DAYANA LUIZA MARTINS BAZANI

CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES PARA USO
EM SENSORES DE RADIAÇÃO GAMA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título
Mestre em Engenharia.

São Paulo
2008

DAYANA LUIZA MARTINS BAZANI

CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES PARA USO
EM SENSORES DE RADIAÇÃO GAMA

Dissertação apresentada a Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia
Elétrica

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, 11 de junho de 2008.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Bazani, Dayana Luiza Martins

Caracterização de polímeros semicondutores para uso em sensores de radiação gama-/ D. L. M. Bazani. -- São Paulo, 2008. 56 p.

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

1. Polímeros (materiais) 2. Dosímetros 3. Dispositivos eletrônicos 4. Processos de fabricação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais *João* e *Enid*, que com amor, carinho e compreensão, sempre me apoiaram em todos os momentos desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, meu Senhor, por me sustentar em todos os momentos com bênçãos incontáveis, principalmente neste trabalho.

Agradeço a minha mãe Enid e ao meu pai João pela criação, pela liberdade de escolhas, pela fé em mim depositada e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos.

À minha irmã Danusa e aos meus familiares pela confiança, apoio e consideração.

Ao meu noivo Márcio, por todo o apoio, incentivo e colaborações.

Ao prof. Dr. Adnei, pela orientação, apoio, confiança e amizade demonstrada ao longo do trabalho.

Aos profs. Ely Dirani e Fernando Fonseca, pelos preciosos conselhos, inúmeras conversas e pela amizade demonstrada.

Ao prof. Rodrigo Bianchi pela orientação inicial no trabalho.

Ao meu amigo John Paul Lima, pelas opiniões e sugestões, pela parceria em trabalhos, apoio na fase final e revisão da dissertação.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelas irradiações e medidas de UV-VIS, em especial aos Eng. Carlos Gaia e Eng^a Elizabeth Somessari, por toda atenção, colaborações e dedicação nas irradiações.

Ao Grupo de Polímeros do IFSC, em especial a Vanessa Gonçalves, pelas opiniões, sugestões e ajuda neste trabalho.

Aos amigos do grupo GEM, pelo apoio, incentivo, colaborações e ajuda, além da amizade conquistada ao longo destes anos.

Aos técnicos da sala limpa do LME, pelas incontáveis contribuições na elaboração desse trabalho.

A todos, que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo investigar as propriedades ópticas de sistemas poliméricos luminescentes submetidos a diferentes doses de radiação gama. Foram preparadas soluções de poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-*p*-fenilenovinileno] – MEH-PPV em clorofórmio e filmes finos depositados a partir de soluções deste polímero sobre substrato de vidro. As soluções e filmes finos tiveram suas propriedades investigadas por meio de medidas de absorção ultravioleta-visível (UV-VIS). Os filmes finos também foram analisados por medidas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) além da cromatografia HPSEC. Os resultados experimentais foram analisados buscando elucidar tanto os efeitos da radiação nas propriedades ópticas dos polímeros, como também o estudo da viabilidade destes materiais como elementos ativos de dosímetros para baixas doses de radiação gama (< 1 kGy) especialmente para aplicações no tratamento de esterilização de bolsas de sangue (~ 25 Gy) e altas doses de radiação gama (até 25 kGy) para aplicações como esterilização de materiais médicos hospitalares.

ABSTRACT

This work aims the investigation of the optical properties of luminescent polymeric systems when submitted to different gamma radiation doses. Solutions of poly[2-methoxy-5-(2'etil-hexiloxi)-*p*-phenilenevinilene] – MEH-PPV in chloroform were prepared. From those solutions, thin film layers of MEH-PPV were deposited on glass substrates. The polymer solutions and the thin-film samples of MEH-PPV had their properties investigated by ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy. The thin-film prepared samples were, additionally, investigated by InfraRed Fourier Transform (FTIR) spectroscopy and HPSEC chromatography. The experimental results were investigated to elucidate the radiation effects on the optical properties of these polymeric systems. From the experimental results, the feasibility of using this material as active element in gamma radiation dosimeters was investigated. The research was conducted aiming the low dose gamma radiation (< 1 kGy) specifically for application in the sterilization treatment of blood bags (~ 25 Gy) and high gamma radiation doses (up to 25 kGy) as used for the sterilization of medical and hospital supplies.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
LISTA DE SIMBOLOS	xiii
1. INTRODUÇÃO	01
1.1 Objetivos	03
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1 Polímeros	05
2.1.1 <i>Propriedades e estrutura eletrônica dos polímeros conjugados</i>	06
2.1.2 <i>Absorção e emissão em polímeros conjugados</i>	07
2.2 Polímero conjugado MEH-PPV	08
2.3 Radiação gama	09
2.3.1 <i>Aplicações</i>	10
2.3.2 <i>Efeitos da radiação gama nos polímeros</i>	12
2.4 Dosímetros	13
2.4.1 <i>Dosímetros à base de polímeros</i>	16
3 METODOLOGIA	17
3.1 Polímero MEH-PPV	17
3.2 Preparação das soluções poliméricas	17
3.3 Preparação dos filmes finos	18
3.3.1 <i>Filmes finos para medidas de FTIR</i>	20
3.4 Sistemas de irradiação	20
3.4.1 <i>Ensaio com radiação visível</i>	20
3.4.2 <i>Irradiação gama</i>	21
3.5 Técnicas de caracterização	22
3.5.1 <i>Absorção Ultra-Violeta e Visível (UV-VIS)</i>	22
3.5.2 <i>Absorção na região do Infravermelho (FTIR)</i>	24
3.5.3 <i>Cromatografia de alto desempenho por exclusão de</i>	

<i>tamanho (HPSEC)</i>	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 Solução de MEH-PPV exposta à radiação visível	25
4.2 Exposição de solução de MEH-PPV à radiação gama	26
4.2.1 Irradiação de uma ampola com solução de MEH-PPV	26
4.2.2 Estudo da reprodutibilidade da degradação da solução de MEH-PPV com radiação gama	28
4.3 Filmes finos de MEH-PPV expostos à radiação gama	34
4.3.1 Filmes de MEH-PPV depositados a partir de solução com concentração de 1 mg/mL (filmes tipo A) irradiados com altas doses de radiação gama	36
4.3.2 Filmes de MEH-PPV depositados a partir de solução com concentração de 5 mg/mL (filmes tipo B) irradiados com altas doses de radiação gama	42
4.3.3 Comparação entre os filmes depositados a partir de soluções com concentração de 1mg/mL (filmes tipo A) e 5 mg/mL (filmes tipo B)	49
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	50
REFERÊNCIAS	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Displays poliméricos (Creative e Philips) (11,12).	02
Figura 2.1- Estrutura química de algumas famílias de polímeros conjugados (1).	06
Figura 2.2 - Estrutura de bandas de polímero conjugado.	06
Figura 2.3 - Processos de absorção e emissão entre o estado eletrônico fundamental (S_0) e o excitado (S_1) de uma molécula orgânica (21).	08
Figura 2.4 – Espectro eletromagnético (31).	09
Figura 2.5 – Materiais na embalagem submetidos à radiação gama na fonte de cobalto tipo panorâmica (40).	12
Figura 2.6 - Foto do dosímetro desenvolvido por Charlie Lauritsen em 1932 (46).	14
Figura 3.1 - Estrutura química do MEH-PPV.	17
Figura 3.2 - Fotos do sistema polimérico usado como sensor de radiação. (a) ampola de vidro (b) ampolas lacradas e preenchidas com a solução polimérica.	18
Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental e procedimentos da técnica de spin coating (21).	19
Figura 3.4 - Esquema utilizado para a irradiação da solução de MEH-PPV.	21
Figura 3.5 - Equipamento Gammacell modelo 220 N.	22
Figura 3.6 - Esquema de um espectrofotômetro UV-Vis simples.	23
Figura 4.1 - Espectros de absorção de solução polimérica de MEH-PPV antes e depois da exposição por 140 horas à lâmpada ELH.	26
Figura 4.2 - Espectros de absorção UV-VIS obtidos com uma solução de MEH-PPV em clorofórmio, enriquecida com oxigênio, e exposta a diferentes doses de radiação gama, de 0 a 140 Gy. A figura também mostra a evolução da intensidade de absorção em 500 nm em função da dose de radiação absorvida pelo sistema polimérico.	27
Figura 4.3 – Espectro de absorção UV-VIS de 15 ampolas	

preenchidas com a mesma solução de MEH-PPV sem irradiar.	29
Figura 4.4 – Absorção em 500 nm para cada ampola com solução de MEH-PPV.	30
Figura 4.5 – Comprimento de onda de máxima absorção para cada ampola com solução de MEH-PPV.	30
Figura 4.6 - Espectros de absorção UV-VIS obtidos com uma solução de MEH-PPV em clorofórmio enriquecida com oxigênio e exposta a diferentes doses de radiação gama, de 0 a 150 Gy.	32
Figura 4.7 - Foto de 4 ampolas preenchidas com solução de MEH-PPV em clorofórmio expostas a 0, 20, 40 e 150 Gy.	32
Figura 4.8 - Evolução da intensidade de absorção em 500 nm em função da dose de radiação aplicada ao sistema polimérico.	33
Figura 4.9 – Espectros de absorção UV-VIS obtidos com filme de MEH-PPV não irradiado e exposto à dose de radiação gama de 150 Gy (filme A).	35
Figura 4.10 – Espectros de absorção UV-VIS obtidos com filme de MEH-PPV não irradiado e exposto à dose de radiação gama de 150 Gy (filme B).	35
Figura 4.11 - Espectros de absorção UV-VIS dos filmes de MEH-PPV expostos à doses de radiação gama de até 25 kGy.	37
Figura 4.12 – Comprimento de onda do pico de máxima absorção em função da dose de radiação gama (filmes tipo A).	38
Figura 4.13 – Valor da absorção em 500 nm em função da dose de radiação gama (filmes tipo A).	39
Figura 4.14 – Espectro de absorção FTIR de filmes com concentração de 1mg/ml (filmes tipo A) – lote 1.	41
Figura 4.15 – Espectro de absorção FTIR de filmes com concentração de 1mg/ml (filmes tipo A) – lote 2.	42
Figura 4.16 - - Espectros de absorção UV-VIS dos filme de MEH-PPV expostos à doses de radiação gama de até 25 kGy.	43
Figura 4.17 – Comprimento de onda do pico de absorção máxima em função da dose de radiação gama (filmes tipo B).	44
Figura 4.18 – Absorção em 500 nm em função da dose de radiação gama (filmes tipo B).	45

