UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS ELETRÔNICOS

**Preparação por *inkjet* e caracterização de dosímetros poliméricos
para radiação UV-Azul**

Helton de Almeida Santos

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.

Área de Concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Adnei Melges de Andrade

São Paulo

2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de junho de 2008.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Almeida dos Santos, Helton

Preparação por inkjet e caracterização de dosímetros poliméricos para radiação UV-Azul / H. Almeida dos Santos. -- São Paulo, 2008.

96p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Dosímetros 2. Impressão 3. Polímeros (Materiais) 4. Filmes finos 5. Radiação ultravioleta (Monitoramento I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Adnei Melges de Andrade pela orientação, confiança que depositou em meu trabalho, apoio durante a realização da pesquisa e principalmente paciência e dedicação nos momentos mais difíceis deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi pelo apoio na realização da primeira parte da pesquisa, confiança, ensinamentos, discussões científicas que muito contribuíram para iniciar este trabalho.
- Ao Prof. Fernando Josepetti Fonseca pelo incentivo e apoio durante estes anos de convivência.
- Aos doutorandos John Paul Hempel Lima pelas sugestões na realização dos experimentos, discussões e colaborações valiosas, incentivo nos momentos difíceis, pela amizade e companheirismo e Gérson dos Santos, pelos auxílios na realização dos experimentos.
- Aos mestrandos e companheiros Alex Frazzati Silva e Dayana Bazani pelo apoio e excelente ambiente de trabalho.
- Ao ex-aluno de iniciação científica e agora engenheiro Tiago Padovani no auxílio no desenvolvimento do software de controle da impressora *inkjet*.
- A doutoranda Alecsandra Matias de Oliveira, pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.
- Ao Hospital e Maternidade Bom Clima de Guarulhos pela valiosa colaboração dada a esse trabalho, em especial aos doutores Virgílio do Nascimento Pires, Aurora Gonzáles Barba, Sergio Enji, Juan Haquin e auxiliares que contribuíram e participaram.
- A Escola SENAI Roberto Simonsen, em especial ao Sr. Alcindo Daniel Fávero e a todos os amigos que participaram diretamente e indiretamente deste trabalho.
- Um especial agradecimento ao meu filho Arthur e minha esposa Luzinete pela compreensão, carinho e amor oferecidos.
- Aos amigos e amigas que torceram e torcem por mim
- A minha irmã Elenice, pelo constante apoio e incentivo.
- E aos meus pais Venício e Eni pelo infinito amor, carinho e apoio.
- E principalmente a DEUS.

RESUMO

Ao final da década de 1980, pesquisadores da empresa Eastman Kodak anunciaram as propriedades eletroluminescentes de materiais orgânicos não poliméricos. Seguindo essa linha, em 1990, um grupo de pesquisadores ingleses demonstrou propriedades semelhantes para os polímeros, utilizando-os como elementos ativos de dispositivos emissores de luz. Era este o início de uma nova área de pesquisa que tinha interface na eletrônica e nos novos semicondutores poliméricos. Surgiram os chamados polímeros luminescentes – resultado das descobertas das propriedades semicondutoras dos polímeros e copolímeros, blendas e heteroestruturas orgânico-inorgânicas.

Os materiais semicondutores poliméricos apresentam diversas vantagens associadas à sua característica de fácil processamento e baixo custo de produção. Podem ser utilizados na forma de filmes finos que têm boas propriedades mecânicas e que permitem a sua utilização em substratos flexíveis. Diversas empresas como Philips, Sony, Pioneer, DuPont, Kodak e Uniax têm investido fortemente em pesquisa e desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes, memórias, sensores de imagem e outros sensores que aproveitam as propriedades dos polímeros semicondutores.

A radiação, numa variada faixa de comprimentos de onda, pode afetar as propriedades de alguns desses polímeros semicondutores. A característica de material semicondutor, inerente a esses materiais, pode ser degradada por efeito de foto-oxidação que pode ser estimulado pela exposição à radiação. Surge a possibilidade de desenvolver dispositivos baseados em polímeros semicondutores para uso em detectores de radiação.

Este trabalho consiste num estudo de desenvolvimento de dosímetros poliméricos de radiação para a faixa de comprimento de onda entre 400 nm e 500 nm, especificamente usada em ambientes hospitalares no tratamento intensivo de neonatos.

Com o objetivo descrito, foi realizado o estudo de substratos adequados para a finalidade desejada, o desenvolvimento de um processo de deposição para os dispositivos de filmes-finos e o estudo da influência da radiação na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis) em suas propriedades.

Das diversas técnicas de deposição de filmes finos existentes, foi selecionada

para este estudo, a de deposição por jato de tinta ("inkjet printing") devido às suas características de simplicidade, potencial custo baixo e, principalmente, o menor nível de perda do polímero a ser depositado, já que a referida técnica permite a deposição de quantidades mínimas do material.

Como material ativo foi selecionado um semicondutor polimérico da família dos polifluorenos, devido ao seu relativamente fácil manuseio. Pesquisadores da área, cada vez mais, acreditam que a impressão por jato de tinta seja uma das técnicas de deposição mais promissoras para a produção em grande escala.

O objetivo desta pesquisa é contribuir com um novo instrumento a ser usado no monitoramento da irradiação no tratamento fototerápico da *hiperbilirrubinemia* no ambiente da neonatologia hospitalar. Atualmente os bebês recém-nascidos são tratados com empirismo considerável tendo em conta não haver procedimentos de controle para a dose da irradiação aplicada ao neonato nas incubadora neonatal das maternidades.

Os riscos de hiperbilirrubinemia severa do neonato incluem a possibilidade de surdez, de paralisia cerebral ou mesmo de lesão cerebral em casos extremos. A observada Icterícia pode estar ligada à imaturidade do fígado do bebê. A bilirubinemia é muito freqüente em neonatos e precisa ser tratada para a redução dos citados riscos. O tratamento mais comum é a fototerapia com radiação na faixa do UV-próximo/azul.

A fototerapia é realizada por várias sessões de muitas horas que dependem do nível de hiperbilirrubinemia no sangue, TBS (Total Bilirrubine Serum) do bebê.

A hiperbilirrubinemia é crítica quando seu nível for igual ou maior que 428 micromol/litro ou 25 mg/dL (Referencia - Previsão e prevenção de hiperbilirrubinemia de neonatal extremo, T.B., Newman et al., Arco Pediatr Adolesc Med/Vol 154, Nov. 2000 pp 1140-1147).

Além de permitir reduzir o empirismo do tratamento com o uso de um dosímetro para a faixa de radiação em tela, este pode ser usado para avaliar a condição da fonte de radiação específica de luz usada neste tipo de tratamento. O dosímetro proposto, como instrumento adicional para os neonatologistas poderá monitorar as doses de radiação aplicada durante a fototerapia e evitar excessos, reduzindo o tempo no protocolo de tratamento neonatal.

ABSTRACT

At the end of the 1980s, researchers from Eastman Kodak announced the electroluminescent properties of non-polymeric organic materials. At the beginning of the 1990s, researchers from the UK showed similar properties of organic polymers, using them as active elements in light emitting devices. It was the beginning of a new research area interfacing the electronics and the new polymeric semiconductors. As a result of the findings on the semiconducting properties of polymers and co-polymers, blends and organic-inorganic heterostructures, a new class of materials became the research subject of several groups.

Polymer semiconductors exhibit several advantages like simple processing and low production cost. They can be utilized as thin-films with good mechanical properties for use in flexible substrates. Several high-tech enterprises like Philips, Sony, Pioneer, DuPont, Kodak and Uniax are investing strongly in the research and development of such materials and devices, including memories, image sensors, light-emitting devices, among others.

Radiation in a very broad range of wavelengths can affect characteristics of some semiconductor polymers. Their inherent semiconducting feature can be degraded by the photo-oxidation effect, activated by radiation exposition. This suggests the possibility of the development of semiconductor polymer based radiation sensing devices.

This work deals with a study of radiation dosimeters for the wavelength range of 400 nm to 500 nm, specifically important at the maternity hospitals in the therapy of newborn babies.

To cope with this objective, the study of adequate substrates, development of suitable deposition process for the thin-film devices and study of its properties changes with radiation in the ultraviolet-visible (UV-Vis) range was done.

From the different thin-film deposition techniques, the inkjet deposition technique was selected for this study thanks to its production simplicity, potential low cost and, mainly, because it permits the deposition of minute amounts of material, leading to very little material losses.

As the active material a polymeric semiconductor of the fluorene family was selected thanks to its easy processing. Researchers of this area, more and more, believe that the Inkjet Printing is one of the very promising deposition techniques for

mass production of those devices.

The aim of this research is to offer a new tool to be used in the monitor of the irradiation in the phototherapy for severe hyperbilirubinemia of newborn babies. In most cases newborn babies are treated with a considerably empiric protocol considering the inexistence of procedures to control the radiation doses in the treatments.

The risks of extreme neonatal hyperbilirubinemia include possibility of deafness, cerebral palsy or brain damage in extreme cases. Jaundice may be due to the immaturity of baby's liver. Bilirubinemia is most frequent in newborn and must be treated to reduce such risks. The most common treatment is phototherapy with nearUV-blue radiation.

Phototherapy is accomplished by several sessions of many hours depending on the Total Bilirubin Serum (TBS) found in the baby blood. Hyperbilirubinemia is very dangerous to the near-term newborn when its level is equal or greater than 428 micromol/liter or 25 mg/dL (Reference Prediction and prevention of extreme neonatal hyperbilirubinemia, T.B., Newman et al., Arch Pediatr Adolesc Med/Vol 154, Nov. 2000 pp 1140-1147).

Besides reducing the empiric treatments based on the nearUV-blue radiation, the use of a sensor can be important to evaluate the condition of the specific type of lamp used in the treatments. The proposed dosimeter can be an additional instrument for the neonatologists to be used in the determination of the phototherapy radiation dose, thus reducing, in the medical protocol, the jaundice treatment time.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 1 - OBJETIVOS	22
CAPÍTULO 2 - ESTADO DA ARTE	23
2.1- Necessidade da fototerapia para o tratamento de icterícia.	23
2.2- Características dos dosímetros de estado sólido	27
2.3- Deposição de polímeros em filme com impressora jato de tinta.	33
2.4- Degradação de polímeros	38
2.5- Investigação da degradação de polímeros sob efeito da luz e oxigênio	39
2.6- Dosímetros líquidos de radiação não ionizante com polímeros conjugados.	42
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1- Processo de adaptação da impressora e polímero	44
3.2- Preparação do substrato e impressão	47
3.3- Impressão e estruturas multicamadas	49
3.4- Análise do polímero depositado e aplicação no dosímetro	51
3.5- Fontes de radiação	52
3.6- Espectroscopia de absorção da região do UV-Vis	57
CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO E RESULTADOS	58
4.1- Filmes depositados por <i>inkjet</i>	58
4.2- Exposição a lâmpadas do tipo germicida e fluorescente (luz do dia) e observação da variação de cor	59
4.3 - Análise de diferentes fontes de radiação na degradação dos dosímetros poliméricos	63
4.3.1- Lâmpada fluorescente azul de 20 W	63
4.3.2- Lâmpada fluorescente colorida T8 de 20 W	65

4.3- Exposição à radiação de comprimento de onda 470 nm (Leds)	81
4.4- Filmes Multicamadas	84
4.5 Monitoramento da radiação UV-azul aplicada a neonatos com dosímetro polimérico	88
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1– Representação de grupos de tipos de detectores.....	28
Figura 2.2 – Representação esquemática de um detector do tipo gasoso.....	28
Figura 2.3 – Equipamentos que utilizam semicondutores como detector	29
Figura 2.4 – Equipamentos que utilizam semicondutores como detector	29
Figura 2.5 – Dosímetro para proteção pessoal baseado na sensibilidade de emulsões fotográficas.	30
Figura 2.6 – Dosímetros de bolso ou caneta dosimétrica	30
Figura 2.7 – Materiais termoluminescentes para uso em dosímetros.	31
Figura 2.8 – Poli (9, 9-Di-Hexilfluorenodiil-Vinileno-Alt-1,4-Fenilenovinileno) em NMP	36
Figura 2.9 – Etapa de alquilação do fluoreno.....	37
Figura 0.10 - Etapa de bromometilação do fluoreno alquilado	37
Figura 2.11 – Etapa de formação do sal de fosfônio, esquematizada.....	37
Figura 2.12 – Etapa de polimerização.....	38
Figura 2.13 – Propriedades ópticas do LAPPS 16 em solução, quanto a sua faixa de absorção e emissão ^[45]	38
Figura 2.14 – Representação esquemática da degradação de uma cadeia polimérica ^[45]	40
Figura 2.15 – (a) Estrutura do poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno] MEHPPV. (b) Espectros e absorção UV-VIS e fotoemissão do MEH-PPV em clorofórmio ^[49]	42
Figura 2.16 – Dosímetro em forma líquida na ampola para radiação não ionizante.	42
Figura 2.17 – Dosímetros com concentração 0,025 mg/ml expostos no equipamento Bilitron® 3006 em um período de 0,60 minutos à 570 minutos ^[49]	43
Figura 2.18 – Resposta espectral da solução MEH-PPV em CHCl ₃ exposto a diferentes tempos de radiação não ionizante proveniente de um LED azul usado no tratamento da hiperbilirrubina.....	43
Figura 3.1 – Tela do <i>software</i> de impressão controlada desenvolvido pelo aluno Tiago Padovani em Linux.....	45
Figura 3.2 – Cartucho Virgem com mangueira de silicone.....	47
Figura 3.3 – Tipos de tratamentos aplicados às amostras para tratamento superficial	48

Figura 3.4- Desenhos e estruturas geométricas utilizadas para impressão por jato de tinta.	50
Figura 3.5 – Método de multicamadas de sensores.....	50
Figura 3.6- Caixa de vidro com lâmpada UV para exposição dos sensores	52
Figura 3.7- Lâmpada fluorescente azul de 20 W e seu espectro de emissão de luz.....	52
Figura 3.8 - Lâmpada colorida T8 de 20 W, do tipo usado em decoração de ambientes e seu espectro de emissão de luz.....	53
Figura 3.9- Lâmpada fluorescente tipo <i>luz do dia</i> (6500K), de 20 W, e seu espectro de emissão de luz.	53
Figura 3.10- Lâmpada TL/52 de 20 W e seu espectro de emissão de luz.	54
Figura 3.11- Posicionamento das amostras de sensores para análise de degradação	55
Figura 3.12 – Gráfico representando o pico de emissão do LED	56
Figura 3.13– LED de SiC/GaN - 470nm, 2000mcd	56
Figura 3.14 – Circuito com 4 LED's usado para exposição de sensores	57
Figura 3.15 – Conjunto de quatro LED's utilizado no processo de testes dos sensores.....	57
Figura 4.1 – Padrão para teste dos sensores para <i>dosímetros</i> em substrato de PET em formatos de círculos e retângulos.	58
Figura 4.2 – Padrão geométrico dos filmes finos para <i>dosímetros</i> construídos depositados em substrato de PET em formatos de retângulos.....	59
Figura 4.3 – Solução de LAPPS 16 em NMP com concentração 1 mg/ml exposta à radiação (254nm). Da esquerda para a direita: início da exposição e após 45 horas e 95 horas de exposição, respectivamente.	60
Figura 4.4 – Dois dosímetros antes da exposição.....	61
Figura 4.5 – Um dos dosímetros foi totalmente coberto para não sofrer qualquer tipo de irradiação.....	61
Figura 4.6 – Do lado esquerdo o filme de polifluoreno foi degradado pela irradiação de 6 horas e do lado direito um filme igual foi preservado por estar protegido da radiação imposta.	62
Figura 4.7 – Amostras de polifluoreno expostas à radiação de lâmpada fluorescente branca nos períodos de 2 horas, 4 horas e 6 horas	62
Figura 4.8 – Espectro de absorção do filme exposto a diferentes tempos de irradiação sob lâmpada fluorescente azul de 20 W.....	63

