

*Ciências Exatas e da Terra*



Kennedy Carlos Silva Corrêa

**SENSOR COLORIMÉTRICO,  
IMPRESSO E INDICATIVO  
DE ALTAS INTENSIDADES  
DE RADIAÇÃO SOLAR  
À BASE DE POLÍMEROS  
LUMINESCENTES**

SENSOR COLORIMÉTRICO, IMPRESSO E  
INDICATIVO DE ALTAS INTENSIDADES  
DE RADIAÇÃO SOLAR À BASE DE  
POLÍMEROS LUMINESCENTES



**UFOP**

Universidade Federal  
de Ouro Preto

**Reitora**

Cláudia Aparecida Marlière de Lima

**Vice-Reitor**

Hermínio Arias Nalini Jr.



editora**UFOP**

**Diretor Executivo**

Prof. Frederico de Mello Brandão Tavares

**Coordenador Editorial**

Daniel Ribeiro Pires

**Assessor da Editora**

Alvimar Ambrósio

**Diretoria**

Francisco José Daher Júnior (Coord. de Comunicação Institucional)

Marcos Eduardo Carvalho Gonçalves Knupp (PROEX)

Paulo de Tarso Amorim Castro (Presidente do Conselho Editorial)

Sérgio Francisco de Aquino (PROPP)

Tânia Rossi Garbin (PROGRAD)

**Conselho Editorial**

Profa. Dra. Débora Cristina Lopez

Profa. Dra. Elisângela Martins Leal

Prof. Dr. José Luiz Foureaux de Souza Jr.

Prof. Dr. José Rubens Lima Jardimino

Profa. Dra. Lisandra Brandino de Oliveira

Prof. Dr. Paulo de Tarso Amorim Castro

Kennedy Carlos Silva Corrêa

SENSOR COLORIMÉTRICO, IMPRESSO E  
INDICATIVO DE ALTAS INTENSIDADES  
DE RADIAÇÃO SOLAR À BASE DE  
POLÍMEROS LUMINESCENTES

Ouro Preto  
2019



© EDUFOP

## Coordenação Editorial

Daniel Ribeiro Pires

## Capa

Daniel Ribeiro Pires

## Diagramação

Clara Lemos

## Revisão

Ciro Mendes

## Ficha Catalográfica

(Elaborado por: Elton Ferreira de Mattos - CRB6-2824, SISBIN/UFOP)

---

C823s

Corrêa, Kennedy Carlos Silva.

Sensor colorimétrico, impresso e indicativo de altas intensidades de radiação solar à base de polímeros luminescentes/ Kennedy Carlos Silva Corrêa. – Ouro Preto : Editora UFOP, 2019. 120 p. : il. : color; grafs; tabs; mapas.

1. Polímeros. 2. Radiação - Dosimetria. 3. Luminescência. 4. Física – Estudo e ensino. I. Título.

CDU: 678.7

---

ISBN 978-85-288-0371-6

Todos os direitos reservados à Editora UFOP. Nenhuma parte desta obra poderá ser reproduzida, arquivada ou transmitida por qualquer meio ou forma sem prévia permissão por escrito da Editora. A originalidade dos conteúdos e o uso de imagens são de responsabilidade do autor da obra.

## EDITORA UFOP

Campus Morro do Cruzeiro

Centro de Comunicação Institucional, 2º andar

Ouro Preto / MG, 35400-000

[www.editora.ufop.br](http://www.editora.ufop.br) / [editora@ufop.edu.br](mailto:editora@ufop.edu.br)

(31) 3559-1463

*Dedico esta conquista àquela sem a qual nada disso seria possível:  
minha Mãe, Marleide Borges, minha eterna vida.*



# AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Aos meus pais, por sempre estarem presentes em minha vida, mesmo que distantes, e por tudo o que representam pra mim. Pela confiança, pelo carinho, amor e por me ensinarem os verdadeiros valores da vida.

A minha esposa, Alana, por estar sempre ao meu lado, pelo amor, pelo companheirismo e pelo incentivo de todos os dias.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi, pela confiança em mim depositada, pelas palavras de incentivo, pelos ensinamentos e, principalmente, pela honra de poder trabalhar ao seu lado.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas dos Materiais (Lappem), pela ajuda, pelos momentos bons, pelos momentos de descontração e pelo apoio em tudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pelo suporte acadêmico e financeiro, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal de Ouro Preto (Propp/UFOP), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig), e ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (Ineo).

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do Defis/UFOP e ao Programa de Pós-Graduação Fimat.



Esta obra foi selecionada pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência - Física de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, a partir do Edital nº 002/2018 da Editora UFOP, para editoração eletrônica de trabalhos originados de teses e dissertações.

**Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação**

**Pró-Reitor** Prof. Dr. Sérgio Francisco Aquino

**Programa de Pós-Graduação em Ciência - Física de Materiais**

**Coordenador** Prof. Dr. Marco Cariglia

**Orientador** Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi

**Comissão Editorial**

Prof. Dr. Marco Cariglia (UFOP/MG)

Prof. Dr. Thonimar Vieira de Alencar Souza (UFOP/MG)

M.a Mariana C. Moreira Souza (UFOP/MG)

# SUMÁRIO

21	PREFÁCIO
	CAPÍTULO 1
25	INTRODUÇÃO
28	1.1 Objetivo do trabalho
29	1.2 Estrutura da obra
	CAPÍTULO 2
33	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
33	2.1 O espectro de radiação solar
35	2.2 Efeitos da radiação solar na pele
37	2.3 Monitoramento e controle da radiação solar
40	2.4 Influência da radiação solar em polímeros conjugados
41	2.5 Fotodegradação em polímeros conjugados
43	2.6 Polímeros conjugados como sensores de radiação
	CAPÍTULO 3
49	EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO
49	3.1 Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Nicolet 560
50	3.2 Espectrofotômetro UV-VIS série 1650 - SHIMADZU
50	3.3 Espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000
51	3.4 Diagrama de Cromaticidade
52	3.5 Ensaio Mecânicos EMIC DL2000
55	3.6 Processamento de filmes por revestimento <i>wire-bar coating</i>
	CAPÍTULO 4
61	MATERIAIS E MÉTODOS
61	4.1 Reagentes ou compostos utilizados
62	4.1.1 Polibutileno adipato-tereftalato – PBAT/Ecoflex®
64	4.1.2 Ftalato de dioctila - DOP
65	4.1.3 Poli(2-metóxi,5-etil(2-hexilóxi)p-fenilenovinileno) - MEH -PPV
69	4.2 Preparo das amostras

69	<i>4.2.1 Soluções de Ecoflex<sup>®</sup> e do sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP</i>
71	<i>4.2.2 Soluções e sistema de MEH-PPV</i>
72	4.3 Fabricação do sensor de acúmulo de dose de radiação solar
73	<i>4.3.1 Preparo do substrato</i>
75	<i>4.3.2 Degradação das amostras</i>

## CAPÍTULO 5

81	RESULTADOS EXPERIMENTAIS
81	5.1 Espectroscopia de FTIR
85	5.2 Espectroscopia de absorção
87	5.3 Espectroscopia de fotoluminescência
91	5.4 Caracterização Mecânica

## CAPÍTULO 6

97	AVALIAÇÃO DOS SENSORES DE RADIAÇÃO
97	6.1 Princípio de funcionamento dos sensores
98	6.2 Fabricação de sensores Papel/Ecoflex <sup>®</sup> /DOP/MEH-PPV
101	6.3 Avaliação dos sensores

## CAPÍTULO 7

105	CONCLUSÃO
109	REFERÊNCIAS
119	SOBRE O AUTOR

# LISTA DE ABREVIATURAS

- MEH-PPV - Poli[2-metóxi, 5-(2'etil-hexiloxi)-p-fenilenovileno  
PBAT - Poli(butileno adipato co-tereftalato) Ecoflex®  
DOP - Dioctil ftalato  
UV - Ultravioleta  
IUUV - Índice Ultravioleta  
UV/Vis - *Ultraviolet-visible spectroscopy* / Espectroscopia na região do Ultravioleta/Visível  
DNA - Deoxirribonucleic acid / Ácido Desoxirribonucleico  
PL - *Photoluminescence* / Fotoluminescência  
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier  
PE - Polietileno  
PP - Polipropileno  
PS - Poliestireno  
PET - Poli(tereftalato de etileno)  
LAPPEM - Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais  
UFOP - Universidade Federal de Ouro Preto  
EPROM - Memória de Leitura Programável Apagável  
t-PA - *Trans*-poliacetileno  
PPV - Poli(*p*-fenilenovinileno)  
HOMO - *Highest occupied molecular orbital* / Orbital molecular ocupado de energia mais alta  
LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* / Orbital molecular desocupado de energia mais baixa  
LEDs - *Light-emmiting diodes* / Diodos emissores de luz  
CHCl<sub>3</sub> - Fórmula molecular do clorofórmio  
(C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> – Fórmula molecular do poli[2-metóxi, 5-(2'etil-hexiloxi)-p-fenilenovileno]



# LISTA DE SÍMBOLOS

$\pi, \sigma$  - Orbitais moleculares ligantes

$\lambda_{\max}$  - Comprimento de onda com maior intensidade

$I_{\max}$  - Intensidade no comprimento de onda máximo



# LISTA DE FIGURAS

- 26 FIGURA 1 - Índices UV na América do Sul nos últimos seis anos
- 27 FIGURA 2 - Motorista apresentando fotoenvelhecimento por exposição excessiva aos raios solares
- 34 FIGURA 3 - Divisão do espectro eletromagnético solar
- 35 FIGURA 4 - Efeitos causados pelos raios UV solares à pele humana
- 36 FIGURA 5 - Fluxograma dos efeitos benéficos e maléficos à saúde humana causados pelos raios UV
- 39 FIGURA 6 - Dosímetros indicadores de índices UV disponíveis no mercado
- 42 FIGURA 7 - Dispositivos confeccionados utilizando-se polímeros semicondutores
- 44 FIGURA 8 - Solução de MEH-PPV/Alq3 antes e depois da exposição à radiação
- 46 FIGURA 9 - Diagrama evidenciando os temas abordados neste capítulo, tal como a relação entre eles
- 51 FIGURA 10 - Espectro de emissão do LED utilizado para excitação do sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV
- 52 FIGURA 11 - Diagrama de Cromaticidade
- 53 FIGURA 12 - Máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL2000
- 54 FIGURA 13 - Corpo de prova das amostras Ecoflex/DOP/MEH-PPV, Ecoflex<sup>®</sup>/DOP e as dimensões utilizadas segundo a norma ASTM D1708-13
- 55 FIGURA 14 - Porta-amostras utilizado para ensaios mecânicos
- 56 FIGURA 15 - Desenho representando o princípio de funcionamento da técnica de revestimento por *wire-bar coating*
- 57 FIGURA 16 - Fluxograma representando as técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos moleculares e dos polímeros conjugados



- 63 FIGURA 17 - Estágios de biodegradação de filme de PBAT em solo durante 4 semanas
- 64 FIGURA 18 - Fórmula estrutural do poli(butileno adipato-tereftalato) - PBAT/Ecoflex®
- 65 FIGURA 19 - Fórmula estrutural do ftalato de dioctila
- 66 FIGURA 20 - Fórmula estrutural do poli[-5-metoxi-2(2"-etiloxi)-p-fenileno-vinileno] - MEH-PPV
- 67 FIGURA 21 - Solução de MEH-PPV (a) em pó e (b) em clorofórmio sob luz ambiente
- 68 FIGURA 22 - Espectros de absorção e fotoemissão de solução de MEH-PPV em clorofórmio
- 70 FIGURA 23 - Placa de vidro utilizada para deposição da solução de Ecoflex®
- 73 FIGURA 24 - Desenho esquemático das etapas de fabricação dos sensores
- 75 FIGURA 25 - Substrato de papel autoadesivo com figuras impressas
- 74 FIGURA 26 - Substrato sob tratamento químico por lâmpada UV ozônio (UVC)
- 75 FIGURA 27 - Deposição e formação do filme de PBAT/DOP/MEH-PPV em papel via técnica *wire-bar coating*
- 77 FIGURA 28 - Esquema representativo do desenvolvimento do presente trabalho
- 83 FIGURA 29 - Espectro de absorção FTIR para as soluções de (a) Ecoflex®, (b) Ecoflex/DOP® e (c) Ecoflex®/DOP/MEH-PPV
- 85 FIGURA 30 - Espectro de absorção FTIR do filme Ecoflex/DOP/MEH-PPV
- 86 FIGURA 31 - Espectros de absorção dos filmes de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV para diferentes tempos de exposição
- 88 FIGURA 32 - Espectro de fotoluminescência do filme de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV para 0 min e 120 min de exposição

- 89 FIGURA 33 - Diagrama de cromaticidade representando as mudanças na cor emitida ao longo da exposição à radiação solar em condições inicial e final para o filme de Ecoflex/DOP/MEH-PPV em função do tempo
- 90 FIGURA 34 - Amostras do sistema Ecoflex®/DOP/MEH-PPV com (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 45 min, (e) 60 min, (g) 90 min, e (h) 120 min de exposição à radiação solar
- 91 FIGURA 35 - Curvas Tensão-deformação dos corpos de prova do ensaio de tração
- 99 FIGURA 36 - Amostras do sistema de (a) Ecoflex® sem e (b) com adição do plastificante DOP
- 99 FIGURA 37 - Amostra do sistema Ecoflex®/DOP/MEH-PPV, (a) após ser retirada da placa de vidro e (b) adicionada sobre uma frase para observação do grau de transparência
- 100 FIGURA 38 - Fotografia dos sensores de acúmulo de doses de radiação para diferentes tempos de exposição à radiação solar
- 107 FIGURA 39 - Sensor de acúmulo de doses de radiação com (a) 0 h e (b) após 2 h de exposição à radiação solar



# LISTA DE TABELAS

- 76 TABELA 1 - Categorias e índices UV, segundo recomendação da OMS sobre os riscos de exposição
- 92 TABELA 2 - Propriedades e valores obtidos no ensaio de tração do filme de PBAT/DOP
- 102 TABELA 3 - Características e definições dos pontos avaliados no sensor



# PREFÁCIO

O Sol é extremamente importante para a saúde, entretanto, a exposição inapropriada às radiações solares ou provenientes de fontes artificiais, como na fototerapia neonatal, por exemplo, pode causar diversos problemas, inclusive permanentes. E os métodos de monitoramento da exposição à radiação solar hoje existentes apresentam algumas limitações, como o alto custo e a complexidade dos equipamentos e dispositivos utilizados, o que dificulta o acesso a eles, em especial para indivíduos em países subdesenvolvidos.

Neste contexto, visando a prevenção da saúde humana, o autor buscou o desenvolvimento de um sistema de baixo custo, de fácil leitura, com resposta em tempo real e, sobretudo, feito à base de um polímero conjugado, para garantir eficiência no monitoramento do acúmulo de dose absorvida de radiação.

Inicialmente, no Capítulo 1, são apresentados os índices de radiação solar na América do Sul nos últimos 6 anos. No Capítulo 2, é apresentada a revisão da literatura, que aborda desde as principais características e efeitos do espectro da radiação solar e as vantagens da aplicação de polímeros conjugados em sensores colorimétricos para o campo de radiação. Em seguida, no Capítulo 3, são apresentadas as principais características dos materiais utilizados (PBAT, DOP e MEH-PPV), além dos métodos de preparação das amostras utilizadas neste trabalho. Na sequência, no Capítulo 4, são descritos os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais. Os resultados obtidos são mostrados, analisados e discutidos no Capítulo 5, e o sexto e último capítulo aborda o processo de fabricação.

Este trabalho contribui para o desenvolvimento da ciência e tecnologia, ao propor um sistema inovador de verificação, monitoramento e estudo das radiações, com diversas aplicações industriais e até mesmo residenciais, além de abrir possibilidades para a exploração e o estudo de novos materiais para utilização em sistemas nesta área.



# CAPÍTULO 1

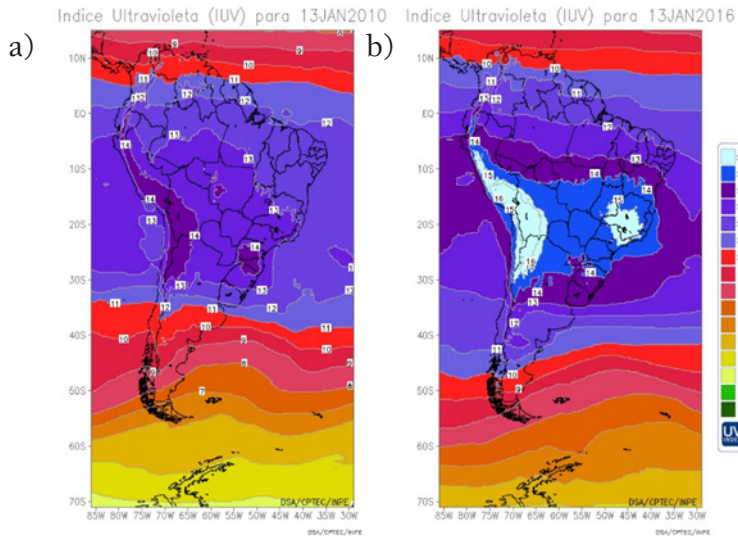




# INTRODUÇÃO

Cada vez mais é primordial alertar a população para os riscos da exposição excessiva à radiação solar e conscientizá-la sobre a importância de medidas fotoprotetoras, com o objetivo de estabelecer uma barreira física entre a pele e o sol. Prevenir os efeitos nocivos para a saúde humana, como o envelhecimento cutâneo, queimaduras, alterações do DNA ou diversas outras complicações [1,2], é um problema de saúde pública atual. Para tanto, se faz necessária a percepção do Índice Ultravioleta (IUV), que é classificado como baixo, médio, alto ou extremo. O uso de chapéus, roupas, óculos de sol, guarda-sóis, protetores solares, e até mesmo a permanência em casa são precauções a serem tomadas pelo indivíduo, de acordo com essa classificação. Se devidamente divulgado, o IUV é considerado um parâmetro eficiente de alerta para os efeitos nocivos causados pela superexposição ao Sol [3,4]. A título de ilustração, a Figura 1.1 apresenta os índices ultravioleta da América do Sul nos últimos seis anos.

