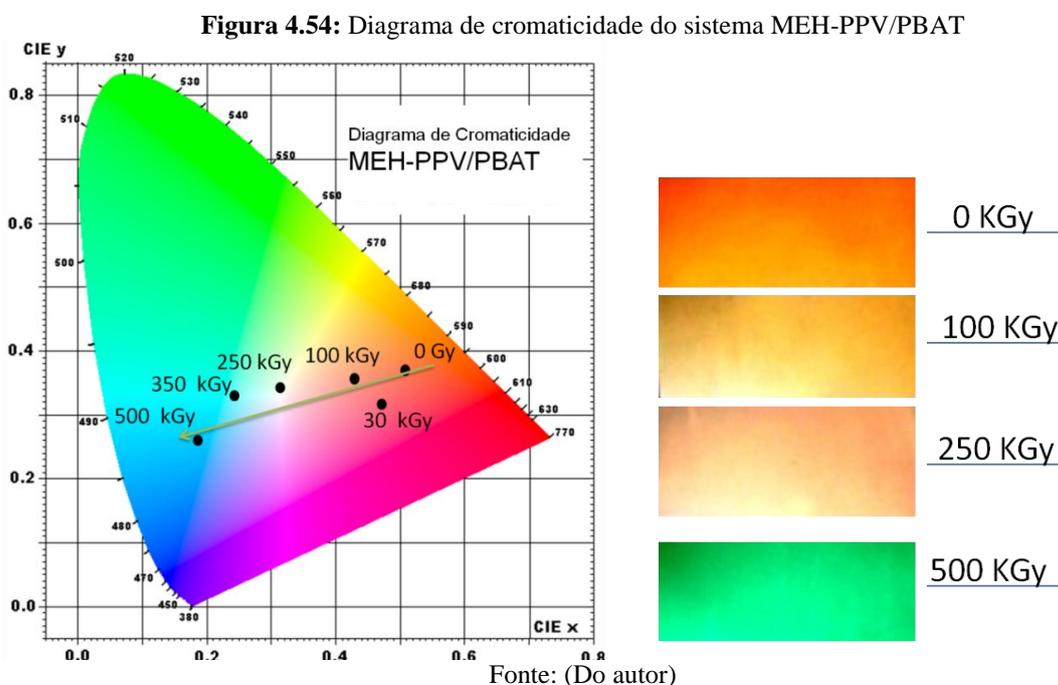
exposto à radiação tem coloração vermelho-laranja. Esse resultado está relacionado com a banda de absorção (Figura 4.52.a1) e de fotoluminescência (Figura 4.52.a2) do sistema, que é inicialmente composta por dois picos referentes ao MEH-PPV. Após 100 kGy de radiação gama, a cor vermelho-laranja emitida pelo sistema começa a diminuir de intensidade, isso porque os picos centrados em 515 nm e 555 nm referentes ao espectro de ABS e 588 nm e 630 nm referentes ao espectro de PL do MEH-PPV, começam a se deslocarem para menores intensidades. Por outro lado, para a mesma dose, os picos relacionados ao PBAT centrados em 335 nm para o espectro de ABS, 450 nm e 490 nm para o espectro de PL, aumentaram com a dose de radiação gama depositada. Após 250 kGy, a cor emitida pelo sistema orgânico se torna uma mistura entre vermelho e o verde, e com 500 kGy o filme passa a emitir no verde. Esse resultado mostra que inicialmente, até 250 kGy, a fotoluminescência do MEH-PPV domina os espectros de emissão da mistura MEH-PPV/PBAT, porém com o aumento da dose de radiação gama administrada, os espectros de absorção e fotoluminescência do MEH-PPV deslocam-se para menores intensidades e o verde emitido pelo PBAT se sobressai.

Observe que a diminuição de intensidade dos picos de fotoluminescência do MEH-PPV ocorre na mesma proporção do aumento de PL do PBAT, ou seja, esses dois fenômenos acontecem de forma sincronizada possibilitando a confecção de um dispositivo que mude de cor do vermelho ao verde para doses entre 0 a 500 kGy. A Figura 4.53 mostra, com maiores detalhes, essa variação para os espectros de PL. Esse gráfico foi obtido para melhor elucidar as variações de cor no sistema híbrido investigado. Nessa Figura, as linhas vermelhas representam o ajuste feito.

Figura 4.53: Diminuição de intensidade dos picos de PL centrados em 630 nm e 588 nm do MEH-PPV e aumento em 490 para o PBAT em função da dose de radiação gama.



Como descrito no parágrafo anterior, existe um comportamento semelhante, porém, oposto nas intensidades dos espectros de PL entre o MEH-PPV e o PBAT. Ou seja, enquanto a intensidade de PL do MEH-PPV diminui de forma exponencial com a exposição à dose de radiação, a intensidade PL do PBAT aumenta de maneira exponencial. Como consequência, a variação de cor dos filmes ocorre de forma sincronizada. Entretanto, esta sincronização na mudança de emissão ocorre para as concentrações de $200 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$, para o MEH-PPV e o PBAT, respectivamente. Caso essas concentrações sejam variadas, estes deslocamentos não ocorrem de forma proporcional. O diagrama de cromaticidade apresentado na Figura 4.54, mostra a cor emitida pelos filmes quando excitados com laser ($\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$) depois de expostos a 30 kGy, 100 kGy, 250 kGy, 350 kGy e 500 kGy de radiação gama.



Observe na Figura 4.54 que o diagrama de cromaticidade mostra de forma clara a variação de cor do sistema MEH-PPV/PBAT quando submetido a diferentes doses e excitado com um LED ($\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$). Os espectros PL e ABS dos filmes de MEH-PPV na matriz de PBAT apresentaram um comportamento diferente do MEH-PPV em solução exposto a radiação. No sistema MEH-PPV/PBAT existe apenas deslocamento para menores intensidades quando o polímero é exposto as altas doses de radiação gama. Por outro lado, quando o polímero está em solução, além de haver deslocamento PL para menores intensidades, os espectros se deslocam para menores comprimentos de onda, sendo que tal comportamento está relacionado com diversos fatores além da radiação. Por exemplo, R.F Bianchi e colaboradores observaram

que as propriedades óticas do MEH-PPV, são altamente dependentes da radiação gama no espectro de absorção, quando este polímero é dissolvido em clorofórmio, não sendo observado o mesmo comportamento para filmes confeccionados com as mesmas soluções que apresentaram mudanças no espectro de absorção^[11]. Além disso, os resultados indicaram ainda que o solvente ou outros agentes externos, como oxigênio e umidade, podem ter grande influência na degradação do polímero. Tanto a água como o oxigênio, são conhecidos como agentes que favorecem a degradação dos polímeros luminescentes, influenciando diretamente nos fenômenos responsáveis pela sua eficiência luminosa^[37,38]. Sabe-se que na presença de luz e oxigênio, ligações vinílicas (=C=C=) são facilmente oxidadas, dando lugar a ligações carbonílicas (>CH=O) nas suas cadeias principais^[48,39].