Figura 4.19 – Espectro de absorção FTIR de filmes com concentração de 5mg/ml (filme tipo B) – lote 1.	47
Figura 4.20 – Espectro de absorção FTIR de filmes com concentração de 5mg/ml (filmes tipo B) – lote 2.	47
Figura 4.21 – Cromatograma de cromatografia HPSEC para filme fino de MEH-PPV sem irradiar, e irradiado com 15 e 25 kGy.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Efeitos da radiação gama e doses aplicadas (36).	11
Tabela 2.2 – Alguns tipos de detectores de radiação e suas características (47).	15
Tabela 4.1 – Resultados da constante de taxa de primeira ordem para o ajuste feito com a equação 2.	40
Tabela 4.2 – Resultados da constante de taxa de primeira ordem para o ajuste feito com a equação 2	46
Tabela 4.3 – Comparação entre a resposta dos filmes do tipo A e tipo B.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DNA – ácido desoxirribonucleico

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HPSEC – cromatografia de alto desempenho por exclusão de tamanho

MEH – PPV – poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno].

MH – PPV – poli[(2-metóxi-5-hexilóxi)-p-fenilenovinileno].

OLEDs – *organic light emitting diodes* ou diodos emissores de luz orgânicos

PANI – polianilina.

PLEDs – *polymer light emitting diodes* ou diodos emissores de luz poliméricos

PMMA – polimetilmetacrilato.

PPV - poli(*p*-fenileno vinileno)

PVA – poli(álcool vinílico).

TLD – dosímetro termoluminescente.

UV-VIS – espectroscopia de absorção ultravioleta-visível.

LISTA DE SÍMBOLOS

A_D – absorção na dose D

A_∞ – absorção em uma “dose infinita”

A_{ini} – absorção inicial

A_n – absorção inicial menos a absorção em uma dose infinita

D – diferença de dose

K – constante de taxa de primeira ordem

R - Roentgen

1 INTRODUÇÃO

Até meados dos anos 1970 os polímeros destacavam-se na área de materiais eletrônicos pela sua qualidade de isolamento elétrico aliada às suas versáteis propriedades mecânicas (1). A descoberta dos polímeros condutores teve início acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno, um estudante de Shirakawa produziu um filme com brilho metálico assemelhando-se com uma folha de alumínio (2). Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha com aparência metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada (2, 3, 4). Surgia uma nova geração de polímeros: materiais que exibiam propriedades elétricas e ópticas de metais ou semicondutores e que mantinham os atrativos das propriedades mecânicas e vantagens de processamento dos polímeros (3). Essa nova propriedade dos polímeros despertou o interesse científico e tecnológico em todo o mundo devido às potenciais aplicações em várias áreas tecnológicas tais como em dispositivos eletrônicos (5).

A partir da descoberta das propriedades luminescentes do poli(*p*-fenilenovinileno) - PPV em 1990 (6), inúmeros grupos de pesquisa e indústrias do mundo começaram a explorar a possibilidade de fabricação de displays luminosos poliméricos de baixo custo, de baixo consumo de energia e de fácil fabricação (7). Nos anos seguintes a esta descoberta, até os dias de hoje, diversos polímeros e protótipos de dispositivos luminosos foram obtidos, destacando-se os PLEDs (*polymer light-emitting diodes*) (8) e os displays policromáticos (9, 10) (figura 1.1).

Figura 1.1 - Displays poliméricos (Creative e Philips) (11, 12).

Apesar do estágio atual de desenvolvimento tecnológico dos dispositivos poliméricos (13), fenômenos responsáveis pela eficiência luminosa e pelo tempo de vida destes sistemas ainda são pouco compreendidos (14, 15). Desta forma, enquanto as promessas de novos dispositivos crescem a cada dia o crescente, mas insuficiente, desempenho destes sistemas tem inviabilizado muito das suas aplicações comerciais (15). Muitos autores têm estudado e se preocupado com este tema, propondo que a otimização do desempenho dos dispositivos só será possível quando os mecanismos ligados à sua degradação forem entendidos e minimizados (15, 16). Dentre estes mecanismos destaca-se a fotoxidação da camada polimérica (16, 17, 18). Devido à presença de luz e oxigênio, inerentes aos processos de fabricação e/ou às condições de operação dos dispositivos, ligações vinílicas ($C=C$) das cadeias poliméricas dão lugar a ligações carbonílicas ($C=O$) (16, 17, 18). Assim, o comprimento da conjugação da cadeia principal é reduzido modificando as propriedades eletrônicas dos polímeros e influenciando diretamente o desempenho dos seus dispositivos luminosos (15, 19). Se, do ponto de vista da tecnologia de *displays*, o fenômeno da fotoxidação tem limitado a comercialização destes sistemas, este fenômeno surge aqui como uma importante característica para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos, onde a variação das propriedades ópticas e elétricas dos polímeros sob exposição a diferentes fontes e doses de radiação torna-se um aspecto de grande interesse científico e tecnológico (5, 20). Como exemplos podem ser citados os trabalhos desenvolvidos recentemente por E. Brito (5), R. F. Bianchi (16, 20, 21), quanto ao estudo sobre a

influência das radiações visível e gama nas propriedades ópticas de filmes e soluções de poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-*p*-fenilenovinileno], MEH-PPV, um derivado do PPV com máximo de emissão na região do vermelho (~ 650 nm). Por meio de medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), os autores observaram que os espectros obtidos se deslocavam para a região do azul e diminuía de intensidade à medida que o material era exposto à radiação. Considerando a confecção de dosímetros tal observação é bastante oportuna, abrindo a possibilidade de confecção de dosímetros de grande potencial para uso na área médica, como por exemplo, no setor de radioterapia (5, 20).

Estudar as propriedades eletrônicas e estruturais dos polímeros conjugados submetidos aos efeitos de diferentes fontes de radiação não é somente uma questão em aberto e que merece especial destaque no ambiente científico, mas também uma oportunidade para o desenvolvimento de novos dispositivos onde a degradação da camada polimérica é uma das suas principais características.

Atualmente, há muitas pesquisas com polímeros para serem usados como detectores de radiação, tais como: alanina, géis poliméricos (5), polímeros condutores como a polianilina (PANI) (22, 23, 24) e polímeros conjugados derivados do PPV.

Muitas são as aplicações dos materiais poliméricos a serem ainda determinadas (15). Dentro deste contexto, este trabalho tem por objetivo principal estudar as características de polímeros semicondutores para usá-los em sensores de radiação.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização de soluções e filmes finos de MEH-PPV como elemento ativo de dosímetros de radiação gama. Para atingir estes objetivos foram seguidas as seguintes etapas:

- i) Preparação de soluções e filmes de MEH-PPV.
- ii) Caracterização dos sistemas poliméricos submetidos a diferentes doses de radiação gama (^{60}Co) por meio de medidas de: (a) espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) e do infravermelho (FTIR).

iii) Desenvolvimento de modelos teórico-experimentais buscando elucidar os efeitos da radiação nas propriedades ópticas dos polímeros.

iv) Investigação do desempenho dos materiais poliméricos como elemento ativo de dosímetros de radiação gama.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados conceitos básicos sobre polímeros e suas propriedades eletrônicas e conceitos sobre radiação gama, dosimetria e aplicações de polímeros como detectores de radiação ionizante.

2.1 Polímeros

Polímeros são moléculas grandes, em cujas estruturas se encontram unidades químicas, que se repetem, conhecidas como *meros*. A expressão “polímero” é geralmente aceita como significando uma molécula de tamanho tal que as propriedades associadas às moléculas de cadeia longa tenham-se tornado evidentes (25).

Uma classe de polímeros que tem despertado interesse por muitos anos são os polímeros conjugados, devido suas características como condutividade eletrônica e propriedades mecânicas excepcionais (26). Os polímeros conjugados têm um sistema de alternância entre ligações simples e duplas de carbono-carbono (em alguns casos carbono-nitrogênio). As ligações simples são referidas como as ligações σ , e as ligações duplas contêm uma ligação σ e uma ligação π . Todos os polímeros conjugados têm uma ligação σ formada pela sobreposição de orbitais híbridos sp^2 . As ligações π são formadas pela sobreposição dos orbitais p_z entre átomos de carbono (ou nitrogênio) vizinhos (27). Estas ligações tendem a formar ligações fracas e não localizadas, diferentes das ligações σ que são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes que estão localizadas entre os dois núcleos adjacentes (5). Ao longo da cadeia principal dos polímeros conjugados identifica-se pelo menos um caminho onde há sequência de ligações, simples e duplas, repetitivas entre carbonos adjacentes (5), tal como os polímeros apresentados na figura 2.1.

Figura 2.1- Estrutura química de algumas famílias de polímeros conjugados (1).

2.1.1 Propriedades e estrutura eletrônica dos polímeros conjugados

A condutividade e eletroluminescência no campo dos materiais poliméricos se reduzem, basicamente, àqueles que apresentam estrutura conjugada, isto é, alternância de ligações simples e duplas (21). As ligações π (formadas pela sobreposição dos orbitais p_z) dão origem a orbitais ocupados π e vazios π^* , que se degeneram, obedecendo a **instabilidade de Peierls** – ou **dimerização** (ligações C-C são mais longas que ligações C=C), originando orbitais moleculares análogos às conhecidas bandas de condução e de valência encontradas nos semicondutores inorgânicos (21), onde o orbital HOMO (“*highest occupied molecular orbital*”) está na margem da banda de valência, e na margem da banda de condução está o orbital LUMO (“*lowest unoccupied molecular orbital*”) (7). A estrutura de banda de um polímero conjugado pode ser observada na figura 2.2:

Figura 2.2 - Estrutura de bandas de polímero conjugado.