Figura 1 - Índices UV na América do Sul nos últimos seis anos



Fonte: Do Autor.

A Figura 1-a mostra que, em janeiro de 2010, na América do Sul, os IUV atingiram máximos de 14, considerados extremos para a saúde humana, sobre o Peru, Bolívia, Argentina e sobre os estados brasileiros do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. No mesmo período, após 6 anos, em janeiro de 2016 (Figura 1-b), pode-se observar que na região Sul do Brasil houve um aumento nos IUV para 15, e que os países antes com valores 14, agora apresentam 16. Além desse aumento, pode-se notar também que, na região dos estados brasileiros de Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro (a), o IUV mantinha-se igual a 11, e após 6 anos, passou a apresentar valores iguais a 16 (b).

Esse aumento ao longo dos anos está relacionado, segundo a literatura, à destruição da camada de ozônio, fazendo com que os IUV fiquem cada vez mais altos [5]. A proporção total de radiação UV incidente na superfície terrestre é de 6,1% do espectro eletromagnético solar. Dessa parcela, cerca de 95% é constituída pela radiação do tipo A (UVA - 315 a 400 nm), que atinge o solo sem nenhuma absorção pela atmosfera, e os outros 5% pela radiação do tipo B (UVB - 280 a 315 nm). Há também a radiação do tipo C (UVC - 100 a 280 nm), que é absorvida completa-

mente pelo oxigênio e pelo ozônio, evitando que ela atinja a superfície terrestre [6].

Os comprimentos de onda incidentes simultaneamente são capazes de induzir diferentes impactos na saúde humana. Ademais, o próprio espectro de incidência de radiação solar sofre variações, de acordo com fatores climáticos, como condições atmosféricas, e geográficos, como latitude e altitude. Portanto, a contribuição correspondente aos diferentes comprimentos de onda (UVB vs. UVA) na base do desenvolvimento de processos fotodermatológicos, como fotoenvelhecimento e fotocarcinogênese, ainda é matéria de inúmeros debates dentro da comunidade científica [7]. Dessa forma, a problemática que envolve os efeitos da exposição excessiva à luz solar, principalmente em relação a qual tipo de lesão de DNA é induzido por UVB e/ou UVA, vem sendo estudada de forma extensiva em todos os continentes [7].

A Figura 2 ilustra o dano da radiação solar em indivíduos. Observa-se que o lado esquerdo da face do motorista aparenta ser de uma pessoa bem mais velha, em comparação ao lado direito.

Figura 2: Motorista apresentando fotoenvelhecimento por exposição excessiva aos raios solares



Fonte: [8].

Tendo em vista os danos causados pela radiação solar à saúde humana, e baseado na falta de controle da exposição à radiação solar a que todo indivíduo é exposto quando em lugares abertos, isto é, praias, campos rurais, trabalho, etc., este trabalho tem por objetivo contribuir para minimizar o impacto causado por esse descontrole. Para tanto, propôs-se o desenvolvimento de um selo tipo adesivo, que, sob exposição ao sol, mudasse de cor e, à medida que tal mudança acontecesse, passasse a fornecer uma frase ou a indicar uma imagem, para que o indivíduo se proteja do sol, seja por meio de barreiras físicas (ex.: roupa adequada) ou por meio de reaplicação de filtro solar. Para atingir esse objetivo, foi proposto o uso de um polímero luminescente, o MEH-PPV, que tem sua cor alterada quando exposto à radiação solar, juntamente com uma matriz flexível (PBAT/Ecoflex<sup>®</sup>), solução plastificante (DOP) e substrato de papel adesivo. Este selo age como um mecanismo de alerta, informando ao indivíduo a necessidade de se proteger contra males advindos da radiação solar, seja por meio de barreiras físicas ou da reaplicação de filtro solar.

## 1.1 Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um sensor de acúmulo de radiação solar pessoal para indicar ao seu usuário o momento de se proteger do sol. Para atingir esse objetivo, o sensor foi desenvolvido na forma de um filme impresso à base de polímero conjugado sensível a radiação solar que tem sua cor alterada do vermelho ao incolor com a exposição à radiação.

## 1.2 Estrutura da obra

Além da Introdução, este livro está composto por mais cinco capítulos. No *Capítulo 2* é apresentada a revisão da literatura, que aborda as principais características e efeitos do espectro da radiação solar e as vantagens da aplicação de polímeros conjugados em sensores colorimétricos para o campo de radiação. Em seguida, no *Capítulo 3*, são apresentadas as principais características dos materiais utilizados (PBAT, DOP e MEH-PPV), além dos métodos de preparação das amostras utilizadas nesse trabalho. Na sequência, no *Capítulo 4*, são descritos os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais. Os resultados obtidos são mostrados, analisados e discutidos no *Capítulo 5*, e a conclusão é apresentada no *Capítulo 6*.



## **CAPÍTULO 2**





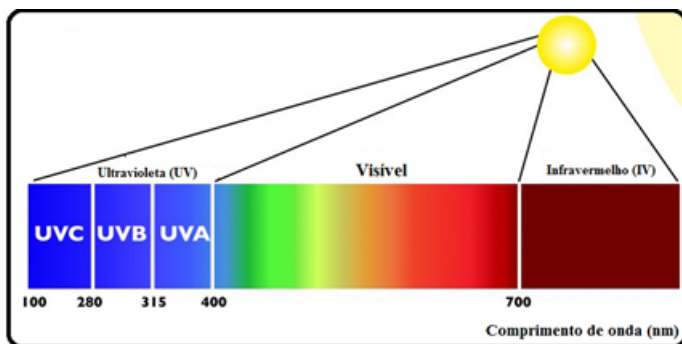
# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão sobre os aspectos teóricos e característicos das complicações e malefícios decorrentes da exposição às radiações solares. Em seguida, são mostrados os riscos da radiação ultravioleta (UV), ficando evidente a necessidade do monitoramento e do controle da exposição humana aos raios UV solares. Posteriormente, serão discutidas as propriedades dos polímeros de interesse para o desenvolvimento de sensores de radiação. Para tanto, são apresentadas a estrutura e as características de degradação de polímeros conjugados expostos a radiação solar, que justificam o uso desses materiais no desenvolvimento de sistemas de acúmulo de dose de radiação para o monitoramento da exposição solar.

## 2.1 O espectro de radiação solar

A energia radiativa que a Terra recebe em forma de ondas eletromagnéticas provindas do sol é denominada de radiação solar [9]. Sua variável climática é consideravelmente importante, por ser a principal fonte de energia do planeta e por sua distribuição não uniforme, que controla praticamente todos os elementos do clima. Sendo assim, faz-se necessário ter o conhecimento do balanço de energia que ocorre próximo à superfície, que disponibiliza a energia radiativa necessária aos processos físicos [9]. A Figura 3 ilustra o espectro de radiação solar, que é composto por radiação eletromagnética contínua, sendo dividido, de acordo com seu comprimento de onda ( $\lambda$ ), em: radiação ultravioleta (UV), com  $\lambda$  entre 100 nm e 400 nm; luz visível ou radiação fotossinteticamente ativa, entre 400 nm e 780 nm; e radiação de infravermelho próximo (IVP), acima de 780 nm [10].

Figura 3: Divisão do espectro eletromagnético solar



Fonte: [11].

A radiação infravermelha (IV) está entre as radiações com maior capacidade de irradiar a superfície terrestre — possui cerca de 50% dessa capacidade. Em seguida, vem a luz visível, com 44%, e em menor quantidade, com 6%, encontra-se a radiação UV [12]. A maior parte da radiação UV incidente na superfície terrestre, cerca de 95%, é constituída por radiação do tipo A (UVA - 315 a 400 nm), que atinge o solo sem nenhuma absorção significativa pela atmosfera. Os 5% restantes são constituídos pela radiação do tipo B (UVB - 280 a 315 nm). A radiação do tipo C (UVC - 100 a 280 nm), altamente tóxica, letal para muitos microrganismos e para a maior parte dos vegetais, é completamente absorvida pelo oxigênio e pelo ozônio presentes na atmosfera, portanto, esses comprimentos de onda não atingem a superfície terrestre [13].

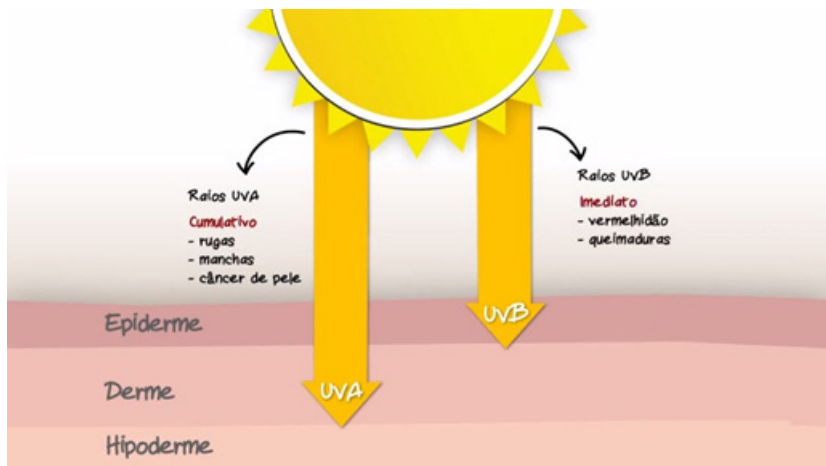
Por apresentar elevados índices UV em certas localidades, a radiação solar pode causar sérios riscos à saúde humana, sobretudo no que diz respeito às partes mais expostas do corpo, como a pele.

## 2.2 Efeitos da radiação solar na pele

A radiação UV, apesar de representar apenas uma pequena parte do espectro solar, possui enorme importância para a estruturação da atmosfera e causa um impacto crítico na biosfera [14]. A sua principal importância biológica consiste na capacidade de induzir lesões na molécula de DNA, seu principal alvo de ação em diferentes formas de vida terrestres e aquáticas [15]. Assim, os efeitos danosos da radiação estão diretamente associados aos danos causados na molécula de DNA, que podem levar à indução de mutações ou até mesmo à morte celular. No entanto, a natureza química e a eficiência de formação de lesões dependem vigorosamente do comprimento de onda dos fótons incidentes nas células [16].

A Figura 4 mostra, na forma de desenho esquemático, como os tipos de radiação solar atingem a pele humana, de que forma cada uma age e, conseqüentemente, os seus efeitos.

Figura 4 - Efeitos causados pelos raios UV solares à pele humana

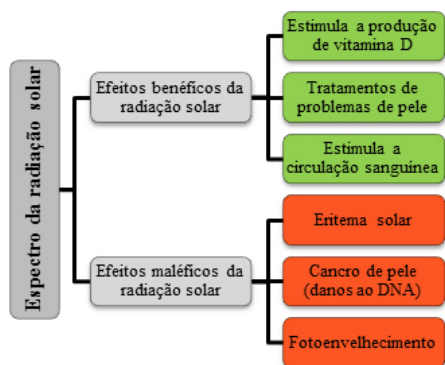


Fonte: [17].

Na Figura 4, observa-se que os raios UV do tipo A (315 - 400 nm) têm um maior potencial de penetração sobre a pele, podendo atingir a hipoderme, 3ª camada mais interior da pele, passando pela epiderme e derme. Seus efeitos são considerados cumulativos, ou seja, lesões permanentes e até alterações na molécula de DNA. Esses efeitos ocorrem poucas horas ou poucos dias após a exposição. Exemplos de efeitos cumulativos são: envelhecimento da pele (fotoenvelhecimento), rugas, manchas, câncer de pele (fotocarcinogênese) [18]. Já os raios UV do tipo B (280 - 315 nm) têm menor potencial de penetração sobre a pele, atingindo até a derme, e causam efeitos imediatos, como: eritema ou queimaduras da pele, bronzeamento, lesões das células Langerhans (responsáveis pela defesa imunológica da pele) e síntese de vitamina D [19].

A seguir, de forma simples, a Figura 5 apresenta um fluxograma representativo não só dos efeitos maléficos, mas também dos efeitos benéficos que a radiação solar pode trazer para a saúde humana, como a estimulação da produção de vitamina D, o tratamento de problemas de pele, como icterícia, vitiligo e psoríase, e a estimulação na melhora de circulação sanguínea.

Figura 5 - Fluxograma dos efeitos benéficos e maléficos à saúde humana causados pelos raios UV



Fonte: [20].

## 2.3 Monitoramento e controle da radiação solar

As ações dos seres humanos têm gerado inúmeros tipos de substâncias químicas e gases destrutivos que, ao atingirem a alta atmosfera, alteram o balanço atmosférico através da interação com a molécula de ozônio. Em termos de potencial destrutivo da camada de ozônio, merecem destaque os clorofluorcarbonos (CFCs).

Um grande impacto para todo o mundo foi a descoberta do “buraco” na camada de ozônio, pois uma das consequências da redução da concentração do ozônio estratosférico é o aumento da incidência da radiação UV na superfície terrestre, em especial de UVB. Desde a descoberta, pesquisas e negociações se passaram para que a primeira reunião geral sobre esse tema fosse promovida, em 1985. Esse encontro ficou conhecido como Convenção de Viena para a Proteção da Camada de Ozônio, e foi realizado na tentativa de proteger esse componente vital para a manutenção da vida na Terra. Contudo, o objetivo de reduzir a produção e principalmente a liberação de substâncias destruidoras do ozônio, como os CFCs, foi alcançado apenas através de acordos específicos que foram fechados em 1987, com o Protocolo de Montreal [5], ratificado mais tarde, em 1996, por 157 países comprometidos com seus requisitos [21].

Atualmente a redução da camada de ozônio paralisou, graças, sobretudo, às políticas de policiamento adotadas ao redor do planeta. Assim, a atmosfera atingiu uma estabilidade em seu nível de concentração de ozônio estratosférico [1]. Porém, apesar dos avanços nas pesquisas, a alta exposição aos raios UV pode causar diversos efeitos nos ecossistemas terrestres.

Com o aumento da exposição à radiação solar, problemas ecológicos podem ocorrer, uma vez que algumas espécies de organismos encontram-se continuamente expostas aos raios solares [22-23]. Também é sabido que a exposição acumulativa do ser humano à luz solar provoca desde vermelhidões e queimaduras (eritemas) até o desenvolvimento de câncer de pele [24].

Por essas razões, nas últimas décadas, inúmeros trabalhos têm focado no desenvolvimento de métodos de fotoproteção e de sensores para o monitoramento da exposição à radiação ultravioleta solar [25]. Contudo, poucos tem investigado o potencial que os polímeros semicondutores orgânicos apresentam para o uso em dosimetria dessa radiação — os dosímetros são equipamentos e sistemas utilizados para fornecer informações relacionadas à dose de radiação absorvida [26].

Com a necessidade do desenvolvimento de sensores indicadores de dose para o monitoramento de radiação solar, amplas investigações têm sido feitas sobre o uso polímeros conjugados como elemento ativo desses sensores [27]. O princípio de funcionamento desses dispositivos, de modo geral, é baseado na mudança de suas propriedades ópticas (cor) devido a processos fotoxidativos causados pela exposição à radiação [28].

Uma das medidas de fotoproteção mais utilizadas pelo ser humano é o filtro protetor solar, que, de acordo com a cor de pele, relaciona um Fator de Proteção Solar (FPS) — que não necessariamente tem relação com o tempo de exposição aos raios solares. A reaplicação de filtros protetores para proteção contra eritemas (queimaduras) e outras complicações causadas por essa radiação se daria em um intervalo de 2 horas de exposição [29].

Atualmente, não há relatos de dosímetros que utilizem polímeros conjugados como sensores para o monitoramento de radiação solar. Indústrias estão produzindo sistemas para monitoramento da radiação UV, mas o alto custo desses produtos os torna inacessíveis a grande parte da população mundial, sobretudo aos países subdesenvolvidos, que mais necessitam dessa informação [30, 31]. A Figura 6 apresenta alguns destes dispositivos.