Figura 4.9 – Variação da absorbância do filme (em 475 nm) com o tempo de exposição para irradiação com lâmpada fluorescente azul (máxima emissão em 460nm).	64
Figura 4.10 – Comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) X tempo de radiação absorvida pelo filme fino obtido do gráfico apresentado na Figura 4.8.	65
Figura 4.11 – Espectro de absorção ótica do filme-fino exposto a diferentes tempos de radiação proveniente da lâmpada fluorescente colorida T8 de 20 W.	66
Figura 4.12 – Variação da intensidade em relação ao tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.11.	67
Figura 4.13 – Comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) X tempo de radiação absorvida pelo filme fino obtidos dos gráficos apresentados na Figura 4.11.	68
Figura 4.14 – Resposta espectral (composição dos espectros de absorção do filme exposto a diferentes tempos de radiação da lâmpada fluorescente branca de 20 W.	69
Figura 4.15 – Variação da intensidade em relação ao tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.14.	70
Figura 4.16 – Espectro de absorção ótica do filme-fino exposto a diferentes tempos de irradiação com lâmpada TL52 de 20 W.	71
Figura 4.17 – Variação da absorbância com o tempo de exposição, no comprimento de onda de 475 nm, obtido a partir do gráfico da Figura 4.16.	72
Figura 4.18 – Comparação da degradação imposta aos filmes pelos diversos tipos de lâmpadas (colorida T8, azul, branca e TL52). Absorbância no comprimento de onda de 475 nm, normalizada.	73
Figura 4.19 – Absorbância (em 475 nm) em função do tempo para irradiação com as diferentes lâmpadas.	75
Figura 4.20 – Equipamento de fototerapia neonatal utilizado para tratamento da hiperbilirrubina da Olidef cz, utilizando duas lâmpadas brancas de 20 W, na UTI neonatal do Hospital Bom Clima de Guarulhos.	76
Figura 4.21 – Resposta espectral dos filmes expostos por diferentes tempos à irradiação por duas lâmpadas fluorescentes (luz do dia) de 20 W no equipamento de fototerapia neonatal da Olidef cz de tratamento de hiperbilirrubinemia.	77
Figura 4.22 – Variação da absorbância em função do tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.29. As lâmpadas utilizadas foram fluorescentes (luz do dia) de 20 W no equipamento do HBC.	78

Figura 4.23 – Equipamento de fototerapia neonatal Bilispot da Fanem com lâmpada halógena – dicróica externa da enfermaria neonatal do HBC de Guarulhos.....	79
Figura 4.24 – Absorbância do polifluoreno em função do tempo de exposição à radiação de lâmpada halógena do equipamento Billispot.	80
Figura 4.25 – Absorbância do filme de polifluoreno em função do tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.24. Fonte de luz: lâmpada halógena.	80
Figura 4.26 – Comparação variação da absorbância nos filmes de polifluoreno quando submetidos à irradiação de diferentes fontes de luz; halógena - dicróica e fluorescente (luz do dia) no comprimento de 475 nm.....	81
Figura 4.27 – Absorbância do polifluoreno em função do tempo de exposição à radiação do LED com emissão no comprimento de onda de 470 nm.	82
Figura 4.28 – Absorbância do filme de polifluoreno em função do tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.27. Fonte de luz; LEDs com emissão em 470nm.....	83
Figura 4.29 – Absorbância (475nm) em função do tempo de exposição obtido a partir do gráfico da Figura 4.27	83
Figura 4.30 – Absorbância dos filmes que constituem o sensor multicamadas com 5 filmes, sendo A –filme 1, B – filme 2, C – filme 3, D – filme 4 e E – filme 5.	85
Figura 4.31 – Absorbância total de sensores de multicamadas (uma a cinco camadas).....	86
Figura 4.32 – Absorbância dos filmes de polímero constituintes de um sensor de duas camadas. Filmes 1A e 1B.....	86
Figura 4.33 – Absorbância combinada do sensor com duas camadas.	87
Figura 4.34 – Absorbância do sensor com duas camadas em função do tempo de exposição ao conjunto de LEDs com emissão em 470 nm.	87
Figura 4.35 – Absorbância do filme de polifluoreno em função do tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.34. Fonte de luz; LEDs com emissão em 470nm no sensor multicamadas.	88
Figura 4.36 – Correlação da absorbância dos filmes de polímero com o nível de hiperbilirrubinemia direta no sangue de neonatos após duas coletas de sangue	89
Figura 4.37 – Correlação da absorbância dos filmes de polímero com o nível de hiperbilirrubinemia no sangue de neonatos após três coletas de sangue, t=0 e após 8 e 24 horas de tratamento fototerápico.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Indicação de fototerapia para recém nascidos não saudáveis e requerem investigação (hiperbilirrubinemia total) ^[18]	26
Tabela 2.2 - Indicação de fototerapia em recém nascidos com peso de nascimento inferior a 2500g para indicação de fototerapia (hiperbilirrubinemia total) ^[18]	26
Tabela 3.1 - Parâmetros usados para obter as concentrações desejadas.....	46
Tabela 4.1 – Tabela comparativa da redução da absorbância em 475nm do polifluoreno irradiado pelas lâmpadas fluorescentes TL52, branca, azul e colorida T8.	74
Tabela 4.2 – Características dos sensores utilizados para criar o dosímetro com cinco camadas.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

UV-azul	Radiação situada entre o azul e o ultravioleta na faixa de 400nm a 480nm
PF	Polifluoreno
Inkjet printer	Equipamento de impressão por jato de tinta
UV-A	Radiação situada na faixa de 315nm a 400nm
PET	PoliEtilenoTereftalato
AFM	Atomic Force Microscopy
UV – VIS	Ultraviolet-Visible
TL52	Lâmpada fluorescente utilizada no tratamento de hiperbilirrubinemia com pico em 470nm
LED	Diodo Emissor de Luz
RN	Recém Nascido
NMP	N-Metil-2-Pirrolidona
MEH-PPV	Poly 2-methoxy-5,2-ethylhexyloxy-1,4-phenylene vinylene
DOD	Drop-On-Demand
HP	Hewlett-Packard
PLEDs	Polymer Light Emitting Device
ITO	Indium-Tin Oxide
PEDOT	poli(etileno-dioxitiofeno)
MPS-PPV	poli(5-metóxi-2-propanóxi-sulfonida)-1,4-fenilenovinileno
DI	Deionizada
TFT	Thin Film Transistorde
Poli-Si	Silício policristalino
RGB	Red, Green, Blue
CDT	Cambridge Display Technology
PPV	Poli(p-fenileno vinileno)
R-PPV	Rodamina 101 Poli(p-fenileno vinileno)
LEP	<i>Light Emitting Polymer</i>
UV-Vis	Ultravioleta visível
REOLAB	Laboratório de Análise e Reologia de Materiais Poliméricos

SiC/GaN	Carboneto de Silício / Nitreto de Gálio
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
MEH-PPV	poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno]
CHCl ₃	Clorofórmio
LAPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa - UFPR

LISTA DE SÍMBOLOS

Θ	Ângulo de contato
λ	Comprimento de onda

INTRODUÇÃO

Inúmeras indústrias e grupos de pesquisa têm demonstrado grande interesse na compreensão e no entendimento das propriedades ópticas e elétricas dos polímeros semicondutores visando, principalmente, desenvolver novos dispositivos eletrônicos e melhorar seu desempenho e vida útil ^[1,2].

O atual estágio de desenvolvimento da área dos polímeros semicondutores, bastante focada no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz, tem contribuído, cada vez mais, para o estudo e para a investigação do potencial tecnológico desses materiais como elementos ativos de outros dispositivos como, por exemplo, sensores. Enquanto que a foto-degradação desses polímeros em presença de oxigênio tem sido um dos principais efeitos que limitam a eficiência dos diodos emissores de luz ^[3,4], essa característica possibilita o desenvolvimento de outros dispositivos que se apóiam na degradação do polímero semicondutor em seu funcionamento, este é o caso dos dosímetros de radiação eletromagnética. Dessa forma, vários autores têm se preocupado em entender como esses agentes, luz e oxigênio, atuam na degradação dos polímeros, mas pouco ainda se conhece a ponto de evitá-los ^[5,4]. Avaliar qual a porção degradada do polímero com o tempo de exposição à luz em atmosferas de oxigênio e/ou umidade ainda é uma questão em aberto e que merece especial atenção ^[8,6].

A utilização da técnica de deposição por *Inkjet* aparece como uma tecnologia chave para a produção de dispositivos poliméricos. Cada vez mais se constata que a técnica de deposição por *Inkjet* é chave para a fabricação desses dispositivos em grande escala e com baixo custo. Características como o posicionamento dos padrões e estruturas geométricas definidas para a deposição do polímero no substrato, possibilitando a deposição de diferentes amostras de materiais em uma mesma camada ou múltiplas camadas em um mesmo substrato, além da possibilidade de depositar quantidades muito pequenas de material, justificam essa afirmação.

A presente pesquisa utilizou como estratégia metodológica, a preparação e a caracterização dos dosímetros para monitoração de radiação situada entre o azul e o ultravioleta próximo (UV-azul; 400 nm a 480 nm) à base de polímeros semicondutores depositados pela técnica de impressão a jato de tinta. Para tanto,

foram desenvolvidos estudos para adequação do melhor tipo de substrato, otimização dos processos de deposição dos filmes finos dos polímeros e a quantificação do tempo de degradação do polímero com radiação UV-azul.

Para o entendimento das propriedades desse sistema, foi pertinente a observação das propriedades intrínsecas dos polímeros, mas também das condições e técnicas utilizadas nas suas deposições. Nesse contexto, essa pesquisa visou contribuir para a análise das propriedades ópticas do detector polimérico produzido com uso de uma técnica recente de deposição de polímeros. Como material ativo foi utilizado um polímero da família do polifluoreno (PF) que se mostrou de fácil processamento pela técnica de deposição com uso de equipamento por jato de tinta (*InkJet*). Desse modo, foi proposto ao longo da pesquisa o monitoramento da dose de radiação com comprimento de onda entre 425nm a 475nm, utilizada no tratamento da hiperbilirrubinemia em neonatos.

O dispositivo em pauta apresenta potencial para aplicações comerciais devido às suas características de baixo custo, baixa complexidade de produção e poder ser produzido com a técnica *inkjet*. Devido às propriedades dos polímeros semicondutores, pode ser utilizado em monitoramento da radiação UV-azul aplicada no tratamento neonatal de icterícia. Observa-se que hoje não há um controle da quantidade de radiação recebida pelos neonatos nesse tratamento. Com tal controle, o tratamento teria maior eficácia e os neonatos não seriam expostos à radiação em dose excessiva ou não. Uma segunda possível aplicação, igualmente importante, é no monitoramento da radiação UV-A (315 nm a 400 nm), usada para bronzamento artificial.

Nesse sentido, essa pesquisa orientou-se pelas seguintes etapas:

- (a) Domínio de processos de fabricação de filmes finos e ultrafinos de polímeros através das técnicas *inkjet*. Nessa etapa foi possível conhecer o funcionamento, a técnica e o processo de impressão.
- (b) Utilização de impressora comercial a jato de tinta para a deposição dos polímeros luminescentes.
A partir da técnica adquirida para fabricação de sensores, os polímeros permitiram a impressão por intermédio de uma

impressora comercial de jato de tinta. Nessa fase, objetivou-se a impressão de vários tipos de sensores, utilizando substratos de vidro e *PET- (PoliEtilenoTereftalato)*.

- (c) Fabricação e caracterização elétrica, óptica, estrutural e de morfologia da superfície dos filmes finos por impressão de polímeros com impressora jato de tinta, conforme exposição com diversos tipos de comprimento de onda na faixa de UV-azul. Na caracterização óptica, através do equipamento UV-Vis (espectroscopia no ultravioleta-visível), observou-se a faixa de absorção. Foi implementado o teste nos filmes finos com deposição de polímero através da impressora jato de tinta.

Na caracterização morfológica, empregou-se a AFM (*Atomic Force Microscopy*), normalmente, utilizada para verificar a conformação do recobrimento do substrato pelo material depositado, ocorrendo análise e determinação da rugosidade, da espessura e da uniformidade do filme. A caracterização ocorreu a partir do filme, após a deposição. Os filmes foram expostos a lâmpada fluorescente de cor branca, cor azul, colorida de cor azul, lâmpada tipo TL52, específica em tratamentos de hiperbilirrubinemia e LED's com comprimento de onda de emissão em 470nm. Constatou-se e quantificou-se o tempo de degradação para cada tipo de exposição.

- (d) Comparação dos valores de degradação com o resultado dos exames de sangue feitos no tratamento da hiperbilirrubinemia na UTI Neonatal.

Essa comparação teve a função de comparar os resultados dos exames de sangue e a evolução do tratamento com a degradação do polifluoreno podendo verificar a eficiência do dosímetro monitorando a dose de radiação UV-azul absorvida.

O trabalho tem a seguinte estrutura:

Capítulo 1 – Objetivo; investigação da degradação do polímero devido à presença do oxigênio quando estimulada pela radiação luminosa e a eficácia do banho de luz durante o tratamento da hiperbilirubina.

Capítulo 2 – Estado da Arte; apresenta a necessidade da fototerapia para o tratamento de icterícia, as características de dosímetros no estado sólido, deposição de polímeros em filmes pela técnica de jato de tinta, degradação dos polímeros, descrevendo sobre como os polímeros semicondutores sofrem degradação.

Capítulo 3 – Materiais e métodos; descrição dos métodos de preparação das soluções do polímero e as adaptações realizadas na impressora jato de tinta. Acrescente-se, ainda, a análise do material em filmes finos e sua aplicação como dosímetro.

Capítulo 4 – Caracterização e Resultados; discussão sobre as medidas de caracterização morfológica; demonstração da exposição à radiação UV-azul e degradação e, por fim, quantificação da radiação UV-azul através do dosímetro polimérico.

Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas; momento de retomada de conceitos e dos procedimentos metodológicos, além de considerações sobre os resultados obtidos e potenciais de utilização da técnica de preparação de dosímetros poliméricos de UV-azul fabricados por *inkjet*.

Referências Bibliográficas; indicação das principais fontes utilizadas no decorrer da pesquisa.

CAPÍTULO 1 - OBJETIVOS

A hiperbilirrubinemia é o principal produto do metabolismo da heme da hemoglobina (componente das células vermelhas do sangue de vertebrados e que funciona primordialmente no transporte do oxigênio dos pulmões para os tecidos do corpo). Quando aumenta no sangue, acima de valores normais, pode produzir uma coloração amarelada da pele e mucosas, denominada icterícia. Pode estar aumentada no sangue devido a aumento da produção da mesma ou por dificuldade de escoamento normal ^[7].

A icterícia é a pigmentação amarelada da pele e mucosas devido ao aumento da concentração de hiperbilirrubinemia no sangue. Pode ser acompanhada de sintomas como colúria (é a presença de bÍlis na urina, gerando uma coloração esverdeada da urina), prurido (Sensação indefinível que leva o indivíduo a coçar-se), lesões cerebrais e até o óbito. Associa-se a doenças hepáticas e da vesícula biliar, ou a hemólise. No tratamento para a redução do nível de hiperbilirrubinemia no sangue, é utilizada radiação na faixa do UV-azul, de comprimento de onda entre 400 nm a 500 nm, sendo a faixa mais eficiente no tratamento aquela compreendida entre 425 nm a 475 nm.

Este trabalho tem como objetivo principal criar condições para a produção de dosímetros com a finalidade de monitorar a eficácia do banho de luz de cor azul durante o tratamento de icterícia. Hoje a identificação da presença de icterícia é dada pela coloração da pele dos neonatos em até após 24 horas do nascimento e pela análise do sangue dos bebês. Essa prática não é considerada das mais adequadas em face da pequeno calibre das veias dos neonatos. Dadas estas considerações o dosímetro proposto pode apoiar o trabalho médico ao reduzir o empirismo no tratamento dos neonatos.

O desenvolvimento deste dosímetro proporcionou conhecimentos tais como a deposição de polifluoreno pela técnica de *inkjet* sobre PET e a análise de fontes de radiação luminosa durante o tratamento, podendo aumentar a eficiência do tratamento com radiação luminosa e investigando as condições das respectivas fontes de luz. Os resultados indicam que o dosímetro pode ajudar a definir os tipos de fontes de radiação a serem utilizadas e também auxiliar no controle da vida útil das mesmas.

CAPÍTULO 2 - ESTADO DA ARTE

2.1- Necessidade da fototerapia para o tratamento de icterícia.