Os polímeros conjugados podem ter energia de *banda proibida* na faixa de 1 a 4 eV (1240 - 310 nm), correspondente à faixa do infra-vermelho ao ultra-violeta e que inclui toda a importante região do espectro visível (28).

2.1.2 Absorção e emissão em polímeros conjugados

Polímeros podem apresentar um espectro eletrônico com uma estrutura fina vibracional associada aos modos vibracionais das suas moléculas. Neste caso, espectros de absorção fornecem as energias associadas às transições eletrônicas do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental para diferentes subníveis vibracionais de um estado eletrônico excitado, enquanto os espectros de emissão podem fornecer as energias de transição do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado para os diferentes subníveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Como consequência, se observa uma diferença de energia entre os máximos dos espectros de absorção e de emissão. Essa diferença é conhecida como **deslocamento de Stokes** (5, 21). A figura 2.3 mostra os processos de emissão e absorção entre os estados eletrônicos fundamental (S_0) e o excitado (S_1) de uma molécula orgânica e a sua respectiva estrutura fina vibracional.

Figura 2.3 - Processos de absorção e emissão entre o estado eletrônico fundamental (S_0) e o excitado (S_1) de uma molécula orgânica (21).

2.2 Polímero conjugado MEH-PPV

O polímero poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) e seus derivados são bem conhecidos por suas aplicações na tecnologia de *displays* orgânicos emissores de luz (OLEDs e PLEDs). O PPV e seus derivados oferecem vantagens de fácil processamento (por exemplo, pela técnica de *spin coating*) e é potencialmente um dos melhores candidatos para displays flexíveis. Entretanto, sendo um sistema conjugado, o PPV e seus derivados são altamente susceptíveis a reações foto-oxidativas (19). O PPV, com máximo de emissão na região verde-amarelo do espectro visível, pode ser preparado para emitir luz na região do vermelho até o azul (5).

Nesse trabalho foi utilizado o poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-*p*-fenilenovinileno] (MEH-PPV), um derivado do PPV que possui máximo de emissão na região vermelho-laranja (2,14 eV) (5), para estudar o efeito da radiação gama no

comportamento das propriedades ópticas dos polímeros conjugados. Esses polímeros são utilizados por serem amplamente pesquisados, pois são facilmente processáveis em solventes orgânicos, ou seja, bom tanto na formação de filmes, quanto para amostras em solução (5).

2.3 Radiação gama

A radiação gama é radiação eletromagnética de alta energia e frequência muito alta emitida pelo núcleo de substâncias radioativas durante o decaimento ou por interações de elétrons de alta energia com a matéria (29). É semelhante aos raios-X, mas normalmente tem um comprimento de onda mais curto, conforme mostra a figura 2.4. Os raios gama se propagam com a velocidade da luz. São muito mais penetrantes do que as partículas alfa e beta, e podem ser barrados por uma chapa de chumbo de 5 cm. Podem causar danos irreparáveis no corpo humano, como alteração na estrutura do DNA (30). Por outro lado, a radiação gama pode também ser benéfica na aniquilação de bactérias e outros microorganismos em alimentos e insumos médico-hospitalares (29).

Figura 2.4 – Espectro eletromagnético (31).

2.3.1 Aplicações

Os raios gama das fontes radioativas naturais e artificiais e os que surgem nas reações nucleares artificiais têm ampla aplicação na ciência e na tecnologia. Com eles se destroem os tumores cancerosos, se radiografam enormes lingotes de metal (de espessura até 250 mm) e as peças acabadas para localizar defeitos ocultos. São amplamente utilizados em aplicações como: esterilização de material médico-cirúrgico, material odontológico, material de laboratório, frascos, embalagens, fármacos, descontaminação de produtos, cosméticos, matérias primas, fitoterápicos. São também utilizados no processamento de alimentos, especiarias, condimentos, corantes, na coloração de vidros, pedras preciosas, melhoria de fibras sintéticas e de polímeros, produção de inoculantes para a agricultura, impregnação de madeiras e outros materiais (32). Têm ainda grande interesse para irradiação de livros e obras de arte para eliminar fungos e bactérias (33) e na esterilização de bolsas de sangue (34).

Os efeitos desejados dos produtos expostos à irradiação gama são: esterilização, descontaminação, redução da carga microbiana e modificação do material. A radiação gama não deixa resíduos no material e assim o material processado não se torna radioativo (32).

A dose utilizada nas diferentes aplicações varia de acordo com o efeito da radiação desejado, utilizam-se desde baixas doses, como para irradiação de sangue que é em torno de 25 Gy (35), até altas doses como mostra a tabela 2.1 .

Tabela 2.1 – Efeitos da radiação gama e doses aplicadas (36).

Efeito da radiação	Doses necessárias
Radiografia – (filme)	$10^{-3} - 10^{-2}$ Gy
Dose letal para o ser humano	4 – 5 Gy
Inibição de brotamento (Batata, cebola, etc.)	100 – 200 Gy
Controle de insetos (Frutas, grãos, etc.)	250 – 500 Gy
Tratamento de alimentos (Fungos, bactérias, etc.)	1 – 3 kGy
Esterilização (Bactérias, etc.)	10 – 30 kGy (25 kGy – padrão)
Modificação de polímeros	50 – 250 kGy
Polimerização de monômeros	10 – 50 kGy
Degradação de materiais lignocelulósicos	100 – 500 kGy
Degradação de teflon	500 – 1500 kGy
Desinfecção de água, esgoto, etc.	500 – 1000 Gy
Irradiação de gases (SO_2 e NO_x)	10 – 30 kGy

Para a irradiação de bolsas de sangue, a taxa de dose utilizada deve ser de 25 Gy, não excedendo 50 Gy (37). A irradiação do sangue e de seus componentes é prática quase que rotineira em serviços de hemoterapia, para prevenção da doença de enxerto no hospedeiro e, também, nas transfusões executadas em pacientes imunocomprometidos (34).

Em aplicações de altas doses como a esterilização, a dose necessária é de 25 kGy (38). Este processo consiste em expor os produtos a uma fonte radioativa de ^{60}Co . A radiação gama mata todos os microorganismos por meio da ruptura da estrutura do seu DNA, não afetando o produto em si. Devido ao alto poder de penetração da radiação na matéria (o seu comprimento de onda é da ordem de 10^{-10} a 10^{-12} cm), o processo pode ser executado com os produtos já na sua embalagem final para o paciente, e o produto pode ser usado imediatamente após o processo. A

embalagem permanece selada e intacta durante o processo de esterilização, conforme mostra a figura 2.5, evitando o manuseio em qualquer fase e garantindo a esterilidade do produto até o momento da abertura da embalagem, ou seja, do uso. O processo não provoca aumento de temperatura, sendo uma alternativa para a esterilização de materiais termossensíveis (39).

Figura 2.5 – Materiais na embalagem submetidos à radiação gama na fonte de cobalto tipo panorâmica (40).

2.3.2 Efeitos da radiação gama nos polímeros

Uma das mais importantes características de um polímero é seu peso molecular. A radiação pode afetar o peso molecular das moléculas aumentando a reticulação e pode também degradar o polímero semicondutor. A reticulação e a degradação dos polímeros podem ocorrer simultaneamente, onde uma das duas é predominante (41).

Degradação: O mais importante resultado da radiação é a degradação por cisão de cadeias em polímeros, tais como poli(metacrilato de metila) e seus derivados, poli(isobutileno) e poli(alfa-metilestireno), e em polímeros contendo halogênios, tais como poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno) e

poli(tetrafluoroestileno). A tendência à degradação é relacionada à ausência de átomos de hidrogênio terciário, uma ligação mais fraca que a C-C média (temperatura baixa de polimerização) ou à presença de ligações excepcionalmente fortes (tais como C-F) em algum outro local da molécula (42).

Reticulação: é a reação predominante na irradiação de poli(estireno), poli(etileno) e outros polímeros olefínicos, poliacrilatos e seus derivados, e borrachas naturais e sintéticas. É acompanhada pela formação de gel e finalmente pela insolubilização do espécime inteiro. A reticulação por irradiação tem um efeito benéfico sobre as propriedades mecânicas de alguns polímeros e é executada comercialmente para produzir polietileno com estabilidade aumentada e resistência a escorrer em altas temperaturas (42).

2.4 Dosímetros

Os detectores de radiação ou dosímetros são dispositivos usados para medir e/ou indicar a quantidade de radiação absorvida por um dado material num dado período de tempo (43).

Para que um dispositivo seja classificado como um detector é necessário que ele apresente algumas características, tais como:

- Sensibilidade: razão entre a variação da resposta de um instrumento e a correspondente variação ao estímulo.
- Reprodutibilidade: definida pelo grau de concordância dos resultados obtidos sob as mesmas condições de medição.
- Estabilidade: aptidão do instrumento em conservar constantes suas características de medição ao longo do tempo.

São, também, relevantes a exatidão, precisão e eficiência. Um fator determinante na escolha de um detector é a sua operacionalidade, facilidade e disponibilidade de manutenção, assim como seu custo, que são características indispensáveis para a construção e comercialização de um dosímetro (5).

Os diferentes tipos de detectores podem ser caracterizados pela natureza da interação da radiação com o detector. Muitos instrumentos utilizados em proteção radiológica são de natureza eletrônica e indicam a intensidade da radiação num

determinado ponto e num determinado instante de tempo. São principalmente os detectores a gás (câmaras de ionização, detectores proporcionais e detectores Geiger-Müller), os detectores à cintilação, os detectores de nêutrons e os detectores semicondutores (44, 45).

É também necessário dispor-se de instrumentos ou métodos que indiquem a radiação total a que uma pessoa (ou material, ou ainda um objeto) foi exposta. Estes instrumentos são chamados dosímetros. Os principais dosímetros são: dosímetros integradores, dosímetro fotográfico, dosímetro termoluminescente (TLD), dosímetro radiofotoluminescente, câmara de ionização de bolso (caneta dosimétrica) [44,45], além de outros sistemas como “*red perspex*” (material plástico), cristais termoluminescentes (LiF, CaSO₄) e cerâmicas (42,44).