Figura 6 - Dosímetros indicadores de índices UV disponíveis no mercado



Fonte: Do Autor.

Dessa forma, tendo em vista os altos índices de casos danosos à saúde humana advindos da exposição excessiva aos raios solares, principalmente em países subdesenvolvidos, bem como a falta de conscientização por parte da população sobre os malefícios e benefícios causados e sobre medidas fotoprotetoras, observa-se a necessidade de um sensor ideal para monitoramento da radiação solar que possa ser usado durante as atividades do dia a dia e possibilite a leitura em tempo real. Essa leitura em tempo real só é permitida, no caso estudado, pela mudança de cor do vermelho-laranja (emissão máxima em 555nm) ao transparente, que ocorre no sensor devido a sua estrutura dita conjugada, que, por meio da quebra de ligações, faz com que ligações do tipo vinílicas ( $C=C$ ) se tornem carbonílicas ( $C=O$ ), causando a sua oxidação. Para melhor entendimento, nos próximos itens deste capítulo serão apresentados os efeitos da radiação solar em polímeros conjugados.



## 2.4 Influência da radiação solar em polímeros conjugados

A radiação UV (295-400 nm) característica de um espectro contínuo, que constitui cerca de 5% da radiação solar total, é um componente perigoso, que inicia a maioria dos processos ao ar livre de fotólise dos polímeros, fotólise de hidroperóxidos e excitação de cromóforos [32]. Sendo assim, o aumento da intensidade da radiação UV ou do envolvimento da radiação UV-B mais enérgica abaixo de 295 nm em fontes de radiação artificiais acelera os fotoprocessos, mas pode também causar diferenças de tempo em mecanismos de degradação e de estabilização de durabilidade em polímeros. Ademais, existem fontes de radiações artificiais que fornecem espectros na região do UV, porém, reproduzem menores efeitos em relação aos efeitos da radiação natural. A luz visível (400-760nm) constitui de 39 a 53% da radiação solar terrestre. Ela aumenta a fotodegradação de polímeros por sensibilização dos cromóforos ou aditivos de absorção de luz visível [32, 33].

A radiação UV pode causar efeitos fotoquímicos dentro da estrutura dos polímeros que podem ser tanto benéficos como podem provocar a sua completa degradação. Quando expostos a luz solar na presença de oxigênio, os polímeros são degradados, mas as taxas de degradação fotooxidativa dependem fortemente de sua natureza química [34]. Durante o processo degradativo, ocorrem mudanças físicas e químicas no polímero, as quais levam a descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda de resistência mecânica. Tais fenômenos estão quase sempre associados a processos de cisão de cadeia e, em alguns casos, ocorrem também reticulações [35].

A fotodegradação é um processo que envolve a degradação do material através da presença de luz (visível), sobretudo de raios ultravioletas em uma atmosfera que contém oxigênio [36]. Certos tipos de polímeros não absorvem a radiação UV, já para outros, a utilização de estabilizadores, absorventes ou bloqueadores se torna uma boa alternativa para

evitar a degradação sob radiação UV. Ademais, resíduos catalisadores e outras impurezas presentes podem agir como receptores, ocasionando a degradação. Em muitas aplicações, a simples adição de um nível de aproximadamente 2% de carbono irá fornecer proteção para a estrutura através do processo de bloqueamento. Outros pigmentos, como dióxido de titânio, também podem ser efetivos [31].

## 2.5 Fotodegradação em polímeros conjugados

Degradação é o termo utilizado para evidenciar qualquer alteração química e física em alguma propriedade de um material. Em polímeros, a degradação pode ocorrer de várias formas, como polimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas, e ter diferentes causas, como a forma de processamento e de utilização dos polímeros [37]. Entretanto, apesar da atual situação de desenvolvimento dos polímeros conjugados, já citada, os processos responsáveis pela eficiência luminosa e pelo tempo de vida dos dispositivos luminosos orgânicos, até o momento, não são totalmente entendidos [38, 39].

A degradação em polímeros conjugados luminescentes limita sua utilidade, uma vez que ocorre a redução de sua eficiência luminosa e de seu tempo de vida, inviabilizando a sua competitiva aplicação no mercado [40]. Sendo assim, é necessária a total compreensão dos mecanismos ligados à degradação destes materiais [41].

Dentre os mecanismos estudados na literatura, destaca-se a fotoxidação da cadeia polimérica, que consiste na oxidação das ligações vinílicas ( $C=C$ ) e a conseqüente formação de ligações carbonílicas ( $C=O$ ), devido à presença de luz e oxigênio [26, 41-44]. Neste caso, o comprimento da conjugação efetiva da cadeia principal é reduzido, causando diminuição da intensidade e deslocamento dos espectros de absorção no UV-VIS e fotoluminescência para menores comprimentos de onda [43, 44, 45, 48].

Todavia, se por um lado o efeito da fotodegradação constitui atualmente uma barreira comercial para aplicações dos polímeros conjugados, por exemplo em *displays* luminosos, células fotovoltaicas e transistores (Figura 7), por outro lado, o controle desse efeito abre a possibilidade de uso desses compostos luminescentes como elementos ativos de dosímetros para radiação não ionizante com aplicações em monitoramento e controle da radiação UV solar [46] em que as mudanças na cor e nos espectros de absorção e emissão de polímeros luminescentes expostos à radiação são desejáveis, já que a mudança na sua coloração será o indicador da dose de radiação recebida [26].

Figura 7 - Dispositivos confeccionados utilizando-se polímeros semicondutores



Fonte: [47,49].

O próximo item trata de explicar as possíveis aplicações dos polímeros conjugados no desenvolvimento de dispositivos (sensores), como detectores de radiação.

## 2.6 Polímeros conjugados como sensores de radiação

A existência de dispositivos que indiquem a presença de um campo de radiação ou a dose emitida por uma fonte radioativa tem se tornado cada vez mais importante. Neste sentido, detectores de radiação à base de materiais poliméricos começaram a ser estudados a partir da década de 1950, principalmente com o poli(metilmetacrilato) [50]. Porém, somente na década de 1980 é que as pesquisas sobre o uso de polímeros como materiais sensíveis à radiação se intensificaram, através do desenvolvimento de dosímetros à base de poliacrilamida, poliálcoolvinílico e poliestireno. Nos anos seguintes, outros polímeros começaram a ser usados também em dosímetros.

Nesse contexto, os estudos referentes à degradação dos polímeros conjugados surgiram com grande potencial, uma vez que estes materiais apresentam variações nas suas propriedades ópticas quando expostos a radiação, possibilitando sua aplicação na dosimetria. Assim, a necessidade de monitoramento de radiação tornou-se uma chance de desenvolver novos sensores à base de materiais orgânicos luminescentes [40, 42]. Esses sensores possuem potencial para aplicação em diferentes situações, seja no dia a dia, no trabalho, no lazer ou no tratamento de doenças.

Pesquisadores vêm estudando o uso de semicondutores orgânicos, como o PPV e derivados, em detectores, por apresentarem visíveis mudanças em suas propriedades ópticas quando expostos a radiações [51, 52]. As vantagens da utilização destes materiais como sensores é a facilidade de fabricação, por serem baratos e por sua mudança de cor, que permite um acompanhamento em tempo real da incidência da radiação.

O MEH-PPV tem sido foco de estudo por apresentar mudança nas propriedades ópticas na região do visível quando exposto à radiação. Esta característica é crucial para a leitura de sensores à base desse material [40, 53].

Até o ano de 2005, as mudanças nas propriedades do MEH-PPV, quando exposto a radiação ionizante, só eram observadas para altas

doses (maiores que a escala de 1kGy). Foi quando BIANCHI *et al.* [42] monitoraram o efeito da radiação gama em soluções de MEH-PPV e concluíram que estas soluções podem ser usadas em ensaios de dosímetros simples, em um amplo intervalo de dose (de poucos Gys a kGys), o que é conveniente para inúmeras aplicações médicas.

Os dispositivos apresentam como princípio de funcionamento a mudança da coloração da solução de MEH-PPV. A Figura 8 apresenta as soluções de MEH-PPV em clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) utilizadas no estudo e a confecção destes dispositivos, antes e após diferentes tempos de exposição à radiação, podendo facilmente ser observada a mudança de cor da solução.

Figura 8 - Solução de MEH-PPV/Alq3 antes e depois da exposição à radiação



Fonte: [54].

Com os estudos realizados sobre a degradação do MEH-PPV quando exposto à radiação, o presente trabalho propõe a utilização deste polímero como principal material para monitoramento da exposição aos raios solares, sendo a degradação deste polímero induzida pela radiação a base do princípio de operação do sensor.

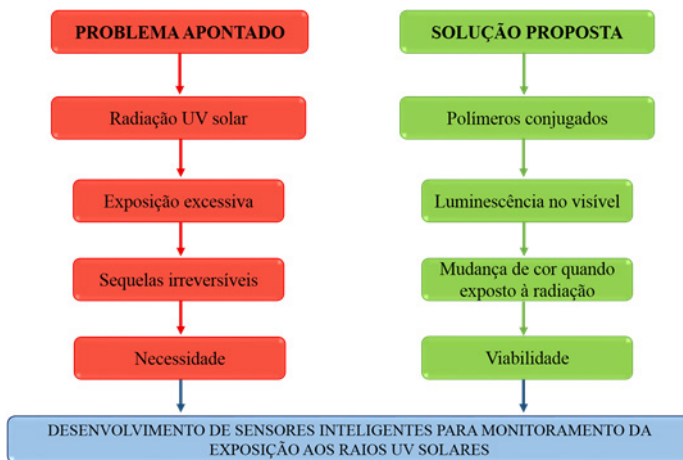
De forma geral, neste capítulo foi apresentada a importância e a necessidade do monitoramento das doses de radiação, utilizadas hoje em diversas aplicações. Foram também discutidos aspectos relacionados às características de polímeros conjugados, como a estrutura, a lumi-

nescência e a fotoxidação destes materiais. Por fim, através do que foi apresentado, foi demonstrada a grande importância do desenvolvimento e estudo de materiais para utilização no monitoramento da radiação solar, para o desenvolvimento de sensores de radiação, podendo, assim, propiciar a obtenção de um novo sistema, que seja flexível (podendo ser colocado junto ao corpo e vestimentas), tenha baixo custo, seja de fácil leitura e apresente resposta (imagem ou frase) em tempo real.

Os sistemas estudados neste trabalho foram confeccionados utilizando-se o Ecoflex<sup>®</sup>, por ser um polímero flexível, versátil e de baixo custo; o plastificante DOP, que permite alterar as propriedades mecânicas do Ecoflex<sup>®</sup> de modo a permitir que o material seja ainda mais maleável e transparente; além do polímero luminescente MEH-PPV, que, devido a sua degradação quando exposto à radiação solar, apresenta alteração de cor, tornando possível a confecção de um sensor que tenha resposta observada em tempo real.

O próximo capítulo mostra os equipamentos e métodos de caracterização utilizados para a confecção dos sistemas em estudo neste trabalho. A Figura 9 ilustra, em forma de diagrama, os principais temas abordados neste capítulo. O estudo e compreensão destes temas é indispensável para o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 9: Diagrama evidenciando os temas abordados neste capítulo, tal como a relação entre eles



Fonte: Do Autor.

# **CAPÍTULO 3**





# EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentadas breves descrições dos equipamentos e dos procedimentos experimentais utilizados nas caracterizações estruturais, ópticas e mecânicas dos sistemas preparados e utilizados ao longo desse trabalho. Para tanto, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para acompanhamento da mudança estrutural das amostras do sistema Ecoflex®/DOP/MEH-PPV com o aumento do tempo de exposição à radiação; medidas de espectroscopia de absorção no Ultravioleta/Visível (UV/Vis), para avaliação das mudanças obtidas nos espectros de absorção dos sistemas Ecoflex®/DOP/MEH-PPV com diferentes tempos de exposição à radiação solar; medidas de espectroscopia de fotoluminescência (PL), para obtenção dos espectros de fotoluminescência e verificação das respostas ópticas do sistema à radiação; além de Ensaio Mecânicos (EMIC) no módulo de tração, para avaliar a influência do plastificante nas propriedades mecânicas do sistema.

## 3.1 Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Nicolet 560

As alterações nas propriedades estruturais dos sistemas foram estudadas por meio de medidas de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos polímeros foram obtidos utilizando um espectrômetro com Transformada de Fourier Agilent Technologies Cary 630 com resolução nominal de 2 cm<sup>-1</sup>, capaz de gerar espectros de infravermelho que abrangem a região

de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . Em especial, por meio dessa esta técnica, foram caracterizados os compostos Ecoflex<sup>®</sup>, Ecoflex<sup>®</sup>/DOP e Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV, em solução e em filmes, para facilitar o entendimento dos espectros.

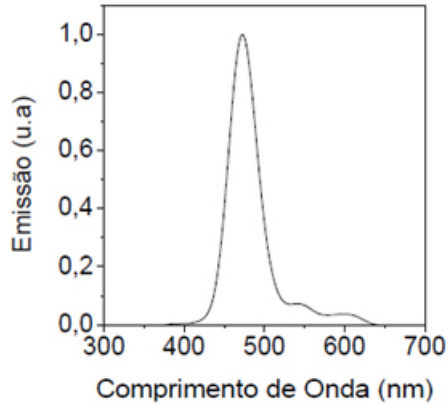
### 3.2 Espectrofotômetro UV-VIS série 1650 - SHIMADZU

Para estudar o efeito da radiação UV nas propriedades de absorção do sistema, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção. Os espectros de absorção na região do UV-VIS foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando-se o espectrômetro UV-VIS SHIMADZU série 1650, com faixa de operação de 190 – 1100 nm. Este equipamento possui duplo feixe, capaz de operar na faixa de 190 a 1100 nm, com boa resolução espectral e banda de passagem de 1 nm. Para a realização das medidas do espectro de absorção das amostras, o equipamento operou no modo espectral, com varredura do espectro de 400 nm a 800 nm à temperatura ambiente.

### 3.3 Espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000

Para estudar o efeito da radiação na fotoluminescência do sistema, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência utilizando o Espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000 acoplado a um LED azul com pico de emissão máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em torno de 470 nm como fonte de excitação das amostras. A Figura 10 mostra o espectro de emissão do LED utilizado, o qual apresenta região de sobreposição com os espectros de absorção do MEH-PPV. Tal sobreposição justifica sua utilização neste trabalho.

Figura 10: Espectro de emissão do LED utilizado para excitação do sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV



Fonte: Do Autor.

### 3.4 Diagrama de Cromaticidade

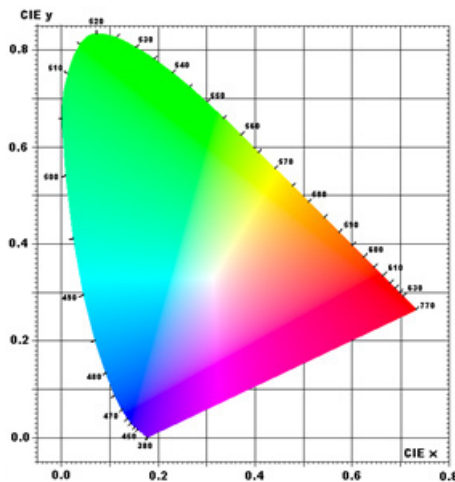
Para obtenção de diagramas de cromaticidade dos sistemas luminescentes, a partir das coordenadas cromáticas obtidas através dos espectros de fotoemissão dos próprios sistemas, foi utilizado o software Color Calculator, desenvolvido pela empresa Radiant Imaging, disponível gratuitamente [55]. Para a representação das cores do sensor de radiação, foi escolhido o sistema XYZ de cores primárias da CIE (Comissão Internacional de Iluminação), o qual descreve as cores por meio de 3 cores primárias virtuais X, Y e Z. A escolha do sistema se deu por sua simplicidade e possibilidade de representação das cores por meio de diagrama de cromaticidade. Nesse sistema, as cores (C) são expressas pela seguinte equação:

$$C=X+Y+Z(3.1)$$

onde X, Y e Z, são as quantidades das cores primárias necessárias para elucidar a cor desejada.

O software fornece o diagrama de cromaticidade quando lhe são dadas as coordenadas x e y de uma determinada cor. O traçado dos valores normalizados de x e y para as cores no espectro visível resulta em uma curva, ilustrada na Figura 11, conhecida como Diagrama de Cromaticidade, na qual são marcados os pontos que representam as cores iniciais e finais dos sistemas, a fim de tornar a cor observada uma medida mensurável.

Figura 11 - Diagrama de Cromaticidade



Fonte: Do Autor.

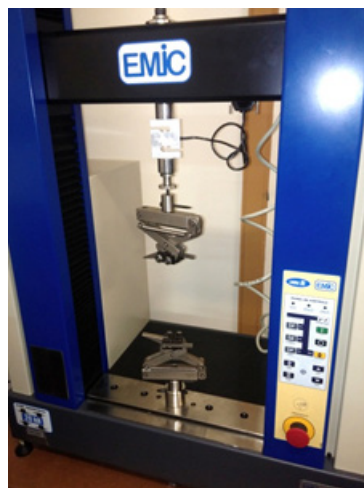
### 3.5. Ensaios Mecânicos EMIC DL2000

O comportamento mecânico é um parâmetro considerável na análise e distinção de materiais, pois relaciona-se à resposta que o material apresenta aos esforços externos aos quais o material está sujeito. Os ensaios mecânicos associam a tensão aplicada ao corpo de prova à deformação que o corpo apresenta até a sua ruptura. Uma vez obtidos os dados, podem ser destacadas as medidas de rigidez do material (módulo

elástico), as medidas de deformação irreversível e a energia que o corpo absorve até a sua fratura.