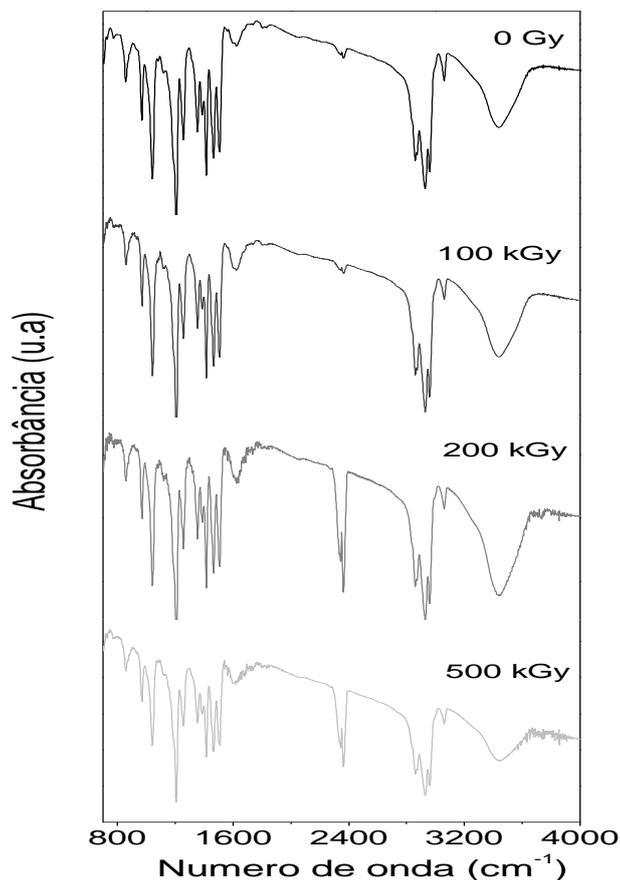
Resultados parecidos foram obtidos por T.Schimitberger *et al.*, na irradiação de soluções de MEH-PPV/Alq₃ com raios X de alta energia (6 MV), onde foi observado variações nos espectros de ABS e PL para menores comprimentos de onda "*blueshift*"^[9-12]. Os deslocamentos nos espectros de ABS e PL do sistema MEH-PPV/PBAT implicaram na mudança de cor de emissão, assim como apresentado na Figura 1.1. Ou seja, a fotoluminescência radioinduzida do PBAT possibilitou o desenvolvimento de um sistema polimérico MEH-PPV/PBAT com resultados interessantes do ponto de vista dosimétrico. Este sistema possibilitou o desenvolvimento de um dosímetro que mude de cor de emissão, indo do vermelho ao verde, assim como obtido pela solução MEH-PPV/Alq₃, apresentado na Figura 1.1. O sistema polimérico MEH-PPV/PBAT mostra a possibilidade da degradação do MEH-PPV quando na forma de filme, possibilitando assim, pela primeira vez, a dosimetria 2D baseada na mudança de cor de emissão de um polímero conjugado.

Sabe-se que a probabilidade de interação da radiação com as moléculas do polímero é muito baixa, visto que sua concentração em solução é baixa. A maior probabilidade de interação é com as moléculas do solvente. T Schimitberger, mostrou que a utilização do peróxido de benzoila, substância que aumenta a quantidade de radicais livres formados durante a irradiação, faz com que o *blueshift* do MEH-PPV ocorra de forma mais acentuada em relação às soluções que não possuem esta substância. Por outro lado, quando se utilizou um produto para proteger as cadeias poliméricas dos radicais formados pela radiação, chamado de inibidor (*Irganox 1010*) o *blushift* apresentado pelo MEH-PPV, foi menos acentuado^[10]. Ou seja, a mudança de cor do sistema proposto para o MEH-PPV em solução é baseado na diminuição

da conjugação das cadeias poliméricas do MEH-PPV que emite no vermelho-laranja, à medida que é exposto a doses de radiação sua emissão passa a ser verde.

Uma hipótese a ser considerada na degradação do MEH-PPV na matriz de PBAT, está relacionada com a formação de radicais livres na cadeia polimérica durante a exposição à radiação. Tais radicais podem ser provenientes principalmente do PBAT utilizado. Um resultado que reforça esta hipótese é que o MEH-PPV não foi degradado quando exposto a altas doses de radiação gama (500 kGy). A Figura 4.55 mostra que não houve variações no espectro de FTIR do MEV-PPV quando o material é irradiado da forma como adquirido.

Figura 4. 55: Espectro de FTIR do MEH-PPV exposto da forma como foi adquirida para as doses de 100 kGy, 200 kGy e 500 kGy de radiação gama.