A icterícia no recém nascido é uma patologia que tem origem na elevação da concentração sérica de hiperbilirrubinemia e que é facilmente observada pela coloração amarelada da pele. A icterícia neonatal é reconhecida tipicamente após 24 horas de vida e ocorre devido ao aumento da fração lipossolúvel (indireta) da hiperbilirrubinemia na circulação sanguínea, é a hiperbilirrubinemia indireta. Esta atinge níveis séricos entre 13 mg % a 15 mg % e pico máximo no terceiro e quinto dias de vida ou entre o quinto e sétimo dias de vida (dependendo da idade gestacional)⁸.

Quando a hiperbilirrubinemia é liberada para corrente sanguínea, por ser uma substância solúvel em gordura (lipossolúvel) liga-se a qualquer membro de uma classe de proteínas solúveis em água e coaguláveis por aquecimento (albumina) para ser conduzida até o fígado que através de processos químicos irá transportar a hiperbilirrubinemia até o retículo o intestino delgado, onde na criança saudável e no adulto será eliminada pela presença de bactérias da flora local. Contudo, no recém nascido, a flora intestinal é ausente, ou insuficiente, até a primeira semana de vida, o que propicia o aumento da quantidade de hiperbilirrubinemia indireta que é reabsorvida.

Os níveis séricos da hiperbilirrubinemia não-conjugada (hiperbilirrubinemia indireta) são determinados pela velocidade de produção e pela velocidade de remoção dessa hiperbilirrubinemia da circulação. Os distúrbios que alteram a capacidade de depuração do fígado estão ligados à captação e/ou conjugação hepática. Os aumentos de hiperbilirrubinemia indireta não levam ao aumento da hiperbilirrubinemia na urina.

Os níveis séricos da hiperbilirrubinemia conjugada (hiperbilirrubinemia direta) são determinados pela capacidade de excreção da hiperbilirrubinemia pelo fígado, ou seja, pela integridade fisiológica do hepatócito e da permeabilidade das vias biliares intra- e extra-hepáticas. Patologias que alterem essas funções cursam com

aumento da hiperbilirrubinemia direta, e muitas vezes da hiperbilirrubinemia indireta, e com a presença de hiperbilirrubinemia na urina.

A hiperbilirrubinemia indireta quando presente em valores elevados pode ultrapassar a barreira hematoencefálica e impregnar-se no sistema nervoso central desencadeando uma síndrome neurológica chamada Kernicterus [9, 10, 11] (encefalopatia induzida pela hiperbilirrubinemia), extremamente grave, que deixa seqüelas irreversíveis e com alta mortalidade. Para enfrentar este problema foi desenvolvida uma técnica terapêutica que utiliza a energia de radiação luminosa específica na transformação da hiperbilirrubinemia indireta em produtos mais facilmente hidrossolúveis para serem excretados, denominada Fototerapia. Cremer e Perryman (1958) observaram que a exposição de recém nascidos ictericos à luz fluorescente levava a uma queda importante nos níveis sanguíneos de hiperbilirrubinemia. Desde então, a fototerapia vem sendo extensivamente usada como modalidade terapêutica de escolha para hiperbilirrubinemia indireta neonatal [12].

A fototerapia consiste na aplicação de luz de alta intensidade que promove transformação fotoquímica da bilirrubina nas áreas expostas à luz. Essas reações alteram a estrutura da molécula de bilirrubina e permite que os fotoprodutos sejam eliminados pelos rins ou pelo fígado sem sofrerem modificações metabólicas. Contudo, a molécula de bilirrubina absorve energia luminosa emitida na faixa de comprimento de onda entre 400-500 nanômetros (nm), a luz emitida nesta faixa penetra na epiderme e atinge o tecido subcutâneo. Ocorre que somente a hiperbilirrubinemia que estiver próxima da superfície da pele será afetada diretamente pela luz e a eficácia da fototerapia dependerá da quantidade de energia luminosa liberada no comprimento de onda citado. Presentemente é utilizada como referencia para a fototerapia a radiação de 470 nm [13, 14, 15, 16].

A eficácia terapêutica dos aparelhos de fototerapia depende da concentração sérica inicial da hiperbilirrubinemia antes do tratamento, superfície corporal exposta à luz, distância entre a fonte luminosa e o paciente, dose e irradiância emitida e tipo de luz utilizada, além de características intrínsecas do paciente recém nascido como; peso, nutrição em uso e patologias associadas. As melhores respostas à fototerapia ocorrem quando os níveis séricos de hiperbilirrubinemia são elevados, pois quanto mais alto é o nível sérico de hiperbilirrubinemia, maior e mais rápida é a queda desse nível por ação fototerápica. Deve-se ainda manter o recém nascido

com proteção ocular e despido, já que uso de fraldas diminui a superfície corporal exposta à luz acarretando menor ação terapêutica. Além disso, o uso de superfícies refletoras colocadas abaixo ou lateralmente ao paciente, tais como espelho parabólico, filme refletor, folha de alumínio ou tecido branco ao redor da fototerapia aumentam em até 35% a área corporal iluminada ^[16]. Deve-se também posicionar o foco luminoso a uma distância ideal, verificar se todas as fontes de radiação luminosa estão acesas e obter por meio de irradiômetros ou dosímetros a dose de irradiância emitida, isto é, a quantidade de energia liberada em cada aparelho de fototerapia. Como todo e qualquer tipo de luz que emita luz na faixa de 400 nm a 500 nm é capaz de promover a fotodegradação da hiperbilirrubinemia, diversos tipos de fontes de luz têm sido utilizados em fototerapias, dentre elas: lâmpadas fluorescentes brancas e azuis, halógenas, LEDs (diodos eletroluminescentes), entre outras.

As lâmpadas fluorescentes brancas compõem o aparelho de fototerapia conhecido como convencional e que possui 5 a 8 lâmpadas, sendo que a maioria dos serviços dispõem apenas de 6 a 7 lâmpadas por aparelho. A irradiância emitida por esses equipamentos está na faixa de 3 mW/cm²/nm a 4 mW/cm²/nm, quando colocada a distância de 50 cm do paciente. Equipamentos de fototerapia compostos por 7 lâmpadas azuis (TL52) apresentam irradiância em torno de 17 mW/cm²/nm a 22 mW/cm²/nm, quando dispostos a 35cm do recém nascido ^[17], sendo que no mercado nacional encontra-se equipamentos que apresentam irradiância, cerca de 25% menor do que similares importados.

A maior eficácia da fototerapia com lâmpadas verdes deve-se ao seu maior comprimento de onda e, conseqüentemente, a maior penetração nos vasos da derme¹⁸, sendo que esta parece ser mais eficaz que a fluorescente branca e semelhante à fototerapia com luz azul. O aparelho de fibra óptica consiste num colchão de 13 cm por 10 cm, no qual a luz (uma lâmpada halógena especial) percorre um cabo de fibra óptica se espalhando através do mesmo, emitindo irradiância próximo de 35 mW/cm²/nm, mais eficaz em neonatos pequenos, já que o tamanho do colchão é fator limitante para recém nascidos com peso maior 2.500 gramas. Outro produto, o Biliberço é um berço de acrílico com 5 lâmpadas fluorescentes brancas no fundo e o recém nascido é posto sobre um colchão de silicone onde são colocados filmes refletores nas paredes internas do berço e da cúpula curva que o cobre, emitindo com isso uma irradiância em torno de 19

mW/cm²/nm. Os equipamentos de fototerapia do tipo halógena consistem em um foco luminoso contendo uma lâmpada halógena com um filtro de vidro especial localizado na frente da mesma com a propriedade de filtrar os raios infravermelhos que produzem aquecimento, e os raios ultravioletas, que podem causar lesões na pele, passam e são filtrados em uma lente plana especial para direcionar a luz, emitindo irradiância de 33 mW/cm²/nm quando colocada a uma distância de 45 cm do recém nascido e de 25 mW/cm²/nm a 30 mW/cm²/nm na distância de 50 cm^[4].

A indicação de fototerapia depende dos níveis séricos de hiperbilirrubinemia, do tipo de icterícia (hemolítica ou não) e das características do recém nascido como idade gestacional, peso de nascimento e fatores de risco para Kernicterus (do alemão 'núcleo icterico), isto é, impregnação bilirrubínica de regiões do cérebro quando altas concentrações sanguíneas de hiperbilirrubinemia em recém-nascidos estão presentes. Incide especialmente em prematuros e quando um nível de concentração de hiperbilirrubinemia for muito alto (acima de 20 mg/m%), nestes locais ocorre a morte neuronal, deixando seqüelas permanentes. As indicações para a abordagem terapêutica se dão de acordo com as [Tabela 2.1](#) e [Tabela 2.2](#)^[11].

TEMPO DE VIDA (h)	FOTOTERAPIA (mg/m%)
24 – 48	>15
> 48	>18
72 – 96	>20
>96	>22

Tabela 2.1 - Indicação de fototerapia para recém nascidos não saudáveis e requerem investigação (htotal)^[19].

Peso de nascimento (g)	24 - 48 horas de vida	48 - 72 horas de vida	72 - 96 horas de vida	> 96 horas de vida
<1500	6 mg%	8 mg%	8 mg%	8 mg%
1501-2000	8 mg%	10 mg%	10 mg%	10 mg%
2001-2500	12 mg%	14 mg%	14 mg%	14 mg%

Tabela 2.2 - Indicação de fototerapia em recém nascidos com peso de nascimento inferior a 2500g para indicação de fototerapia (hiperbilirrubinemia total)^[18].

A literatura internacional destaca a necessidade da medição periódica da irradiância emitida pelos aparelhos de fototerapia, porém esta prática é rara em nosso meio^[8]. A importância da verificação da intensidade de energia emitida pelas lâmpadas dos aparelhos de fototerapia através de um monitor de radiação é a de garantir sua eficácia terapêutica. Ocorre, porém, que os fotodosímetros destinados a

medir a irradiância somente foram lançados no mercado nacional em 1989 e hoje são poucos os serviços que dispõem de tal instrumento ^[8].

A literatura pertinente indica que a dose terapêutica mínima de irradiância corresponde a $4 \text{ mw/cm}^2/\text{nm}$ ^[9, 11]. Indica, entretanto que o ideal é que a irradiância seja superior a $16 \text{ mw/cm}^2/\text{nm}$, para maior eficácia da fototerapia ^[20]. Vários trabalhos publicados demonstraram que a irradiância média dos aparelhos de fototerapia encontra-se muito abaixo da recomendada na literatura ^[8]. Alguns insucessos no tratamento de terapia podem ter origem em fontes impropriamente ou inadequadas das de luz, o que poderia ser evitado com um maior controle da manutenção dos aparelhos além da medição freqüente da irradiância através de um fotodosímetros ^[21].

Como a irradiância tende a cair em função do tempo, recomenda-se que a mesma seja aferida periodicamente com fotodosímetros e as lâmpadas substituídas sempre que o valor se encontrar abaixo do mínimo pré-determinado ^[8]. Com o objetivo de buscar uma investigação para este problema, já que a maioria dos serviços médicos carece de medidores de radiação, adota-se a prática de substituir as lâmpadas dos aparelhos de fototerapia após um tempo de uso que varia de 200 horas a 2000 horas ^[12], uma faixa enorme de tempo de uso. Não há, contudo, dados na literatura que informem sobre a irradiância emitida baseada apenas no tempo de uso das lâmpadas, o que torna esta prática sem fundamento científico.

2.2- Características dos dosímetros de estado sólido

A detecção da radiação é realizada pelo resultado produzido da interação da radiação com um meio sensível (detector). Em um sistema detector, os detectores de radiação são os elementos ou dispositivos sensíveis à radiação utilizados para determinar a quantidade de radiação presente em um determinado meio de interesse. A integração entre um detector e um sistema de leitura (medidor), como um eletrômetro ou a embalagem de um detector, é denominada monitor de radiação. Os sistemas detectores que indicam a radiação total a que uma pessoa (ou objeto) foi exposta são chamados de dosímetros. Os efeitos produzidos pela interação da radiação e o detector permitem identificar a quantidade e as propriedades da radiação detectada.

No esquema da [Figura 2.1](#), encontram-se representados os principais efeitos físicos e químicos da radiação ionizante e não ionizante que são, atualmente, utilizados para detecção de radiação ionizante, os meios empregados na detecção e características estruturais de cada tipo de detector ^[22].

Figura 2.1– Representação de grupos de tipos de detectores.

Os detectores a gás são conhecidos, também, como detectores por ionização em gases. Isto porque a radiação incidente no volume sensível (o gás) cria pares de íons que podem ser contados em um dispositivo de medida elétrica (eletrômetro).

A [Figura 2.2](#) representa esquematicamente a forma de detecção da radiação dos detectores a gás.

Figura 2.2 – Representação esquemática de um detector do tipo gasoso.

Os detectores de estado sólido são baseados em materiais semicondutores. Os materiais semicondutores mais utilizados como meio detector de radiação ionizante são o germânio e silício. Sua principal característica, que os torna convenientes para utilização em medidores de radiação, baseia-se na alta resolução para determinar a energia da radiação incidente, desta forma, têm-se pequenas flutuações e menor incerteza na medida. Na [Figura 2.3](#), encontra-se a representação de dois equipamentos que utilizam semicondutores como detector.

Figura 2.3 – Equipamentos que utilizam semicondutores como detector

Nos Detectores de Cintilação, alguns materiais emitem luz – quando irradiada chamamos esta luz de cintilação. A medida da luz emitida por cintiladores irradiados somente foi possível, após o desenvolvimento das válvulas fotomultiplicadoras em 1947. A utilização do conjunto (cintilador e fotomultiplicadora) [Figura 2.4](#) torna o detector capaz de medir altas taxas de contagem de interações.

Figura 2.4 – Equipamentos que utilizam semicondutores como detector

Os dosímetros integradores são instrumentos que indicam a exposição ou a dose a que um indivíduo foi submetido. As características ideais para o bom desempenho de um dosímetro integrador constituem-se em: 1) apresentar resposta de leitura dosimétrica independentemente da energia da radiação incidente; 2)

operar no intervalo de 2,5 C/kg (10 mR) a 129 kC/kg (500R); 3) apresentar pequenas dimensões e baixo peso e poder medir toda a radiação recebida; 4) ser de fácil manipulação. Os principais tipos de dosímetros integradores são: filmes fotográficos, canetas dosimétricas e dosímetros de materiais termoluminescentes. Dosímetros fotográficos constam de um porta - filme contendo uma película com emulsão fotográfica que é sensibilizada por radiação. Seu uso mais comum é na proteção radiológica pessoa, conforme visto na [Figura 2.5](#).

Figura 2.5 – Dosímetro para proteção pessoal baseado na sensibilidade de emulsões fotográficas.

A [Figura 2.6](#) apresenta um dosímetro de bolso ou caneta dosimétrica.

Figura 2.6 – Dosímetros de bolso ou caneta dosimétrica

A [Figura 2.7](#) demonstra exemplos de materiais termoluminescentes usados em dosímetros.

Figura 2.7 – Materiais termoluminescentes para uso em dosímetros.

Os polímeros utilizados como materiais ativos de sensores de radiação são de grande interesse comercial devido ao seu baixo custo e à potencialidade de confecção dos dispositivos com diferentes geometrias. Sua curva dose – resposta pode ser obtida tanto por meio da variação da resistência elétrica, quanto pela variação da absorção óptica em um determinado comprimento de onda. O polifluoreno em solução de NMP (*N-Metil-2-Pirrolidona*) mostra boas características para aplicação como sensor de radiação ^[23].

Soluções de MEH-PPV (*poli 2-metoxi-5,2-ethylhexiloxi-1,4-fenileno vinileno*) apresentam alteração em suas propriedades óticas, quando expostas à radiação, tais como, o deslocamento da banda de absorção e diminuição da intensidade de absorção. Estas características são transformadas em função da quebra de conjugação da cadeia polimérica e da presença de grupos carbonila.

No quadro abaixo, é possível comparar alguns tipos de dosímetros utilizados, freqüentemente, para fins de medição UV e o dosímetro proposto nesse trabalho.