As medidas de comportamento mecânico foram realizadas através das características associadas ao comportamento mecânico das amostras de PBAT, PBAT/DOP e PBAT/DOP/MEH-PPV, quanto ao módulo de elasticidade e deformação total até a sua ruptura. O equipamento usado para a realização dos ensaios mecânicos foi o equipamento Universal de Ensaios Mecânicos EMIC DL2000 (Figura 12). Foi utilizado o software Tesc 4.0 para a interface, acoplado ao equipamento. Todas as características e parâmetros dos ensaios mecânicos estão de acordo com as normas regulamentadoras ASTM.

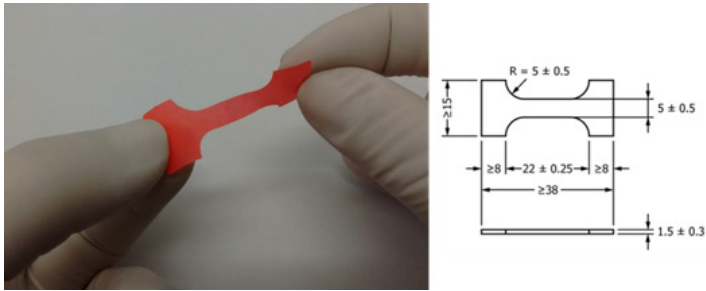
Figura 12: Máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL2000.



Fonte: Do Autor.

As amostras foram submetidas ao ensaio de tração mecânica, considerando as dimensões indicadas pela norma ASTM D 1708-13 [56]. A partir desta norma, foram estabelecidas as dimensões dos corpos de prova, as dimensões das garras, bem como os parâmetros de velocidade (5 mm/min). Para tanto, utilizou-se junto ao equipamento uma célula de carga de 50 kgf. A Figura 13 mostra o corpo de prova e as dimensões usadas para o ensaio mecânico.

Figura 13: - Corpo de prova da amostra Ecoflex®/DOP/MEH-PPV e as suas dimensões em milímetros (mm), de acordo com a norma ASTM D1708-13



Fonte: Do Autor.

Para a fixação dos corpos de prova no equipamento, foram utilizados porta-amostras compatíveis com cada uma das normas, como mostra a Figura 14.

Figura 14 - Porta-amostras utilizado para ensaios mecânicos

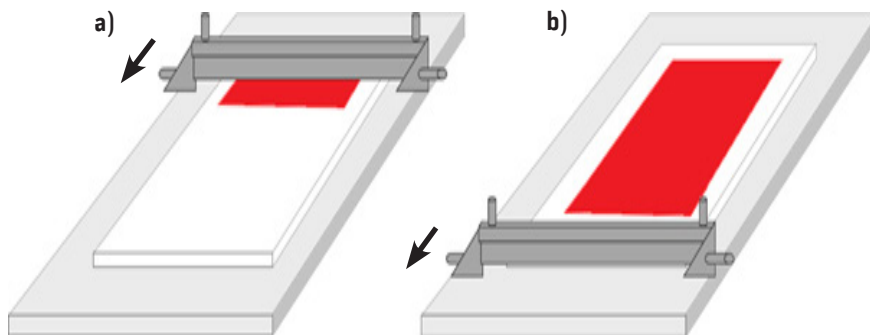


### 3.6 Processamento de filmes por revestimento *wire-bar coating*

O revestimento por *wire-bar coating* é um método simples de deposição para a preparação de filmes com grandes áreas a baixo custo. Essa técnica apresenta muitos benefícios, incluindo: o controle da velocidade de espalhamento e solidificação e da temperatura de deposição; a compatibilidade com substratos flexíveis; a capacidade para uma vasta gama de tamanhos de substrato, a partir de dezenas de milímetros a centímetros; além de um elevado grau de reprodutibilidade do revestimento [57]. A Figura 15 apresenta o princípio de funcionamento da técnica.



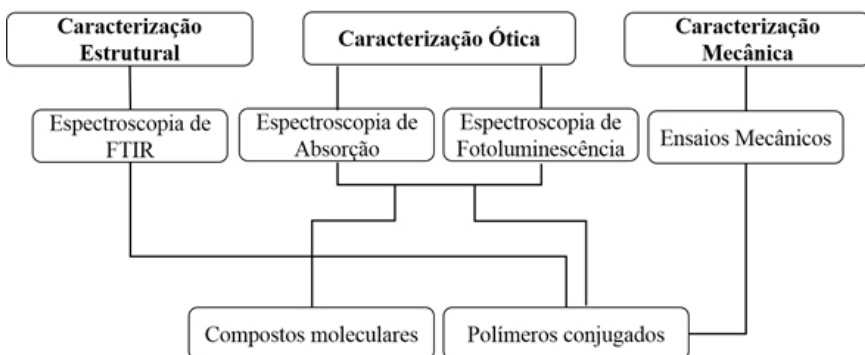
Figura 15: Desenho representando o princípio de funcionamento da técnica de revestimento por *wire-bar coating*.



O ajuste fácil da espessura desejada para o espalhamento uniforme da solução, em conjunto com as diferentes velocidades, é feito nos lados esquerdo e direito superiores da barra de espalhamento acoplada junto ao equipamento. A vantagem da utilização deste equipamento é a homogeneidade das amostras, que apresentam linearidade na resposta dose e igual comportamento ótico.

Em resumo, neste capítulo foram apresentados os equipamentos e procedimentos usados na fabricação e caracterização das amostras em solução e filmes fabricados neste trabalho. A título de ilustração, a Figura 16 mostra um breve esquema do desenvolvimento das caracterizações realizadas.

Figura 16: Fluxograma representando as técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos moleculares e dos polímeros conjugados



Fonte: Do Autor.



# **CAPÍTULO 4**



# MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais escolhidos e os métodos utilizados no preparo das soluções e das amostras dos sistemas poliméricos confeccionados e estudados neste trabalho: o sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP e o sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV. São apresentadas desde as principais características e propriedades que levaram à escolha dos materiais utilizados até os métodos empregados na preparação das amostras e na confecção do sensor.

## 4.1 Reagentes ou compostos utilizados

Neste trabalho foi utilizado como material ativo do sistema luminescente desejado o poli[2-metóxi,5-(2-etilhexiloxi)-*p*-fenilenovinileno] (MEH-PPV), dissolvido em clorofórmio — ambos adquiridos comercialmente da empresa Sigma Aldrich. Também foram utilizados um material flexível, biodegradável e biocompatível, o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), mais conhecido como Ecoflex<sup>®</sup>, e o plastificante ftalato de dioctila (DOP), utilizado como aditivo capaz de alterar as propriedades ópticas e estruturais da matriz de Ecoflex<sup>®</sup>. Ambos foram adquiridos comercialmente da empresa Basf.

Os estudos foram realizados a partir da exposição do material à radiação solar, para estudar as mudanças nas propriedades ópticas e estruturais do sistema. O MEH-PPV foi escolhido por apresentar emissão, quando excitado com radiação azul, na região do vermelho-laranja, ou seja, em 520 - 700 nm, com máximo de emissão em torno de 600 nm, e absorção na faixa de 350 – 600 nm, com máximo de absorção em torno de 450 nm [40].

Além disso, como matriz do sistema, foi idealizado o uso de um polímero que apresentasse transparência na região visível do espectro

eletromagnético, para que, assim, sua utilização não prejudicasse as propriedades ópticas dos polímeros luminescentes. O polímero escolhido para ser a matriz do sistema foi o PBAT/Ecoflex<sup>®</sup>, por ser uma matriz relativamente transparente, que não influenciaria nas propriedades ópticas do material ativo do sensor, além de ser flexível, biocompatível, biodegradável e atóxico.

O plastificante DOP foi adicionado aos materiais poliméricos porque melhora a flexibilidade e a maleabilidade, assim como a aplicabilidade desse material, considerando que, com a incorporação desses aditivos, pode-se atingir praticamente quaisquer propriedades mecânicas desejadas.

A seguir, serão descritos detalhadamente todos os materiais escolhidos. Para facilitar a compreensão, nos próximos itens será apresentado o polímero usado como matriz do sistema, o aditivo incorporado neste polímero para alterar suas propriedades mecânicas e, em seguida, será apresentado o material fluorescente, usado como material ativo, que responderá à radiação.

#### *4.1.1 Polibutileno adipato-co-tereftalato – PBAT/Ecoflex<sup>®</sup>*

O Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um copolímero biocompatível, biodegradável e compostável sintético com alta produção e comercialização desde 2000 pela empresa BASF (Alemanha). Tais características são importantes, uma vez que materiais biocompatíveis podem ser utilizados no corpo humano. Por serem biodegradáveis e compostáveis, contribuem para a natureza quando descartados.

Mais conhecido como Ecoflex<sup>®</sup>, é um polímero considerado totalmente biodegradável [58]. A partir dele surgiram variações, como o Eco-bras<sup>®</sup> e o Ecovio<sup>®</sup>. É flexível e possui maior alongamento na ruptura que a maioria dos poliésteres biodegradáveis [59], tais como o ácido polilático (PLA), apresentando excelentes propriedades para a extrusão de filmes [60]. A parte alifática é responsável pela sua biodegradabilidade, e

a parte aromática fornece boas propriedades mecânicas comparadas com outros polímeros [61].

O polímero pode ser processado por técnicas convencionais de processamento de termoplásticos, e até o momento, tem sido utilizado para a fabricação de filmes para aplicações agrícolas, filmes laminados para embalagens de alimentos rígidos e sacos plásticos [58].

Por meio de certificações europeias (EN13432) e norte-americanas (ASTM6400), a eficiência do Ecoflex® foi comprovada, evidenciando a sua biodegradabilidade e compostabilidade. Por este polímero apresentar autossustentabilidade, e por ser biocompatível com inúmeros tipos de materiais, a sua utilização em substituição aos materiais com maior tempo de degradação pode ser intensificada visando produzir produtos que causem menor impacto ambiental quando descartados no meio ambiente [63]. A degradação total deste material, quando presente no meio ambiente, geralmente ocorre em até 4 semanas. A Figura 17 mostra os estágios dessa degradação [62, 63].

Figura 17 - Estágios de biodegradação de um filme de PBAT em solo, durante 4 semanas

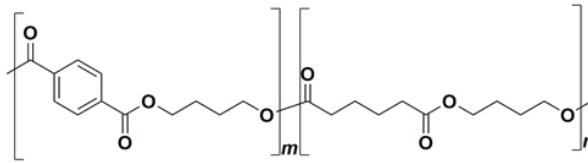


Fonte: [63].

Por apresentar boas propriedades mecânicas, térmicas, e físico-químicas, o Ecoflex® pode ser processado da mesma maneira que os plásticos convencionais, por exemplo, via extrusão, chapas, monofilamentos, sopro, termoformação a vácuo, injeção e colaminação com papel. Foi desenvolvido a partir da associação de ácido tereftálico, 1,4-butanodiol e ácido adípico, resultando em um copoliéster aromático, com a estrutura apresentada na Figura 18.



Figura 18 - Fórmula estrutural do poli(butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT/Ecoflex®



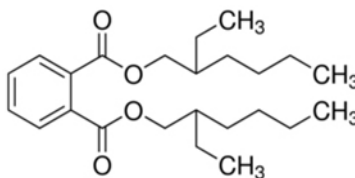
Fonte: [64].

Um plastificante foi adicionado ao sistema de Ecoflex®, a fim de conferir maior maleabilidade, ductibilidade e transparência. Quimicamente, isto ocorre devido a uma incorporação interna do plastificante no polímero. Neste processo, o plastificante é covalentemente ligado à cadeia polimérica, através de ligações primárias. Seu efeito se reflete através de grupamentos volumosos que, por meio de impedimento estéreo, diminui as interações intermoleculares, tornando este efeito permanente no polímero [65]. Neste sentido, o próximo item trata de explicar o que é o plastificante DOP e justificar a sua escolha para a confecção do sistema.

#### 4.1.2 Ftalato de dioctila - DOP

Plastificantes são moléculas relativamente pequenas e de baixa massa molar. Essas espécies químicas são adicionadas aos materiais poliméricos com intenção de melhorar, principalmente, a flexibilidade e a maleabilidade de materiais rígidos, assim como a aplicabilidade desse material, considerando que, com a incorporação destes aditivos, pode-se atingir praticamente quaisquer propriedades mecânicas desejadas. Este plastificante possui fórmula molecular ( $C_{24}H_{38}O_4$ ) e estrutura química mostrada na Figura 19.

Figura 19 - Fórmula estrutural do ftalato de dioctila



Fonte: [66].

A utilização do plastificante DOP juntamente com o Ecoflex<sup>®</sup> causou uma melhora em sua flexibilidade e maleabilidade. Um outro resultado desejável obtido foi a melhora em sua transparência.

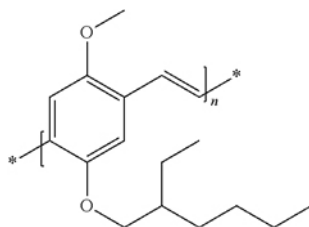
Para que este sistema pudesse ser utilizado como um sensor de leitura em tempo real para doses de radiação UV, foi necessário introduzir nele um material que respondesse à radiação com a mudança de cor. E o material utilizado como princípio ativo de funcionamento para o sistema luminescente desenvolvido neste trabalho foi o poli[2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno](MEH-PPV). O item seguinte evidencia suas principais características e a razão de ter sido escolhido para utilização na confecção deste sistema.

### 4.1.3 Poli(2-metóxi,5-etil(2-hexilóxi)p-fenilenovinileno) - MEH-PPV

O MEH-PPV é um polímero conjugado, derivado solúvel do poli (*p*-fenilenovinileno) - PPV, que possui fórmula molecular  $(C_{18}H_{28}O_2)_n$ , e cuja estrutura química é apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Fórmula estrutural do poli[-5-metoxi-2(2<sup>o</sup>-etiloxi)-p-fenileno-vinileno] -

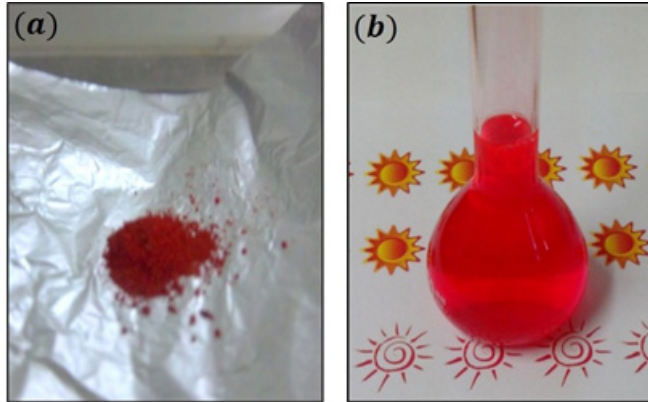
MEH-PPV



Fonte: [67].

Na Figura 20, observa-se que a cadeia polimérica principal do MEH-PPV é composta por alternâncias entre ligações C-C e C=C que proporcionam propriedades luminescentes interessantes a este polímero [38, 44]. De acordo com especificações do fabricante, o MEH-PPV apresenta massa molar entre 70.000 a 100.000 g/mol e intensidades máximas de absorção e emissão em torno de 495 nm e 555 nm, respectivamente [68]. A Figura 21 apresenta a foto do MEH-PPV em forma de pó (Figura 21-a) e solubilizado em clorofórmio (Figura 21-b), sob luz ambiente.

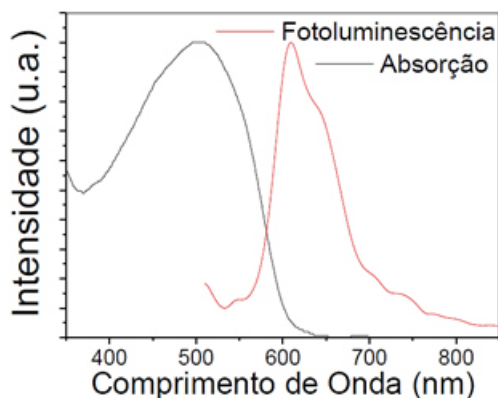
Figura 21 - Solução de MEH-PPV (a) em pó e (b) em clorofórmio sob luz ambiente



Fonte: Do Autor.