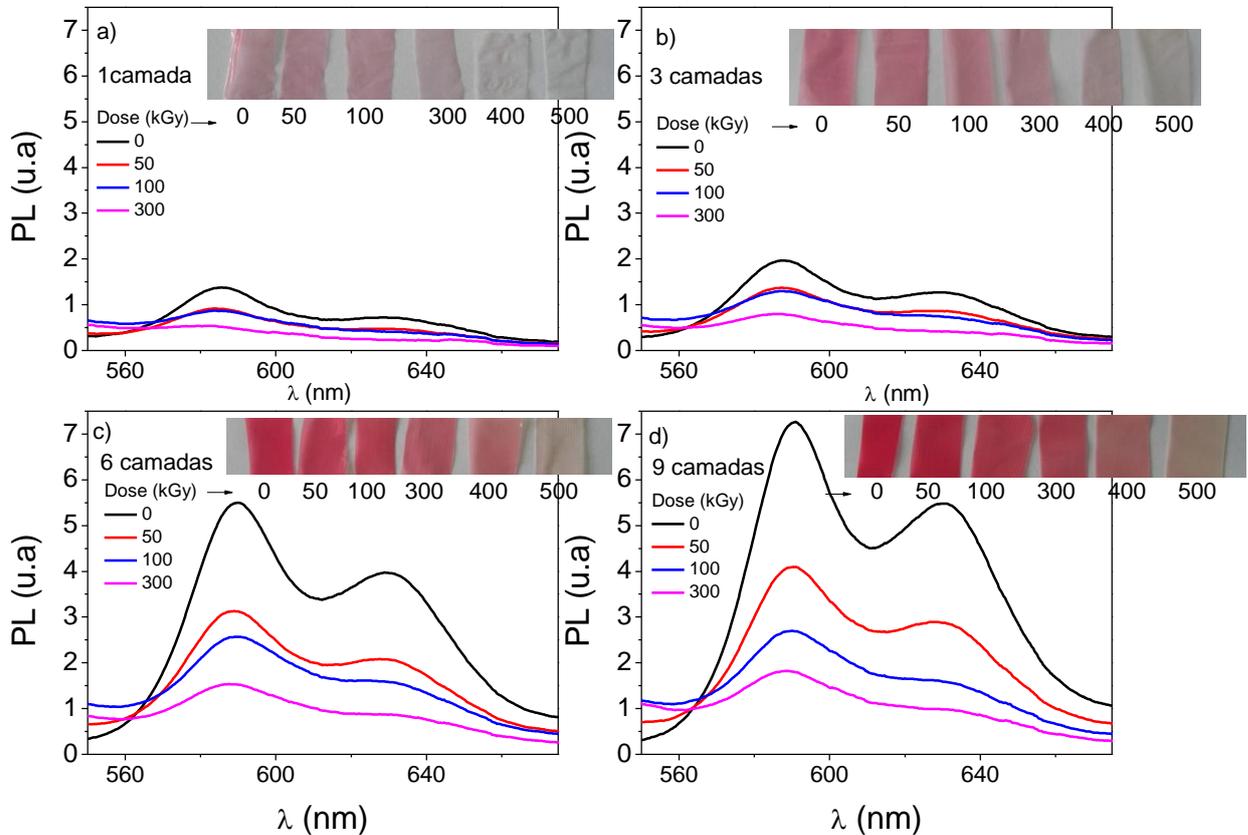
Fonte: (Do autor)

Os resultados apresentados na Figura 4.55 sugerem que a degradação do MEH-PPV na matriz de PBAT, está relacionada com a formação de radicais da matriz de PBAT que interage com o MEH-PPV, visto que o material não degrada quando irradiado na forma como adquirido. Outra possibilidade está relacionada com o fato do material estar mais bem distribuído na

matriz de PBAT. Desta maneira as altas doses de radiação (acima de 100 kGy) estão quebrando as ligações vinílicas das cadeias principais e induzindo degradação completa das moléculas, tendo como consequência uma diminuição gradativa da intensidade de PL do MEH-PPV com a dose. Esta probabilidade é alta quando a dose de radiação aumenta, tendo conseqüentemente, diminuição da quantidade de MEH-PPV na matriz polimérica. Em outras palavras, a cor verde emitida pelo sistema MEH-PPV/PBAT não é devido ao deslocamento nos espectros de PL e ABS do MEH-PPV para menores comprimentos de onda, mas sim, ao aparecimento da fotoluminescência do PBAT sincronizada com a diminuição do MEH-PPV. Daí a grande importância do PBAT no sistema. Além de dar suporte ao MEH-PPV, o PBAT funciona como elemento ativo auxiliando na mudança de cor do sistema híbrido fotoluminescente biodegradável.

Visando melhorar o desempenho do MEH-PPV frente às diferentes doses de radiação gama, foram preparados filmes de MEH-PPV/PBAT de diferentes espessuras pelo método *wire bar coating*. Os gráficos de fotoluminescência para os filmes de 1, 3, 6 e 9 camadas estão apresentados na Figura 4.56. Note que nestes gráficos estão apresentados somente a parte dos deslocamentos do MEH-PPV, justamente para analisar seus deslocamentos para as diferentes espessuras de polímero. Estes gráficos visam tanto avaliar o desempenho do MEH-PPV, quanto mostrar a taxa de variação do seu deslocamento para menores intensidades. Para as diferentes espessuras são apresentadas as fotos dos filmes expostos a altas doses.

Figura 4.56: Espectro PL dos filmes de MEH-PPV em matriz de PBAT confeccionados com a) 1 camada, b) 3 camadas, c) 6 camadas e d) 9 camadas expostos a altas doses de radiação gama



Fonte: (Do autor)

A Figura 4.56 mostra os mesmos deslocamentos para os filmes com diferentes camadas de PBAT, ou seja, diferentes quantidades. Observa-se que o menor número de camadas, ou seja, menor quantidade do polímero implica em uma degradação mais acentuada em relação às amostras de maior espessura. Por exemplo, para os filmes de 3 camadas, o MEH-PPPV está praticamente degradado para dose de 300 kGy, enquanto que para o de 9 camadas, o mesmo resultado foi acontecer somente com 500 kGy. Note que assim como apresentado nos resultados anteriores, não houve deslocamento para menores comprimentos de onda, mas um intenso deslocamento para menores intensidades, conforme já discutido.

CAPITULO V

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentada a fabricação, o desenvolvimento e a caracterização ótica e estrutural de dois materiais orgânicos, o PBAT e o sistema híbrido MEH-PPV/PBAT, com potencial de aplicação no campo de dosimetria 2D em campos com altas doses de radiação ionizante. A exposição do sistema composto pela mistura de dois materiais à radiação resultou em alterações gradativas nas cores emitidas da mistura de vermelho ao verde, devido principalmente, às mudanças nas propriedades óticas do MEH-PPV e da luminescência radioinduzida do PBAT. Enquanto a emissão PL do MEH-PPV diminui de intensidade, a emissão PL do PBAT aumenta de forma sincronizada com o MEH-PPV, à medida que são expostos a doses na faixa de 0 a 500 kGy. Esta variação sincronizada da intensidade PL é valida para concentração de $200 \mu\text{g.ml}^{-1}$ e $0,1 \text{ g.ml}^{-1}$, para o MEH-PPV e o PBAT, respectivamente, onde a diminuição da intensidade PL do MEH-PPV pode ser devido a dois fatores. Primeiro, as altas doses de radiação gama podem estar quebrando as ligações vinílicas da cadeia principal, induzindo a uma degradação completa das cadeias e, conseqüentemente, na diminuição da intensidade PL. Segundo, a formação de radicais livres do PBAT pode atacar as cadeias do MEH-PPV, diminuindo sua conjugação.