Empresa Fabricante	Princípio	Pontos Positivos	Pontos Negativos
Skyrad	-	Simples, portátil e de uso individual.	Alto custo para um sensor descartável e funciona simplesmente como um indicador da máxima dose de radiação UV recebida e não como um dosímetro.
Hungarian Academy of Sciences	Químico	Simples, portátil e de uso individual.	Cartão sensor descartável e de alto custo para fabricação, baseado em oxalato de mercúrio e prata ou oxalato de ferro e prata e só indica a dose que pode provocar eritema. Não funciona como dosímetro
Suncheck UV Monitors da Suncheck®	Calor	Simples, portátil, de uso individual e baixo custo.	Somente sensor qualitativo que indica ao usuário a dose de risco de eritema e a dose de risco de câncer de pele.

Empresa Fabricante	Princípio	Pontos Positivos	Pontos Negativos
Rad Check® da UV Process Supply	Semicondutor	Simples, portátil e de uso individual.	Dosímetro para radiação limitada gerando erros de leitura, não é interessante para medidas para pele humana e alto custo.
DLR Institute of Aviation and Aerospace Medicine - Biosense	Químico	Portátil de uso individual	Biorganico de alto custo e de difícil manuseio. São danificados pela radiação UV e estes danos podem ser associados a dose da radiação recebida.
Sunna Dosimeter	Termoluminescente	Uso individual	Mede a quantidade de radiação absorvida e compara com uma amostra não irradiada como referência. Para tal medida se faz necessário o uso de um espectômetro UV-Visível de feixe duplo o que torna a medida pouco prática e de alto custo.
Next Step Technologies Inc.	Termoluminescente	Portátil, de uso individual.	Utiliza cristais de safira para quantificar a radiação UV, utilizado para radiações ionizantes (raios gama), tornando o aparelho bastante complexo e caro.
International Light	Luz	Indica a dose absoluta	Dosimetria limitada a poucos minutos de monitoração devido ao consumo da bateria interna e para sua substituição o aparelho deve ser enviado ao fabricante para evitar perder os valores obtidos.
Dosímetro proposto neste trabalho	Fotoluminescente / Elétrico	Simples, portátil para uso individual, baixa complexidade de produção, potencialmente de baixo custo, facilidade para a alta produtividade. Armazenado corretamente mantém suas características podendo ser lido após um período. Possibilidade de fabricação em vários formatos.	Limitada à faixa de absorbância do polímero utilizado.

Conclui-se, através deste quadro, que o dosímetro proposto nessa pesquisa tem maiores vantagens para a medição de radiação UV-azul. Destaca-se que o dosímetro tem a característica potencial de baixo custo, baixa complexidade de fabricação com alta produtividade e de formatos variados, viabilizando a comercialização. Feita a leitura pode ser armazenado, simplesmente garantindo a não incidência de radiação na faixa em que é sensível.

2.3- Deposição de polímeros em filme com impressora jato de tinta.

Em 1878, *Lord Rayleigh* descreveu o mecanismo aspersão por jatos pelo qual o fluxo do líquido separa-se em gotas. Em 1951, *Elmqvist, da Siemens* patenteou o primeiro dispositivo de Rayleigh de separação por jato de tinta. Essa invenção conduziu à introdução do *Mingograph*, um dos primeiros gravadores de diagramas gráficos de jato de tinta comerciais para sinais de tensão analógica [24, 25].

Em meados dos anos 1960, *Sweet da Stanford University* demonstrou essa ação, aplicando um padrão de onda de pressão a um orifício: o fluxo contínuo de tinta poderia ser quebrado em pequenas gotas de espaçamento e tamanho uniforme²⁶. Na década de 1970, a empresa *IBM* licenciou a tecnologia e lançou um programa de desenvolvimento para adaptar a tecnologia de jato de tinta contínuo para impressoras que seriam introduzidas como periféricos de computadores [27].

Aproximadamente na mesma época, o *Hertz et alii.* do Instituto de Tecnologia de *Lund*, na Suécia, desenvolveram várias técnicas de jato de tinta contínuo, aprimorando habilidades para modular o fluxo de tinta [28]. Um dos métodos era controlar o número de gotas depositado em cada *pixel*, variando o volume de tinta e ajustar a densidade para criar o tom cinza desejado. Este método foi apresentado como *Iris Graphics* e produzia imagens de alta qualidade [29].

Enquanto o desenvolvimento do processo de impressão por jato de tinta contínuo era intenso, o desenvolvimento de um método de *gota - sob - demanda* se popularizou. O mecanismo de *gota - sob - demanda* somente lança gotas de tinta quando o software de mapa de *bits* o solicita para imprimir texto ou imagem. Esse sistema elimina a complexidade do hardware necessário para controlar as gotas que devem ser desviadas para retornar ao reservatório, assim como a insegurança

inerente desses sistemas de recirculação de tinta, que requer a tecnologia de jato de tinta contínuo [30, 31].

As impressoras *inkjet* são classificadas nesses dois modos de operação: o modo contínuo e o modo de *gota - sobre - demanda*, conhecido na literatura em língua inglesa como DOD (*drop – on - demand*). No modo contínuo, a tinta é bombeada por um bocal para formar um jato líquido, no qual o espaçamento e tamanho uniformes das gotas são obtidos através da imposição de uma perturbação periódica [32, 33].

Esse modo de impressão é, principalmente, empregado para aplicações de alta velocidade, tais como, impressão em tecidos e etiquetas. Em uma impressora a jato de tinta do tipo DOD térmica ou *bubble - jet* (pode-se citar como exemplo a HP - *Hewlett-Packard*), a tinta é localmente aquecida para formar uma bolha de vapor que se expande rapidamente e lança uma micro-gota de tinta. O funcionamento das máquinas *inkjet* do tipo DOD piezelétrica, tecnologia usada pela empresa *Epson*, consiste na deformação de um cristal piezelétrico para causar uma mudança de volume súbita e conseqüentemente gerar um pulso acústico.

Em 1997, foi publicado na *Applied Physics Letters*, pelos autores *T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, e J. C. Sturm*, da *Universidade de Princeton*, o primeiro registro encontrado na literatura sobre deposição de polímero para fabricação de PLEDs (*Polymer Light Emitting Device*). Esse artigo descreveu a deposição do polímero de alta massa molar, o polivinilcarbazol (PVK) dopado, usado como camada de transporte de lacunas. As letras do alfabeto, compostas de PVK dopado, foram depositadas por uma impressora jato de tinta da *Canon* modelo *PJ-1080A* e podem ser vistas quando excitadas por uma lâmpada ultravioleta [34]. O filme foi depositado sobre um substrato polimérico de poliéster flexível (*PET*) com óxido de estanho e índio-ITO (*Indium-Tin Oxide*), tratado com plasma de oxigênio para modificar as propriedades da superfície [35,36]. A uniformidade do filme foi analisada por micrografia óptica, apresentando variação de diâmetro das gotas entre 150 μm e 200 μm e variação de espessura do filme entre 40 nm e 70 nm. Em setembro de 1998, *Hebner e Sturm* publicaram um artigo, descrevendo a deposição seletiva direcionada usando uma impressora jato de tinta *Epson Stylus 400*, substituindo as tintas comerciais do cartucho por uma solução de 3 mg de Cumarina 6, C6 (*Coumarin 6*) dissolvidos em 127,5 ml de acetona.

Em maio de 1998, *Jayesh Bharathan e Yang Yang* do departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da UCLA (Universidade da Califórnia em Los Angeles), publicaram um artigo sobre um logotipo construído com polímero luminescente depositado por impressão jato de tinta. A camada ativa de MEH-PPV (*Poli(2-metóxi-5,2'-etilhexilóxi)-p-fenilenovinileno*) foi depositada por *spin coating*, sobre a camada de PEDOT (*poli(etileno-dioxitiofeno)*), produzido pela *Bayer* e depositado por uma impressora de modelo não especificado no artigo, produzida pela *Seiko-Epson*. Foi depositada uma camada de PEDOT com espessura 100 nm. O dispositivo emissor de luz operava com tensão elétrica de 5 volts para obter intensidade luminosa de 200 cd/m^2 [37]. No mesmo ano, estes autores publicaram um novo artigo, descrevendo a deposição de MPS-PPV (*poli(5-metóxi-2-propanóxi-sulfonida)-1,4-fenileno vinileno*), usando uma impressora jato de tinta da *Epson* modelo *Stylus II*. A solução foi preparada usando água DI (deionizada) como solvente para obter uma concentração de 2% em peso de solução de MPS-PPV [38].

Em 1999, a *Epson* apresentou o primeiro protótipo de *display* colorido de matriz ativa orgânico com transistores de filme fino, TFT (*Thin Film Transistor*) de poli-Si (silício policristalino) entre os pixels RGB (*Red, Green, Blue*) depositados por impressão jato de tinta [39].

Em 2000 o centro de pesquisas *Seiko-Epson* no Japão e a *CDT (Cambridge Display)* no Reino Unido divulgaram a construção de um *display* com PPV que emite no verde, R-PPV [*Poli(p-fenileno vinileno)*] com Rodamina 101] (R-PPV) que emite no vermelho depositados por uma impressora jato de tinta. O polímero que emite no azul, o poli(fluoreno-di-octila) solúvel em xileno, foi depositado por *spin coating* [40].

Em 2001, um grupo da Universidade de Princeton desenvolveu um equipamento de deposição semelhante ao de uma impressora jato de tinta para fabricação de *displays* coloridos poliméricos. O cabeçote de impressão era de vidro para evitar sua danificação pela ação do solvente. A quantidade de solução ejetada era controlada pela variação da tensão elétrica aplicada aos terminais.

O primeiro dispositivo PLED foi lançado no mercado em 2002. Apesar da cortina de sigilo industrial, acredita-se que o material polimérico do *display* do barbeador *PhiliShave* da *Philips* foi depositado usando tecnologia de impressão por jato de tinta. Assim como, o protótipo do relógio *TV Watch* de polímero emissor de

luz, LEP (*Light Emitting Polymer*) desenvolvido pela *Epson* em parceria com a *CDT*, em 2003 ^[41].

Em 2002, a *Epson*, em parceria com a *Litrex* e a *CDT*, desenvolveu o primeiro protótipo de *display* de matriz ativa polimérico, no qual todas as camadas foram depositadas por impressora jato de tinta. As regiões de deposição foram delimitadas por barreiras de poliimida, formando canaletas para depositar os polímeros em áreas desejadas ^[42, 43].

A *Seiko Epson* em maio de 2004, anunciou a comercialização, a partir de 2007, de *displays* poliméricos de matriz ativa, usando tecnologia de impressão a jato de tinta para deposição dos materiais. Na mesma época, a Phillips desenvolveu um protótipo de *display* polimérico para aplicação em TV de grandes telas. A Philips demonstrou a possibilidade de fabricação de *displays* com tecnologia jato de tinta de alta precisão com multi-cabeças ^[44].

O material utilizado nesta pesquisa, o poli(9, 9-Di-Hexilfluorenodiil-Vinileno-Alt-1,4-Fenileno vinileno) (LAPPS 16) que foi sintetizado no LAPPS, Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa da UFPR é um polímero que emite no amarelo, conforme mostra a [Figura 2.8](#) e é solúvel em NMP.

Figura 2.8 – Poli (9, 9-Di-Hexilfluorenodiil-Vinileno-Alt-1,4-Fenilenovinileno) em NMP

O polímero LAPPS 16 foi sintetizado no LAPPS, Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa coordenado pela Dra. Leni Akceruld (UFPR). A síntese pode ser descrita em quatro etapas. A primeira etapa é a alquilação do fluoreno, esquematizada na [Figura 2.9](#).

Figura 2.9 – Etapa de alquilação do fluoreno

A segunda etapa é a bromometilação do fluoreno alquilado, esquematizada na [Figura 2.10](#).

Figura 0.10 - Etapa de bromometilação do fluoreno alquilado

A terceira etapa é a formação do sal de fosfônio, esquematizada na [Figura 2.11](#).

Figura 2.11 – Etapa de formação do sal de fosfônio, esquematizada.

A quarta etapa que é a polimerização, esquematizada na [Figura 2.12](#).

Figura 2.12 – Etapa de polimerização.

As propriedades ópticas do material depositado pela impressora jato de tinta, sua faixa de absorção e emissão, podem ser observadas no gráfico da [Figura 2.13](#).

Figura 2.13 – Propriedades ópticas do LAPPs 16 em solução, quanto a sua faixa de absorção e emissão ^[45].

O gráfico mostra que a faixa de comprimento de onda (λ) de absorção da solução deste polifluoreno, está entre 350 nm e 475 nm. O ponto máximo dessa absorção concentra-se no comprimento de onda (λ) de 413 nm. Este é um material adequado para a produção de dosímetros para a faixa de interesse deste trabalho.

2.4- Degradação de polímeros

Inúmeras indústrias e grupos de pesquisas têm demonstrado interesse em compreender as propriedades ópticas e elétricas dos polímeros, com o objetivo principal de melhorar o desempenho e a vida útil dos dispositivos de semicondutores

poliméricos. Entretanto, para a área em questão, como sensores de radiação, a degradação desses polímeros, quando em presença de luz e/ou oxigênio e de umidade, é de grande importância para criar dispositivos que possam quantificar a radiação no ambiente. Um dos primeiros trabalhos a estudar efeitos da degradação foi realizado por *J. S. Arwin et al.*, em 1994, que mostrou que a luz alterava, irreversivelmente, as propriedades ópticas do poli(3-hexiltiofeno). Outros trabalhos mostraram que alguns polímeros luminescentes em contato com o ar, mais especificamente com o oxigênio, tinham suas propriedades ópticas e elétricas alteradas sob iluminação, reduzindo drasticamente o tempo de vida útil dos dispositivos eletrônicos. Para explicar tal efeito, conhecido como fotoxidação ou fotodegradação, vários autores observaram que o oxigênio atua na quebra da cadeia polimérica, ou na interrupção de sua conjugação através, principalmente, da substituição de grupos $C=C$ por grupos $C=O$ com a presença da carbonila, funcionando como centro de aniquilação dos éxcitons singletos, assim reduzindo a eficiência de recombinação dos dispositivos ^[46].

Atualmente, sabe-se que a combinação de oxigênio e luz é um dos principais fatores responsáveis pela perda das características de semicondutor destes materiais. Porém avaliar qual a porção degradada do polímero com o tempo de exposição à luz em atmosferas de oxigênio e/ou umidade é uma questão em aberto e que merece especial atenção.

A degradação é o processo que altera a qualidade de interesse de polímero ou composto polimérico, por exemplo: flexibilidade, aspecto visual, propriedades mecânicas e outros. No caso em estudo é a perda da propriedade de semicondutor.

Para a aplicação projetada, a degradação tem um aspecto positivo, pois permite a fabricação de dosímetros com polímeros semicondutores.

2.5- Investigação da degradação de polímeros sob efeito da luz e oxigênio

Podemos descrever degradação como um processo irreversível que leva a uma alteração significativa na estrutura do material, sendo caracterizada tipicamente por mudança nas suas propriedades e/ou pela sua fragmentação.

A luz e o oxigênio são produtos que permitem que a degradação de um polímero ocorra, formando CO_2 , H_2O e outros produtos bioassimiláveis, após um determinado período de tempo ^[47].

A degradação polimérica pode ser causada por diversos fatores ambientais. Os mais comuns são calor, luz solar, oxigênio, água, poluição, ação mecânica, vento, chuva, entre outros.

Dependendo do fator ambiental ativo, a degradação pode ser classificada em categorias como fotodegradação (por luz), termodegradação (por temperatura), biodegradação (por microorganismos), hidrólise (presença de água), degradação oxidativa (presença de oxigênio), entre outras ^[45].

A [Figura 2.14](#) representa um esquema da degradação de uma cadeia polimérica.

Figura 2.14 – Representação esquemática da degradação de uma cadeia polimérica ^[45]

Na ausência de luz, muitos polímeros são estáveis, por longos períodos à temperatura ambiente, no qual é baseado este trabalho. O primeiro passo químico

na fotodegradação é, geralmente, a quebra homolítica da ligação, com formação de radicais livres. Isto é a ruptura homolítica ou homólise é uma ruptura de uma ligação química na qual cada átomo participante da ligação retém um elétron do par que constituía a união formando-se radical.

A energia necessária para levar a cabo a ruptura se conhece como "energia de dissociação homolítica de ligação" e pode ser aportada, por exemplo, por meio de radiação ultravioleta.

