



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Tese de Doutorado

"Fita radiocrômica impressa de polímero luminescente para monitoramento de baixas-médias doses de radiação gama (^{60}Co) empregadas na indústria de alimentos"



Autor: Franceline Aparecida Lopes
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi
Coorientador: Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani



Fevereiro de 2016



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Franceline Aparecida Lopes

"Fita radiocrômica impressa de polímero luminescente para monitoramento de baixas-médias doses de radiação gama (^{60}Co) empregadas na indústria de alimentos"

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi

Coorientador: Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani

Ouro Preto, fevereiro de 2016

L864f Lopes, Franceline Aparecida.
Fita radiocrômica impressa de polímero luminescente para monitoramento de baixas-médias doses de radiação gama (^{60}Co) empregadas na indústria de alimentos [manuscrito] / Franceline Aparecida Lopes. - 2016.
129f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi.
Coorientador: Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.
Rede Temática em Engenharia de Materiais. Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Radiação - Dosimetria. 2. Alimentos - Conservação. 3. Polímeros impressos.
I. Bianchi, Rodrigo Fernando. II. Mantovani, Gerson Luiz. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 664.8.03-046.55

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - CETEC - UEMG

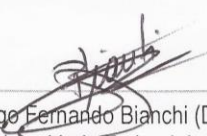
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais





“Fita radiocrômica impressa de polímero luminescente para monitoramento de baixa-média doses de radiação gama (^{60}Co) empregadas na indústria de alimentos”

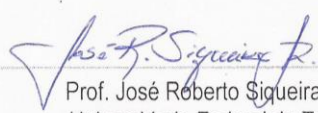
Autora: Franceline Aparecida Lopes


Tese defendida e aprovada, em 03 de fevereiro de 2016, pela banca examinadora constituída pelos professores:

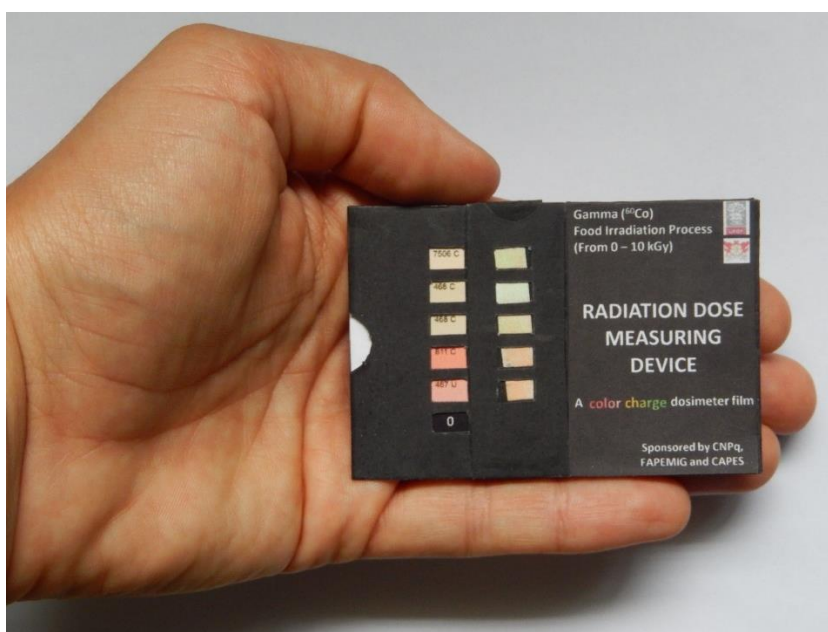

Prof. Rodrigo Fernando Bianchi (Doutor) – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto


Profª Giovana Ribeiro Ferreira (Doutora)
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri


Profª Luciana Rodrigues da Cunha (Doutora)
Universidade Federal de Ouro Preto


Prof. José Roberto Siqueira Júnior (Doutor)
Universidade Federal do Triângulo Mineiro


Prof. Ranylson Marcello Leal Savedra (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto



Fita Radiocrômica impressa de polímero luminescente para monitoramento de baixas-médias doses ($< 10\text{kGy}$) de radiação gama (^{60}Co). Tal dispositivo é ajustável para monitorar doses de radiação que vão desde inibição da germinação (0,05-0,15kGy) até redução de patógenos (1-10kGy), passando por desinfestação de insetos (0,15-0,5kGy), retardo da maturação (0,15-1,0kGy) e extensão da vida de prateleira (1-3kGy). A fita surge como um dispositivo inédito que atrela oportunidades da eletrônica impressa com as necessidades da indústria alimentícia. Foto: F. A. Lopes (2015).