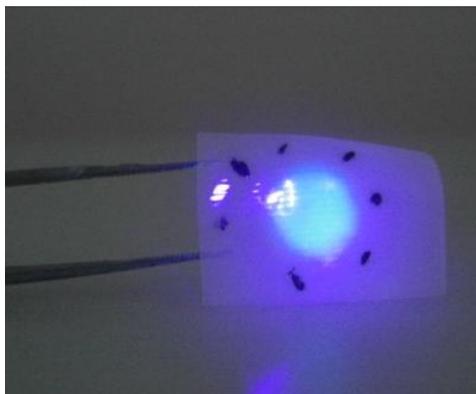
Essa variação sincronizada de fotoemissão possibilitou o desenvolvimento inédito de um sensor de acúmulo de altas doses de radiação gama. A larga faixa de detecção observada nestes detectores, de 10 kGy a 1000 kGy, é extremamente promissora, uma vez que a grande maioria dos dosímetros de altas doses conhecidos, trabalha no máximo até 50 kGy. Isto permite que este novo sistema dosimétrico possa ser usado na segurança e acompanhamento de diversos produtos expostos a altas doses de radiação gama, como por exemplo, na cura de borrachas, esterilização de produtos médicos hospitalares e irradiação de gemas e alimentos, bem como para o acompanhamento de doses diárias, semanais e/ou mensais em laboratórios de irradiação onde as doses são calculadas e estimadas, e não mensuradas para cada produto irradiado. Outra característica importante é a inexistência de um dosímetro que seja de fácil manuseio e leitura, flexível, aceite diversas posições e geometrias e que, principalmente, seja de baixo custo como proposto neste trabalho.

O PBAT da BASF, comercialmente conhecido como Ecoflex®, foi irradiado e estudado separadamente, e apresentou todas as características necessárias para ser aplicado no campo da dosimetria, onde sua exposição às altas doses de radiação gama resultou em um material fotoluminescente com potencial, tanto na área dosimétrica, como no campo de bioimagens, devido a sua biocompatibilidade somada a sua fotoluminescência. Em relação aos resultados referentes às propriedades óticas do PBAT induzidas pela radiação, os filmes apresentaram alteração de intensidade de fluorescência linearmente dependente da dose. Dentre os principais resultados gerados do PBAT são:

- ❖ Fotoluminescência radioinduzida;
- ❖ A intensidade máxima dos espectros de PL, ABS e dos tons de cinza obtidos pela câmera Hamamatsu, apresentaram comportamento linear em função da radiação gama depositada na faixa de 0 a 750 kGy;
- ❖ Fácil controle das velocidades de variação de intensidade de emissão com a simples alteração da concentração em massa e da espessura dos filmes;
- ❖ Dosimetria de altas doses utilizando no mínimo quatro técnicas: ABS, PL, FTIR e por fotografia;
- ❖ Formação de uma estrutura fotoluminescente tanto onde houve a formação de *crosslinking*, quanto para a quebra de ligação;
- ❖ Proposta para formação da fotoluminescência baseada na criação de defeitos do tipo NH_2 e OH^- ;
- ❖ Estabilidade das propriedades óticas do PBAT de no mínimo 15 meses após ser irradiado, não apresentando mudanças no espectro de PL quando devidamente armazenado;
- ❖ Utilização do PBAT como matriz e elemento ativo na dosimetria do sistema híbrido MEH-PPV/PBAT.

Os parâmetros selecionados para dosimetria, são linearmente dependentes em função da dose administradas para faixa de 0 a 750 kGy. A partir desta faixa de dose, os processos intercadeias se tornam dominantes, criando uma estrutura bidimensional interligada, que serve como via de escape das cargas foto geradas, tendo como consequência, saturação nos espectros de PL e ABS. Os dados de FTIR e as medidas de *crosslinking* permitiram concluir que o pico em 445 nm no espectro PL está, até a dose de 750 kGy, relacionado com a parte onde houve *crosslinking* e quebra de cadeia. A partir desta dose, a porcentagem de *crosslinking* se torna dominante, e apenas o pico em 490 nm é mantido, resultados que coincidem com os espectros PL dos filmes expostos a radiação UV e beta. Ou seja, há uma relação direta entre o pico PL em 490 nm com a formação de *crosslinking*, assim como há uma relação entre o pico em 445 nm com a parte onde houve quebra de ligações. A título de ilustração, a Figura 5.1 mostra o principal resultado desta tese, a fotoluminescência radioinduzida do PBAT.

Figura 5. 1: Filme de PBAT exposto a uma fonte de radiação beta.



Fonte: (Do autor)

Os resultados desta tese, não apenas abrem a possibilidade na utilização de filmes para produção de dosímetros ou de um sistema dosimétrico, baseado em um material orgânico biodegradável com todas suas características e propriedades já apresentadas. Acreditamos que descobrimos mais uma possível aplicação para a radiação ionizante, a criação de cromóforos, ou seja, espécies fotoemissoras em materiais orgânicos. Os efeitos nas propriedades óticas nos filmes do PBAT, as variações no espectro PL e a dinâmica do decaimento investigado, mostra que são idênticos aos polímeros eletros e fotoluminescentes sintetizados em laboratórios e já difundidos e utilizados em dispositivos emissores de luz. Ou seja, assim como nestes polímeros, observou-se no PBAT evidência de formação de éxcitons inter e intracadeias que coincidem com resultados já bem difundidos em polímeros conjugados. Acredita-se que os

resultados deste trabalho abriram as portas para uma nova área de pesquisa no campo de técnicas nucleares, a utilização da radiação ionizante na criação de filmes fotoluminescentes à base de materiais orgânicos.