Ex.:

Outros tipos de ruptura de ligação, como a ruptura heterolítica, implicam que uma das espécies formadas retém os dois elétrons que formavam parte da união, resultando com uma carga final negativa enquanto que a outra espécie fica com uma carga positiva.

Estes radicais irão reagir rapidamente com qualquer oxigênio presente. Assim, a radiação UV é, particularmente, um iniciador efetivo da oxidação ^[48].

A biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química de um material, causada pela ação de microorganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais adequados ^[49]. A biodegradação pode ser facilitada por aplicação de processos prévios de luz (UV) e/ou calor na matriz polimérica.

Alguns estudos estão baseados na substituição dos grupos C=C por C=O, no modelo de Lorenz-Lorentz e na evolução do índice de refração durante o efeito de fotoxidação, desta forma foi possível avaliar a porção degradada do polímero como função do tempo de iluminação, contribuindo para o entendimento do efeito da fotodegradação nos polímeros luminescentes quando expostos ao mesmo tempo à luz e ao ar ^[50].

No estudo em pauta, a degradação que interessa é aquela da perda da característica de absorção de certos comprimentos de onda devida à quebra da ordem de ligações conjugadas.

2.6- Dosímetros líquidos de radiação não ionizante com polímeros conjugados.

Em 2007 foi desenvolvido na Universidade Federal de Ouro Preto no departamento de Engenharia Ambiental, por Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos, um dosímetro de radiação não ionizante baseado no polímero luminescente poli [2-metóxi, 5-(2-etil-hexiloxi)-*p*-fenilenovinileno] (MEH-PPV), cuja estrutura química e os espectros de emissão e absorção são mostrados na [Figura 2.15](#) ^[51].

Figura 2.15 – (a) Estrutura do poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-*p*-fenilenovinileno] MEHPPV. (b) Espectros e absorção UV-VIS e fotoemissão do MEH-PPV em clorofórmio ^[49].

Os dosímetros foram preparados de soluções de MEH-PPV em clorofórmio, colocados em ampolas de vidro com pontas capilares lacradas por um maçarico para evitar evaporação do solvente, a [Figura 2.16](#) mostra o dosímetro na ampola.

Figura 2.16 – Dosímetro em forma líquida na ampola para radiação não ionizante.

Os dosímetros foram baseados no processo de degradação da cadeia polimérica exposta a luz e ao oxigênio, desta forma as soluções foram enriquecidas com oxigênio (O₂), enquanto outras foram enriquecidas com nitrogênio (N₂) para eliminar o oxigênio presente nas soluções.

Na [Figura 2.17](#) mostra a imagem das ampolas expostas à radiação de um equipamento de última geração chamado Bilitron® 3006 da Empresa Fanem, em

uma faixa espectral de 425 nm a 475 nm, em um período de 60 minutos à 570 minutos de exposição.

Figura 2.17 – Dosímetros com concentração 0,025 mg/ml expostos no equipamento Bilitron® 3006 em um período de 0,60 minutos à 570 minutos ^[49].

Após caracterização por meio de espectroscopia de absorção, foi observado que houve diminuição no pico máximo, havendo a degradação conforme a exposição no decorrer do tempo, a [Figura 2.18](#) apresenta a resposta espectral da solução durante a exposição.

Figura 2.18 – Resposta espectral da solução MEH-PPV em CHCl₃ exposto a diferentes tempos de radiação não ionizante proveniente de um LED azul usado no tratamento da hiperbilirrubina.

Este dosímetro utiliza como proposta final a comparação das cores durante a degradação representando o tempo de exposição à radiação e a concentração da amostra investigada.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Processo de adaptação da impressora e polímero

O funcionamento da tecnologia de impressão por jato de tinta está vinculado às propriedades físicas do material líquido utilizado para impressão, em particular à sua viscosidade e à sua tensão superficial ^[52]. Para permitir a deposição de materiais poliméricos pela tecnologia jato de tinta é importante conhecer as características das tintas utilizadas e preparar as soluções poliméricas com características semelhantes. No geral, as tintas comerciais são compostas por água com corantes ou pigmentos e pequenas quantidades de solventes, tais como o *dietileno glicol* e o NMP.

Utilizamos nesta pesquisa os resultados da investigação realizada por Adriana Fátima Ferreira dos Santos em sua dissertação “Estudo da tecnologia de impressão por jato de tinta para deposição de filmes finos poliméricos”, na qual aponta a possibilidade do uso da impressora EPSON *Stylus R200* adaptada para depositar polímeros. Na presente pesquisa adotam-se como instrumentais a referida impressora e o polímero sintetizado no LAPPS para a fabricação dos dosímetros. O *software* de controle do mecanismo de impressão e a adaptação da bandeja impressora para o condicionamento dos substratos dos dosímetros são fundamentais.

Esse método de deposição apresenta como vantagem a possibilidade de obtenção de filmes homogêneos e estruturas com geometrias definidas, selecionando exatamente a região desejada de deposição no substrato, além de utilizar pequenas quantidades de materiais.

Tendo em conta os dois tipos principais de impressoras a jato de tinta, foi escolhida para a realização de um teste a impressora EPSON *Stylus R200* comercial piezelétrica. Para seleção do modelo de impressora levaram-se em consideração dois aspectos fundamentais: a temperatura de operação próxima à temperatura ambiente e a localização do cabeçote de impressão no mecanismo da impressora (e não no cartucho).

Observa-se que algumas impressoras, particularmente as térmicas, têm o cabeçote de impressão acoplado ao cartucho. Essa característica torna possível a

impressão somente após o abastecimento do cartucho. Cartuchos virgens que não foram utilizados e livres de contaminação não são de fácil acesso, ou seja, não estão disponíveis no mercado. Contudo, o modelo EPSON Stylus R200 possui cartuchos com tais características e são disponibilizados pelos fabricantes.

Para deposição no *PET*, foram utilizados *softwares* do pacote Office, gerando as figuras e caracteres. Acrescente-se que para essa tarefa foi utilizado um software desenvolvido pelo aluno Tiago Padovani em Linux. Até aquele momento, a única forma disponível para acionar a impressora se dava através de um *software* fornecido pelo próprio fabricante e que servia para a impressão somente de CDs. O inconveniente deste *software* é que não havia a possibilidade de depositar polímeros em regiões fora da área de impressão de um CD nem de obter um traçado de um único jato ou ainda a deposição controlada, gota a gota.

O desenvolvimento de um *software* específico Software de Impressão Controlada (SIC), gerou alto nível de controle sobre o mecanismo de impressão, inclusive com a possibilidade de controle da quantidade de líquido expelido pelo jato de tinta de cada uma das cabeças de impressão. A [Figura 3.1](#) apresenta uma das telas do *software* SIC.

Figura 3.1 – Tela do *software* de impressão controlada desenvolvido pelo aluno Tiago Padovani em Linux

Para a preparação das soluções e filmes poliméricos foram utilizados os materiais das famílias dos polifluorenos, que são polímeros promissores do ponto de vista de estabilidade e eficiência luminosa. Estes materiais têm sido obtidos via interação com outros grupos de pesquisa ou comercialmente.

O pó resultante do processo de síntese, utilizado nesse trabalho foi o LAPPS 16, um polímero luminescente que emite no amarelo, conforme citado no Capítulo 1. O pó tem granulação muito fina, com facilidade em diluição em NMP. Foi preparada uma solução com volume de 20 ml. A solução foi preparada com baixas concentrações, levando em conta os valores de baixa viscosidade das tintas comerciais. Em seguida, o pó foi pesado e diluído em NMP, conforme [Tabela 3.1](#). O solvente NMP foi adicionado ao pó e agitado com uma espátula de metal, para que ocorresse total dissolução do material.

Massa do LAPPS 16	Volume de NMP	Concentração da Solução
20 mg	20 ml	1 mg/ml

Tabela 3.1 - Parâmetros usados para obter as concentrações desejadas.

Para evitar entupimento do cabeçote de impressão, foi necessário submeter às soluções a uma filtragem, usando um filtro cerca de 10 vezes menor que o diâmetro do bocal do cabeçote de impressão. Geralmente, esses orifícios de escape das tintas, apresentam diâmetro da ordem de 30 μm para as impressoras jato de tinta. Para a filtragem final foi utilizado o filtro da *Millipore* com membrana de teflon tipo Millex LCR 0,45 μm . O filtro foi acoplado a uma seringa de 10 ml e a solução que gotejava, foi recolhida em um frasco protegida da luz para evitar a degradação do polímero.

Foram adquiridos cartuchos virgens e transparentes para melhor desempenho dos procedimentos, garantindo a confiabilidade dos resultados. Inicialmente, a partir do conhecimento adquirido para a alimentação contínua, o cartucho virgem foi alimentado com a solução de polifluoreno por meio de uma mangueira flexível de silicone, como mostra a [Figura 3.2](#).

Em seguida foi executada a limpeza do cabeçote de impressão, com uma solução contendo pequenas quantidades de NMP e álcool isopropílico. Como já foi

dito, o NMP é um dos solventes utilizados nas formulações das tintas e, portanto, auxilia na remoção dos resíduos de tinta que tendem a se solidificar no cabeçote.

Figura 3.2 – Cartucho Virgem com mangueira de silicone.

3.2- Preparação do substrato e impressão

Com o objetivo de identificar a melhor aderência e a uniformidade dos filmes depositados, foram empregados dois tipos de substratos, o *PET* sem tratamentos e vidro comum tratado por diferentes procedimentos de laboratório. Todas as lâminas foram limpas por um procedimento padrão de limpeza de vidros que consiste na imersão por 2 horas das amostras em uma solução com 3% de detergente não iônico e água destilada. Na sequência, as amostras foram aquecidas a 50°C por 10 minutos, colocadas em uma cuba de ultra-som, lavadas em água destilada corrente e, por último, foram secas em vapor de álcool isopropílico.

As amostras de vidro foram submetidas ao processo de limpeza denominado *processo de limpeza RCA*. Esse processo consiste em colocar água deionizada em um recipiente de vidro, juntamente com água oxigenada (Peróxido de hidrogênio 30% - H_2O_2). Em seguida, o hidróxido de Amônia em concentração de 28% - NH_4OH é adicionado e as amostras são imersas e aquecidas até 75°C durante 15 minutos. Logo após, são retiradas e lavadas com água em abundância, são mergulhadas em vapor de acetona por 10 minutos e depois secas com vapor de álcool isopropílico. É

um processo clássico de limpeza.

Após o processo de limpeza, as amostras de vidro foram submetidas a sete diferentes tipos de tratamentos, sendo que um deles com Água Régia Diluída e um tratamento com plasma de oxigênio utilizado para aumentar a rugosidade da superfície. A [Figura 3.3](#) demonstra todos os tratamentos aplicados às amostras.

Figura 3.3 – Tipos de tratamentos aplicados às amostras para tratamento superficial

O tratamento com plasma de oxigênio foi aplicado posteriormente aos tratamentos com solução (Hidróxido de Amônio - NH_4OH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 e água destilada) e com água régia diluída. Note-se que esse tratamento torna hidrofílica a superfície tratada. As amostras são colocadas nesta solução, que é aquecida a 75°C , durante 15 minutos. Após lavagem, as lâminas são secas em vapor de acetona e álcool isopropílico, durante 10 minutos cada. Algumas amostras

com ITO sem nenhum tipo de tratamento, denominadas "não tratadas" tiveram também aplicação de plasma de oxigênio. O tratamento foi efetuado num reator de Plasma *Technologies*, modelo BS194AP. As amostras foram submetidas ao plasma durante 10 minutos, a uma pressão de 100mtorr, potência de 100W e fluxo de oxigênio de 50 ml/min.

Comumente se utiliza uma solução de água régia para a remoção da camada de ITO. Nessa pesquisa foi empregada uma solução diluída com água destilada, visando somente transformar o local de deposição em uma superfície hidrofóbica justamente para analisar o comportamento do polímero nessas condições. O tratamento consiste na imersão das amostras nessa solução diluída, durante 15 minutos, em aquecimento a 60 °C, lavagem e posterior secagem em acetona e álcool isopropílico.

A superfície do *PET* não teve tratamento específico, mas somente cuidados para que durante o transporte e colocação na impressora não ocorressem contatos que pudessem provocar a contaminação do substrato com gordura, sujeiras e particulado.

3.3- Impressão e estruturas multicamadas

Utilizando um software da *Microsoft Office*, o *Visio Professional*, foram estabelecidas seqüências com formas geométricas do tipo linha, retângulo e círculo, como mostra a [Figura 3.4](#) para análise da precisão e definição geométrica das impressões por jato de tinta. As geometrias foram confeccionadas com dimensões da ordem de micrometros.

Figura 3.4- Desenhos e estruturas geométricas utilizadas para impressão por jato de tinta.

Os diversos formatos garantiram a precisão da impressão e confirmam a possibilidade de gerar qualquer formato de dosímetro, obedecendo qualquer tipo de situação no qual poderão ser empregados.

Após a impressão foi observado que houve boa aderência, mas com um elevado tempo de secagem, levando 5 horas para a secagem total. Para verificação da possibilidade de redução do tempo de secagem foi utilizado o processo em estufa, mas o resultado foi o agrupamento do polímero no substrato formando pequenas bolhas, deixando a impressão muito irregular e disforme.

Foram feitos teste de impressão de multicamadas em duas situações, primeiro com o polímero ainda úmido no substrato e após a secagem total do mesmo. O teste consiste na impressão para obter uma nova deposição sobre a primeira camada depositada. Nas duas situações foi concluído que o polímero era retirado do substrato formando falhas na impressão, dificultando a multicamada de impressão.

Por este motivo foi adotado outro método de multicamada, no qual após o filme fino estar pronto, foram colocados um sobre o outro formando um “sanduíche”, no qual foi possível realizar testes para comprovação da possibilidade da vida útil do dosímetro, isto é, criar dosímetros que suportem maiores tempos de exposição. O esquema de multicamadas adotadas pode ser visualizado na [Figura 3.5](#).

Figura 3.5 – Método de multicamadas de sensores

3.4- Análise do polímero depositado e aplicação no dosímetro

Os filmes produzidos pelas técnicas de deposição descritas foram caracterizados através de registros fotográficos, e pela técnica de caracterização ótica de espectroscopia de absorção UV-VIS.

Quando a radiação eletromagnética da região do UV-Vis (ultravioleta visível) incide no polímero de ligações conjugadas, uma parcela da radiação é absorvida pelo composto. A quantidade de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto. Os elétrons absorvem energia da radiação e saem dos orbitais de menor energia para os orbitais de maior energia, ou seja, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução. A espectrometria no UV visível, portanto, provoca transições eletrônicas. Para que um composto possa ser detectado com radiações na região do UV é necessário que este composto possua elétrons capazes de serem excitados, ou seja, elétrons π (π) ou elétrons livres (não-ligantes). Os elétrons σ (σ) não podem ser excitados, porque a transição de elétrons de uma ligação sigma acarretaria na quebra da ligação e, conseqüentemente, na perda da estrutura característica do composto. A posição da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética necessário para a transição eletrônica e a intensidade da absorção depende da probabilidade de interação entre a radiação e o sistema eletrônico ^[53].

Os dosímetros são preparados usando estrutura linha-coluna, como foi citado anteriormente, na qual o polímero é depositado no substrato. Os dispositivos são caracterizados por meio das suas respostas de degradação em relação à faixa de frequência emitida, o tempo de degradação em relação à faixa de frequência emitida e as caracterizações ópticas para quantificação da radiação.

Os filmes depositados pela impressora *inkjet* foram expostos a luzes de lâmpadas comumente utilizadas nos hospitais para tratamento de icterícia em UTI's Neonatais, para verificação da degradação do polímero no filme ultrafino. Em todos os testes o filme foi colocado a uma distancia de 20 cm da lâmpada, conforme padrão utilizado no equipamento de fototerapia neonatal. Para isto foi utilizada uma caixa de vidro, com soquetes para lâmpadas fluorescentes, onde foi possível substituí-las conforme a necessidade. A caixa foi dotada de uma cobertura preta

para proteção contra radiação espúria externa. A [Figura 3.6](#) mostra o desenho esquemático da caixa utilizada.

Figura 3.6- Caixa de vidro com lâmpada UV para exposição dos sensores

3.5- Fontes de radiação

A primeira lâmpada analisada foi à fluorescente azul de 20 W, usada em UTIs neonatais. A **Figura 3.7** mostra esse tipo de lâmpada e seu espectro de emissão.