*Dedico este trabalho
principalmente a minha família:
meu esposo Leandro, minha
princesinha Sara e meus pais*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela sabedoria, pela paciência, pela proteção e por guiar meus passos.

Ao meu esposo Leandro pelo apoio, compreensão, pelo amor e carinho nos momentos que mais precisei, mas principalmente pela renúncia de sua vida profissional para me acompanhar em uma etapa tão importante de minha carreira. Desejo que Deus o abençoe nesse novo caminho que escolheu para estar ao nosso lado.

À minha filha Sara pelo carinho, pelo amor, pela compreensão nos momentos que não pude parar para brincar, pelas dificuldades que enfrentou em uma terra estranha, mas onde demonstrou ser uma menina forte, meiga, amiga e que não importe a cidade, o país ou língua tem a capacidade de se adaptar e ser um exemplo de menina.

À minha família, família Fran, principalmente meus pais por sempre me incentivarem e apoiarem em todos os caminhos que decidi trilhar e pelas orações que, com certeza, fizeram e fazem a diferença em minha vida.

Ao meu sogro Joaquim e minha sogra Alcioni (*in memoriam*) pelo apoio e incentivo.

Ao professor Dr. Rodrigo Fernando Bianchi pela confiança, por ter aceitado me orientar mesmo não me conhecendo e não conhecendo meu trabalho. Por toda a sabedoria e inspiração transmitida, pelo tempo dedicado e pelos conselhos e exemplos, tanto para o trabalho quanto para a vida. Ao Prof. Gerson Mantovani e a Prof^a Priscila Curti pela ajuda com as matrizes poliméricas e pelos estímulos.

Aos colegas do LAPPEM (Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais) por me receberem com carinho, atenção e com tanta disponibilidade em me ajudar na teoria e no trabalho. Em especial à Mariana, minha filha do coração, obrigada pelo companheirismo, pela convivência, pelo carinho comigo e minha família, pelos momentos sejam difíceis ou fáceis, tristes ou alegres compartilhados, principalmente na Alemanha, agradeço a Deus por você ter participado dessa experiência ao meu lado, minha rotina teria tido muito menos risadas e conversas se você não estivesse por lá. À Marcella, ajuda fundamental em todo o desenvolvimento e elaboração do projeto e para boa parte dos resultados que apresento nesta tese. Agradeço a ela também pela amizade e horas de conversas e caminhadas. À Mirela pela amizade, conselhos, companhia para os diversos almoços e pelo carinho até hoje demonstrados. À Giovana pela disponibilidade, pelo conhecimento compartilhado, pelas horas dispendidas me auxiliando na redação dos artigos e na busca para solução das barreiras

encontradas. Ao Samuel pela ajuda com o FTIR, enfim, a todos os que de alguma forma contribuíram com uma conversa, um café, uma leitura, uma sugestão, uma crítica, sem vocês do LAPPEM nada disso teria sido possível.

À Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Florestal pela oportunidade concedida.

Aos professores, técnicos e corpo administrativo da REDEMAT e do DEFIS da Universidade Federal de Ouro Preto.

Ao Instituto Fraunhofer (*Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research – IAP*), em Potsdam - Alemanha, pela oportunidade a mim concedida de cursar o doutorado sanduiche em suas instalações, principalmente ao Dr. Danny Krautz que tornou esse sonho possível, ao Dr. Armin Wedel que me recebeu em seu grupo de pesquisa, ao Dr. Tonino Greco pela ajuda e apoio concedidos.

À Fapemig, ao CNPQ, à Fapemig/PMCD (Programa Mineiro de Capacitação de Docentes (CEX 10016/11), ao INEO/CNPQ e à CAPES, através do programa Ciência sem Fronteiras pelo suporte financeiro.

*Regozijai-vos sempre no Senhor; outra vez digo, regozijai-vos.
Seja a vossa moderação conhecida de todos os homens. Perto está o Senhor.
Não andeis ansiosos por coisa alguma; antes em tudo sejam os vossos pedidos conhecidos
diante de Deus pela oração e súplica com ações de graças;
e a paz de Deus, que excede todo o entendimento, guardará os vossos corações e os
vossos pensamentos em Cristo Jesus.*

Filipenses 4:4-7

Posso todas as coisas naquele que me fortalece.