Uma das primeiras aplicações dos dosímetros foi realizada em 1932, quando *Charlie Lauritsen* desenvolveu o primeiro dosímetro de leitura direta, tendo um formato muito parecido com a de uma caneta, como mostra a figura 2.6. No seu interior existe uma câmara de ionização acoplada a um capacitor que armazena as cargas produzidas no volume detector. A carga armazenada no capacitor é medida após a exposição através de um leitor externo. A partir de então, abriu-se um novo campo de investigação científica e tecnológica, onde diversos tipos de dosímetros foram desenvolvidos e pesquisados (46).

Figura 2.6 - Foto do dosímetro desenvolvido por Charlie Lauritsen em 1932 (46).

A tabela 2.2 apresenta alguns tipos de detectores e suas características. A diferença entre cada uma das categorias está relacionada com a faixa de energia de

cada tipo de radiação que se deseja medir, bem como a resolução e eficiência que se deseja da medição. Cada tipo de detector possui uma aplicação onde sua eficiência será melhor e sua precisão maior (47).

Tabela 2.2 – Alguns tipos de detectores de radiação e suas características (47).

DISPOSITIVO	USO E CARACTERÍSTICAS
Emulsão fotográfica	Faixa e sensibilidade à radiação limitada. Monitoração de pessoal e filme para imagem radiográfica.
Caneta dosimétrica	Portátil. Leitura imediata. Precisão baixa. Acumula dose até 200 mR.
Câmara de ionização	Faixa ampla e exatidão. Portátil. Medidas em campos com mais de 1 mR/h.
Contador proporcional	Instrumento de laboratório, exato e sensível a radiação. Análise de radionuclídeos.
Contador Geiger-Muller	Limitado a menos de 100 mR/h. Monitoração de pessoal e estacionária.
Dosimetria termoluminescente	Faixa ampla, exato e sensível. Monitoração de pessoal e de área (estacionário).
Detector de cintilação	Faixa limitada. Muito sensível. Instrumento portátil ou estacionário. Imagem e espectroscopia de fóton.

A dosimetria tem se tornado cada vez mais importante e fundamental nos processos de irradiação, pois além de garantir a proteção individual também tem sido muito usada na indústria para o monitoramento e certificação de doses utilizadas nas mais diversas aplicações citadas no item 2.3.1. Desta forma, muitos dosímetros tem sido utilizados e novos equipamentos vem sendo desenvolvidos.

2.4.1 Dosímetros à base de polímeros

Estudos de detectores de radiação utilizando-se materiais poliméricos tiveram início a partir da década de 1950, principalmente com o poli(metilmetacrilato) (5). Porém, somente na década de 1980 que as pesquisas sobre o uso de polímeros como materiais sensíveis à radiação se intensificaram, através do desenvolvimento de dosímetros a base de poli(acrilamida), poli(álcool vinílico) e poli(estireno) (5). Nos anos seguintes, outros polímeros começaram a ser usados também em dosímetros, como é o caso do gel polimérico, aplicado à detecção de microondas, ou em medidas de distribuição de dose tridimensional aplicada em imagens de ressonância magnética (5).

Desenvolvimentos recentes e estudos das propriedades físicas e químicas dos polímeros conjugados têm despertado o interesse de muitos cientistas. Devido suas propriedades físicas e químicas, tais materiais podem ser usados em diferentes áreas da ciência e tecnologia como, por exemplo, detectores e dosímetros de radiação eletromagnética e ionizante (24). Neste grupo de materiais, a polianilina (PANI) merece atenção especial pela sua alta estabilidade química e térmica nas condições normais, simples processo de polimerização e baixo custo (24), o que tem permitido o estudo e a utilização deste polímero como detector de radiação (22, 23, 24, 48). Outro polímero que merece destaque é o MEH-PPV, que na forma de solução mostrou bons resultados para ser usado como material ativo de detectores de radiação gama para baixas doses ($< 1\text{ kGy}$) (5, 20). Este polímero também apresenta vantagens como baixo custo e fácil preparação das amostras. De um modo geral, os materiais orgânicos têm características bem favoráveis para sua aplicação na dosimetria de radiação ionizante, tais como boa flexibilidade mecânica, luminescência na região do espectro visível, podendo cobrir grandes superfícies, além de fácil fabricação (49).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os métodos de preparação das soluções e filmes finos bem como equipamentos e métodos utilizados nas suas caracterizações.

3.1 Polímero MEH-PPV

Para a preparação das soluções e filmes poliméricos foi utilizado o MEH-PPV, que neste trabalho foi obtido comercialmente da empresa *Aldrich*, solúvel em clorofórmio e que pode ser processado facilmente na forma de solução e filmes finos. Este polímero pode ser obtido comercialmente com diferentes massas molares ($M_n = 51000$, 86000 e 125000) (50). A figura 3.1 apresenta sua estrutura química.

Figura 3-1 - Estrutura química do MEH-PPV.

3.2 Preparação das soluções poliméricas

Foram preparadas soluções do polímero MEH-PPV em clorofórmio para o estudo do comportamento de suas propriedades ópticas em função da dose de radiação visível e de radiação gama absorvida. Para a preparação da solução, o polímero MEH-PPV foi dissolvido em clorofórmio (CHCl_3), em uma concentração de $0,05 \text{ mg/ml}$. O CHCl_3 utilizado na solução foi previamente enriquecido (borbulhado) com oxigênio por aproximadamente 40 minutos para otimizar a velocidade de

fotoxidação do sistema e, conseqüentemente, melhorar seu desempenho em relação à radiação (5). A solução esta foi mantida em agitação durante 4 horas, no escuro para evitar o processo de fotoxidação por outras fontes de radiação que não sejam as impostas pelas fontes em estudo. A solução foi acondicionada em ampolas de vidro que foram resfriadas em nitrogênio líquido, e logo em seguida, as pontas dos capilares das ampolas lacradas por meio da chama de um maçarico, com o objetivo de evitar a evaporação do clorofórmio e manter a concentração do polímero constante durante todo o processo de radiação e medidas ópticas. A figura 3.2 mostra a foto das ampolas preparadas. Na Fig. 3.2-a tem-se a ampola de vidro e na Fig. 3.2-b, várias ampolas lacradas e preenchidas com solução do polímero.

Figura 3-2 - Fotos do sistema polimérico usado como sensor de radiação. (a) ampola de vidro (b) ampolas lacradas e preenchidas com a solução polimérica.

3.3 Preparação dos filmes finos

Os filmes finos do polímero MEH-PPV foram preparados a partir de soluções com concentração de 1 mg/ml e 5 mg/ml. As soluções foram mantidas em agitação, no escuro, durante 16 horas. Os filmes foram depositados por meio da técnica de *spin coating* sobre substratos de vidro previamente limpos com área de 1,00 x 2,54 cm. O tempo de rotação utilizado foi 60 segundos e a velocidade de rotação 3.000 rpm. O equipamento utilizado foi um *spin coater* modelo P6708 da SPECIALTY COATING SYSTEMS.

Com a técnica de *spin coating*, a solução polimérica é depositada sobre a superfície do substrato, e em seguida o substrato é feito girar em alta velocidade (em torno de 3.000 rpm) formando um filme fino bastante homogêneo em espessura. Por fim, o substrato é aquecido para evaporação do solvente (51). Como resultado, filmes finos e homogêneos são facilmente obtidos (5). Os procedimentos deste método são apresentados na figura 3.3, onde o substrato é fixado sobre uma plataforma giratória, Fig. 3.3-(a) e 3.3-(b), e a solução do polímero é sobre ele depositada 3.3-(c). Em seguida o substrato gira com uma frequência angular (ω) fixa e por um intervalo de tempo pré-determinado, Fig. 3.3-(d). Por último, um filme fino e homogêneo é obtido sobre o substrato, Figs. 3.3-(e) e 3.3-(f) (21).

Figura 3-3 – Esquema do aparato experimental e procedimentos da técnica de *spin coating* (21).

A limpeza das lâminas de vidro foi feita utilizando os seguintes reagentes por 10 minutos em cada etapa:

- Tricloroetileno;
- Acetona;
- Enxágüe em água deionizada;
- Álcool isopropílico para secagem.

Após a preparação dos filmes finos a espessura destes foi medida com a técnica de *perfilometria*. Encontrou-se, em média, 30 nm para os filmes depositados a partir da solução com concentração de 1 mg/ml e em torno de 100 nm para os filmes depositados a partir da solução com concentração de 5 mg/ml.

3.3.1 Filmes finos para medidas de FTIR

Para as medidas de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR, foram depositados filmes finos de MEH-PPV a partir de soluções com concentração de 1 mg/ml e 5 mg/ml utilizando a técnica de *spin coating*, com velocidade de rotação de 3.000 rpm e tempo de rotação de 60 segundos. Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro com ouro depositado com dimensões de 1,00 x 2,54 cm, previamente limpos segundo as etapas de limpeza citadas no item 3.3. A deposição do filme de ouro sobre o substrato de vidro foi feita pela técnica de evaporação "*Sputtering*".

Antes das medidas, foi feita a decapagem dos filmes de MEH-PPV até a metade de cada lâmina com solução de clorofórmio para a obtenção da medida da linha de base com o filme de ouro.

3.4 Sistemas de irradiação

Neste item são apresentados os sistemas de irradiação das fontes de radiação visível e gama utilizadas neste trabalho.

3.4.1 Ensaio com radiação visível

A fim de verificar a sensibilidade desta solução à radiação na faixa do visível, foram utilizadas apenas ampolas com solução de MEH-PPV. As ampolas foram

colocadas sob um suporte contendo uma lâmpada incandescente halógena do tipo ELH, conforme ilustrado na Fig. 3.4.

Figura 3-4 - Esquema utilizado para a irradiação da solução de MEH-PPV.