Figura 3.7- Lâmpada fluorescente azul de 20 W e seu espectro de emissão de luz.

A observação do espectro permite ver que o pico de emissão está no comprimento de onda de 460 nm.

O outro tipo de lâmpada analisada foi à colorida T8 de 20 W, também encontrada em alguns hospitais é apresentada, juntamente com seu espectro de emissão, na **Figura 3.8**.

Figura 3.8 - Lâmpada colorida T8 de 20 W, do tipo usado em decoração de ambientes e seu espectro de emissão de luz.

Com a análise no espectro é possível observar que o pico de emissão está em um comprimento de onda de 450 nm.

O outro tipo de lâmpada analisada foi à fluorescente luz do dia de 20 W, que pode ser vista, juntamente com seu espectro de emissão, na [Figura 3.9](#).

Figura 3.9- Lâmpada fluorescente tipo *luz do dia* (6500K), de 20 W, e seu espectro de emissão de luz.

Com a análise no espectro é possível observar que há um pico de emissão no comprimento de onda de 460 nm e um pico próximo de 575 nm.

O último tipo de lâmpada a se considerado é a fluorescente TL/52 de 20 W, utilizado nos equipamentos de fototerapia neonatais para o tratamento de icterícia, que pode ser vista, juntamente com seu espectro de emissão, na [Figura 3.10](#).

Figura 3.10- Lâmpada TL/52 de 20 W e seu espectro de emissão de luz.

Com a análise no espectro é possível observar que o pico de emissão está em no comprimento de onda de 460 nm.

Para o estudo, foram considerados os tratamentos fototerápicos feitos na UTI Neonatal do Hospital Bom Clima, em Guarulhos.

A equipamento de fototerapia neonatal utilizada para a irradiação é dotada de duas lâmpadas tipo luz do dia, já com uma utilização em torno de 1.400 horas, conforme relatório de substituição de lâmpadas. Os sensores ultrafinos foram colocados conforme mostra a [Figura 3.11](#).

Figura 3.11- Posicionamento das amostras de sensores para análise de degradação

Para comprovação da eficácia deste dosímetro, garantindo que o polímero degrada com a emissão de luz com comprimento de onda de 470 nm, valor indicado para eficácia da fototerapia, no qual há a quebra da bilirrubina, foi utilizado um conjunto de LED's com comprimento de onda de 471 nm, conforme gráfico apresentado na [Figura 3.12](#).

Figura 3.12 – Gráfico representando o pico de emissão do LED

Os LEDs de 5 mm de diâmetro, com encapsulamento transparente, é do tipo SiC/GaN (Carbeto de Silício / Nitreto de Gálio), com emissão de luz na cor azul (470nm) e 2000 mcd, conforme mostra a [Figura 3.13](#).

Figura 3.13– LED de SiC/GaN - 470nm, 2000mcd

Um conjunto com 4 LED's foi montado em uma placa de circuito impresso, possibilitando a exposição dos dosímetros para estudo da eficiência dos sensores de polifluoreno. Foram utilizadas amostras de sensores com uma camada depositada um sistema de multicamadas no qual são colocada uma sobre a outra. O circuito pode ser visto na [Figura 3.14](#).

Figura 3.14 – Circuito com 4 LED's usado para exposição de sensores

Para que não haja influência de radiação de outros tipos de comprimento de onda, os testes foram feitos no escuro, posicionando os LED's a uma distância de 10 cm dos sensores, conforme apresentado na [Figura 3.15](#). A monitoração foi feita através de espectroscopia de absorção da região do UV-Vis, como foram feitos com os demais sensores expostos aos outros tipos de lâmpadas citados neste trabalho.

Figura 3.15 – Conjunto de quatro LED's utilizado no processo de testes dos sensores

3.6- Espectroscopia de absorção da região do UV-Vis

As medidas para análise das propriedades ópticas dos filmes de polifluoreno depositados sobre PET depositados com a impressora jato de tinta foram realizadas com o uso de um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-150 PC na faixa entre 300 nm e 600 nm, de interesse do tratamento fototerápico ^[51].

CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO E RESULTADOS

4.1- Filmes depositados por *inkjet*

Após busca na literatura pertinente, e até onde sabemos, este é o primeiro trabalho que este polifluoreno (LAPPS 16) por *inkjet*. Condições como a alta solubilidade desse polímero em NMP (solvente comumente utilizado em tintas de impressoras), a utilização da impressora modificada e o software SIC foram fatores que indicaram o possível sucesso desse experimento.

Nos primeiros testes realizados, o LAPPS 16 foi depositado sobre os substratos de vidro previamente tratados, conforme [Figura 4.1](#). Em todas as deposições feitas sobre vidro, a aderência desse polímero sobre os substratos foi insatisfatória, não resultando em filmes uniformes. Como o dosímetro tem em sua fundamentação a utilização da variação visível da cor, filmes muito transparentes ou visualmente não uniformes não forneceria um sensor adequado para a aplicação.

A partir dos padrões geométricos (círculos, quadrados e retângulos) gerados a partir do programa Visio e Microsoft Word, foi realizada a deposição do LAPPS 16 sobre filmes de PET. As **Figuras 4.1** e **4.2** mostram os padrões após as impressões, onde a concentração da solução utilizada foi de 1 mg/ml.

Figura 4.1 – Padrão para teste dos sensores para *dosímetros* em substrato de PET em formatos de círculos e retângulos.

Figura 4.2 – Padrão geométrico dos filmes finos para *dosímetros* construídos depositados em substrato de PET em formatos de retângulos.

As **Figuras 4.1** e **4.2** mostram os padrões com coloração no tom amarelo com aparente uniformidade. Esse resultado permitiu a elaboração dos sensores de maneira ágil (pois a técnica de inkjet é rápida) e em formatos diferentes. Outra vantagem da utilização de inkjet e substratos de PET é sua flexibilidade. Os sensores sendo depositados por PET permitiriam a confecção de grande quantidade em sistemas do tipo rolo-a-rolo, o que poderia diminuir o seu custo de fabricação.

Devido à natureza do substrato (flexível) os sensores podem ser produzidos de maneira simples, podendo ser cortados com uma simples tesoura, o que não é possível em substratos de vidro.

4.2- Exposição a lâmpadas do tipo germicida e fluorescente (luz do dia) e observação da variação de cor

A fim de avaliar os efeitos da radiação UV/azul sobre o LAPPS 16, um primeiro teste com soluções desse polímero foi realizado. A solução polimérica foi acondicionada em ampolas e testada, concluindo que a radiação UV/azul altera algumas propriedades do polímero. O efeito visível desse fenômeno é a mudança de

cor do polímero que exibe, inicialmente, cor amarela e degrada com o tempo de exposição.

Para esse primeiro estudo, foram utilizadas ampolas com solução (1mg/ml) do LAPPS 16 dissolvido em NMP (solvente utilizado nas soluções para deposição por inkjet), as quais foram expostas a uma lâmpada UV do tipo germicida de 15W, posicionada a uma distância de 20 cm em uma caixa de vidro, conforme demonstrado na [Figura 3.6](#).

A [Figura 4.3](#) mostra a variação da cor do polímero na forma líquida, quando exposto à luz no decorrer do tempo de irradiação.

Figura 4.3 – Solução de LAPPS 16 em NMP com concentração 1 mg/ml exposta à radiação (254nm). Da esquerda para a direita: início da exposição e após 45 horas e 95 horas de exposição, respectivamente.

Num primeiro instante, para comprovação da degradação do polímero em forma de filme fino, foi selecionada uma amostra com duas figuras geométricas (quadrados), representando dois dosímetros ([Figura 4.4](#)). Um deles foi coberto com um papel preto impossibilitando a irradiação, enquanto o outro ficou totalmente descoberto para exposição, conforme mostra a [Figura 4.5](#).

Figura 4.4 – Dois dosímetros antes da exposição

Figura 4.5 – Um dos dosímetros foi totalmente coberto para não sofrer qualquer tipo de irradiação.

As amostras foram submetidas à luz de uma lâmpada fluorescente branca de 20 W, durante o tempo de 6 horas. Após este período, o papel preto foi retirado e podemos observar a degradação do dosímetro irradiado em comparação ao preservado (protegido pelo papel preto), conforme mostra a [Figura 4.6](#).

Figura 4.6 – Do lado esquerdo o filme de polifluoreno foi degradado pela irradiação de 6 horas e do lado direito um filme igual foi preservado por estar protegido da radiação imposta.

Numa segunda etapa foram produzidos dosímetros com dimensões de 10 mm x 35 mm e expostos à mesma lâmpada fluorescente de luz branca, mantida a uma distância de 20 cm durante os tempos de 2 horas, 4 horas e 6 horas. Na [Figura 4.7](#) são apresentadas as imagens que permitem observar as mudanças em sua cor, resultado da mudança da absorção do material, indicativo da degradação do polímero semiconductor. Da direita para a esquerda, o primeiro dosímetro foi utilizado como referência, sem ser exposto, e os demais expostos por tempos de 2 horas, 4 horas e 6 horas, respectivamente.

Figura 4.7 – Amostras de polifluoreno expostas à radiação de lâmpada fluorescente branca nos períodos de 2 horas, 4 horas e 6 horas

Com a constatação da degradação pela radiação emitida por lâmpada do tipo fluorescente branca foram feitas caracterizações dos dosímetros com outros diversos tipos de lâmpadas. A caracterização dos filmes é apresentada a seguir.

4.3 - Análise de diferentes fontes de radiação na degradação dos dosímetros poliméricos

4.3.1- Lâmpada fluorescente azul de 20 W

A [Figura 4.8](#) mostra o espectro de absorção dos sensores quando submetidos a diferentes tempos de irradiação.

Figura 4.8 – Espectro de absorção do filme exposto a diferentes tempos de irradiação sob lâmpada fluorescente azul de 20 W.

Dos resultados mostrados na [Figura 4.8](#) observa-se que à medida que o filme é exposto a essa radiação a intensidade de absorção diminui em toda faixa de comprimento de onda investigado, enquanto que o pico de máxima absorção, que se encontra inicialmente em torno de 403 nm, desloca-se para um valor próximo de 360 nm após 12 horas de exposição.

É interessante notar que, após a primeira hora de irradiação a absorção do filme em 403 nm diminui aproximadamente 23% em relação ao seu valor inicial.

A [Figura 4.9](#), mostra a absorbância em 475 nm em função do tempo de exposição à radiação. Esse comprimento de onda foi selecionado para avaliação, pois é o comprimento de onda ao qual a literatura médica atribui a quebra da bilirrubina.

Figura 4.9 – Variação da absorbância do filme (em 475 nm) com o tempo de exposição para irradiação com lâmpada fluorescente azul (máxima emissão em 460nm).

Pode-se observar na [Figura 4.9](#) a redução da intensidade de absorção no decorrer do tempo de irradiação. Para este tipo de lâmpada o tempo necessário para a degradação (ausência de cor do filme) foi de aproximadamente 12 horas. O decaimento da intensidade se aproxima de uma exponencial.

A [Figura 4.10](#), por sua vez, apresenta os resultados da variação do comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) dos espectros de absorção apresentados na [Figura 4.9](#), em função do tempo de exposição à radiação.

Figura 4.10 – Comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) X tempo de radiação absorvida pelo filme fino obtido do gráfico apresentado na Figura 4.8.

Dos resultados apresentados nessa figura, é possível notar a variação significativa do comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) no decorrer do tempo. O deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção, de 403 nm para 360 nm é um indicativo da mudança estrutural das cadeias poliméricas, devido a quebra de conjugação.

4.3.2- Lâmpada fluorescente colorida T8 de 20 W

Diferentemente da lâmpada fluorescente azul, a lâmpada fluorescente colorida T8 é a do tipo usada em decoração de ambientes. Apesar de sua finalidade ser decorativa, também é encontrada em ambiente hospitalar no tratamento da hiperbilirrubinemia devido a apresentar menor custo. Inadvertidamente, alguns profissionais da área de saúde julgam que tenha a mesma resposta de emissão que a lâmpada fluorescente azul. Como mostrado no capítulo 3, o espectro de emissão desse tipo de lâmpada é diferente da lâmpada fluorescente azul, apresentando pico máximo de emissão em 450 nm.

A [Figura 4.11](#) mostra o espectro de absorção dos sensores em função do tempo de exposição à radiação emitida pela lâmpada colorida T8.

Figura 4.11 – Espectro de absorção óptica do filme-fino exposto a diferentes tempos de radiação proveniente da lâmpada fluorescente colorida T8 de 20 W.

Dos resultados mostrados na [Figura 4.11](#) observa-se que à medida que o filme é exposto à radiação da lâmpada fluorescente colorida T8, o espectro de absorção desloca-se para a esquerda e diminui de intensidade, degradando em cerca de 13 horas de exposição. Este tempo, para o tipo de lâmpada analisado, foi necessário para alcançar a perda total da cor, fazendo com que a cor amarela do filme não seja mais perceptível. Após 1 hora de exposição, a diminuição da intensidade de absorção em 404 nm foi 17% do valor inicial.

O tempo de 13 horas para a perda total da cor, com esta lâmpada é um valor muito próximo ao obtido com a lâmpada fluorescente azul.

A [Figura 4.12](#), apresenta a variação da intensidade de absorção (em 475 nm) em função do tempo de exposição a esse tipo de lâmpada.

Figura 4.12 – Variação da intensidade em relação ao tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.11.

O resultado obtido na [Figura 4.12](#) mostra que no comprimento de onda de 475 nm, a variação da intensidade de absorção também diminui com o decorrer do tempo de irradiação. As oscilações encontradas nessa figura provavelmente devem-se a dificuldade de se posicionar o filme no mesmo local dentro do espectrômetro UV-Vis. Assim, entre as diferentes medidas, os filmes podem ter sido colocados de maneira que a região amostrada apresentava maior ou menor espessura.

A [Figura 4.13](#), apresenta os resultados da variação do comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) dos espectros de absorção apresentados na [Figura 4.11](#), como função do tempo de exposição à radiação da lâmpada fluorescente colorida T8.

Figura 4.13 – Comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) X tempo de radiação absorvida pelo filme fino obtidos dos gráficos apresentados na Figura 4.11.

O comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) varia no decorrer do tempo, deslocando o pico máximo inicial de 404 nm para 336 nm.

4.3.1 Lâmpada fluorescente branca (luz do dia) de 20 W

A [Figura 4.14](#) mostra a resposta de absorção óptica em função de diferentes tempos de irradiação, utilizando a lâmpada fluorescente branca de 20 W.

Figura 4.14 – Resposta espectral (composição dos espectros de absorção do filme exposto a diferentes tempos de radiação da lâmpada fluorescente branca de 20 W.

Observa-se na [Figura 4.14](#) que a absorção total do filme diminui em toda faixa de comprimento de onda investigado, igualmente o que ocorre para as lâmpadas anteriores.

O pico de máxima intensidade de absorção, que se encontra inicialmente em 406 nm, desloca-se para 331 nm em apenas 4 horas. Com esse tempo, a amostra perde sua coloração visual, indicando uma degradação visual total.

O tempo de degradação é muito inferior aquele obtido pelas lâmpadas fluorescentes azul e colorida T8. Comparando com os espectros de emissão das lâmpadas no capítulo 3, pode-se dizer que, quanto maior a irradiação em 475 nm, maior é a taxa de degradação do polímero.

A [Figura 4.15](#), apresenta o resultado da redução da intensidade de absorção para o comprimento de onda de 475 nm. Pode-se notar que a variação é praticamente linear nessa faixa de tempo e que a degradação é muito mais rápida para esse tipo de lâmpada.

Figura 4.15 – Variação da intensidade em relação ao tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.14.

Comparada às lâmpadas do tipo colorida T8 e *azul* a degradação imposta pela lâmpada “luz do dia” ocorre com uma velocidade três vezes maior.

4.3.2 Lâmpada fluorescente TL52 de 20 W

A lâmpada fluorescente TL 52 é a lâmpada utilizada preferencialmente pelos neonatologistas para o tratamento da hiperbilirrubinemia.

A [Figura 4.16](#) mostra a resposta de absorção óptica após o tempo correspondente à degradação total do filme.