CAPITULO VI

PRINCIPAIS RESULTADOS GERADOS

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho foram gerados alguns resultados que são apresentados a seguir:

Patente Nacional

Thiago Schimitberger, Luiz Oliveira de Faria, Rodrigo Fernando Bianchi e Priscila Shroeder Curti. FILMES POLIMÉRICOS COM FOTOLUMINESCÊNCIAS AJUSTÁVEIS, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USOS. Nº de pedido: BR 1020120333082

Artigos publicados

Schimitberger, T; BIANCHI, R.F.; CURTI, P. S.; FARIA, L. O. Photoluminescence Properties in Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers Induced by Gamma Radiation. IEEE Transactions on Nuclear Science, v. 61, p. 1-5, 2014.

Schimitberger, T; FRANCO, M. R.; LOPES, F. A.; CURTI, P. S.; BIANCHI, R. F.; FARIA, L. O. New Flexible High Gamma Dose Dosimeter Based on Luminescent and Biodegradable Polymer Blend. MRS Proceedings, v. 1576, p. ww04-ww06, 2013.

Trabalho publicado em anais de Congresso

SCHIMITBERGER, T.; LOPES, F. A.; FRANCO, M. R.; SANTOS, A. E. G.; CURTI, P. S.; Rodrigo F. Bianchi ; FARIA, L. O. A New Flexible Film for High Dose Gamma Dosimetry Based on Luminescent and Biodegradable Polymer Blend. In: MRS - Material Research Society Spring Meeting, 2013, São Francisco - CA - EUA. MRS Proceedings, 2013. v. 1. p. 06-09.

SCHIMITBERGER, T. ; Rodrigo F. Bianchi ; CURTI, P. S. ; FARIA, L. O. Investigation of Photoluminescent Properties of PBAT Copolymers Induced by High Energy Radiation. In: 1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials, 2014, Caparica, Almada, PT. Proceedings of the 1st IC3EM, 1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials. Caparica, Portugal: Proteomass Scientific Society, 2014. v. 1. p. 243-244.

LOPES, F. A. ; FRANCO, M. R. ; SCHIMITBERGER, T. ; FARIA, L. O. ; BIANCHI, R. F. . Organic paper based device to ensure food irradiation process. In: E-MRS 2014 SPRING MEETING, 2014, Lille. Book of abstracts, 2014. v. 2014. p. DD.P123 pg19-19

LOPES, F. A. ; FRANCO, M. R. ; SCHIMITBERGER, T. ; FARIA, L. O. ; BIANCHI, R. F. . A dedicated organic paper based device for quality assurance in dosimetry for food

radiation. In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão. Anais do XII Encontro da SBPMat, 2013.

CHAVES, Frederico M. ; Bianchi, R. F. ; Schimitberger, T. ; FERREIRA, G. R. ; Bianchi, A. G. C. . Quantitative Investigation of photonic sensors for radiation therapy. In: XII Brazilian Material Research Society Meeting, 2013, Campos de Jordão. XII Brazilian Material Research Society Meeting, 2013.

SCHIMITBERGER, T.; Rodrigo F. Bianchi; CURTI, P. S.; FARIA, L. O. A New Radiochromic Dosimeter Based on Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers. In: II SENCIR - Segunda Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações, 2014, Belo Horizonte. Anais do II SENCIR. Belo Horizonte: UFMG, 2014. v. 1. p. 45-46.

SCHIMITBERGER, T; FAROA. L. O. Enhancement Optical Properties of a new Radiochromic Dosimeter Based on Aliphatic-Aromatic Biodegradable Polymers. INAC 2015.

Franceline Aparecida Lopes, Marcella Rocha Franco, Giovana Ribeiro Ferreira, Thiago Schimitberger, Luiz Oliveira de Faria, Rodrigo Fernando. New multilayered radiochromic/photoluminescent organic DY220:MEH-PPV dosimeter for monitoring food irradiation process. XIV Encontro da SBPMat, 2015, Rio de Janeiro, RJ.

Premiação

Trabalho melhor avaliado na categoria Doutorado no II SENCIR - Segunda Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações, 2014, Belo Horizonte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RELA, P.R. Utilização da radiação ionizante na esterilização de produtos médicos e farmacêuticos. SBCC, setembro/outubro 2001. Disponível em: http://webgiz.faculdadevertice.com.br/files/00044/utiliza%C3%A7%C3%A3o_da_radia%C3%A7%C3%A3o_ionizante_na_esteriliza%C3%A7%C3%A3o_de_produtos_farmac%C3%A4uticos.pdf. Acesso em: 26 fev. 2015.
- [2] IAEA-TEDDOC-1386. *Emerging applications of radiation processing*. Proceedings of a technical meeting held in Vienna. IAEA: Austria, Jan. 2001. Disponível em: http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1386_web.pdf28-30. Acesso em: 17 Set. 2015. ISBN 92-0-115803-3.
- [3] Norma CNEN NN 3.01 Resolução 164/14 Março/2014. Diretrizes básicas de proteção radiológica. Norma 3.01. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas/normas.asp?grupo=3>. Acesso em: 28 fev. 2015.
- [4] Norman S. Allen. *Photochemistry and photophysics of Polymer Materials*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 689 p.
- [5] VINHAS, G.M.; SOUTO-MAIRO, R.M., ALMEIDA, Y.M.B., NETO, B.B. Radiolytic degradation of poly(vinyl chloride) systems. *Polymer Degradation and Stability*., v. 86, n. 3, p. 431-436, dez. 2004.
- [6] BACCARO, S.; BRUNELLA, V., CECILIA, A., COSTA, L. γ irradiation of poly(vinyl chloride) for medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*., v. 208, p. 195-198, ago. 2003.
- [7] SILVA, E. A. B.; BORIN, J. F., NICOLUCCI, P., GRAEFF, C. F. O., NETTO, T. G., BIANCHI, R. F. Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. *Applied Physics Letters*., v. 86, p. 1319021-131902-3, mar, 2005.
- [8] SCHIMITBERGER, T.; FERREIRA, G. R., SARAIVA, M. F., BIANCHI, A. G. C., BIANCHI, R. F. X-ray dose detector based on color changing of light-emitting polymer-metal complex hybrid material. *Sensors and Actuators B: Chemical*., v. 168, p. 131-137, abr. 2012.
- [9] SCHIMITBERGER, T.; FERREIRA, G. R., AKCELRUD, L. C., SARAIVA, M. F., BIANCHI, R.F. X-rays sensing properties of MEH-PPV, Alq₃ and additive components: A new organic dosimeter as a candidate for minimizing the risk of accidents of patients undergoing radiation oncology. *Medical Engineering & Physics*., v. 35, n. 1, p. 140-144, jan. 2013.
- [10] SCHIMITBERGER, T.; FERREIRA, G. R.; SOUZA, C. J. S., SILVA, M. M., SARAIVA, M. F., BIANCHI R. F. DETECTOR DE RADIAÇÃO ORGÂNICO E

INTELIGENTE PARA RAIOS X DE USO EM RADIOTERAPIA CLÍNICA. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais.*, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 48-52, jan-mar. 2012.