3.4.2 Irradiação gama

Ampolas com solução de MEH-PPV e filmes finos deste polímero foram irradiados com radiação gama, a partir de fonte de ^{60}Co , com energia média de 1,25 MeV, utilizando um equipamento Gammacell Modelo 220N – série 142 da Atomic Energy of Canadá, conforme ilustra a figura 3.5, com o objetivo de investigar os efeitos das baixas e altas doses de radiação gama naquele polímero. O equipamento Gammacell utilizado pertence ao *Laboratório de Dosimetria do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR)*, localizado no IPEN/CNEN - São Paulo.

A taxa de dose de irradiação que é dada em Gy/h depende da atividade da fonte radioativa utilizada. A atividade é o número de desintegrações nucleares que ocorrem por unidade de tempo em uma quantidade de substância radioativa. A atividade é medida em curies (Ci) ou bequeréis (Bq) (52).

Antes e após as irradiações as ampolas com solução de MEH-PPV foram mantidas no escuro. Os filmes finos de MEH-PPV foram irradiados embrulhados em papel laminado e assim permaneceram após as irradiações, para evitar a exposição a radiação UV e visível e outras que não a radiação gama.

Figura 3-5 - Equipamento Gammacell modelo 220 N.

3.5 Técnicas de caracterização

3.5.1 Absorção Ultra-Violeta e Visível (UV-VIS)

Os espectrômetros de ultravioleta-visível, comumente usados, medem a absorção da luz na região do visível e na região ultravioleta. Em contraste com o espectro do infravermelho, o espectro do ultravioleta-visível não é comumente utilizado para revelar a presença de determinados grupos funcionais, mas estabelece relações entre grupos funcionais, principalmente a existência de conjugação, como também para revelar transições eletrônicas entre orbitais moleculares (5). O princípio de medição é bastante simples. Uma fonte de luz é filtrada por um seletor de comprimento de onda. Esse seletor pode ser um filtro ou um monocromador. Um feixe de luz de comprimento de onda selecionado é então obtido o qual atravessa a amostra. Uma parte da energia é absorvida pela amostra,

outra parte é transmitida e a última parte é refletida. O fotodetector capta a energia que é transmitida (figura 3.6). Conhecendo a energia incidente e a transmitida, obtém-se assim a quantidade de energia que foi absorvida pela amostra (53).

Figura 3.6 - Esquema de um espectrofotômetro UV-Vis simples.

Foram realizadas medições no espectrômetro UV-VIS das ampolas com solução de MEH-PPV e filmes finos deste polímero antes de serem irradiados para verificar o espectro inicial da solução e filme poliméricos. Após irradiar com as doses de radiação determinadas também foram feitas medições no espectrômetro UV-VIS para analisar se houve mudanças no espectro de absorção da solução e dos filmes finos, tais como mudanças na intensidade de absorção e no formato dos espectros.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis da marca Hitachi modelo 1650PC disponível no *Laboratório de Dosimetria do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), do IPEN/CNEN - São Paulo*. Para se realizar as medidas, a linha de base foi obtida sem amostra (em ar). Variou-se o comprimento de onda de 800 nm a 300 nm com passo de 1 nm. Utilizou-se como referência uma ampola lacrada com clorofórmio no porta-amostras de referência para as medidas dos espectros da solução, e uma lâmina de vidro sem filme para as medidas dos espectros dos filmes finos.

3.5.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma importante técnica que pode ser usada para identificar a presença de certos grupos funcionais em uma molécula, ou ainda usada para coleta das bandas de absorção para confirmar e identificar um componente puro ou detectar a presença de impurezas específicas (54).

A espectroscopia FTIR foi utilizada para verificar a influência da radiação na estrutura química e eletrônica dos filmes finos de MEH-PPV.

Neste trabalho foi utilizado o FTIR modelo Nicolet Nexus 470 do *Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" do Instituto de Física de São Carlos (USP)*. O FTIR foi utilizado no modo de reflexão.

3.5.3 Cromatografia de alto desempenho por exclusão de tamanho (HPSEC)

As curvas de distribuição de massa molar dos produtos das reações de polimerização foram obtidas por Cromatografia de Alto Desempenho por Exclusão por Tamanho, HPSEC. Essas análises foram realizadas em um equipamento Agilent 1100 pertencente ao Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" (IFSC/ USP), com detector de índice de refração. Esse equipamento possui duas colunas pLgel mixed C e B em série e utiliza como padrões poli(estireno) com massas molares entre 168 e 5.000.000 g/mol. O volume de injeção utilizado foi de 50 ml para amostras na concentração de 1 mg/ ml e THF como eluente, com o fluxo de 1 ml/ min a 35°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos dos testes feitos com solução de MEH-PPV com concentração de 0,05 mg/ml exposta à radiação visível e gama e os testes feitos com filmes finos do mesmo polímero expostos à radiação gama.

4.1 Solução de MEH-PPV exposta à radiação visível

Tendo em conta que o MEH-PPV é sensível à radiação visível (21), para verificar a sensibilidade da solução polimérica do MEH-PPV, usado neste trabalho, foi feito um teste inicial em que uma ampola deste último polímero foi irradiada por uma lâmpada incandescente do tipo ELH, conforme ilustrado na figura 4.1. A ampola foi irradiada até a solução se tornar transparente, indicando sua degradação total. Para tanto a ampola com solução de MEH-PPV necessitou ser irradiada por 140 horas. A figura 4.1 mostra o espectro de absorção da solução antes da irradiação e depois das 140 horas.

Figura 4.1 - Espectros de absorção de solução polimérica de MEH-PPV antes e depois da exposição por 140 horas à lâmpada ELH.

Observa-se no espectro de absorção da figura 4.1 que inicialmente a solução de MEH-PPV tem máximo de absorção em torno de 500 nm. Passadas as 140 horas de irradiação, a intensidade do máximo diminui e se desloca para a região do azul, em torno de 360 nm. Este teste inicial de exposição da solução de MEH-PPV à radiação visível mostrou que a solução é sensível a esta radiação, o que nos leva à necessidade de manter as amostras na ausência de luz, para evitar a degradação por fontes que não sejam as fontes em análise.

4.2 Exposição de solução de MEH-PPV à radiação gama

4.2.1 Irradiação de uma ampola com solução de MEH-PPV

A figura 4.2 mostra a variação dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) de uma única solução de MEH-PPV em clorofórmio

enriquecida com oxigênio, exposta à radiação gama. A solução utilizada foi enriquecida com oxigênio para acelerar o processo de degradação do polímero (5), permitindo que suas propriedades ópticas sejam alteradas com baixas doses de radiação. A ampola com solução de MEH-PPV foi exposta a diferentes doses de radiação gama nas seguintes condições: (i) de 0 a 5 Gy, de 1 em 1 Gy; (ii), de 5 a 50 Gy, de 5 em 5 Gy e, finalmente, (iii) de 50 a 140 Gy, de 10 em 10 Gy, e os parâmetros de irradiação foram os seguintes: taxa de dose de 3,80 kGy/h e atividade da fonte de 4594,172 Ci ($16998,436 \cdot 10^{10}$ Bq). Entre cada uma das exposições foram obtidos espectros de absorção UV-VIS. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e no escuro, para evitar processos de degradação térmica e efeitos de fotoxidação. A figura 4.2 também mostra o comportamento da intensidade da absorção em 500 nm (valor do comprimento de onda relacionado ao pico de absorção inicial) em função da dose de radiação absorvida pelo sistema polimérico.

Figura 4.2 - Espectros de Absorção UV-VIS obtidos com uma solução de MEH-PPV em clorofórmio, enriquecida com oxigênio, e exposta a diferentes doses de radiação gama, de 0 a 140 Gy. A figura também mostra a evolução da intensidade de absorção em 500 nm em função da dose de radiação absorvida pelo sistema polimérico.

Na figura 4.2, observa-se que o espectro de absorção inicial apresenta um pico de máxima intensidade em cerca de 495 nm que se desloca para o azul e diminui em intensidade à medida que a amostra polimérica vai sendo irradiada. Em especial, este pico passa de 495 nm para a amostra não irradiada, para algo em torno de 360 nm para amostra exposta a 140 Gy de radiação. Esse comportamento é semelhante à degradação da solução de MEH-PPV à luz visível, como visto na figura 4.1. Ainda na figura 4.2 é possível que a intensidade de absorção em 500 nm diminui quase linearmente com a dose de radiação entre 0 e 40 Gy, quando atinge um valor praticamente constante e próximo de zero. Esta curva de resposta quase-linear nos dá a indicação de que este polímero pode ser usado como elemento ativo de dosímetros para baixas doses de radiação, na faixa de 0 a 40 Gy.

4.2.2 Estudo da reprodutibilidade da degradação da solução de MEH-PPV com radiação gama

A figura 4.3 mostra os espectros de absorção UV-VIS de 15 ampolas preparadas a partir de uma mesma solução de MEH-PPV, antes de cada ampola ser irradiada com uma dose de radiação gama diferente. O gráfico indica que há variação nos espectros de absorção de ampolas preparadas a partir de uma mesma solução. Isso ocorre devido ao processo de selagem, pois as ampolas de vidro são seladas com a chama de um maçarico, cuja emissão luminosa impõe alguma degradação à solução.

Figura 4.3 – Espectro de absorção UV-VIS de 15 ampolas preenchidas com a mesma solução de MEH-PPV sem irradiar.

A partir dos espectros da figura 4.3, obtivemos a variação do valor da absorbância das 15 ampolas, mostrado na figura 4.4. Pode-se ver que a ampola 2 tem um valor de absorbância bem menor do que a média (1,707). A figura 4.5 mostra a variação do comprimento de onda de máxima absorção para as mesmas 15 ampolas e novamente, constatamos que ocorre uma variação.

Figura 4.4 – Absorção em 500 nm para cada ampola com solução de MEH-PPV.

Figura 4.5 – Comprimento de onda de máxima absorção para cada ampola com solução de MEH-PPV.