O MEH-PPV apresenta boa solubilidade em clorofórmio, permitindo a fabricação de filmes finos e ultrafinos por meio de técnicas simples e de baixo custo, como técnicas de espalhamento por rotação (*spin coating*), espalhamento (*casting*) e *wire bar* [69]. Uma das vantagens de utilizar o MEH-PPV como elemento ativo de dispositivos eletrônicos orgânicos é o fato de esse material ser atualmente bastante explorado para fins de aplicações em células fotovoltaicas, diodos emissores de luz e displays luminosos [40, 70-72]. A Figura 22 mostra o espectro de absorção (ABS) na região UV-Vis e de fotoemissão (PL) do MEH-PPV solubilizado em clorofórmio excitado com luz proveniente de um LED azul (440 - 500 nm com intensidade máxima em 462 nm).

Figura 22 - Espectros de absorção e fotoemissão de solução de MEH-PPV em clorofórmio



Fonte: [41].

Na Figura 22, verifica-se que a solução de MEH-PPV apresenta máximos de absorção em torno de 510 nm e de emissão em torno de 620 nm. Quando exposto à radiação, esse polímero apresenta, em seus espectros de absorção e de emissão, mudanças em suas formas e intensidades devido, principalmente, a efeitos de fotoxidação da cadeia polimérica principal [26, 41-44]. Estudos na literatura mostram que as ligações vinílicas (C=C) são oxidadas pela exposição do MEH-PPV à radiação na presença de oxigênio, ocorrendo a formação de carbonilas (C=O). Porém, de acordo com outros estudos, ocorre também a formação e cisão de outras ligações em sua cadeia polimérica.

Resultados de FTIR e RMN mostraram que ocorre a substituição das ligações vinílicas por ligações carbonilas de ésteres aromáticos e aldeídos na cadeia polimérica principal, assim, tanto a conjugação quanto a quebra da cadeia polimérica do MEH-PPV são induzidas pela exposição deste material à radiação [40]. A principal consequência deste efeito é o deslocamento dos espectros para menores comprimentos de onda ( $\lambda$ ), o que resulta em uma alteração na coloração do material [41]. Para o desenvolvimento de sensores, esse efeito é de suma importância, uma vez que permite associar a cor do polímero com a dose de radiação a qual ele foi exposto [46].

Muitos estudos têm como foco a compreensão dos efeitos de fotoxidação do MEH-PPV como a principal motivação para o desenvolvimento de sensores que respondem quando expostos à radiação, sendo que a mudança em sua cor e em seus espectros de absorção e fotoemissão induzidos por radiação motiva o seu uso na confecção de dispositivos interativos que correlacionam dose-cor como princípio de operação [26].

## 4.2 Preparo das amostras

Para a confecção dos sistemas, foram inicialmente preparadas soluções de MEH-PPV e Ecoflex<sup>®</sup> solubilizados em clorofórmio. A partir da solução do Ecoflex<sup>®</sup>, soluções com a adição do plastificante DOP foram confeccionadas. Após ser encontrada a melhor proporção do sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP para as propriedades desejadas, soluções de Ecoflex<sup>®</sup> em clorofórmio, com uma proporção fixa de DOP, foram preparadas, além de uma outra solução, contendo o polímero luminescente MEH-PPV. Estas soluções foram depositadas em substrato de papel com figuras impressas a jato de tinta. As amostras foram formadas via técnica *Wire-bar coating*.

### 4.2.1 Soluções de Ecoflex<sup>®</sup> e do sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP

As soluções de Ecoflex<sup>®</sup> foram preparadas em clorofórmio com a concentração de 0,2 g/mL. A partir destas soluções, foram preparados sistemas com adição de 20 mL de DOP a cada 100 mL da solução de Ecoflex<sup>®</sup>, além de uma amostra sem o plastificante.

Inicialmente as amostras foram preparadas pela deposição das soluções de Ecoflex<sup>®</sup> em clorofórmio sobre placas de vidro, com espessura de 5 mm e dimensões de 280 mm x 200 mm. Para formar o filme, utilizou-se a técnica de espalhamento *wire-bar coating* com diferentes ajustes

(0,25 mm, 0,5 mm e 1,0 mm), possibilitando encontrar a espessura ideal e uniforme para o sistema. Similarmente, as soluções de Ecoflex® contendo DOP foram depositadas e espalhadas. Após o espalhamento sobre os substratos, as amostras foram tampadas até a completa evaporação do solvente para a formação do sistema. A Figura 23 mostra o espalhamento e formação das amostras de Ecoflex®.

Figura 23 - Placa de vidro utilizada para deposição da solução de Ecoflex®



Fonte: Do Autor.

Logo após as amostras serem preparadas, vertidas sobre o substrato, espelhadas via técnica *wire-bar coating* e tampadas para evaporação do solvente, foram obtidos os filmes para estudo. O resultado final mostra que o filme de Ecoflex® em clorofórmio tem aparência opaca. Essas propriedades, porém, não apresentam as características físicas almejadas para a confecção do sensor desejado, uma vez que, para que a informação impressa seja visualizada, seria necessário ter um material transparente.

## 4.2.2 Soluções e sistema de MEH-PPV

Após o preparo e estudo das amostras dos sistemas de Ecoflex® e Ecoflex®/DOP, foram confeccionados sistemas de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV. Para a fabricação das amostras do sistema com o polímero luminescente, foi preparada uma solução de Ecoflex®/DOP em clorofórmio (100 mL), com adição de 20 mL de DOP, assim como descrito no item 4.2.1.

Simultaneamente, foi preparada uma solução de MEH-PPV em clorofórmio, em que foi pesada a massa necessária do composto (20 µg) para a confecção de uma solução de 20 mL com concentração de 1:1. Desta solução, 10 mL foram transferidos para um balão volumétrico de 50 mL e o volume foi completado com 40 mL da solução do sistema de Ecoflex®/DOP.

Após o preparo, a solução foi depositada em placas de vidro, para evaporação do solvente e formação das amostras do sistema luminescente, via técnica *wire-bar coating*. As amostras obtidas foram retiradas das placas de vidro e recortadas para serem estudadas.

A qualidade dos filmes deste trabalho dependeu fortemente de parâmetros como temperatura, concentração da solução e solventes utilizados. É importante que, após o espalhamento das soluções nos substratos, estes sejam tampados, para que o processo de evaporação do solvente seja realizado de forma lenta e gradual, para uma formação uniforme e para que não haja condensação de gotas de água devido à alta pressão de vapor do clorofórmio.

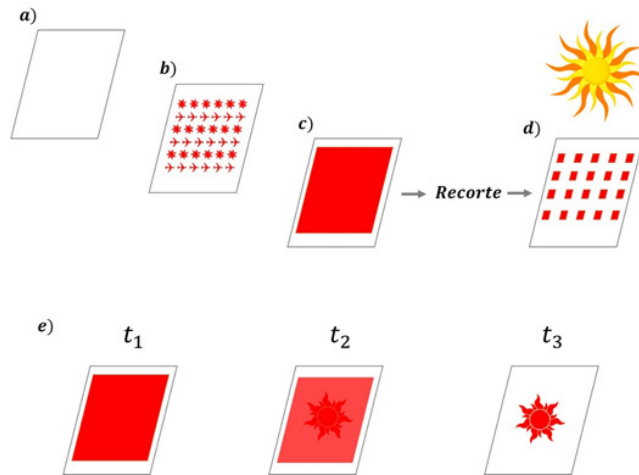
Neste trabalho, a evaporação do solvente foi realizada a temperatura ambiente, devido à alta volatilidade do clorofórmio. Contudo, todo o processo de obtenção de filmes foi realizado na ausência de luz, para evitar a degradação dos materiais. Assim, a fabricação do sensor, desde a preparação do substrato até sua exposição à radiação e consequente degradação, é mostrada no item a seguir.



## 4.3 Fabricação do sensor de acúmulo de dose de radiação solar

Para a fabricação do sensor, inicialmente foi feita a escolha das imagens impressas e, conseqüentemente, a limpeza e o preparo do substrato adesivo de papel. Após o preparo, soluções do sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV foram depositadas sobre o substrato e espalhadas uniformemente pela técnica *wire-bar coating*. Uma vez obtidos os filmes, após total evaporação do solvente, eles foram recortados e colocados sob exposição da radiação solar, como mostrado na Figura 24. Nessa figura, observa-se o papel adesivo (Figura 24-a) utilizado como substrato para a confecção do sensor, passando por impressão a jato de tinta de desenhos diversos (Figura 24-b). Por meio da técnica *wire-bar coating* foi feito o espalhamento da solução Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV (Figura 24-c). Após a evaporação do solvente e completa secagem dos filmes sobre o substrato (Figura 24-d), eles foram recortados e expostos à radiação solar e analisados por tempo de exposição (Figura 24-e), sendo  $t_1 = 0$  h o tempo inicial de exposição,  $t_2 = 1$  h quando começa a apresentar a figura, e  $t_3 = 2$  h o tempo de exposição final, quando a figura é facilmente observada.

Figura 24 - Desenho esquemático das etapas de fabricação dos sensores



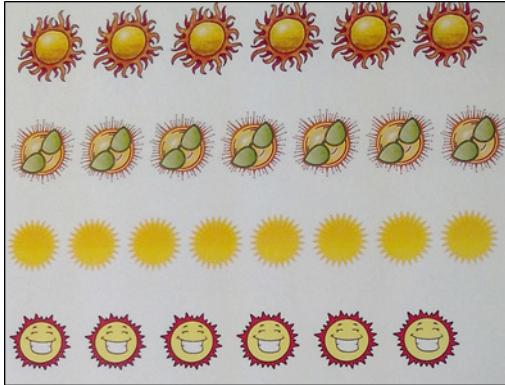
Legenda: Utilizando (a) papel autoadesivo como substrato, (b) finas camadas de figuras são impressas sob (c) filmes finos de MEH-PPV. Os filmes são recortados, (d) expostos à radiação solar e (e) analisados por tempo de exposição.  
Fonte: Do Autor.

### 4.3.1 Preparo do substrato

Para o preparo dos substratos, inicialmente foi escolhido um substrato flexível, autossustentável, autoadesivo e de custo relativamente baixo. Os substratos autoadesivos de papel foram obtidos da empresa Imprimaster Etiquetas Autoadesivas LDTA, com dimensões de 216 mm x 280 mm e espessura de 200  $\mu\text{m}$ , compatíveis com formatos de papel A4.

Após a escolha do substrato, figuras diversas com cores que se sobrepunham às cores do polímero luminescente MEH-PPV foram selecionadas e, por impressão a laser, foi confeccionada uma fina camada de figuras. A Figura 25 mostra o substrato com a fina camada de figuras impressas.

Figura 25 - Substrato de papel autoadesivo com figuras impressas

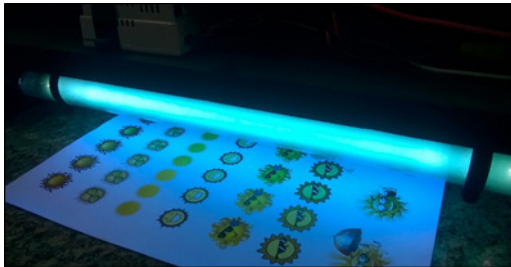


Legenda: Tais figuras serão usadas como informações aos usuários do sensor após uma certa dose de exposição à radiação.

Fonte: Do Autor.

Posteriormente, para uma otimização na estabilidade do sensor e melhor aderência das soluções, o substrato foi levado à câmara de UV ozônio e exposto à radiação UVC artificial, gerada por lâmpadas de vapor de mercúrio, como mostrado na Figura 26.

Figura 26: Substrato sob tratamento químico por lâmpada UV ozônio (UVC)



Fonte: Do Autor.

Essas lâmpadas são geralmente utilizadas na esterilização por ultravioleta em hospitais, clínicas, laboratórios e indústrias alimentícias há mais de 50 anos [73]. Possuem comprimento de onda em torno de 254 nm, o que é muito próximo ao comprimento de onda germicida de 264 nm [74].

Com a exposição à radiação UVC, as características de aderência e uniformidade das soluções sofrem uma boa melhora, contribuindo para a fabricação do sensor.

### 4.3.2 Degradação das amostras

Nas etapas finais de fabricação, utilizou-se a técnica por revestimento *wire-bar coating* para o espalhamento da solução do sistema Ecoflex®/DOP/MHE-PPV sobre o substrato de papel adesivo. A espessura do substrato (200 µm) foi utilizada como base para o ajuste da linha de base da barra. Em seguida, a partir desta, foi ajustado à altura de espessura de 1 mm e a velocidade foi fixada em 1 metro por minuto (m/min). Assim, 15 mL da solução de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV foram depositados sobre o substrato de papel para o espalhamento e, em seguida, o filme foi tampado para a lenta evaporação do solvente e conseqüente formação uniforme do filme fino de Ecoflex®/DOP/MHE-PPV.

A Figura 27 mostra o substrato após o processo de espalhamento da solução polimérica e secagem do filme.

Figura 27 - Deposição e formação do filme de PBAT/DOP/MEH-PPV em papel via técnica *wire-bar coating*



Fonte: Do Autor.

Após confeccionados, os sensores foram expostos à radiação solar, com índice de medida de radiação ultravioleta (IUV) igual a 7, em temperatura ambiente. A Tabela 1 mostra os índices UV e suas categorias para a exposição solar segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS).

Tabela 1 - Categorias e índices UV, segundo recomendação da OMS sobre os riscos de exposição

Categoria	Índice
Baixo	$\leq 2$
Moderado	3 a 5
Alto	6 a 7
Muito Alto	8 a 10
Extremo	$\geq 11$

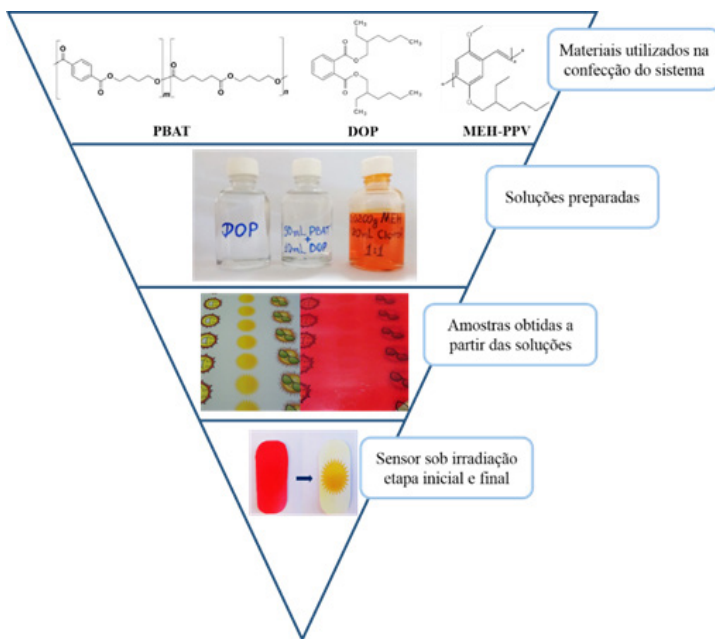
Fonte: [75]

A exposição dos sensores à radiação solar foi feita em temperatura ambiente, com o tempo máximo de exposição de 120 min, sendo que tal tempo de exposição, segundo os fabricantes, é equivalente ao tempo necessário para a reaplicação de filtros de proteção solar [76].

Em resumo, este capítulo mostrou a escolha dos materiais e suas principais propriedades, a preparação das soluções de Ecoflex<sup>®</sup>, Ecoflex<sup>®</sup>/DOP e Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV, o tratamento do substrato, a deposição e formação das amostras, e a obtenção do sensor desejado — capaz de responder ópticamente à exposição à radiação.

A Figura 28 mostra um breve esquema do desenvolvimento do trabalho, desde a escolha dos materiais utilizados até a obtenção do material proposto.

Figura 28 - Esquema representativo do desenvolvimento do presente trabalho



Legenda: Em 1, são apresentadas as fórmulas dos materiais utilizados para a fabricação do sensor; em 2, são apresentadas as soluções de DOP e as soluções de Ecoflex®/DOP e Ecoflex®/DOP/MEH-PPV solubilizadas em clorofórmio; em 3, temos o substrato sem e com o filme polimérico Ecoflex®/DOP/MEH-PPV; e em 4, é apresentada a fase final da fabricação do sensor, evidenciando sua faixa de operação, antes e após 2 h de exposição à radiação solar.



# **CAPÍTULO 5**





# RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados resultados experimentais da caracterização estrutural do Ecoflex<sup>®</sup> com adição de DOP para a análise da influência deste plastificante nas propriedades físicas do Ecoflex<sup>®</sup>. Ademais, são apresentados os resultados obtidos a partir de medidas de espectroscopia de absorção e de fotoluminescência do sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV, além de resultados obtidos a partir de medidas mecânicas das estruturas de Ecoflex<sup>®</sup>, Ecoflex<sup>®</sup>/DOP e Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV. São apresentadas também discussões sobre as propriedades ópticas do sistema e seu grande potencial para utilização em monitoramento de radiações UV.

## 5.1 Espectroscopia de FTIR

Para a caracterização química, via espectroscopia de absorção no infravermelho, foram analisadas tanto as soluções quanto os filmes. Os espectros de absorção na região do infravermelho são mostrados nas Figuras 29 e 30. As bandas observadas nos espectros bem como os grupos funcionais aos quais elas são relacionadas são apresentados para as amostras dos sistemas de Ecoflex<sup>®</sup>, Ecoflex<sup>®</sup>/DOP e Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV.