Figura 4.16 – Espectro de absorção óptica do filme-fino exposto a diferentes tempos de irradiação com lâmpada TL52 de 20 W.

Ainda nos resultados mostrados na [Figura 4.16](#), observa-se que à medida que o filme é exposto à radiação da luz fluorescente TL52, a absorção do filme diminui em toda faixa de comprimento de onda investigado, enquanto que o pico de máxima intensidade de absorção desloca-se de 406 nm para 372 nm em apenas 4 horas. Após 1 hora de irradiação, a absorbância em 406 nm reduz a 35 % do seu valor inicial.

A [Figura 4.17](#), apresenta o resultado da redução da intensidade de absorção para o comprimento de onda de 475 nm, utilizado no tratamento de hiperbilirrubina.

Figura 4.17 – Variação da absorbância com o tempo de exposição, no comprimento de onda de 475 nm, obtido a partir do gráfico da Figura 4.16.

O resultado mostrado na [Figura 4.17](#) é bem parecido com o obtido através da lâmpada branca de 20 W. A observação dos espectros de emissão dessas duas lâmpadas mostra que apesar da lâmpada branca apresentar dois picos de emissão, o seu primeiro pico é bem parecido com o da lâmpada TL 52. Isso indica que o segundo pico da luz branca não é tão significativo para a degradação do polímero, pois os tempos de degradação foram muito semelhantes.

4.3.3 Comparação entre todas as lâmpadas

Utilizando o comprimento de onda de 475 nm como referência, é possível comparar através do gráfico da [Figura 4.18](#) a variação da absorbância do filme, no decorrer do tempo, para cada tipo de lâmpada.

Figura 4.18 – Comparação da degradação imposta aos filmes pelos diversos tipos de lâmpadas (colorida T8, azul, branca e TL52). Absorbância no comprimento de onda de 475 nm, normalizada.

O gráfico da [Figura 4.18](#) mostra que a resposta dos sensores (dosímetros) é diferente para as diferentes lâmpadas. Lâmpadas com espectros de emissão parecidos (luz azul e luz colorida T8) apresentaram comportamento semelhante (i. e. tempo de degradação semelhantes). Já as lâmpadas, branca e TL52, mostraram uma maior eficiência na degradação do polímero.

A lâmpada branca no mesmo tempo de 4 horas de exposição reduziu a intensidade de absorção em 475 nm para 14,2% do seu valor inicial, mostrando-se mais eficiente que a lâmpada azul e a colorida T8 (estas necessitam maiores tempos de irradiação). Essas duas lâmpadas necessitam 12 horas e de 13 horas de exposição, respectivamente para atingir a degradação visual total. A lâmpada TL52, em 4 horas de irradiação impôs uma redução de 93% do valor inicial da absorbância, sendo a mais eficiente para a degradação do polímero.

A [Tabela 4.1](#) compara os valores de redução da absorbância após 4 horas de exposição com os quatro tipos de lâmpadas utilizados.

Lâmpada	Final	Taxa / h
TL52	7,6%	23%
Branca	14,2%	21%
Azul	46,0%	13%
Colorida T8	58,9%	10%

Tabela 4.1 – Tabela comparativa da redução da absorbância em 475nm do polifluoreno irradiado pelas lâmpadas fluorescentes TL52, branca, azul e colorida T8.

Na coluna de valores apresentada como taxa / hora, é apresentada uma relação da porcentagem de redução de intensidade de absorção por hora de cada lâmpada, no qual a lâmpada TL52 apresenta uma redução na intensidade de absorção de 23% por hora, a lâmpada branca 21%, a lâmpada azul 13% e a colorida T8 10%.

A [Figura 4.19](#) mostra em um mesmo gráfico a variação absoluta da absorbância em 475 nm em função do tempo de exposição para as quatro lâmpadas. É também apresentado o detalhe do comportamento das curvas na região de aparente linearidade de 0 a 4 horas, onde se observa claramente que as lâmpadas TL52 e a branca degradam o polímero mais rapidamente do que as lâmpadas *azul* e colorida T8.

Figura 4.19 – Absorbância (em 475 nm) em função do tempo para irradiação com as diferentes lâmpadas.

4.3.4 Filmes irradiados em equipamentos de fototerapia neonatal

Os sensores foram testados, em campo, no Hospital Bom Clima em Guarulhos em dois equipamentos diferentes e com tipos de lâmpadas diferentes.

O primeiro equipamento utilizado foi o equipamento de fototerapia neonatal tipo Olidef cz, na UTI Neonatal que utiliza duas lâmpadas brancas de 20 W. A [Figura 4.20](#) mostra o aparelho utilizado para a irradiação do filme.

Figura 4.20 – Equipamento de fototerapia neonatal utilizado para tratamento da hiperbilirrubina da Olidef cz, utilizando duas lâmpadas brancas de 20 W, na UTI neonatal do Hospital Bom Clima de Guarulhos.

Os sensores poliméricos foram colocados ao lado do neonato, conforme mostra a [Figura 3.11](#) e a cada 2 horas era retirada uma amostra e armazenada em um recipiente opaco à luz evitando a degradação por fonte espúria de luz. A [Figura 4.21](#) mostra os espectros de absorção óptica em diferentes tempos de irradiação do dosímetro nesse equipamento de fototerapia neonatal.

Figura 4.21 – Resposta espectral dos filmes expostos por diferentes tempos à irradiação por duas lâmpadas fluorescentes (luz do dia) de 20 W no equipamento de fototerapia neonatal da Olidef cz de tratamento de hiperbilirrubinemia.

Ainda nos resultados mostrados na [Figura 4.21](#), observa-se o mesmo comportamento encontrado nos testes feitos com lâmpadas em laboratório. A absorbância diminui em toda faixa de comprimento de onda, enquanto o pico de máxima intensidade de absorção, desloca-se de 405 nm para 396 nm em cerca de 14 horas.

O tempo de degradação dos sensores poliméricos foi muito superior ao encontrado em laboratório para o mesmo tipo de lâmpada. Esse efeito pode estar associado a fatores como a utilização no equipamento de fototerapia neonatal de uma placa de acrílico entre a lâmpada e o sensor, cortando acima de cerca de 300nm, uma boa parte da radiação que incide sobre o polímero o filme fino (e o neonato), e fatores geométricos, como a distância da fonte de luz, ou perda de eficiência luminosa da própria lâmpada. Em nossas experiências de laboratório, sempre usamos lâmpadas novas, o que não se pôde garantir no Hospital Bom Clima (HBC)l.

A [Figura 4.22](#), apresenta o resultado da redução da absorbância no comprimento de onda de 475 nm em função do tempo.

Figura 4.22 – Variação da absorbância em função do tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.29. As lâmpadas utilizadas foram fluorescentes (luz do dia) de 20 W no equipamento do HBC.

Pode-se observar que o decaimento da absorção em 475 nm, apresenta um comportamento diferente quando os dosímetros foram irradiados no equipamento de fototerapia neonatal. Mais uma vez esse fenômeno pode estar associado às condições das lâmpadas e da placa de acrílico, já mencionada, entre outros fatores.

Os sensores poliméricos para radiação UV-Azul foram objeto de estudo em outro equipamento de fototerapia neonatal da marca Fanem, localizado no berçário do HBC. Este utiliza uma lâmpada halógena – dicroica no equipamento tipo Bilispot®. Neste tipo de equipamento a luz pode ser direcionada ao neonato. A [Figura 4.23](#) mostra o aparelho utilizado para a irradiação do filme.

Figura 4.23 – Equipamento de fototerapia neonatal Bilispot da Fanem com lâmpada halógena – dicroica externa da enfermaria neonatal do HBC de Guarulhos.

A caracterização foi feita da mesma forma que no equipamento Olidef cz. A cada 2 horas foi retirada uma amostra irradiada e armazenada em um recipiente opaco à luz.

Utilizando esse tipo de lâmpada, a variação do espectro de absorção exibe um comportamento semelhante aos obtidos com as lâmpadas fluorescentes, como mostra a [Figura 4.24](#).

Figura 4.24 – Absorbância do polifluoreno em função do tempo de exposição à radiação de lâmpada halógena do equipamento Billispot.

A variação da absorbância em 475 nm dos sensores mostra um decaimento ligeiramente diferente do obtido através das lâmpadas fluorescentes brancas do equipamento de fototerapia neonatal Olidef cz ([Figura 4.25](#)).

Figura 4.25 – Absorbância do filme de polifluoreno em função do tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.24. Fonte de luz: lâmpada halógena.

O tempo para degradação desses sensores foi semelhante nos dois casos estudados no hospital.

A [Figura 4.26](#) mostra que as os dois tipos de fonte de luz degradam o polímero com taxas diferentes. A partir de um certo tempo de exposição, entretanto, os filmes atingem a mesma condição de degradação.

Figura 4.26 – Comparação variação da absorbância nos filmes de polifluoreno quando submetidos à irradiação de diferentes fontes de luz; halógena - dicróica e fluorescente (luz do dia) no comprimento de 475 nm.

4.3- Exposição à radiação de comprimento de onda 470 nm (Leds)

Para verificar a degradação do sensor com a radiação específica de 470 nm, os sensores poliméricos foram submetidos à irradiação de um conjunto de diodos emissores de luz (LEDs) que emitem em 470nm.

Fora utilizados quatro LEDs. A [Figura 4.27](#) mostra a absorbância dos filmes após ciclos seguidos de irradiação por 10 minutos até o total de 60 minutos.

Figura 4.27 – Absorbância do polifluoreno em função do tempo de exposição à radiação do LED com emissão no comprimento de onda de 470 nm.

Os resultados da [Figura 4.27](#) mostram que nos 60 minutos em que o sensor foi exposto à radiação, sua absorbância progressivamente diminui e o pico de máxima absorção desloca-se para comprimentos de onda menores (de 406 nm a 361 nm).

Como ocorreu para irradiação com diversas lâmpadas em laboratório, o decaimento da absorção em 475 nm ([Figura 4.28](#)) possui um caráter aparente de exponencial. No início a absorbância diminui com taxa mais rápida, que cai na medida em que o processo de irradiação continua. O que este experimento com LEDs emitindo em 470nm ensina é que, efetivamente, a radiação que reduz a absorbância do polímero é a mesma que quebra a estrutura da bilirrubina e permite sua eliminação.

Figura 4.28 – Absorbância do filme de polifluoreno em função do tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.27. Fonte de luz; LEDs com emissão em 470nm.

A [Figura 4.29](#) apresenta os resultados da variação do comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) obtida a partir dos espectros de absorção apresentados na [Figura 4.27](#) em função do tempo de exposição à radiação.

Figura 4.29 – Absorbância (475nm) em função do tempo de exposição obtido a partir do gráfico da Figura 4.27

A variação do comprimento de onda de máxima absorção é intensa no início da irradiação, mas tende a uma redução importante após alguns minutos.

A utilização dos LEDs com comprimento de onda específico em 470 nm mostrou que o polímero semiconductor é sensível a esse comprimento de onda, apresentando degradação e permite concluir que fontes de luz com essa faixa de energia sensibilizam o dosímetro. Assim, pode se assegurar que o sensor responde a esse comprimento de onda (470nm).

4.4- Filmes Multicamadas

O objetivo de construir e utilizar um sensor formado por várias camadas foi de conseguir aumentar o tempo de utilização do sensor para uma determinada taxa de irradiância, possibilitando, destarte, o monitoramento de doses maiores de radiação.

O método utilizado para obtenção de multicamadas foi descrito no capítulo 3, conforme [Figura 3.4](#) e a cada camada colocada foi feita a medida de absorbância na faixa UV-Vis. Foram feitas 5 camadas e a [Figura 4.30](#) mostra a resposta de absorção óptica de cada filme.

Figura 4.30 – Absorbância dos filmes que constituem o sensor multicamadas com 5 filmes, sendo A –filme 1, B – filme 2, C – filme 3, D – filme 4 e E – filme 5.

A [Tabela 4.2](#) apresenta as características dos filmes utilizados para criar um dosímetro com cinco camadas.

Numero do filme	Absorbância das camadas (u.a.)	Empilhamento	Absorbância total (u.a.)
Filme 1	0,243	1	0,243
Filme 2	0,316	2	0,557
Filme 3	0,340	3	0,898
Filme 4	0,292	4	1,192
Filme 5	0,267	5	1,455

Tabela 4.2 – Características dos sensores utilizados para criar o dosímetro com cinco camadas.

Podemos analisar a [Tabela 4.2](#), onde a primeira coluna representa a denominação do filme utilizado, neste caso foram chamados de filme 1 a filme 5, seqüencialmente. A segunda coluna apresenta a absorbância de cada filme, obtida por espectroscopia de absorção, onde o filme 1 teve intensidade de absorção máxima de 0,243 (u.a.), o filme 2 teve absorção máxima de 0,316 (u.a.), o filme 3 teve absorção máxima de 0,340 (u.a.), o filme 4 teve absorção máxima de 0,292 (u.a.) e o filme 5 teve absorção máxima de 0,267 (u.a.). A terceira coluna apresenta o numero de camadas para cada sensor de multicamadas e a coluna 4 indica a absorbância total.

A [Figura 4.31](#) mostra o gráfico da absorbância óptica de cada sensor de multicamadas.

Figura 4.31 – Absorbância total de sensores de multicamadas (uma a cinco camadas).

Os resultados da [Figura 4.31](#) mostram a absorbância total medida em cada sensor.

Utilizando a intensidade de absorção máxima de cada filme, uma vez que em todos foi constatado ocorrer no comprimento de onda de 406 nm, é possível observar que o aumento da intensidade de absorção é a soma do valor máximo de absorção de cada filme. Na [Tabela 4.2](#) nas colunas 2 (absorbância máxima das camadas) e 4 (absorbância do conjunto de multicamadas) é possível constatar a afirmação.

Para o estudo de um sensor para doses maiores, foi feita uma estrutura com dois filmes cujas absorbâncias são vistas na [Figura 4.32](#).

Figura 4.32 – Absorbância dos filmes de polímero constituintes de um sensor de duas camadas. Filmes 1A e 1B.

Com a montagem do filme multicamadas com dois filmes a resposta da espectroscopia de absorção e de fotoemissão é apresentada na [Figura 4.33](#).

Figura 4.33 – Absorbância combinada do sensor com duas camadas.

O filme com duas camadas foi irradiado pelo conjunto de LED's com emissão no comprimento de onda de 470 nm, conforme citado anteriormente. A [Figura 4.34](#) mostra a absorbância após o tempo de exposição de até 60 minutos.

Figura 4.34 – Absorbância do sensor com duas camadas em função do tempo de exposição ao conjunto de LEDs com emissão em 470 nm.

Nos resultados mostrados na [Figura 4.34](#), observa-se o mesmo comportamento encontrado nos testes feitos com o LED utilizando uma camada. A

absorbância diminui em toda faixa de comprimento de onda, enquanto o pico da absorbância desloca-se de 406 nm para 370 nm após exposição por 60 minutos.

A [Figura 4.35](#), mostra que a redução da absorbância em 475 nm com o tempo de exposição aparenta ser exponencial. O que este experimento com varias camadas ensina é que, efetivamente, há possibilidade de aumentar o tempo de exposição do sensor possibilitando um maior tempo de monitoração.

Figura 4.35 – Absorbância do filme de polifluoreno em função do tempo de exposição no comprimento de onda de 475 nm, obtido do gráfico da Figura 4.34. Fonte de luz; LEDs com emissão em 470nm no sensor multicamadas.

4.5 Monitoramento da radiação UV-azul aplicada a neonatos com dosímetro polimérico

O monitoramento da fototerapia em neonatos, acompanhada dos valores de hiperbilirrubinemia encontrados no sangue é um procedimento muito complicado de ser realizado. Não é possível extrair os valores de hiperbilirrubinemia do neonato em intervalos de tempo adequados para a correta correlação dos parâmetros. Isso porque a coleta de amostra de sangue é um procedimento doloroso e só pode ser realizado nos intervalos de tempo definidos pelo corpo médico responsável. Assim, os resultados apresentados aqui, apesar de serem em pouca quantidade servem

para indicar que os dosímetros poliméricos poderão ser utilizados como sensores que correlacionam a hiperbilirrubinemia com sua resposta à radiação UV/Azul.