A figura 4.6 mostra o comportamento dos espectros de absorção UV-VIS das 15 ampolas com solução de MEH-PPV em clorofórmio, enriquecida com oxigênio, expostas à radiação gama. As ampolas preparadas da mesma maneira (porém, não apresentando espectros exatamente iguais) foram irradiadas com diferentes doses, sendo que a primeira não foi irradiada, a segunda ampola irradiada com 5, a terceira com 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 80, 100 e 150 Gy. Os parâmetros de irradiação foram os seguintes: taxa de dose de 3,40 kGy/h e atividade da fonte de 4113,108 Ci ($15218,501 \cdot 10^{10}$ Bq). Após as irradiações, as 15 ampolas foram submetidas ao ensaio espectrofotométrico no espectrômetro UV-VIS. Também foi registrado em fotografia ampolas irradiadas com 0, 20, 40 e 150 Gy para análise visual da mudança gradativa de suas cores, do laranja escuro ao transparente, figura 4.7. O comportamento dos espectros de absorção da figura 4.6 é igual ao comportamento encontrado na figura 4.2. Observa-se que o espectro de absorção inicial apresenta um pico de máxima intensidade em torno de 495 nm que se desloca para o azul e diminui em intensidade à medida que a solução polimérica vai sendo irradiada.

Apesar de constataremos esse efeito semelhante de degradação, devido ao fato das ampolas apresentarem uma variação nos espectros iniciais há algumas distorções no gráfico, como ocorre para a solução irradiada com 5 Gy que tem absorção menor que a solução irradiada com 10 Gy. Isso ocorreu porque o espectro inicial da ampola irradiada com 5 Gy (ampola2) tem o valor de absorção menor do que a ampola irradiada com 10 Gy (ampola 3), como pode ser visto na figura 4.4. O estudo realizado com diferentes ampolas mostra que, no geral, o comportamento é bem semelhante, mas deve-se levar em conta a variação inicial de ampolas preparadas sob “as mesmas” condições.

Também observamos na figura 4.8 que a evolução da intensidade de absorção em 500 nm em função da dose de radiação absorvida pelo sistema polimérico diminui quase linearmente com a dose de radiação entre 0 e 40 Gy.

Figura 4.6 - Espectros de absorção UV-VIS obtidos com uma solução de MEH-PPV em clorofórmio enriquecida com oxigênio e exposta a diferentes doses de radiação gama, de 0 a 150 Gy.

0150 Gy

Figura 4.7 - Foto de 4 ampolas preenchidas com solução de MEH-PPV em clorofórmio expostas a 0, 20, 40 e 150 Gy.

Figura 4.8 - Evolução da intensidade de absorção em 500 nm em função da dose de radiação aplicada ao sistema polimérico.

A mudança gradativa de cores da solução polimérica mostrada na figura 4.7 é típica da quebra da ligação vinílica ($\text{C} = \text{C}$) e conseqüente formação do grupo carbonila ($\text{C} = \text{O}$) que resulta na quebra da conjugação média efetiva das cadeias poliméricas induzida por processos de fotodegradação (5). Tal mudança de cores é bastante oportuna para o desenvolvimento e fabricação de dispositivos simples, tipo indicador de cores que podem ser utilizados nos hemocentros e hospitais como dosímetros de tempo real e de baixo custo. Essa propriedade de degradação dos polímeros permite, ainda, a confecção de um dosímetro com leitura eletrônica, através da inserção da ampola entre um LED com máxima emissão no azul e um fotodiodo sensível a esta mesma região do visível.

As vantagens apresentadas pela solução de MEH-PPV como sensor para baixas doses de radiação gama são muitas, como o baixo custo de fabricação, pois utiliza uma solução muito diluída, são fáceis de ser confeccionados, além de serem reprodutíveis. A solução de MEH-PPV pode ser usada em aplicações como irradiação de bolsas de sangue para esterilização (35,37) e outras, onde se utiliza

uma faixa de radiação gama em torno de 0 a 40 Gy, pois sua resposta é linear nesta faixa.

Considerando o tipo de montagem em ampolas, por outro lado, o seu uso como dosímetros pode se fazer acompanhar da desvantagem da cápsula de vidro, que é frágil e encerra um solvente orgânico perigoso para a saúde, o clorofórmio, classificado como um provável cancerígeno humano. Sua inalação e ingestão causam danos importantes à saúde podendo ser fatal. O contato prolongado ou repetido com a pele pode causar dermatites (55).

Para buscar uma alternativa, estudamos a possibilidade de trabalhar com filmes de polímeros depositados sobre substratos rígidos ou mesmo flexíveis.

4.3 Filmes finos de MEH-PPV expostos à radiação gama

Entre outras vantagens, a possibilidade de utilização de filmes finos de material polimérico em dosímetros, está a do uso de quantidades ainda menores de polímeros quando se compara com a proposta de solução encerrada em ampolas.

Filmes finos de MEH-PPV também foram irradiados com baixas doses de radiação gama, até 150 Gy, para estudar a resposta dos filmes a esta faixa de radiação. Dois filmes de MEH-PPV, um depositado a partir de solução com concentração de 1 mg/ml (filme tipo A) e outro a partir de solução com concentração de 5 mg/ml (filme tipo B), foram irradiados com a dose de 150 Gy. Os parâmetros da irradiação foram os seguintes: taxa de dose de 3,08 kGy/h e atividade da fonte de 3723,375 Ci ($13776,488 \cdot 10^{10}$ Bq). A figura 4.9 apresenta os espectros de absorção UV-VIS para o filme A sem irradiação e exposto à dose de 150 Gy. A figura 4.10 apresenta os mesmos espectros para o filme B. Os espectros de absorção mostram que não há mudanças para o filme B, e uma mudança pouco significativa para o filme A. Os resultados mostram também que os filmes de MEH-PPV não são sensíveis a baixas doses de radiação gama (20), diferentemente do que aconteceu com as soluções de MEH-PPV.

Figura 4.9 – Espectros de absorção UV-VIS obtidos com filme de MEH-PPV não irradiado e exposto à dose de radiação gama de 150 Gy (filme A).

Figura 4.10 – Espectros de absorção UV-VIS obtidos com filme de MEH-PPV não irradiado e exposto à dose de radiação gama de 150 Gy (filme B).

4.3.1 Filmes de MEH-PPV depositados a partir de solução com concentração de 1 mg/ml (filmes tipo A) irradiados com altas doses de radiação gama

Filmes finos de MEH-PPV foram expostos a altas doses de radiação gama, zero a 25 kGy, para analisarmos a resposta dos filmes à esta faixa de radiação.

A figura 4.11 (a, b e c) mostra o comportamento dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) de três filmes de MEH-PPV preparados sob as mesmas condições (concentração da solução de 1 mg/ml; ~30 nm de espessura) e expostos à radiação gama. Cada uma das três amostras foi irradiada com as seguintes doses: 1, 5, 10, 15, 20 e 25 kGy, mantendo-se uma amostra não irradiada. Os parâmetros de irradiação foram os seguintes: taxa de dose de 3,01 kGy/h e atividade da fonte de 3641,911 Ci ($3121,305 \cdot 10^{10}$ Bq).

Os resultados mostram que o pico de absorção característico do MEH-PPV, em torno de 500 nm é deslocado para menores comprimentos de onda (deslocando-se para a região azul do espectro) com o aumento das doses de radiação gama, indicando mudança estrutural no filme polimérico. Nota-se que a mudança no espectro é reprodutível para as três amostras, com o deslocamento do comprimento de onda e aumento na absorção.

Figura 4.11 - Espectros de absorção UV-VIS dos filmes de MEH-PPV expostos à doses de radiação gama de até 25 kGy.

O MEH-PPV em solução exposto a baixas doses de radiação gama apresenta degradação para pequenas doses de radiação (figura 4.2). No caso de filmes finos, baixas doses de radiação gama não influenciaram significativamente seu espectro de absorção. Ao serem expostos a altas doses de radiação gama, porém, mostram um outro comportamento em que possivelmente ocorre um processo de reticulação, que prevalece sobre a degradação.

A figura 4.12 mostra a variação do comprimento de onda de máxima absorção em função da dose de radiação gama absorvida. Pode-se notar que conforme aumenta a dose de radiação o comprimento de onda de máxima absorção diminui de maneira exponencial. Este fenômeno ocorre devido à espessura do filme. Em filmes muito finos, radiação gama com pequenas doses é suficiente para importantes mudanças nos filmes (5 kGy) e a partir destas doses o deslocamento do máximo de absorção tende a diminuir, indicando que a mudança completa da estrutura já ocorreu.

Figura 4.12 – Comprimento de onda do pico de máxima absorção em função da dose de radiação gama (filmes tipo A).

A variação da absorção em um comprimento de onda específico (500 nm) em função da dose de radiação gama absorvida é apresentada na figura 4.13. Pode-se observar que há um aumento na absorção com o aumento da dose de radiação gama.

Figure 4.13 – Valor da absorção em 500 nm em função da dose de radiação gama (filmes tipo A).

A dependência da absorção pela dose de radiação gama pode ser ajustada por uma equação de primeira ordem do tipo:

$$A_D = A_\infty + A_n \left(e^{-\frac{D}{k}} \right) \quad (1)$$

Onde A_D é a absorção na dose D , A_∞ é a absorção em uma “dose infinita”, A_n é igual à absorção inicial (A_{ini}) menos a absorção em uma dose infinita, D é a

diferença de dose e k a constante de taxa de primeira ordem. Esta equação é válida em um comprimento de onda específico e foi ajustada através dos dados da figura 4.13. Visando uma equação que tenha somente parâmetros físicos, foi feito o ajuste da equação anterior:

$$A_D = A_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{D}{k}} \right) + A_{ini} \left(e^{-\frac{D}{k}} \right) \quad (2)$$

O ajuste da curva com a equação 2 é apresentado na tabela 4.1, onde pode-se notar que o resíduo está muito próximo de 1 (indicando que os pontos experimentais foram bem ajustados). A partir desse ajuste, podemos notar que a constante k é o parâmetro que representa a taxa de variação da absorção em função da dose administrada. Para um k pequeno (i. e. próximo de 5) a curva seria muito mais acentuada, aproximando-se rapidamente da saturação. Caso o k fosse muito grande, (i.e. maior que 20) a curva tenderia a uma reta quando comparada ao k de 11,17. Através da análise desse parâmetro, conseguimos correlacionar o comportamento do material em relação à dose de radiação gama recebida.