[11] SCHIMITBERGER, Thiago. Avaliação de dosímetro orgânico inteligente para aplicação em radioterapia. 2011. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro preto , 2011.

[12] BRONZE-UHLE, E.S.; Borin, J. F., BATAGIN-NETO, A., ALVES, M. C. O., GRAEFF, C. F. O. MEH-PPV hypsochromic shifts in halogenated solvents induced by γ -rays. *Materials Chemistry and Physics.*, v. 132, n. 2-3, p. 846–851, fev. 2012.

[13] BRONZE-UHLE, E.S.; BATAGIN-NETO, A., LAVARDA, F. C., GRAEFF, C. F. O. Ionizing radiation induced degradation of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy) -1,4-phenylene vinylene) in solution. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS.*, v. 110, p. 0735101-0735109, out. 2011.

[14] Ecoflex® F Blend C1200 Biodegradable polyester for compostable film. Disponível em: http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable_plastics/Ecoflex_F_Blend_C1200.pdf. Acesso em: 11 mar. 2015.

[15] WITT, U.; EINIG, T., YAMAMOTO, M., KLEEBERG, I., DECKWER, W. D., MÜLLER, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyester: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere.*, v. 44, p. 289-299, 2001.

[16] http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU/portal/show/content/products/biodegradable_plastics/ecoflex_compound_partner. Acesso em: 05 mar. 2015.

[17] Paoli, Marco-Aurelio. Degradação e Estabilização de Polímeros. *2ª Versão online (revisada)* 2008. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf> . Acesso em: 11 mar. 2015.

[18] Canevarolo Jr, S.V. *Ciências dos Polímeros: Texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Carlos: Artliber, 2001. 183p.

[19] Callister Jr, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 620p.

[20] Marinho, J.R.D. *Macromoléculas e Polímeros*. 1 ed. Manoele, 2005. 524p.

[21] Wan, E.; Galembeck, E.; Galembeck, F. Polímeros Sintéticos. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, edição especial. 2001. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/polimer.pdf>). Acesso em: 11 mar. 2015.

[22] Cempre. Compromisso Empresarial para Reciclagem. Artigos e Publicações: Ficha Técnica. <http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/4/plasticos>. Acesso em 13/03/2015.

- [23] BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos.*, v. 6.2, p. 127-139, 2011. Disponível: <<http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/222/204>> Acesso em: 09/03/2015.
- [24] KASIRAJAN, S.; NGOUAJIO, M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. *Agronomy for Sustainable Development.*, v. 32, p. 501-529, Jan, 2012. Disponível em: http://download.springer.com/static/pdf/847/art%253A10.1007%252Fs13593-011-0068-3.pdf?auth66=1426097886_2c13f0e115c1ab4b4bdec4994d59b111&ext=.pdf. Acesso em: 11 Mar. 2015.
- [25] DOGOSSY, G.; CZIGANY, T. Thermoplastic starch composites reinforced by agricultural by-products: properties, biodegradability and application. *Journal of Reinforced Plastics and Composites.*, v. 30, n.21, p. 1819-1825, Nov. 2011.
- [26] MENSITIERI, G.; DI MAIO, E.; BUONOCORE, G. G.; NEDI, I.; OLIVIERO, M.; SANSONE, L.; IANNACE, S. Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources. *Trends in Food Science & Technology.*, v. 22, p. 72-80, Mar. 2011.
- [27] FENG, J.; ZHUO, REN-XI.; ZHANG, X. Construction of functional aliphatic polycarbonates for biomedical applications. *Progress in Polymer Science.*, v. 37, p. 211-236, Aug. 2012.
- [28] LASPRILLA, A. J. R.; MARTINEZ, G. A. R.; LUNELLI, B. H.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - A review. *Biotechnology Advances.*, v. 30, p. 321-328, Jul. 2012.
- [29] <http://www.basf.com.br/sac/web/brazil/pt/produtos-e-industrias/materiais-de-performance/biopolimeros/ecoflex>. Acessado em: 21 Nov. 2014.
- [30] Biomaterial Development in the Polymer Industry, PolyOne, Technical Bulletin. 2008. Disponível: <<http://www.polyone.com/enus/docs/Documents/Biomaterials%20Development%20in%20the%20Polymer%20Industry.pdf>> Acesso em: 17 Set. 2015.
- [31] BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLIO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos.*, v. 6.2, p. 127-139, 2011. Disponível: <<http://www2.ufcg.edu.br/revistaremap/index.php/REMAP/article/viewFile/222/204>>. Acesso em: 17 Set. 2015.
- [32] http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU/portal/show/content/products/biodegradable_plastics/ecovio_applications. Acessado em: 06 jan, 2015.
- [33] HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. Recombination radiation in anthracene crystals, *Physical Review Letters.*, v. 14, n.7, p. 229-231, Fev. 1965.