Iniciou-se a caracterização estrutural pela análise via espectroscopia de absorção no infravermelho da solução de Ecoflex<sup>®</sup> solubilizado em clorofórmio. Através dessa análise, foi possível observar bandas de absorção associadas à deformação fora do plano C-Cl ( $665\text{-}742\text{ cm}^{-1}$ ); uma deformação axial da ligação C-H de carbono alifático ( $3026\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ ); bem como o estiramento de ligação C=O ( $1717\text{ cm}^{-1}$ ). De acordo com as especificações da estrutura fornecidas pela empresa BASF, a estrutura química do material apresenta 2 tipos de carbonila, sendo a primeira localizada entre o anel aromático e a segunda localizada entre o sistema alifático.

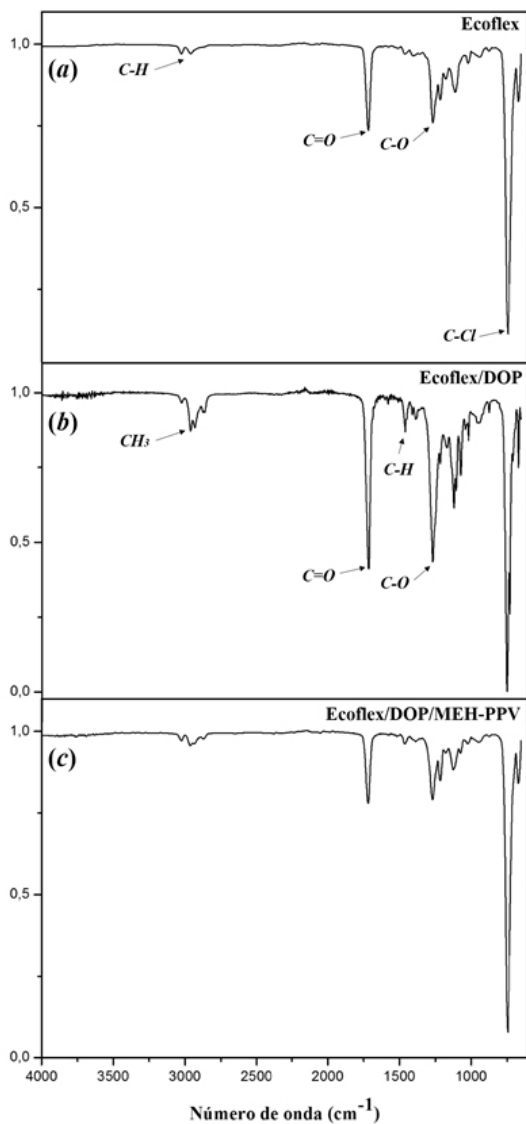
Na Figura 29-a, devido ao aumento da conjugação  $\pi$  do sistema carbonílico, a banda se apresenta em torno de  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Já no segundo tipo de carbonila, ocorre uma redução de conjugação  $\pi$ , o que favorece o deslocamento da banda para a região em torno de  $1730\text{ cm}^{-1}$ [77]. Esta banda típica não foi identificada no espectro de infravermelho apresentado, porém trata-se do mesmo material.

A justificativa para este resultado está na forma de análise da amostra que foi feita no modo ATR em que o feixe espalha sobre a superfície — a ligação deve estar perfeitamente alinhada ao feixe para que a vibração possa ser observada no espectro. A banda na região de  $1467\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao dobramento da ligação C-H do grupo metileno, e o estiramento da ligação C-O de éster é atribuído à região de  $1215\text{ cm}^{-1}$ . O pico na região de  $1110\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao dobramento da ligação C-H de anéis aromáticos [63, 77].

Na Figura 29-b, temos o espectro para a solução de Ecoflex<sup>®</sup>/DOP. As bandas mais intensas observadas são associadas ao modo de vibração dos anéis aromáticos ( $945, 1460\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ ), às deformações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  ( $748, 2930\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ ), às ligações dos carbonos vinílicos ( $945\text{ cm}^{-1}$ ) e às ligações C-O-C ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ).

Na Figura 29-c, vemos o espectro para a solução de Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV. As bandas mais intensas observadas estão associadas aos modos de vibração dos anéis aromáticos ( $945, 1460\text{-}1716\text{ cm}^{-1}$ ), às deformações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  ( $740, 2930\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ ), às ligações dos carbonos vinílicos ( $945\text{ cm}^{-1}$ ) e às ligações C-O-C ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ).

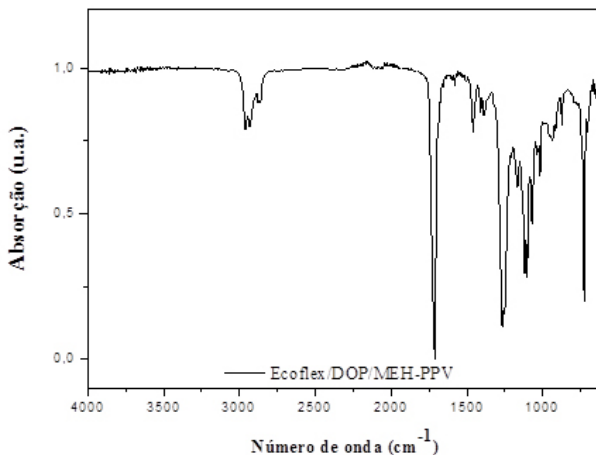
Figura 29 - Espectro de absorção FTIR para as soluções de (a) Ecoflex<sup>®</sup>, (b) Ecoflex<sup>®</sup>/DOP e (c) Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV



Fonte: Do Autor.

De forma semelhante, foi realizada a análise de espectroscopia de FTIR para os filmes de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV. As bandas observadas no espectro são mostradas na Figura 5.2.

Figura 30: Espectro de absorção FTIR do filme Ecoflex®/DOP/MEH-PPV



Fonte: Do Autor.

Na Figura 5.2 observa-se que a banda mais intensa está associada aos modos de vibração dos grupos conjugados carbonilas C=O ( $1712\text{ cm}^{-1}$ ), aos anéis aromáticos ( $1017\text{ cm}^{-1}$ ), às deformações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  ( $1388\text{-}1460$ ,  $2868\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ ), às ligações dos carbonos vinílicos ( $936\text{ cm}^{-1}$ ) e às ligações C-O-C ( $1266\text{ cm}^{-1}$ ).

Em resumo, dos resultados obtidos através da caracterização de FTIR, pode-se concluir que não ocorrem interações intermoleculares fortes entre os sítios apontados (com base nos pequenos deslocamentos das bandas de absorção observados).

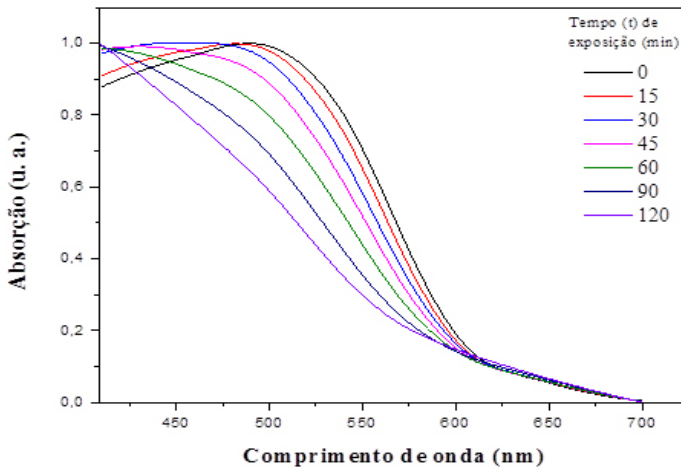
## 5.2 Espectroscopia de absorção

Para estudar os efeitos da radiação nas propriedades de absorção do sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV em amostras sobre lâminas de vidro, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção dos filmes confeccionados para diferentes tempos de exposição à radiação. O sistema foi irradiado com o espectro da luz solar, que abrange todo o visível, bem como com ultravioleta e infravermelho. O objetivo dessas medidas foi avaliar o comportamento dos espectros de absorção do sistema confeccionado quando exposto à radiação solar.

Os espectros de absorção (ABS) na região do UV-VIS foram obtidos utilizando-se o espectrômetro UV-VIS SHIMADZU série 1650, em temperatura ambiente, e são apresentados na Figura 31, que mostra as curvas de absorção para os sistemas não expostos (0 min) e após 120 min de exposição à radiação do espectro solar.

A Figura 31 mostra a evolução dos espectros de absorção do sistema exposto à radiação solar em diferentes tempos de exposição. Tal exposição se deu no período de 2 horas, onde  $t = 0$  min é o tempo sem exposição e  $t = 120$  min é o tempo final de exposição à radiação solar, para evidenciar as mudanças nas propriedades do sistema pela radiação.

Figura 31 - Espectros de absorção dos filmes de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV para diferentes tempos de exposição



Fonte: Do Autor.

Os espectros evidenciados na Figura 31 mostram que o sistema Ecoflex®/DOP/MEH-PPV apresenta pico de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em torno de 490 nm e que, à medida que a amostra é exposta à luz solar, a absorção diminui em toda a faixa de seu comprimento de onda observado. Mostram ainda que o pico de máxima intensidade de absorção se desloca para menores comprimentos de onda em 120 min de exposição à radiação.

Os resultados apresentados, assim como os reportados na literatura, mostram que as alterações nos espectros do MEH-PPV estão diretamente relacionadas ao processo de fotoxidação do polímero, devido à quebra de ligações vinílicas e à consequente formação de ligações carbonílicas na cadeia principal, fazendo com que ocorra a redução da intensidade de absorção dos espectros, bem como seus comprimentos de onda máximos ( $\lambda_{\text{máx}}$ ).

## 5.3 Espectroscopia de fotoluminescência

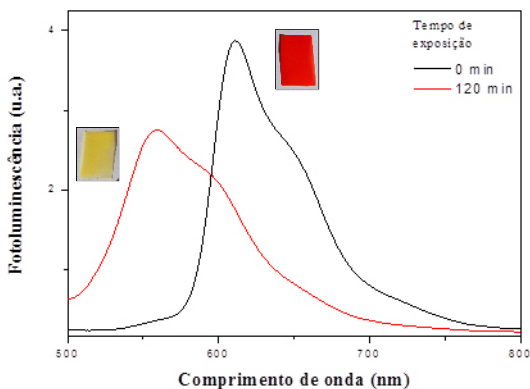
Para estudar o efeito da radiação na fotoluminescência do sistema Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência para diferentes tempos de exposição à radiação UV solar. Para a obtenção das curvas, foi utilizada, como fonte de excitação das amostras, uma luz azul proveniente de um LED com pico de emissão máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em torno de 470 nm, como descrito no item 4.3 do Capítulo 4.

O objetivo desse estudo foi avaliar como a exposição à radiação solar altera os espectros de fotoluminescência do sistema e como isso altera a sua coloração, já que o objetivo deste trabalho é a fabricação de um sensor que altere sua cor com o aumento da dose de radiação, para que seja utilizado como dosímetro, permitindo o acompanhamento em tempo real da distribuição do acúmulo de dose no sistema.

As amostras foram expostas à luz solar por 120 min e os espectros de fotoluminescência foram obtidos a cada 15 min de exposição. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 33, que mostra a evolução do espectro da amostra sem exposição até o espectro após 120 min de exposição à radiação.



Figura 32 - Espectro de fotoluminescência do filme de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV para 0 min e 120 min de exposição



Fonte: Do Autor.

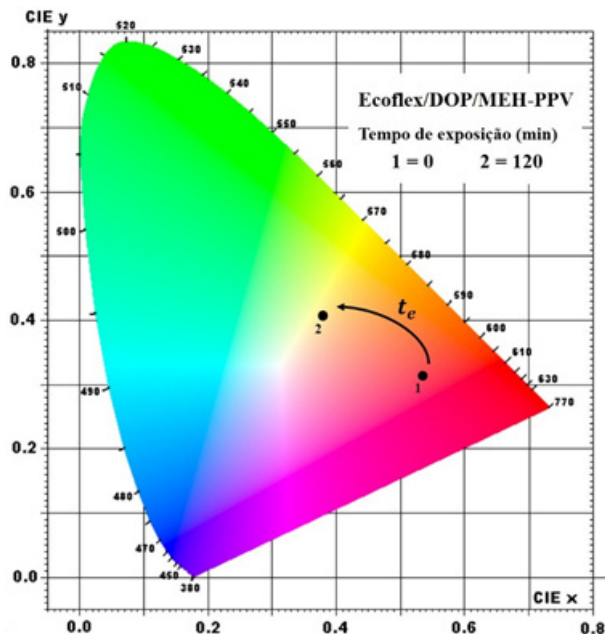
Pelos resultados apresentados na Figura 33, observa-se que o espectro de emissão do sistema Ecoflex®/DOP/MEH-PPV não exposto à radiação apresenta máximo de intensidade ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em torno de 610 nm, que corresponde a região do laranja-vermelho no espectro eletromagnético. Com a exposição à radiação, é possível observar o deslocamento do pico máximo de emissão do espectro para menores comprimentos de onda, com variação da ordem de 50 nm — resultado esperado, sendo que este deslocamento de  $\lambda_{\text{máx}}$  para a região do azul é observado na literatura [4, 26, 41] para soluções ou filmes contendo o polímero MEH-PPV quando expostos à radiação.

Este deslocamento é resultado da fotodegradação da cadeia polimérica do MEH-PPV e da substituição das ligações C=C por ligações C=O. Este parâmetro está relacionado diretamente às variações de cor do sistema, sendo, portanto, considerado importante para o desenvolvimento de dosímetros de radiação.

Para facilitar a observação da mudança de cor que ocorre no sensor, análises cromatográficas foram realizadas via diagrama de cromaticidade, representando as alterações das cores refletidas e emitidas pelos filmes. O diagrama foi construído conforme procedimento experimental

apresentado no item 4.4, no Capítulo 4. O resultado obtido é apresentado na Figura 34.

Figura 33 - Diagrama de cromaticidade representando as mudanças na cor emitida ao longo da exposição à radiação solar em condições inicial e final para o filme de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV em função do tempo

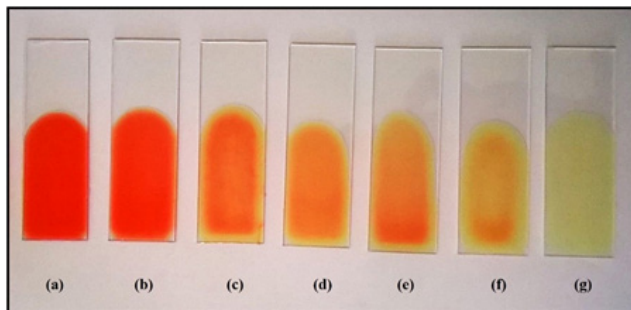


Fonte: Do Autor.

No resultado apresentado na Figura 34, observa-se a transição do vermelho-laranja ao amarelo transparente ao longo de 2 horas de exposição à radiação solar, evidenciando a resposta óptica que o sistema apresenta à radiação pela mudança de cor.

A fim de ilustrar a mudança de cor no sistema Ecoflex®/DOP/MEH-PPV, a Figura 35 mostra as amostras utilizadas na obtenção dos resultados.

Figura 34 - Amostras do sistema Ecoflex®/DOP/MEH-PPV com (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 45 min, (e) 60 min, (f) 90 min e (g) 120 min de exposição à radiação solar



Fonte: Do Autor.

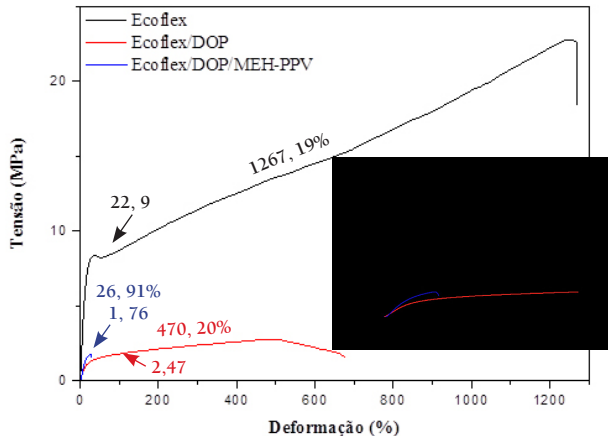
A partir dos resultados obtidos na espectroscopia de fotoluminescência e no diagrama de cromaticidade, é possível afirmar que o sistema confeccionado tem sua intensidade de fotoluminescência e cor inicial alteradas quando exposto à radiação solar, devido principalmente ao processo de fotoxidação do MEH-PPV, devido à quebra de ligações vinílicas e à consequente formação de ligações carbonílicas na cadeia principal, fazendo com que ocorra uma redução da intensidade de emissão, bem como o deslocamento de seu comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) para valores menores.

## 5.4 Caracterização Mecânica

Para estudar o comportamento mecânico das estruturas dos filmes e, conseqüentemente, os efeitos causados pela adição do plastificante e a verificação do resultado final dos sistemas, foram realizadas medidas de tração *versus* deformação, via técnica de Ensaio Mecânicos. Os parâmetros de ensaio foram o módulo de elasticidade, a tensão máxima e a tensão de ruptura do ensaio, sendo a carga necessária para a fratura do material.