Filipenses 4:13

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
SUMÁRIO	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xix
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Polímeros como detectores de radiação ionizante	3
1.2. Objetivos do trabalho.....	4
1.3. Descrição do trabalho	5
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Irradiação de Alimentos.....	7
2.1.1. Histórico e Legislação.....	11
2.1.2. Mercado	13
2.1.3. Métodos de Detecção de Alimentos Irradiados	14
2.1.4. Dosímetros para Irradiação de Alimentos.....	16
2.2. Polímeros	19
2.2.1. Polímeros conjugados	20
2.2.2. PPV [poli(p-fenilenovinileno)] e seus derivados	24
2.2.3. Aplicação do MEH-PPV como sensor de radiação	26
2.3. Ftalocianinas	28
2.4. Técnicas de deposição de filmes	31
2.4.1. <i> Casting</i> (Espalhamento).....	31
2.4.1.1. <i> Drop-Casting</i> (Gotejamento)	32
2.4.2. <i> Spin coating</i> (Espalhamento Rotativo)	33
2.4.3. <i> Blade coating</i> (Deposição por Lâmina)	34
2.4.4. <i> Screen printing</i> (Deposição por Tela).....	35
2.4.5. <i> Slot die coating</i> (Deposição por Matriz).....	37
2.4.6. <i> Gravure printing</i> (Rotogravura)	38
2.4.7. <i> Wire bar coating</i> (Deposição por barra com fio).....	40

2.4.8.	Requisitos das tintas.....	41
2.4.9.	Seleção do processo	41
CAPÍTULO 3	MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	44
3.1.	Avaliação dos reagentes e compostos a serem utilizados.....	44
3.1.1.	Matriz polimérica.....	44
3.1.2.	Materiais Fluorescentes na Região do Verde (525 – 575 nm).....	45
a)	Alq₃	46
b)	Ftalocianina de cobre (DY220)	46
c)	Pontos Quânticos ou <i>Quantum Dots</i> (QDs)	47
3.1.3.	MEH-PPV	48
3.1.4.	Avaliação estrutural	49
3.2.	Preparo dos sistemas orgânicos – avaliação do método de deposição	50
3.2.1.	Preparo das soluções	50
3.2.2.	Preparo dos filmes.....	51
a)	<i>Slot die coating</i> (Deposição por Matriz)	52
b)	<i>Screen Printing</i> (Deposição por Tela)	53
c)	<i>Blade coating</i> (Deposição por Lâmina)	54
d)	<i>Spin Coating</i> (Espalhamento Rotativo)	54
e)	<i>Drop casting</i> (Espalhamento por Gotejamento)	56
3.3.	Desenvolvimento dos dispositivos radiocrômicos	56
3.3.1.	Preparo dos dispositivos	57
a)	<i>Blade coating</i>	57
b)	<i>Wire bar coating</i>	59
c)	Rotogravura	61
CAPÍTULO 4	IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS E ...CARACTERIZAÇÃO	63
4.1.	Irradiação das amostras	63
4.2.	Caracterização ótica.....	63
4.2.1.	Absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	64
4.2.2.	Espectroscopia de fotoluminescência (PL).....	65
4.2.3.	Diagrama de cromaticidade	66
4.3.	Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier	67
4.4.	Determinação da Viscosidade	67
4.5.	Espessura e rugosidade média	67

4.6. Microscopia de Fluorescência (MF).....	68
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1. Avaliação dos reagentes e compostos	69
5.1.1. Matriz polimérica.....	69
5.1.2. Materiais Fluorescentes na Região do Verde.....	71
5.1.3. MEH-PPV	72
5.2. Preparo dos sistemas orgânicos – Avaliação do método de deposição	79
5.2.1. Viscosidade das soluções	79
5.2.2. Caracterização dos filmes obtidos por diferentes técnicas de deposição.....	81
5.3. Avaliação dos filmes expostos a radiação	91
5.3.1. <i>Blade coating e Wire bar coating</i>	91
5.3.2. Rotogravura.....	96
5.4. Avaliação das técnicas de deposição	98
5.5. Conclusão Parcial dos resultados	100
CAPÍTULO 6 DESENVOLVIMENTO DE UMA FITA RADIOCRÔMICA IMPRESSA DE POLÍMERO LUMINESCENTE: APLICAÇÃO NO MONITORAMENTO DE PROCESSOS DE IRRADIAÇÃO DE ALIMENTOS.....	102
6.1. Avaliação dos parâmetros de qualidade	102
6.2. Desenvolvimento da Fita Radiocrômica.....	109
6.3. Conclusão parcial dos resultados.....	112
CAPÍTULO 7 CONCLUSÕES	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
PRINCIPAIS RESULTADOS GERADOS	128