- [34] CHIANG, C. K.; FINGER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAUS, C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters.*, v. 39, n.17, p. 1098-1101, Out. 1997.
- [35] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature.*, v. 347, p. 539-541, Out. 1990.
- [36] Organic Semiconductors: The Basics. 2003. Disponível em <www.orgworld.de> Acesso em 17 Nov 2013.
- [37] KNOX, J. E.; HALLS, M. D.; HRATCHIANZ, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Chemical failure modes of AlQ3-based OLEDs: AlQ3 hydrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics.* v. 8, p. 1371–1377, Fev. 2006.
- [38] SCOTT, J. C.; KAUFMAN, J. H.; BROCK, P. J.; DIPIETRO, R.; SALEM, J.; GOITIA, J. A. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics.*, v. 79, n. 5, Mar. 1996.
- [39] ZYUNG, T.; e KIM, J.J. Photodegradation of poly(p-phenylenevinylene) by laser light at the peak wavelength of electroluminescence. *Applied Physics Letter.*, v. 67, n. 23, Dez. 1995.
- [40] ATREYA, M.; LIA, S.; KANGA, E.T.; NEOHA, K.G.; MAB, Z.H.; TANB, K.L.; HUANGC, W. Stability studies of poly(2-methoxy-5-(20-ethyl hexyloxy)-p-(phenylenevinylene) [MEH-PPV]. *Polymer Degradation and Stability.*, v. 65, p. 287-296, Jan. 1999.
- [41] SCURLOCK, R. D.; WANG, B, OGILBY, P. R.; SHEATS, J. R; CLOUGH, R. L. Singlet Oxygen as a Reactive Intermediate in the Photodegradation of an Electroluminescent Polymer. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.*, v. 117, p. 10194-10202, Out.1995.
- [42] VASCONCELOS, C. K. B.; BIANCHI, R. F. Dosímetro de radiação não ionizante construído com polímeros conjugado. PI 0700497-4, 16 setembro. 2008.
- [43] VASCONCELOS, C. K. B.; BIANCHI, R. F. Polímeros luminescentes como sensores de radiação não ionizante: aplicação em fototerapia neonatal. *Polímeros.*, v. 17, p. 325- 327, out 2007.
- [44] SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química orgânica*. LTC, 2006. 542p.
- [45] Bernard, Valeur. *Molecular Fluorescence: Principles and applications*. © 2001 Wiley-VCH GmbH. Disponível em: <https://www.google.com.br/?gfe_rd=cr&ei=H2T_VYiWL-OB8QeauZFI&gws_rd=ssl#q=Molecular+Fluorescence:+Principles+and+applications>. Acesso em: 08 mai 2015. ISBN 3-527-60024-8.
- [46] ALLINGER N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N.A.; STEVES, C. L.; *Química Orgânica*. LCT, 1978. 960 pg.
- [47] PARKER, C.A. *Photoluminescence of Solutions*. Amsterdam: American Elsevier, 1968.

- [48] Salaneck, W.R.; Friend, R. H., Brédas, J. L. Electronic Structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. *Physics Reports.*, v. 319, p. 231-251. 1999.
- [49] Atvars T. D. Z.; Martelli C. Espectroscopia de Luminescência, *Chemkeys*. Fev. 2002.
- [50] Tian, H.; Tang Z.; Tang Z.; Zhuang X.; Chen, X.; Jing, X. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science.*, v. 37, n. 2, p. 237–280, Fev. 2012.
- [51] Larson, N.; Ghandehari, H. Polymeric conjugates for drug delivery. *Chem Mater.*, v. 24: p. 840–853, Mar. 2012.
- [52] Zhang, Yi.; Yang, Ji. Design strategies for fluorescent biodegradable polymeric biomaterials. *Journal of Materials Chemistry B Mater Biol Med.*, v. 2, p. 132-148, jan. 2012.
- [53] Yang, J.; Zhang, y.; Gautam, S.; Liu, L, Dey, J.; Chen, W.; Mason, R. P.; Serrano, C. A.; Schung, K. A.; Tang, L. Development of aliphatic biodegradable photoluminescent polymers. *PNAS.*, v. 106, n. 25, p. 10086-10091, jun. 2009.
- [54] Jao, W. C.; Lin, C. H.; Hsieh, J. Y.; Yeh, Y.H.; Liu, C.Y.; Yang, M. C. Effect of immobilization of polysaccharides on the biocompatibility of poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. *Polym. Adv. Technol.*, v. 21, n. 8, p. 543–553, ago. 2010.
- [55] Ma, P.; Cai, X.; Zhang, Y.; Wang, S.; Dong, W.; Chen, M.; Lemstra P.J. In-situ compatibilization of poly(lactic acid) and poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. *Polymer Degradation and Stability.*, v.102, p. 145-151, abr, 2014.
- [56] Silva, E. *et al.* Avaliação da citotoxicidade de nanofibras de poli(butileno adipato-cotereftalato) com nanohidroxiapatita e nanotubos de carbono superhidrofílicos incorporados. In: XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – CBEB 2014.
- [57] Fukushima, K.; Rasyida, A, Yang, M. C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. *Applied Clay Science.*, v 80–81, p. 291–298, agos. 2013.
- [58] FURNARI, L. Controle de qualidade em radioterapia. *Revista Brasileira de Física Médica.*, v 3, p. 77-90, 2009.
- [59] Podgorsak, E.B. *Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students*. Viena: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY VIENNA, 2005, 696 p.
- [60] Knoll, Glenn F. Radiation Detection and Measurement. 3 ed. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, 1999. 795 p.
- [61] Faiz M. Khan. The Physics of Radiation Therapy. Fourth Edition. 2010. 527 p.
- [62] Luiz Tauhata, Ivan P.A. Salati, Renato Di Prinzio, Antonieta Di Prinzio. Radioproteção e Dosimetria. Fundamentos. 5ª revisão. Agosto/2013.

- [63] PRINCÍPIOS BÁSICOS DE SEGURANÇA E PROTEÇÃO RADIOLÓGICA. Quarta Edição. Julho/2014.
- [64] Bitelli, Thomaz - Física e Dosimetria das Radiações 2. ed. São Paulo: Editora Atheneu: Centro Universitário são Camilo, 2006.
- [65] Radiation chemistry of polymeric systems volume XV Adolphe Chapiro 1968 Lybrary of Congress Catalog Card Number 61-16747. John Wiley & Sons, Inc, 1962.
- [66]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/541443?lang=pt®ion=BR>. Acessado 15/12/2014.
- [67] Witt, U.; Einig, T.; Yamamoto, M.; Kleeberg, I.; Deckwer, W.-D. Müller R.-J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere.*, v. 44, n. 2, p. 289-299, jul. 2001.
- [68] 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.*, v. 19, n. 3, p. 212-217, 2009.
- [69] Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Alvarado, E.; Montero, J. R. C. Rosales, J. M. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. *Polymer Degradation and Stability.*, v. 95, n. 2, p. 99-107, fev. 2010.
- [70] Wang, A.; Gan, Y.; Yu H, Liu, Y.; Zhang, M.; Cheng, B.; Wang, F.; Wang, H.; Yan, J. Improvement of the cytocompatibility of electrospun poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] mats by Ecoflex. *J Biomed Mater Res A.*, v. 100, p.1505-1511, mar. 2012. 79
- [71] Weng, Y-X.; Jin, Y-J.; Meng, Q-Y.; Wang, L.; Zhang, M.; Wang, Y-Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing*, v. 32, n. 5, p. 918–926, ago. 2013. 80
- [72] MURPHY, C. E.; YANG, L.; RAY, S.; YU, L.; KNOX, S.; STINGELIN, N. Wire-bar coating of semiconducting polythiophene/insulating polyethylene blend thin films for organic transistors. *Journal of Applied Physics.*, v. 110, p. 0935231- 0935239, nov. 2011.
- [73]http://www.cdtm.br/linhas_de_atuacao/Laboratorios/Irradiacao_Gama. Acessado em: 10/09/2014.
- [74] SOARES. G. A, SQUAIR. P. L, PINTO. F. C, BELO. L. C. M, GROSSI. P. A. Assessment of Dose Rates in Industrial Gamma Irradiation Facilities Using Fricke and Thermoluminescent Dosimetric Systems. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC*. Rio de Janeiro, RJ, Brazil, out. 2009.
- [75] Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science.* v 28, p. 875-962, 2003.