A Figura 35 mostra as curvas tensão *versus* deformação características dos filmes de Ecoflex®, Ecoflex®/DOP e Ecoflex®/DOP/MEH-PPV. As curvas foram obtidas através dos dados — sem modificação ou modelagem matemática — obtidos no ensaio de tração.

Figura 35 - Curvas tensão-deformação dos corpos de prova do ensaio de tração



Fonte: Do Autor.

As curvas características dos ensaios, na Figura 35, apresentaram resultados bem distintos. A curva do filme contendo somente Ecoflex® apresentou valor de tensão máxima em 22,79 Mpa, e módulo de elasticidade em 54,75 Mpa, possuindo resistência quanto ao seu estiramento até a tensão máxima, antes de sua ruptura.

Para os ensaios de tração com os corpos de prova do filme de Ecoflex®/DOP, observou-se que, com a adição do plastificante, ocorreu uma grande diminuição nas propriedades de tensão máxima referente ao polímero Ecoflex®. O filme ensaiado apresentou valor de tensão máxima em 2,47 Mpa e módulo de elasticidade em 8,16 Mpa, ou seja, nota-se a diminuição na resistência de estiramento, tendo sua ruptura com pouca deformação.

A curva do filme de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV apresentou baixa resistência de estiramento, com valor de tensão máxima em 1,76 Mpa e módulo de elasticidade em 12,84 Mpa, sendo, assim, resistente a trações iniciais.

Na Tabela 2, abaixo, são apresentadas as propriedades e os valores dos filmes submetidos aos ensaios mecânicos.

Tabela 2 - Propriedades e valores obtidos no ensaio de tração do filme de Ecoflex®/DOP

Propriedades	PBAT	PBAT/DOP	PBAT/DOP/MEH-PPV
Área	0,68 mm <sup>2</sup>	1,88 mm <sup>2</sup>	0,60 mm <sup>2</sup>
Tensão Máxima	22,79 Mpa	2,47 Mpa	1,76 Mpa
Alongamento	1267,19%	470,20%	26,91%
Módulo de elasticidade	54,75 MPa	8,16 MPa	12,84 MPa

Em resumo, com a utilização do plastificante, foi possível observar que características como flexibilidade e transparência tiveram uma significativa melhora, porém essa interação com os materiais causou diminuição da resistência e estiramento dos filmes de Ecoflex®/DOP e Ecoflex®/DOP/MEH-PPV. Isso se dá pela interação direta do plastifi-

cante com a cadeia polimérica do polímero, afetando as propriedades físicas dos filmes. Contudo, tais características foram favoráveis para a confecção dos sensores aqui propostos, uma vez que esses filmes são confeccionados em substrato de papel autoadesivo.



# **CAPÍTULO 6**





# AVALIAÇÃO DOS SENSORES DE RADIAÇÃO

Neste capítulo são apresentados a ideia, o desenvolvimento, a fabricação e a avaliação dos parâmetros de qualidade de sensores para uso em monitoramento de radiação solar. Sabendo-se que a resposta à radiação dos sensores depende de um número considerável de parâmetros, optou-se neste trabalho por investigar a resposta de sensores a partir de uma combinação de parâmetros previamente avaliados (Capítulo 5). Após a escolha dos materiais, os sensores foram então preparados e seu desempenho foi avaliado sob condições reais de exposição à radiação solar.

## 6.1 Princípio de funcionamento dos sensores

Sendo o controle da exposição à radiação solar um importante tema discutido ultimamente, como descrito no Capítulo 2 — tema cercado de dúvidas e controvérsias —, é promissora e justificada a importância do desenvolvimento de um sensor de acúmulo de dose de índice de radiação solar para o monitoramento e controle em tempo real da exposição a essa radiação.

Neste sentido, foi mostrado no Capítulo 5 que o sistema contendo Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV apresentou deslocamentos de  $\lambda_{\text{máx}}$  e redução de  $I(\lambda_{\text{máx}})$  quando expostos à radiação. Por esse motivo, esses polímeros apresentam potencial para serem utilizadas como elemento ativo dos sensores propostos. Neste capítulo, são estudados os seguintes parâmetros de qualidade: eficácia, eficiência, efetividade, otimização, aceitabilidade e legitimidade [40], além de estabilidade, linearidade e faixa de operação do sistema.

Sabe-se que as alterações nos espectros de absorção e fotoluminescência desses polímeros estão correlacionadas às alterações em suas cores quando estes são expostos à radiação. Essas alterações são de fácil observação visual, bem como é fácil o monitoramento em tempo real do acúmulo de dose de radiação. Baseado na alteração de cor induzida por exposição a luz solar, e almejando o desenvolvimento de um dispositivo de fácil leitura e com aceitabilidade, buscou-se um sensor cuja cor alterasse do vermelho-laranja ao amarelo transparente em função da exposição à radiação, fazendo com que surgisse uma figura impressa.

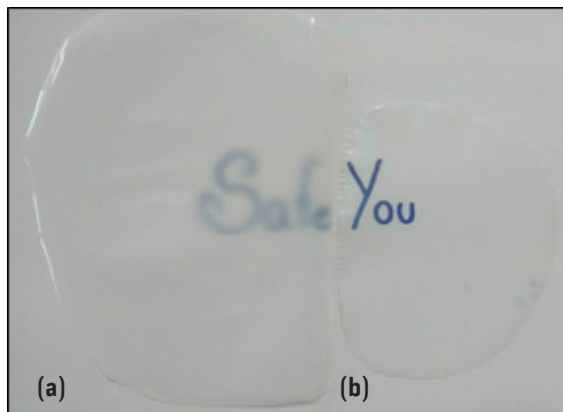
Para atingir o objetivo de desenvolvimento do sensor, foram escolhidos os materiais que foram apresentados no Capítulo 4. Um dos requisitos iniciais para o desenvolvimento do sensor é que a figura deveria conter cores que se sobrepusessem ao espectro de absorção do material emissor na faixa do vermelho. Dessa forma, antes de ser exposto à radiação, o dispositivo apresentaria emissão na região do vermelho. Com a exposição do dispositivo à radiação solar e, conseqüentemente, com as alterações nas propriedades ópticas do material luminescente vermelho, a fotoluminescência do sistema ficaria menos intensa e o seu espectro de absorção se deslocaria, permitindo que a figura se tornasse visível.

## 6.2 Fabricação de sensores Papel/Ecoflex®/DOP/MEH-PPV

Após a escolha dos materiais a serem utilizados, foi realizada a fabricação dos dispositivos do tipo Papel/Ecoflex®/DOP/MEH-PPV. Para tanto, soluções de Ecoflex®/DOP/MEH-PPV com concentração de 1% de MEH-PPV foram depositadas sobre o papel contendo uma fina camada de figuras impressas a *laser*. Após a total evaporação do solvente e a formação do filme, o material foi recortado. A otimização do sistema se deu pela utilização do plastificante DOP, que conferiu resultados significativos: foi possível notar, além de boa melhora na transparência, melhora

na flexibilidade e maleabilidade do sistema, como pode ser observado na Figura 6.1.

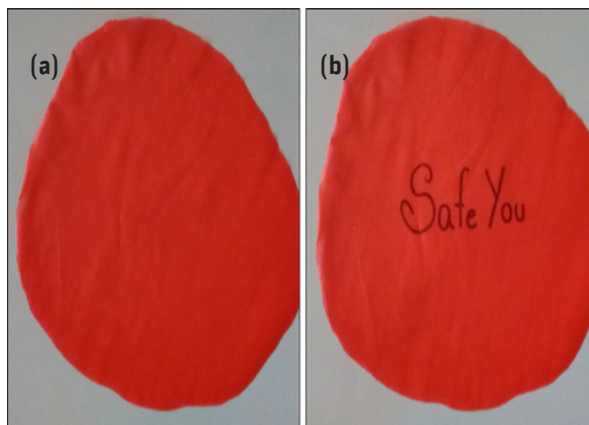
Figura 36 - Amostras do sistema de (a) Ecoflex® sem e (b) com o plastificante DOP



Fonte: Do Autor.

A Figura 37 mostra o filme da solução Ecoflex®/DOP/MEH-PPV, obtido com a evaporação total do solvente, após ser extraído da placa de vidro e colocado sobre uma frase escrita, para melhor observação e ilustração do grau de transparência conferida ao material.

Figura 37 - Amostra do sistema Ecoflex®/DOP/MEH-PPV, (a) após ser retirada da placa de vidro e (b) adicionada sobre uma frase para observação do grau de transparência

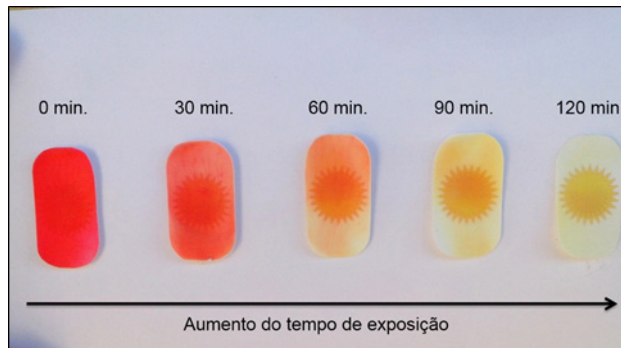


Fonte: Do Autor.

A título de levantamento de custos de materiais utilizados (papel, Ecoflex®, DOP, MEH-PPV), o valor individual desses sensores é inferior a R\$ 1,00 ou US\$ 0,50, o que demonstra a eficiência (custo/benefício) dos sensores.

Os sensores fabricados foram então expostos à radiação solar e as alterações em sua luminescência foram avaliadas. A Figura 38 mostra as alterações na cor do sensor fabricado quando este foi exposto à radiação solar durante 120 min — tempo de exposição equivalente ao tempo necessário para a reaplicação de filtros de proteção solar, de acordo com os fabricantes [29]. Assim, é possível avaliar o monitoramento da aplicação do filtro protetor solar em tempos pré-definidos e usualmente informados pelos fabricantes. Portanto, o uso dos sensores trará melhorias para a eficácia e a efetividade do monitoramento da reaplicação do protetor solar.

Figura 38 - Fotografia dos sensores de acúmulo de doses de radiação para diferentes tempos de exposição à radiação solar



Fonte: Do Autor.

Pela Figura 38 observa-se a alteração do vermelho (antes) ao transparente e a visualização da figura (depois) do sensor. Dessa forma, de acordo com os resultados apresentados, fica evidente a simplicidade de leitura de dose-cor do sensor fabricado.

## 6.3. Avaliação dos sensores

Com o objetivo de realizar a análise do desempenho do dispositivo, foram avaliadas algumas características, dentre elas, a reprodutibilidade do processo de fabricação dos dispositivos. Uma análise mais complexa da precisão e da reprodutibilidade das respostas dos sensores é necessária, mas foge do escopo deste trabalho.

Para avaliar o desempenho dos dispositivos, o primeiro passo foi verificar se os filmes contendo Ecoflex<sup>®</sup>/DOP/MEH-PPV apresentam variações em suas propriedades mecânicas e, posteriormente, ópticas, antes e depois de irradiados (120 min) à temperatura ambiente. Para tanto, foram obtidos os espectros de absorção mostrados na Figura 31 do item 5.2, no Capítulo 5.

Notou-se que estes dispositivos, quando armazenados com a ausência de luz, apresentam estabilidade em suas cores e princípios de funcionamento, mantendo uma linearidade nas respostas em função do tempo de exposição à radiação para as diferentes medidas de absorção avaliadas. Outro fator observado é que os sensores fabricados apresentam as mesmas características iniciais, ou seja, a confecção dos sensores, mesmo sendo realizada com técnicas bastante simples, produz dispositivos equivalentes, requisito necessário para a produção em escala.

Finalmente, a faixa de operação do sensor foi avaliada de acordo com sua resposta à luz solar, ou seja, no controle dos raios UV solares (100 - 400nm).

Dessa forma, os dispositivos desenvolvidos neste trabalho são capazes de informar, de forma simples e em tempo real, sobre a necessidade de reaplicação de filtro protetor solar, o que mostra a legitimidade do sensor desenvolvido no controle e monitoramento da radiação solar à qual a humanidade está sujeita.

Para facilitar a compreensão dos pontos destacados, a Tabela 3 mostra as características de cada item.

Tabela 3 - Características e definições dos pontos avaliados no sensor

CARACTERÍSTICA	DEFINIÇÃO
Aceitabilidade	Atrativo/Fácil leitura
Otimização	Utilização de plastificantes
Eficiência	Custo/Benefício (< R\$ 1,00)
Eficácia	Monitoramento em tempo real
Estabilidade	Quando na ausência de luz
Linearidade	Resposta em função do tempo de exposição
Faixa de operação	Entre 100 - 400 nm

Fonte: Do Autor.

# CAPÍTULO 7





# CONCLUSÃO

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho de mestrado, foi proposto, fabricado e analisado um sistema orgânico luminescente para utilização no monitoramento da radiação solar, tendo como princípio de funcionamento a fotodegradação do polímero conjugado MEH-PPV e sua consequente mudança de cor.

A exposição do sistema composto por Ecoflex<sup>®</sup>, DOP e MEH-PPV à radiação solar resultou em alterações gradativas na cor emitida, do vermelho ao transparente, passando pelo laranja-amarelo, devido principalmente às mudanças nas propriedades ópticas do MEH-PPV induzidas pela radiação. Essas mudanças, advindas de aplicações do MEH-PPV em dispositivos luminosos, sobretudo diodos emissores de luz (LEDs) e *displays*, possibilitou, neste trabalho, o desenvolvimento de um sistema para uso no controle de radiação solar que demonstrou, com os resultados obtidos neste trabalho, responder à radiação UV solar e apresentar resposta óptica a radiações não ionizantes, sobretudo radiações do tipo azul e UV.

A exposição inapropriada a radiações não ionizantes, isto é, sem orientação e condições previstas para cada tipo de utilização, pode causar diversos problemas, inclusive danos permanentes à saúde humana, em consequência de alterações no DNA — até mesmo em tratamentos artificiais, como a subdosagem em fototerapia neonatal. Os métodos hoje existentes para o monitoramento da exposição à radiação solar apresentam algumas limitações, como o alto custo e a complexidade dos equipamentos e dispositivos utilizados para o monitoramento do acúmulo de dose absorvido, o que dificulta o acesso eles, em especial para indivíduos em países subdesenvolvidos. Neste contexto, o desenvolvimento de um sistema de baixo custo, de fácil leitura, com resposta em tempo real e, sobretudo, feito à base de um polímero conjugado, para garantir a eficiência utilizando a radiação, foi a principal contribuição deste trabalho.

Em relação às mudanças nas propriedades ópticas do sistema induzidas pela radiação solar, verificou-se que o sistema orgânico apresentou alteração de fotoluminescência com 120 min de exposição à luz solar. Dentre alguns fatores que fazem com que esse sistema possa ser utilizado como um sensor para monitoramento da exposição à radiação solar, destaca-se que:

- o sistema é flexível e pode ser aplicado em superfícies com diferentes curvaturas e/ou rugosidades, assim como em vestimentas ou até mesmo sobre a pele;
- apresenta mudanças graduais na cor emitida pelo sistema, do vermelho ao transparente, passando pelo laranja-amarelo, dependendo da dose de radiação à qual foi exposto;
- a análise de espectros de absorção demonstra que a mudança de cor no sistema está diretamente relacionada a sua exposição à radiação.

Além disso, as principais vantagens do uso deste sistema como um sensor para monitoramento são mostradas a seguir:

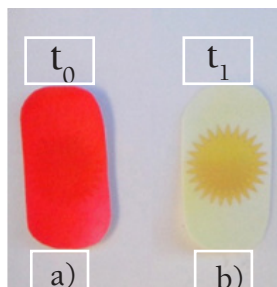
**Inovação:** Os dispositivos apresentam, como princípio de operação, a mudança de cor, a partir da alteração irreversível das propriedades físicas e químicas de um polímero luminescente, induzida pela radiação, evidenciando o tempo necessário de exposição do usuário à radiação solar naquele momento. Tal alteração é imprescindível, uma vez que, em outros dispositivos já comercializados, as alterações são reversíveis, ou seja, as informações aparecem quando expostos ao sol e somem quando não expostos, fazendo com que o usuário retorne para a exposição solar após o desaparecimento da informação no dispositivo.

**Leitura da resposta:** O sistema garante facilidade de leitura da resposta, pela mudança de cor, do vermelho-laranja ao transparente, além de permitir o acompanhamento em tempo real do acúmulo de dose.

**Necessidade:** Com o crescimento dos estudos na área das radiações, suas aplicações são cada vez maiores, e o controle das complexas exposições e do acúmulo de doses se torna cada vez mais necessário, para que haja maior segurança na exposição à radiação UV solar.