É importante cita que a hiperbilirrubinemia direta são as doenças hepatocelulares e das vias biliares como hepatites e não são utilizados como referencia para indicar a necessidade do tratamento de hiperbilirrubinemia, e o aumento da hiperbilirrubinemia indireta indica defeito de captação, defeito da conjugação, aumento da produção (hemólise), diminuição do transporte e é a hiperbilirrubinemia observada pelos pediatras para indicar a necessidade do tratamento. Esta indicação é dada quando estes valores são acima de 10 mg/dL.

A [Figura 3.36](#) mostra o espectro de absorção antes do neonato ser submetido à fototerapia (apresentava valor de 0,70 mg/ml de hiperbilirrubinemia direta em seu sangue) e após o tratamento de 24 horas em equipamento de fototerapia neonatal da marca Fanem, localizado no berçário do HBC, utilizando uma lâmpada halógena – dicróica no equipamento tipo Bilispot®. Observou-se que após esse tratamento, o valor de hiperbilirrubinemia direta no sangue diminuiu para 0,50 mg/ml e o espectro de absorção, correspondentemente, também diminuiu.

Figura 4.36 – Correlação da absorbância dos filmes de polímero com o nível de hiperbilirrubinemia direta no sangue de neonatos após duas coletas de sangue

Em um segundo paciente também submetido ao tratamento, verificou-se que após 8 e 24 horas após o início da fototerapia, os níveis de hiperbilirrubinemia direta passaram, respectivamente de 0,8 mg/dL para 0,77 mg/ml e 0,36 mg/ml. A [Figura 4.37](#) mostra a variação da absorbância do sensor no período correspondente ao

tratamento e a [Tabela 4.3](#) demonstra os resultados obtidos no exame e a mudança do espectro de absorbância.

Figura 4.37 – Correlação da absorbância dos filmes de polímero com o nível de hiperbilirrubinemia no sangue de neonatos após três coletas de sangue, t=0 e após 8 e 24 horas de tratamento fototerápico.

Parâmetro	T0	8 horas	24 horas	Variação (24h) %
Absorbância (I/I0)	1,00	0,95	0,60	-40%
Hiperbilirrubinemia direta (mg/dl)	0,80	0,77	0,36	-55%
Hiperbilirrubinemia indireta (mg/dl)	19,00	21,38	17,13	-10%

Tabela 4.3 – Correlação da absorbância dos filmes de polímero com níveis de hiperbilirrubinemia direta e indireta no sangue do neonato após três coletas de sangue, t=0 e após 8 e 24 horas de tratamento fototerápico.

Pode-se observar que para o caso do primeiro paciente, a taxa de correlação entre a concentração de bilirrubina e a absorbância é de 0,436, isto é, para cada unidade de concentração de bilirrubina diminuída no sangue, diminui-se 0,436 unidades de absorbância no sensor. Já o segundo caso, apesar de contar com apenas dois pontos, mostra uma taxa de 1 para 1. Isso se deve ao fato de os sistemas (paciente-equipamento de fototerapia neonatal-sensor) serem diferentes.

Para averiguar esses efeitos, novos estudos seriam necessários junto aos profissionais da área médica, porém, fogem ao escopo desse trabalho que é demonstrar a possibilidade do uso dos filmes de polímero semicondutor como sensores para a radiação utilizada na fototerapia neonatal de hiperbilirrubinemia.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Esse trabalho apresentou um estudo da absorbância de sensores, depositados pela técnica *inkjet*, de um semicondutor polimérico, o polímero LAPPS 16 da família dos polifluorenos. O objetivo foi o estudo da sensibilidade deste polímero a diferentes fontes de radiação na faixa do UV/azul para uso no tratamento da hiperbilirrubinemia. A finalidade foi a de desenvolver um sensor óptico simples para uso em ambientes neonatais com vista à redução do empirismo dos protocolos em uso.

A redução do empirismo é benéfica, pois poderá reduzir o número de coletas de amostra de sangue para análise do nível de hiperbilirrubinemia. A coleta é, sempre invasiva e pode dar margem à contaminação e infecções.

O primeiro passo foi a seleção do polímero LAPPS 16 que se mostra ser adequado para esse tipo de aplicação. Dentre suas vantagens podemos citar a sensibilidade à faixa de radiação estudada, ser solúvel em NMP, processável por *inkjet* e de boa adesão sobre substratos flexíveis, como é o caso do PET.

A deposição do polímero por *inkjet* mostrou-se inviável sobre substratos de vidro em diversas condições de tratamento superficial. Por outro lado, a deposição foi bem sucedida sobre o substrato flexível o qual apresenta diversas vantagens frente ao vidro, como flexibilidade, menor peso, fácil processabilidade e menor custo.

O estudo da absorbância do LAPPS 16 submetido à radiação UV/Azul mostrou que esse material responde em solução e em sensores. Isso possibilitou sua escolha como material ativo nos sensores ópticos empregados ao longo de todo o trabalho.

A análise de quatro diferentes lâmpadas comumente utilizadas no tratamento da hiperbilirrubinemia foi realizada em laboratório, em um ambiente controlado e mostrou diferenças na taxa de degradação bem como na variação do comprimento de onda de máxima absorção. As lâmpadas apresentam especificações diferentes, o que inclui seus espectros de emissão. Os sensores que foram irradiados com as lâmpadas fluorescentes azul e colorida T8 apresentaram tempos de degradação total, por observação visual, de cerca de 13 horas enquanto as lâmpadas branca e TL52 (mais indicadas para o tratamento da hiperbilirrubinemia) apresentaram tempos de degradação de cerca de 4 horas. Os dosímetros desenvolvidos permitem concluir que as lâmpadas branca e TL52, ditas serem as melhores para a fototerapia

neonatal, realmente são as que impõem as maiores variações na absorbância do polímero (taxa de degradação maior).

Para trabalhos futuros, sugere-se realizar estudos mais extensivos em ambientes neonatais e correlações mais completas da resposta do sensor e da hiperbilirrubinemia com a radiação UV/azul.

Outros polímeros da família do polifluoreno poderiam ser estudados para monitorar as taxas de degradação com relação às diferentes fontes de luz. Sugere-se também a inclusão de um filtro ótico que permita a passagem apenas das fontes de luz com comprimento de onda próximo de 475 nm para que o sensor seja mais seletivo e específico. Janelas óticas diferenciadas e polímeros diferenciados poderiam ser utilizados no controle de outros tratamentos fotodinâmicos como bronzeamento artificial, rejuvenescimento facial, entre outros.

Os sensores óticos apresentados aqui possuem a simplicidade e facilidade de processamento muitas vezes necessária para a produção e comercialização em larga escala, além de serem potencialmente de baixo custo.

Como aplicação desses materiais também é sugerida sua utilização como analisadores do tempo de vida de lâmpadas fluorescentes, pois conhecendo o valor da absorbância do sensor em dois tempos distintos é possível correlacionar com a taxa de degradação do polímero que a radiação proveniente da lâmpada está causando.

Referências Bibliográficas

-
- ¹ Uniax, página da internet, em www.uniax.com.
- ² Philips, página da internet, em www.philips.com.
- ³ CUMPSTON B.H., JENSEN K.L., *Photo-oxidation of electroluminescent polymers*, TRIP **4**, 5, 151 (1996).
- ⁴ MORGADO J., FRIEND R.H., CACCIALI F., *Environmental aging of poly(p-phenylvinylene) based light-emitting diodes*, Synt. Met. **114**, 189 (2000).
- ⁵ PARKER I.D., CAO Y., YANG C.Y., *Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **85**, 4, 2441 (1999).
- ⁶ CUMPSTON B.H., JENSEN K.L., *Photo-oxidation of electroluminescent polymers*, TRIP **4**, 5, 151 (1996).
- ⁷ Previsão e prevenção de hiperbilirrubinemia de neonatal extremo, T.B., Newman et al., Arco Pediatr Adolesc Med/Vol 154, Nov. 2000 pp 1140-1147
- ⁸ Liu Campello de Mello. Hiperbilirrubinemia Indireta. In.Margotto P. R.; Assistência ao Recém Nascido de Risco, 2ª edição, Hospital Anchieta Brasília, 490-495, 2006.
- ⁹ De Carvalho Manoel; Lopes J. M. A.; Rossi O.; “Fototerapia Halógena Para o Tratamento da Icterícia Neonatal”; Caderno de Engenharia Biomédica, 10, número 1: 25-39, 1994.
- ¹⁰ De Carvalho Manoel; Goldani M. P.; Lopes J. M. A.; “Fototerapia Com Lâmpada Halógena: Avaliação da Eficácia”; J Pediatr (Rio J) 69: 186-192, 1993.
- ¹¹ Liu Campello de Mello. Hiperbilirrubinemia Indireta. In.Margotto P. R.; Assistência ao Recém Nascido de Risco, 2ª edição, Hospital Anchieta Brasília, 490-495, 2006.
- ¹² Cremer R. J.; Perryman P. W.; Richard D. A.; “Influence Of Light On Hyperbilirubinemia Of Infants”; Lancet, 1: 1094-1101, 1958.
- ¹³ De Carvalho Manoel; Lopes J. M. A.; “Fototerapia Nos Hospitais Públicos Do Rio de Janeiro”; J Pediatr (Rio J) 67: 157-162, 1991.
- ¹⁴ De Carvalho Manoel; Lins M. F. C.; Lopes J. M. A.; “Lâmpadas Fluorescentes Para Fototerapia”; J Pediatr (Rio J) 68: 203-205, 1992.
- ¹⁵ De Carvalho Manoel; Lopes J. M. A.; “Qual o Tempo de Vida Útil de Lâmpadas Fluorescentes Para Fototerapia?”; J Pediatr (Rio J) 67: 151-156, 1991

-
- ¹⁶ De Carvalho Manoel; “Programa de Atualização em Neonatologia – Otimização do Uso da Fototerapia no Período Neonatal”, Panamericana Editora, Módulo 1: 11-28 , 2003.
- ¹⁷ Wu Paul Y. K.; Berdahl Martin; “Irradiance In Incubators Under Phototherapy Lamps”; J Pediatr 84: 754-755, 1974.
- ¹⁸ Liu Campello de Mello. Hiperbilirrubinemia Indireta. In.Margotto P. R.; Assistência ao Recém Nascido de Risco, 2ª edição, Hospital Anchieta Brasília, 490-495, 2006.
- ¹⁹ Avaliação técnica dos aparelhos de fototerapia do Serviço de Neonatologia do Hospital Regional da Asa Sul, Brasília, Distrito Federal, Jussara Velasco de Oliveira, Residência Médica em Pediatria/2006, Hospital Regional da Asa Sul/SES/DF
- ²⁰ Carvalho Manoel; Lopes J. M. A.; “Fototerapia Nos Hospitais Públicos Do Rio de Janeiro”; J Pediatr (Rio J) 67: 157-162, 1991.
- ²¹ Hart G.; Cameron R.; “The Importance Of Irradiance And Area In Neonatal Phototherapy”; Arch Dis Child Fetal Neonatal, 90: 437-440, 2005.
- ²² Homepage: http://tecnologiadiaradiologica.com/materia_deteccao.htm.
- ²³ Data Sheet NMP – GFS Chemicals, Inc. P.O. Box 245 Powell, OH 43065
MATERIAL SAFETY DATA SHEET
- ²⁴ ELMQVIST, R., *Measuring instrument of the recording type*. U.S. Patent 2566443 (1951).
- ²⁵ HUE, P. L., *Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology*, Journal of Imaging Science and Technology **42**, 49 - 62 (1998).
- ²⁶ SWEET, R. G., *High frequency recording with electrostatically deflected ink-jets*, Rev. Science Instrum. **36**, 131 (1965).
- ²⁷ BUEHNER, W. L.; HILL, J. D.; WILLIAMS, T. H.; WOODS, J. W., *Aplication of ink-jet technology to a word processing output printer*, IBM J. Res. Dev. **21** (1977).
- ²⁸ HERTZ, C. H.; SIMONSSON, S. I., *Ink-jet recorder*, U.S. Patent 3416153 (1968).
- ²⁹ HEINZL, J., *Printing with ink droplets from a multi-nozzle device*, Adv. in Non-Impact Printing Technologies for Computer and Office Applications, Ed. Joseph Gaynor, p. 1191 – 1201 (1981).
- ³⁰ ZOLTAN, S. L. (Clevite Corp.), *Pulse droplet ejection system*, U.S. Patent 3683212 (1974).
- ³¹ KYSER, E. L.; SEARS, S. B. (Silonic Inc.), *Method and apparatus for recording with writing fluids and drop projection means therefore*, U.S. Patent 3946398 (1976).

-
- ³² WALLACE, D. B., *Ink jet Deposition of Material*, MicroFab Technologies Inc., SID Nanotechnology Colloquium (2003).
- ³³ COOLEY, P.; WALLACE, D. B.; ANTOHE, B., *Applications of Ink-Jet Printing Technology to BioMEMS and Microfluidic Systems*, MicroFab Technologies Inc., Proceedings, SPIE Conference on Microfluidics and BioMEMS (2001).
- ³⁴ HEBNER, T. R.; WU, C. I.; MARCY, D.; LU, M. H.; STURM, J. C., *Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **72**, 519 – 520 (1998).
- ³⁵ WU C. C., WU C. I., STURM J. C., KAHN A., *Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices*, Appl. Phys. Lett. **70**, 1348-1350 (1997).
- ³⁶ SANTOS E. R., *Tratamentos de Filmes de Óxido de Índio e Estanho (ITO) para utilização em Diodos Poliméricos Emissores de Luz*, Dissertação de Mestrado, USP – Universidade de São Paulo (2003).
- ³⁷ BHARATHAN J., YANG Y., *Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. Polymer light-emitting logo*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2660 – 2662 (1998).
- ³⁸ CHANG S. C., BHARATHAN J., YANG Y., HELGESON R., WUDL F., RAMEY M. B., REYNOLDS J. R., *Dual-color polymer light-emitting pixels processed by hybrid inkjet printing*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2561 – 2563 (1998).
- ³⁹ EPSON (UK) Ltd., Cambridge Research Laboratory of Epson - SUFTLA® Technology, *Production technology on plastic substrate for flexible display and electronics* (1999).
- ⁴⁰ WAGNER S., FONASH S. J., JACKSON T. N., STURM J. C., *Flexible display enabling technology*, Proc. SPIE **4362**, presented at SPIE Symp. Orlando FL , 226-244 (2001).
- ⁴¹ FYFE D., NICKLIN T., *A bright future. How chemicals drive the way we display information*, Cambridge Display Technology, Technology and Innovation, 15 – 19 (2004).
- ⁴² LITREX CORPORATION, http://www.litrex.com/IIJ_Applications/OLED-LEP.htm, acessado em fevereiro de 2005.
- ⁴³ LEADBEATER M., *Polymer Shine the Light - Cambridge Display Technology*, Spie's oeMagazine, pag.14 - 17 (2002).

-
- ⁴⁴ SEIKO EPSON CORPORATION,
http://www.epson.co.jp/e/newsroom/news_2004_05_18.htm, acessado em fevereiro de 2005.
- ⁴⁵ Grupo de pesquisa, coordenado pela Profa. Dra. Leni Akceruld (Universidade Federal do Paraná)
- ⁴⁶ BIANCHI R. F., *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, Tese de Doutorado, IFSC (2002).
- ⁴⁷ Innocentini, L. H.; Mariani, P. D. S. C.; *Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis*, Flamboyant: Campinas, 2005.
- ⁴⁸ Grassie, N.; Scott, G.; *Polymer degradation and stabilization*, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1988.
- ⁴⁹ Amass, W.; Amass, A.; Tighe, B.; *Polym. Int.* **1998**, 47, 89.
- ⁵⁰ Bianchi, Rodrigo Fernando, *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos* / Rodrigo F. Bianchi. – São Carlos, 2002.
- ⁵¹ Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos, *Artigo “DOSÍMETRO DE RADIAÇÃO NÃO “IONIZANTE CONSTRUÍDO COM POLÍMEROS CONJUGADOS-Aplicação em fototerapia neonatal”* Universidade Federal de Ouro Preto - Engenharia Ambiental 2007.
- ⁵² Adriana Fátima Ferreira dos Santos em sua dissertação “Estudo da tecnologia de impressão por jato de tinta para deposição de filmes finos poliméricos”.
- ⁵³ Rocha W. X., *A Espectrometria*, Química 2000 (1999).