- [76] Samuel, L. D. W.; Rumbles, G.; Collison, C. J.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes A. B. Picosecond Time Resolved Photoluminescence of PPV Derivatives. *Synthetic Metals.*, v. 84, p. 497-500, jan. 1997.
- [77] FERREIRA, Giovana Ribeiro. Caracterização Física e química e controle cinético do efeito da luz azul em polímeros luminescentes: aplicação no desenvolvimento de sensores de radiação para uso em fototerapia neonatal. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro preto , 2013.
- [78] Han, C.; Bian, J.; Liu, H.; Dong, L. Effect of γ -radiation on the thermal and mechanical properties of a commercial poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Polym Int.*, v.58, p. 691–696, 2009.
- [79] Hwang, I-T.; Jung C-H.; Kuk, I-S.; Choi, J-H.; Nho, Y-C. Electron beam-induced crosslinking of poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, v. 268, n. 21, p. 3386–3389, nov. 2010.
- [80] <http://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>. Acessado em 13/08/2014.
- [81] Atvars T. D. Z.; Martelli C. Espectroscopia eletrônica de emissão. *Chemkeys.*, Fev. 2002.
- [82] Custodio, R.; Kubota, L.T.; Andrade, J. C. Lei dos Processos de Absorção da Radiação. *Chemkeys.*, mar, 2000.
- [83] Molins, R.A. *FOOD IRRADIATION: PRINCIPLES AND APLICATIONS*. John Wiley & Sons, 200, 1493pg.
- [84] Gobato, Y. G.; Marletta, A.; Faria, R. M.; Guimaraes, F. E. G.; Souza, J. M.; Pereira, E. C.. Photoinduced Photoluminescence intensity enhancement in poly(*p*-phenylene vinylene) films. *Applied Physics Letter.*, v. 81, p. 942, 2002.
- [85] Racha, A-I, Lamnawar, K.; Maazouz, A . Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability.*, v. 97, n. 10, out. 2012.
- [86] Zhao, P, Liu, W.; Wu, Q.; Preparation, J. R. Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends. *Journal of Nanomaterials*. 2010.
- [87] Choi, J-H.; Jung, C-H.; Hwang, I-T, Choi J-H. Preparation and characterization of crosslinked poly(butylene adipate-co-terephthalate)/polyhedral loligomeric silsesquioxane nanocomposite by electron beam irradiation. *Radiat.Phys.Chem.* 2012.
- [88] Souza, M. L.; Corio, P.; e Temperini, M. L. A.; Temperini, J. A. Aplicação de Espectroscopias RAMAN e Infravermelho na Identificação de Plastificantes em filmes Comerciais de PVC Esticável. *Quim. Nova.*, v. 32, n. 6, p. 1452-1456, 2009.
- [89] Jr, J. A.; Magalhães, D, Oliveira, N. A.; Nóbrega, M. M.; Temperini, M. L. A.; Matos J. R.; Wiebeck, H. PBAT-PLA Blends Buried In Simulated Soil: Characterization by

Differential Scanning Calorimetry, Raman Spectroscopy and Wide Angle X-Ray Diffraction. *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. D.*, v. 3, n. 4, p. 2858-2866, ago-out, 2013.

[90] Nobrega, Marcelo. M.; Olivato, J. B.; Müller, C. M. O.; Yamashita, F. Biodegradable Starch-Based Films Containing Saturated Fatty Acids: Thermal, Infrared and Raman Spectroscopic Characterization. *Polímeros.*, v. 22, n. 5, p. 475-480, 2012.

[91] https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula5b.html. Acessado em 13/09/2015.

[92] Tabankia, M. H.; Gardette, J-L. Photo-chemical Degradation of Polybutilene terephthalate: Part 1 – Photo-oxidation and Photolysis at Long Wavelengths. *Polymer Degradation and Stability.*, v. 14, p. 351-365, 1986.

[93] Donald L. Pa, Gary M. L., George S. Kr., *Introduction to spectroscopy.*: 3 ed, USA: Thomson Learning, 2001, 680 pg.

[94] Malkin, Y. N.; Kuzmin, V. A.; “Photochemistry of Aliphatic and Aromatic Amines,” *Russian Chem. Rev.*, v. 54, p. 1041–1054, nov. 1985.

[95] Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M. “Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC”. *Polymer Testing.* v. 27, p. 55–60, ago. 2008.

[96] Chang, I-H, Kim, S.; Song, J. S.; Choi, S-H, Cho, M. J.; Choi, D. H.; Kim, J-H. Photoinduced Increasing or Decreasing Behaviors of Photoluminescence in Phenylene Vinylene Polymer Derivatives. *Journal of the Korean Physical Society.*, v. 45, p. S505 - S508, dez. 2004.

[97] Jenekhem S. A.; Osaheni, J. A. Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers. *Science.*, v. 265, p. 765-768, 1994.

[98] Liu, S, J.; Yang, Y. Device Performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS.*, v. 87, n. 9, p. 4254-4363, 2000.

[99] Yoon, B. N, Chang, I-H.; Choi, S-H, Choi, D. H.; Cho, M. J.; Kim, J-H. Unusual behaviours of photoluminescence by long-term illumination in alkoxy-substituted phenylene vinylene polymer. *Synthetic Metals.*, v. 150, p. 213-216, 2005.