Em resumo, este trabalho de mestrado apresentou um sistema orgânico inovador que tem como princípio de funcionamento as mudanças nas propriedades ópticas de um polímero conjugado e que, devido a estas mudanças, apresenta grande potencial de uso no monitoramento da radiação solar, com aplicação em diversas áreas industriais. A título de ilustração, a Figura 39 mostra uma foto do sistema luminescente obtido ao fim deste trabalho antes e após a exposição à radiação UV solar, na qual é possível observar sua mudança de cor, inicialmente do vermelho-laranja, até chegar ao amarelo e transparente.

Figura 39 - Sensor de acúmulo de doses de radiação com (a) 0 h e (b) após 2 h de exposição à radiação solar



Fonte: Do Autor.

Desta forma, o presente trabalho contribui com o desenvolvimento científico e tecnológico de um sistema inovador, que pode ser utilizado na verificação, no monitoramento e no estudo das radiações, com diversas aplicações industriais e até mesmo residenciais, além de abrir possibilidades para a exploração e o estudo de novos materiais para o desenvolvimento de sistemas nesta área.



# REFERÊNCIAS

- [1] NORONHA, M. D. M. de. *Tendências mais recentes na fotoproteção*. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias - Escola de Ciências e Tecnologias da Saúde. Lisboa, 2014.
- [2] BARATA, E. *Cosméticos: arte e ciência*. LIDEL, Ed., 2002, p. 96-108.
- [3] LONG, C. S.; MILLER, A. J.; LEE, H.; WILD, J. D.; PRZYWARTY, R. C.; e HUFFORD, D. Ultraviolet index forecasts issued by the national weather service. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 77(4), 729-748, 1996.
- [4] EMMONS, K. e COLDITZ, G. A. Preventing excess sun exposure: It is time for a national policy. *J. Natl. Cancer I.*, 96(15), 1269-1270, 1999.
- [5] TAKAHASHI, A.; OHNISHI, T. The significance of the study about the biological effects of solar ultraviolet radiation using the Exposed Facility on the International Space Station. *Biol. Sci Space*. Dec; 18(4):255-60, 2004.
- [6] TAKAHASHI, A.; OHNISHI, T. The significance of the study about the biological effects of solar ultraviolet radiation using the Exposed Facility on the International Space Station. *Biol. Sci. Space.*, vol.18(4), p. 255-260, 2004.
- [7] SCHUCH, A. P. *Avaliação da ação genotóxica induzida pela radiação ultravioleta solar na molécula de DNA*. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. Instituto de Ciências Biomédicas, São Paulo, 2009.

[8] JENNIFER, R. S.; GORDON, M. D.; JOAQUIN, C.; BRIEVA, M. D. Unilateral dermatoheliosis. *The New England Journal of Medicine*, vol. 366, p. e25, 2012.

[9] DE MOURA, R. G. *Estudo das radiações solar e terrestre acima e dentro de uma floresta tropical úmida*. Dissertação (Mestrado). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 147p. São José dos Campos, 2001.

[10] BALOGH, T. S.; VELASCO, M. V. R.; PEDRIALI, C. A.; KANEKO, T. M. & BABY, A. R. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, 86(4), p.732–742, 2011.

[11] [http://segurancaesaudenotrabalho-smst.blogspot.com.br/2013\\_03\\_01\\_archive.html](http://segurancaesaudenotrabalho-smst.blogspot.com.br/2013_03_01_archive.html). Acessado em 15/08/15.

[12] JUEZ, J.; GIMIER, L. *Ciencia cosmética: bases fisiológicas y critérios prácticos*, 191–199, 205–210, 1995.

[13] DUPONT, E.; GOMEZ, J.; & BILODEAU, D. Beyond UV radiation: A skin under challenge. *International journal of Cosmetic Science*, 2013.

[14] FREDERICK, J. E.; LUBIN, D. Solar ultraviolet irradiance at Palmer Station, Antarctica. In: Weiler, C. S., Penhale, P. A., (Eds). *Ultraviolet Radiation in Antarctica: Measurements and Biological Effects*. Antarctic Research Series. Vol. 62. Washington, DC: American Geophysical Union; 1994. pp. 43–52.

[15] MUNAKATA, N.; CORNAIN, S.; KANOKO, M.; MULYADI, K.; LESTARI, S.; WIROHADIDJOJO, W.; *et al.* Biological monitoring of solar UV radiation at 17 sites in Asia, Europe and South America from 1999 to 2004. *Photochem Photobiol.* 82(3):689-94, 2006.

[16] MOURET, S.; BAUDOUIN, C.; CHARVERON, M.; FAVIER, A.; CADET, J.; DOUKI, T. Cyclobutane pyrimidine dimers are predominant DNA lesions in whole human skin exposed to UVA radiation. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 12;103(37):13765-70, 2006.

[17] <http://www.climatempo.com.br>. Acessado em 15/08/15.

[18] SVOBODOVA, A., WALTEROVA, D., & VOSTALOVA, J. Ultraviolet light induced alteration to the skin. *Biomedical papers of the Medical Faculty of the University Palacký, Olomouc, Czechoslovakia*, 150(1), 25–38. 2006.

[19] MITSUIL, T. *New Cosmetic Science*. Elsevier, Ed., p. 32–38, 1998.

[20] PRISTA, L.; BAÍA, M. *Dermofarmácia e cosmética*. ANF, Ed, vol. I, pp. 239–253, Porto, 1992.

[21] FURRIELA, R. B.; FELDMANN, F.; RODRIGUES, D. *Entendendo o meio ambiente - Proteção da Camada de Ozônio: Convenção de Viena e Protocolo de Montreal*. Secretaria do Estado do Meio Ambiente de São Paulo. v. 5, 44p, São Paulo, 1997.

[22] SMITH, R. C.; PREZELIN, B. B.; BAKER, K. S.; BIDIGARE, R. R.; BOUCHER, N. P.; COLEY, T.; *et al.* Ozone depletion: ultraviolet radiation and phytoplankton biology in antarctic waters. *Science*. Feb 21; 255(5047):952-9, 1992.

[23] ROUSSEAU, M. C.; FLINT, S. D.; SEARLES, P. S.; CALDWELL, M. M. Plant responses to current solar ultraviolet-B radiation and to supplemented solar ultraviolet-B radiation simulating ozone depletion: an experimental comparison. *Photochem Photobiol*. Sep-Oct; 80(2):224-30, 2004.



[24] SETLOW, R. B. The wavelengths in sunlight effective in producing skin cancer: a theoretical analysis. *Proc Natl Acad Sci U S A*. Sep;71(9):3363-6, 1974.

[25] SHAI, A.; MAIBACH, H.; BARAN, R. *Handbook of Cosmetic Skin Care*. Ed. Inform Healthcare, 2<sup>nd</sup> edition. United Kingdom, 2009.

[26] SCHIMITBERGER, T. *Avaliação de dosímetro orgânico inteligente para aplicação em radioterapia*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais - REDEMAT). Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

[27] FERREIRA, G. R.; De VASCONCELOS, C. K. B. e BIANCHI, R. F. Design and Characterization of a novel indicator dosimeter for blue-light radiation. *Medical Physics*, v. 36(2), p. 642-646, 2009.

[28] SCHIMITBERGER, T.; FERREIRA, G. R.; AKCELRUD, L. C.; SARAIVA, M. F. e BIANCHI, R. F. X-ray dose detector based of color changing of light-emitting polymer-metal complex hybrid material. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 168, p. 131-137, 2012.

[29] FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. *Quim. Nova*, v. 30, n.1, p. 153-158, 2007.

[30] <http://www.ips-italy.com>. Acessado em 15/08/15.

[31] FRANÇA, F. L. *Dispositivo fotônico orgânico para monitoramento de UVC*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais - REDEMAT). Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

[32] POSPISIL, J.; PILAR, J.; BILLINGHAM, N.C.; MAREK, A.; HORAK, Z.; NESPUREK, S. Factors affecting accelerated testing of polymer photostability. *Polymer Degradation and Stability*, 91, pp. 417-422, 2006.

- [33] POSPISIL, J. and NESPUREK, S. Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. *Prog Polym Sci*;25:1261-335, 2000.
- [34] YAKIMETS, I.; LAI, D.; GUIGON, M. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, pg. 59-67, 2004.
- [35] WANASEKARA, N.; CHALIVENDRA, V.; CALVERT, P. Sub-micron scale mechanical properties of polypropylene fibers exposed to ultraviolet and thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, pg. 1-6, 2011.
- [36] QUI, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. *European Polymer Journal*, v. 41, Maio de 2005, pg. 1979-1984.
- [37] DE PAOLI, M. A. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2ª versão on-line (revisada). 2008.
- [38] LOW, H. Y. Photo and photo-oxidative degradations of poly(phenylenevinylene) derivatives. *Thin Solid Films*, v. 477, p. 162–168, 2005.
- [39] NETO, A. B. *Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em solução sob radiação ionizante*. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, 2009.
- [40] SILVA, M. M. *Sensor orgânico para controle da fototerapia neonatal*. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2011.

[41] FERREIRA, G. R. *Caracterização física e química e controle cinético do efeito da luz azul em polímeros luminescentes: aplicação no desenvolvimento de sensores de radiação para uso em fototerapia neonatal*. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro preto, 2013.

[42] BIANCHI, R. F.; BORIN, J. F.; BRITO, E. S.; *et. al.* Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymer. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 902-1-902-3, 2005.

[43] FERREIRA, G. R. *Preparação, caracterização e fabricação de sensores de acúmulo de dose de radiação azul baseado em sistemas orgânicos luminescentes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

[44] ATREYA, M.; LIA, S.; KANGA, *et.al.* Stability studies of poly(2-methoxy-5-(20-ethyl hexyloxy)-p-(phenylenevinylene) [MEH-PPV], *Polymer Degradation and Stability*, v. 65, p. 287-296, 1999.

[45] SCOTT, J. C.; KAUFMAN, J. H.; BROCK, P. J.; DIPIETRO, R.; SALEM, J.; GOITIA, J. A. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 79 (5), 1996.

[46] VASCONCELOS, C. K. B.; BIANCHI, R. F., Dosímetro de radiação não ionizante construído com polímeros conjugado. *Polímeros*, v.17, n. 4, São Carlos, 2007.

[47] [http://www.phonearena.com/news/Here-is-a-closer-look-at-the-flexible-display-battery-and-more-on-the-LG-G-Flex\\_id49981](http://www.phonearena.com/news/Here-is-a-closer-look-at-the-flexible-display-battery-and-more-on-the-LG-G-Flex_id49981). Acessado em 25/10/15.

[48] ARNAUTOVA, S.; NECHVOLODOVAA, E.; LOMAKINB, S.; SH-  
CHEGOLIKHINB, A. Photo- and thermal-oxidative stability of novel  
material for photovoltaics: MEH-PPV/TNF blends. *Renewable Energy*,  
33, 259–261, 2008.

[49] [http://www.alvoradasoundcar.blogspot.com.br/2016\\_04\\_01\\_archive.html](http://www.alvoradasoundcar.blogspot.com.br/2016_04_01_archive.html). Acessado em 10/09/15.

[50] 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.

[51] FRIEND, R. H.; GYMER, R. W; HOLMES, A. B.; *et al.* Electroluminescence in conjugate polymers. *Nature*, v.397, n.14, jan. 1999.

[52] SCURLOCK, R.D.; WANG, B; OGILBY, P.R., *et al.* Singlet Oxygen as a Reactive Intermediate in the Photodegradation of an Electroluminescent Polymer, *J.J. American Chemical Society*, v.117, p. 10194-10202, 1995.

[53] SCHIMITBERGER, T.; FERREIRA, G. R.; SILVA, M. M.; SARAIVA, M. F.; BIANCHI, R. F. Sensor de radiação inteligente para Raios X de uso clínico em radioterapia. In: 65° CONGRESSO DA AMB INTERNACIONAL, 65, Rio de Janeiro – RJ. 2010.

[54] GOMES, N. S.; TEXEIRA, J. B. do A.; BARICHELLO, E. Cuidados ao recém nascido em fototerapia: o conhecimento da equipe de enfermagem. *Revista eletrônica de enfermagem*, v. 12, n.2, p. 342 – 7, 2010.

[55] <http://www.radiantimaging.com/dloverview.htm>. Acessado em 10/09/15.

[56] D 1708-13. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics by Use of Microtensile Specimens. ASTM (American Society for Testing and Materials) Standards. Estados Unidos, 2013.

[57] MURPHY, C. E.; YANG, L.; RAY, S.; YU, L.; KNOX, S.; STINGELIN, N. Wire-bar coating of semiconducting polythiophene/insulating polyethylene blend thin films for organic transistors. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 9, p. 093523, 2011.

[58] BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S.; MAH, J-H.; KANG, D-H.; ZHANG, J.; TANG, J. J. *Food Sci.*,75,215, 2010.

[59] FUKUSHIMA, F; WU, M-H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M-C. *Mat. Sci. Eng.* 32, 1331, 2012.

[60] BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S.; POWERS, J. J. *Food Eng.*, 100, 93, 2010.

[61] BITTIMANN, B.; BOUZA, R.; BARRAL, L.; GONZÁLEZ, M. V. R.; ABAD, M. J. *Polym. Comp.* 2012, 33, 2022.

[62] BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F; GROSSMANN, M.V.; Hidrofilicidade de filmes de amido/poli(butileno adipato-tereftalato) (Pbat) adicionados de tween 80 e óleo de soja. *Polímeros*, São Carlos (SP), 2013, v. 23, n. 2, p. 1-7.

[63] BASF The Chemical Company. Linha Basf de Biopolímeros Biodegradáveis e Compostáveis – Julio Harada. Apresentação Plast Show. Associação Brasileira de Polímeros (ABPOL) 2008.

[64] <http://www.plasticsportal.net>. Acessado em 09/03/15.

[65] FOLLMANN, H. D. M. *Utilização de derivados da glicerina na produção de plastificantes*. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química. Universidade Federal do Paraná, UFPR. Curitiba, Paraná. 140p, 2009.

[66] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/525154?lang=pt&region=BR>. Acessado em 04/09/16.

[67] PEREIRA, M. V. M. *Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímero semicondutor e aplicações em dispositivos emissores de luz*. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais. 574p, 2008.

[68] FERREIRA, G. R.; TANNURE, A. M.; CARDOSO, L. C.; SIQUEIRA, M. F.; BIANCHI, A. G. C.; BIANCHI, R. F. Colorimetric dosimeter to promote most efficient use of neonatal phototherapy. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 240, p. 1003-1008, 2017.

[69] <http://www.rkprint.co.uk/wp-content/uploads/2011/02/K303MulticoaterA4.pdf>. Acessado em 02/09/16.

[70] BAZANI, D. L. M. *Caracterização de polímeros semicondutores para uso em sensores de radiação gama*. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP. São Paulo, 2008.

[71] VASCONCELOS, C. K. B.; BIANCHI, R. F. Polímeros luminescentes como sensores de radiação não ionizante: aplicação em fototerapia neonatal. *Polímeros*, v. 17, p. 325-327, 2007.

[72] FERREIRA, G. R.; DE VASCONCELOS, C. K. B.; SCHIMITBERGER, T.; SILVA, M. M.; DUARTE, A. S.; BIANCHI, R. F. Desenvolvimento de dispositivo inteligente para monitoramento da dose de radiação incidente em neonatos ictericos sob fototerapia. *Revista Médica de Minas Gerais (Belo Horizonte)*, v. 20, p. 198-202, 2010.

[73] GUERRERO-BELTRÁN, J. A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Review: advantages and limitations on processing foods by UV light. *Food Science and Technology International*, v. 3, n.10, p.137-147, 2004.

[74] CUMPSTON, B; JENSEN, H.; KLAVS, F. Photo-oxidation of polymers used in electroluminescent devices. *Synthetic Metals*, v.73, p.195-199, 1995.

[75] [http://www1.inca.gov.br/situacao/arquivos/causalidade\\_exp\\_solar.pdf](http://www1.inca.gov.br/situacao/arquivos/causalidade_exp_solar.pdf). Acessado em 10/09/15.

[76] AROUCA, L V. Importância da Fototerapia. Ação Nacional e Permanente de Combate ao Câncer da Pele. Disciplina de Telemedicina da FMUSP, 2003.

[77] PAVIA, D. L. *et al. Introdução à espectroscopia*. São Paulo. Cengage Learning, [5-7], 2010.

## SOBRE O AUTOR

**Kennedy Carlos Silva Corrêa** é natural de Goiânia, possui graduação em Física pela Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT) e mestrado em Ciências - Física de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Como pesquisador, atuou no Grupo de Materiais Nanoestruturados (GMN/UFMT) e no Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais (Lappem/UFOP), onde desenvolveu e fabricou sensores indicativos de altas intensidades de radiação solar à base de polímeros. Atua na área de Física de Polímeros e da Matéria Condensada, nas seguintes linhas de pesquisa: propriedades de interfaces, propriedades ópticas e elétricas de materiais, e interação das radiações com os materiais. Atua também na fabricação de dosímetros para radiação à base de polímeros luminescentes e no desenvolvimento de equipamentos de medidas.



"Este livro foi desenvolvido com as fontes *Berkeley Oldstyle*  
e *Pill Gothic*, conforme Projeto Gráfico aprovado pela  
Diretoria da Editora UFOP em 2014."



editora **UFOP**