Tabela 4.1 – Resultados da constante de taxa de primeira ordem para o ajuste feito com a equação 2

Filme tipo A (1 mg/ml)		
Espessura ~ (nm)	30	
Chi²	0,00005	
R²	0,99485	
A_{ini}	0,545	
A_{inf}	0,311	± 0,0146
A_n	-0,234	± 0,0138
K	11,17	± 1,693

Buscando analisar as mudanças químico-estruturais nos filmes finos do tipo A irradiados, foram feitas medidas de espectrometria de absorção do infravermelho (FTIR) de dois lotes de filmes irradiados com diferentes doses de radiação gama,

que são apresentadas nas figuras 4.14 e 4.15. Cada lote contém três filmes, sendo que dois filmes foram irradiados respectivamente com as doses de 15 e 25 kGy e um mantido sem irradiação. Os parâmetros de irradiação foram os seguintes: taxa de dose de 2,64 kGy/h e atividade de 3189,223 Ci ($11800,125 \cdot 10^{10}$ Bq). Observando os espectros podemos notar que não há um aumento significativo nos grupos carbonila ($\sim 1.650\text{cm}^{-1}$) ou uma diminuição relativa dos picos característicos do MEH-PPV, mostrando que não houve degradação significativa do material em forma de filme fino.

Figura 4.14 – Espectro de absorção FTIR de filmes com concentração de 1mg/ml (filmes tipo A) – lote 1.

Figura 4.15 – Espectro de absorção FTIR de filmes com concentração de 1 mg/ml (filmes tipo A) – lote 2.

4.3.2 Filmes de MEH-PPV depositados a partir de solução com concentração de 5 mg/ml (filmes tipo B) irradiados com altas doses de radiação gama

O comportamento dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) em função do comprimento de onda de dois filmes de MEH-PPV preparados com as mesmas condições (5 mg/ml; ~100 nm de espessura) e expostos à radiação gama são apresentados na figura 4.16 (a e b). Cada um dos dois filmes foi irradiado com as seguintes doses: 1, 5, 10, 15, 20 e 25 kGy, mantendo uma amostra sem irradiar. Os parâmetros de irradiação foram os seguintes: taxa de dose de 3,01 kGy/h e atividade da fonte de 3641,911 Ci ($3121,305 \cdot 10^{10}$ Bq).

Os resultados mostram que há um deslocamento dos picos de absorção para menores comprimentos de onda. Observa-se também que o aumento da absorção se repete para as duas amostras.

Figura 4.16 - Espectros de absorção UV-VIS dos filme de MEH-PPV expostos à doses de radiação gama de até 25 kGy.

De maneira análoga ao acontecido com os filmes do tipo A, com os filmes oriundos de solução 5mg/ml, houve um deslocamento para menores comprimentos de onda e o aumento da absorção, sendo reprodutível para as duas amostras.

A variação do comprimento de onda de máxima de absorção em função da dose de radiação gama aplicada é apresentado na figura 4.17. Neste gráfico podemos notar que conforme se aumenta a dose de radiação, o comprimento de onda de máxima absorção diminui de maneira linear. Conforme discutido anteriormente para filmes do tipo A com decaimento exponencial, o decaimento linear dos filmes tipo B é decorrente da maior espessura, pois para estes filmes são necessárias maiores doses de radiação gama para mudar a estrutura do filme, indicando que com esta faixa de doses (até 25 kGy) não ocorre uma mudança completa na estrutura dos filmes para as condições em pauta.

Figura 4.17 – Comprimento de onda do pico de absorção máxima em função da dose de radiação gama (filmes tipo B).

A variação da absorção em um comprimento de onda específico (500 nm) em função da dose de radiação gama absorvida é apresentada na figura 4.18. Pode-se observar o aumento na absorção conforme se aumenta a dose de radiação gama.

Figure 4.18 – Absorção em 500 nm em função da dose de radiação gama (filmes tipo B).

Como feito anteriormente com os filmes do tipo A, os dados da figura 4.18 também foram ajustados à equação 2 e os resultados são apresentados na tabela 4.2. O resíduo também está muito próximo da unidade, indicando que os pontos experimentais foram bem ajustados.

Nesse caso, a constante k apresentou um valor ligeiramente maior do que nos filmes do tipo A, indicando que a variação é um pouco mais lenta. Por outro lado, o fato da constante k ser bem próxima para os filmes com diferentes espessuras, pode ser um indicativo de que a taxa de variação é fortemente dependente do material e não de sua espessura. Dosímetros feitos com outros materiais poderiam ser ajustados a partir dessa mesma equação, a fim de comparar o comportamento dos materiais.

Tabela 4.2 – Resultados da constante de taxa de primeira ordem para o ajuste feito com a equação 2

Filme tipo B (5 mg/ml)		
Espessura ~ (nm)	100	
Chi²	7,71257	
R²	0,99916	
A_{ini}	0,766	
A_{inf}	0,564	± 0,0030
A_n	-0,202	± 0,0029
K	13,51	± 0,556

Buscando analisar as mudanças químico-estruturais nos filmes finos do tipo B submetidos à radiação gama, também foram feitas medida de espectrometria de FTIR de dois lotes de filmes não irradiados e irradiados com diferentes doses de radiação gama, que são apresentadas nas figuras 4.19 e 4.20.

Cada lote contém três filmes, e cada filme foi irradiado com as doses de 15 e 25 kGy. Os parâmetros de irradiação foram os seguintes: taxa de dose de 2,64 kGy/h e atividade da fonte de 3189,223 Ci ($11800,125 \cdot 10^{10}$ Bq). Notifica-se que, assim como ocorreu para os filmes do tipo A, não há um aumento significativo nos grupos carbonila ($\sim 1.650 \text{ cm}^{-1}$) ou uma diminuição relativa dos picos característicos do MEH-PPV, indicando que não ocorreu degradação significativa do polímero no filme fino.

Figura 4.19 – Espectro de absorção FTIR de filmes com concentração de 5mg/ml (filme tipo B) – lote 1.

Figura 4.20 – Espectro de absorção FTIR de filmes com concentração de 5mg/ml (filmes tipo B) – lote 2.

Tendo em conta que com a irradiação podem ocorrer os dois fenômenos, a degradação do polímero e sua reticulação (41), para investigar se há aumento significativo da massa molecular, o MEH-PPV foi submetido à análise cromatográfica HPSEC, antes e após ser irradiado. A figura 4.21 mostra o cromatograma da amostra não irradiada e irradiada respectivamente com doses de 15kGy e 25kGy. Apesar de os resultados não serem conclusivos, a figura 4.21 indica que pode ter ocorrido um deslocamento para maiores massas moleculares, o que é coerente com reticulação do polímero. Essa técnica de caracterização não mostrou ser suficientemente poderosa para detectar com confiabilidade um pequeno aumento da massa molecular devido à formação de ligações cruzadas.

Figura 4.21 – Cromatograma de cromatografia HPSEC para filme fino de MEH-PPV sem irradiar, e irradiado com 15 e 25 kGy.

4.3.3 Comparação entre os filmes depositados a partir de soluções com concentração de 1mg/ml (filmes tipo A) e 5 mg/ml (filmes tipo B)

Quando se pensa em um sensor óptico, é possível considerar dois caminhos a seguir, entre algumas possibilidades, para avaliar a resposta dos sensores de radiação: analisar a absorbância em um comprimento de onda específico ou analisar o deslocamento do pico máximo de absorção.

A mudança da absorbância em um comprimento de onda específico é fácil de ser implementada eletronicamente e pode ser feita com métodos de baixo custo.

Enquanto a mudança no pico máximo de absorção para os filmes finos do tipo A (~ 30 nm) apresenta decaimento exponencial (Figura 4.12), o decaimento é linear para os filmes do tipo B (~ 100 nm) (Figura 4.17). Estes resultados mostram que, para a faixa de doses de radiação gama usada neste trabalho, existe uma diferença na resposta de deslocamento do pico máximo de absorção indicando que a determinação da espessura pode ser usada para definir as características de um sensor específico para esta faixa de doses de radiação gama.

Os resultados apresentados na tabela 4.3 mostram que os filmes mais finos (~30 nm) apresentam, relativamente, uma maior variação na faixa de doses de radiação gama usada (0 a 25 kGy), tanto no deslocamento do comprimento de onda quanto no valor da absorção em 500 nm, indicando que esta espessura de filme é mais indicada para a construção de um sensor de radiação gama simples e de baixo custo para esta faixa específica de dose.

Tabela 4.3 – Comparação entre a resposta dos filmes do tipo A e tipo B

Comprimento de onda do pico de máxima absorção				
	Espessura (nm)	sem irrad. λ(nm)	a 25 kGy λ(nm)	Variação (%)
Filme A	30	500	416	16,8
Filme B	100	508	488	3,9

Absorção em 500 nm				
	Espessura (nm)	Sem irrad. absorção (u.a.)	a 25 kGy absorção (u.a.)	Variação (%)
Filme A	30	0,072	0,290	305,9
Filme B	100	0,361	0,532	47,5

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Com o presente trabalho pretendeu-se estudar as propriedades ópticas de soluções e filmes finos de MEH-PPV expostos a diferentes doses de radiação gama, e estudar a sua viabilidade como um sensor de radiação.

As soluções de MEH-PPV expostas à radiação gama apresentaram boa resposta àquela radiação. Analisando-se os resultados é possível observar uma taxa quase linear de degradação da solução polimérica de 0 a 40 Gy. Constatou-se que as soluções de MEH-PPV podem ser usadas como elemento ativo para sensores de radiação gama, em aplicações que utilizem esta faixa de radiação gama (0 a 40 Gy), como é o caso do monitoramento da dose de absorção para o tratamento imunológico de bolsa de sangue, onde a dose de radiação utilizada é em torno de 25 Gy.

Filmes finos de MEH-PPV depositados a partir de soluções com concentração de 1 mg/mL (~ 30 nm) e 5 mg/mL (~ 100 nm), não apresentaram resposta quando foram irradiados com baixas doses de radiação gama, até 150 Gy. Os filmes não mostraram degradação e os espectros de absorção dos filmes sem ser irradiados e irradiados permaneceram praticamente iguais. Observa-se que soluções e filmes de MEH-PPV, na faixa estudada, têm comportamentos diferentes quando expostos à radiação gama e pensando em um sensor para baixas doses de radiação gama, apenas as soluções seriam aplicáveis.

Os filmes finos de MEH-PPV depositados a partir de soluções com concentração de 1 mg/mL e 5 mg/mL também foram irradiados com altas doses de radiação gama, 0 a 25 kGy. Estes filmes apresentaram um comportamento diferente do comportamento das soluções, pois não apresentaram degradação sensível. Houve ainda, um deslocamento do pico máximo de absorção para menores comprimentos de onda e um aumento na intensidade de absorção. Estes comportamentos se mostraram idênticos para as duas espessuras de filme estudadas.

A fim de averiguar a natureza desse aumento de absorção e deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção, análises químicas foram realizadas. Os espectros de FTIR mostraram que não houve degradação significativa para os filmes

irradiados com altas doses de radiação gama, pois não houve mudanças significativas nos picos característicos do MEH-PPV. Os espectros obtidos pela cromatografia HPSEC não mostraram resultados significativos para confirmar que houve a reticulação da cadeia polimérica dos filmes de MEH-PPV irradiados com radiação gama, mas indicam que pode estar acontecendo um aumento da massa molecular (fenômeno que ocorre com a reticulação).

Comparando as respostas dos filmes preparados a partir de solução com concentração de 1 mg/mL (~ 30 nm) e 5 mg/mL (~ 100 nm), pode-se concluir que os filmes mais finos (~ 30 nm) apresentaram uma maior variação para a faixa de doses de radiação gama utilizada (até 25 kGy). Os resultados mostraram que a espessura do filme influencia na resposta à dose de radiação recebida. A faixa de doses de radiação gama utilizada neste trabalho (0 até 25 kGy) é utilizada em várias aplicações, e uma delas é a esterilização de materiais médico-hospitalares. Pensando em um sensor de radiação gama para esta faixa de radiação, a utilização dos filmes finos preparados a partir de solução de MEH-PPV com concentração de 1 mg/mL seria a mais adequada, já que estes filmes apresentaram uma maior variação da resposta.

Como trabalhos futuros, podem ser estudadas outras técnicas de caracterização para confirmar a reticulação da cadeia poliméricas dos filmes finos, bem como o comportamento desses filmes sobre diferentes substratos. Sugere-se também, a avaliação da resposta elétrica dos filmes finos expostos à radiação gama, onde será necessário depositar os filmes sobre microeletrodos. A mudança nos espectros de absorção está diretamente ligada com mudanças eletrônicas dos materiais (quebra ou alteração da conjugação, reticulação das cadeias poliméricas, etc) e o estudo do comportamento elétrico poderá proporcionar conhecer mais profundamente a interação desse material com a radiação gama, bem como a proposição de um sensor elétrico de baixo custo.

REFERÊNCIAS

-
- (1) Bianchi R. F., Notas de aula (2004).
- (2) Faez R.; Reis C., Freitas P. S., Kosima O. K., Ruggeri G, De Paoli M. A., *Polímeros condutores*, Química Nova na Escola 11, 13, Maio, (2000).
- (3) Heeger A. J., *Synthetic Metals* 125, p. 23 – 42, 2002.
- (4) Chiang C. K., Finger C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., *Phys. Rev. Let.* 39, 1098, 1977.
- (5) Silva E.A.B., *Estudo das características de polímeros submetidos à radiação e sua aplicação como dosímetro*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2004.
- (6) Burroughes J.H. et al., *Nature* 347, p. 539, 1990.
- (7) Nalwa H.S., em *Organic Conductive Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, 1st Ed. 1997.
- (8) Friend R.H. et al., *Nature* 397, p. 121, 1999.
- (9) Pope M. & Swenberg C.E., in *Electronic process in organic crystals and polymers*, Clarendon Press, 2nd Ed., Oxford Press, 1999.
- (10) Friend R., Burroughes J. & Shimoda T., *Phys. World* 12, 6, p. 35, 1999.
- (11) <http://www.i4u.com/article5309.html> acesso em 02/2008.
- (12) <http://www.audioholics.com/education/display-formats-technology/organic-led-displays-oleds-the-next-trend> acesso em 02/2008.
- (13) Howard W.E., Telas melhores com membranas orgânicas, *Scientific American Brasil*, 2, 22, p. 86, 2004.
- (14) Brütting W., Berleb S., Mückl A., *Org. Elec.* 2, p. 1, 2001.

-
- (15) Fordonar R., One Word: Plastics, Newsweek, 23 February, 2004.
- (16) Bianchi R. F. et al., J. Pol. Sci. Part B-Pol. Phys., 42, 6, p. 1033, 2004.
- (17) Janssen F. J. J. et al, Synt. Met. 131, 1-3, p. 167, 2002.
- (18) Tada K., Onoda M., Thin Solid Films 393, p. 358 – 361, 2001.
- (19) Low H. Y., Thin Sol. Films 413, 1-2, p. 160, 2002.
- (20) Borin J.F., Silva E. A. B, Nicolucci P., Netto T. G., Graeff C. F. O., Bianchi R. F., Applied Physics Letters 86, 131902, 2005.
- (21) Bianchi R. F., *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.
- (22) Laranjeira J. M. G., Khoury H. J., de Azevedo W. M., de Vasconcelos E. A., da Silva Jr. E. F., Physica E 17, p. 666, 2003.
- (23) Pacheco A. P. L., Araujo E. S., de Azevedo W. M., Materials Characterization 50, p. 245, 2003.
- (24) Pashchuk A., Moya L. M., Paschuk S. A., Schelin H. R., Cruz C. M. G. da S., Brazilian Journal of Physics 35, 3B, p. 847, 2005.
- (25) MANO E. B., *Introdução a polímeros*, Ed. Edgard Blücher Ltda. (1985).
- (26) <http://mmrc.caltech.edu/colin/science/past/PhD/html-thesis/node7.html>, acesso em 02/2008.
- (27) <http://pubs.acs.org/hotartcl/ci/00/apr/0650wallace.html>, acesso em 02/2008.
- (28) Holmes A. B., Bradley D. D. C., Brown A. R., Burn P. L., Burroughes J. H., Friend R. H., Greenham N. C., Gymer R. W., Halliday D. A., Jackson R. W.,

Kraft A., Martens J. H. F., Pichler K., Samuel I. D. W., Synth. Met. 55-57, p. 4031 – 4040, 1993.

(29) <http://www.tiscali.co.uk/reference/encyclopaedia/hutchinson/m0028975.html> acesso em 02/2008.

(30) http://br.geocities.com/radioativa_br/pagina6.htm acesso em 02/2008.

(31) http://nautilus.fis.uc.pt/softc/Read_c/a_experimentais/espectro.htm acesso em 02/2008.

(32) <http://www.embrarad.com.br/radiacao.asp> acesso em 02/2008.

(33) <http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/23877.html> acesso em 02/2008.

(34) Braz L. M. A., Neto V. A. , Carignani F. L., Fernandes A. O. D. P., Hamerschlak N., Zuanella L. S., Silva M. de F. dos S., Okumura I. L. de S. e M., Rev. Soc. Bras. Med. Trop., 31, n.6, 1998.

(35) Rahn R. O., Applied Radiation and Isotopes, 58, p. 79–84,. 2003.

(36) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – SP.

(37) Chen F., Covas D. T., Baffa O., Applied Radiation and Isotopes, 55, p. 13–16, 2001.

(38) Kowalski J. B., Aoshuang Y., Tallentire A., Radiation Physics and Chemistry, 58, p. 77 – 86, 2000.

(39) http://www.embrarad.com.br/material_med.asp acesso em 02/2008.

(40) <http://www.ipen.br/sitio/?ap=34&idc=814> acesso em 02/2008.

(41) Swallow A. J., *Radiation chemistry of organic compounds*, Pergamon Press, 1960.

(42) Rodrigues Jr. A. A., *Vidro comercial como detector e medidor de radiação num irradiador de grande porte*, Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2000.

(43) Encyclopedia Free Online, Dosimeter; em <http://www.thefreedictionary.com/dosimeter>, acesso em 02/2008.

(44) Caldas L., Fundamentos de Radioproteção, IPEN-CNEN/SP.

(45) Frame P. W., Health Phys. 87(2), p. 111-135, 2004.

(46) Health Physics – Historical Instrumentation Collection; em <http://www.ornl.gov/ptp/collection/dosimeters/directlauritsen.htm> acesso em 02/2008.

(47) http://tecnologiadiologica.com/materia_deteccao.htm acesso em 02/2008.

(48) Laranjeira J. M. G., Khoury H. J., de Azevedo W. M., de Vasconcelos E. A., da Silva Jr. E. F., Materials Characterization 50, p. 127-130, 2003.

(49) Dario N., Sampietro M., Nucl. Inst. And Meth. In Phys. Resear. A 512, p. 419-426, 2003.

(50) Aldrich Catalogue, *Electronic Polymer and Precursor*, ChemFiles Vol. 1, 4 (2001).

(51) <http://www.brewerscience.com/cee/technical/spintheory.html>, acesso em 08/2005.

(52) <http://www.if.ufrgs.br/cref/radio/glossario.htm> acesso em 02/2008.

(53) Lima J. P. H., *Redes Neurais Artificiais aplicadas à otimização de processos de deposição de filmes finos poliméricos*, Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2006.

(54) <http://www.chemistry.oregonstate.edu/courses/ch361-464/ch362/irinstrs.htm> acesso em 02/2008.

(55) <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/CH/chloroform.html> acesso em 02/2008.