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABS - Espectroscopia de absorção
- Al₃ - tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CBE - Companhia Brasileira de Esterilização
- CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
- CEN - Comitê Europeu de Normalização/*European Committee for Standardization*
- CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura
- CHCl₃ - Clorofórmio
- CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear
- ⁶⁰Co - Cobalto-60
- ¹³⁷Cs - Césio-137
- DY220 - Ftalocianina de cobre - C₃₂Cl₁₆CuN₈, pigmento comercial fluorescente verde da empresa Dyelux® Indústria e comércio LTDA
- FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura/*Food and Agriculture Organization*
- FDA - Administração de Alimentos e Medicamentos/*Food and Drug Administration*
- H₂O - Água
- HCl - Ácido Clorídrico
- HOMO - Orbital molecular de maior energia ocupado/*Highest occupied molecular orbital*
- IAEA - Agência Internacional de Energia Atômica/*International Atomic Energy Agency*
- ICGFI - Comitê de Especialistas sobre a integridade dos alimentos Irradiados/*International Consultative Group on Food Irradiation*
- JECFI - Comitê Misto de Peritos em Irradiação de Alimentos/*Joint Expert Committee on Food Irradiation*
- LAPPEM - Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais.
- LEDs - Diodos Emissores de Luz/*Light Emitting Diodes*
- LUMO - Orbital molecular de menor energia não ocupado/*Lowest unoccupied molecular orbital*
- MEH-PPV - poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] (OC₁OC₆-PPV)
- OECD - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico/*Organisation for Economic Co-operation and Development*

OLEDs - Diodos orgânicos emissores de luz/*Organic Light-Emitting Diodes*

OMS - Organização Mundial de Saúde

PBAT - poli(butileno adipato cotereftalato) ou ECOFLEX®

PL - Fotoluminescência

PLEDs - Polímero diodos emissores de luz/*Polymer Light Emitting Diodes*

PPV - Poli(*p*-fenilenovinileno)

UV-Vis – Ultravioleta-visível

λ_{\max} - intensidade no comprimento de onda máximo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1: Esquema representando os diversos objetivos do processo de irradiação de alimentos de acordo com a dose aplicada. No centro da Figura encontra-se o símbolo denominado de Radura ^[8-11]	2
Figura 1. 2: <i>Gammachrome</i> YR™ produzido a partir de poli(metil metacrilato) sensível à radiação (PMMA) e comercializado pela <i>Harwell dosimeters LTD</i> ^[28]	3
Figura 1. 3: Fluxograma contendo as principais etapas a serem cumpridas para atingir os objetivos deste trabalho.....	6
Figura 2. 1: Representação de uma unidade de radiação gama por cobalto ^[35]	8
Figura 2. 2: Foto exemplificando o efeito da radiação gama na inibição do brotamento em cebola e no retardamento da maturação e senescência em mamão ^[8]	10
Figura 2. 3: Radura, símbolo internacional da irradiação ^[51]	12
Figura 2. 4: Evolução do desenvolvimento de sensores para irradiação de alimentos utilizando o ⁶⁰ Co como fonte de radiação ionizante.	17
Figura 2. 5: Etiqueta inteligente para produtos irradiados com a finalidade de desinfestação de insetos antes (esquerda) e após (direita) processo de irradiação ^[63]	18
Figura 2. 6: Esquema de ligação sigma e ligação pi ^[84]	21
Figura 2. 7: Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno (C ₄ H ₆). (a) orbitais σ localizados e (b) orbitais π não localizados ^[83]	21
Figura 2. 8: Diagrama de energia e estrutura de bandas de polímeros conjugados ^[77]	22
Figura 2. 9: Estrutura química do poli(floureno) (R1 = R2 = R3 = H) mostrando a posição 9 onde podem ser efetuadas substituições ^[85]	23
Figura 2. 10: Estrutura química do: (a) poli(para-fenileno vinileno) (PPV); (b) poli(2,5-dimetoxi para-fenileno vinileno) (DMeO-PPV); (c) poli(2- ciano para-fenileno vinileno) (2-CN-PPV); (d) poli(7-ciano para-fenileno vinileno) (7- CN-PPV); (e) poli(8-ciano para-fenileno vinileno) (8-CN-PPV) ^[94]	25
Figura 2. 11: Espectros de absorção - ABS (curvas grossas) e fotoluminescência - PL (curvas finas) de MEH-PPV em soluções diluídas de clorobenzeno (CB, curvas tracejadas) e tetrahydrofurano (THF, curvas cheias)..	26
Figura 2. 12: Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) de Si:MH-PPV em diferentes tempos de exposição à luz (t) ^[95]	27
Figura 2. 13: Sensores e acúmulo de dose de radiação: (a) Fotos de um conjunto composto de sensores na forma de filmes autocolantes expostos à radiação azul proveniente de super LEDs	

azuis (foco em 460 nm) durante 12 horas, (b) Soluções de MEH-PPV expostas a radiação azul ^[82]	28
Figura 2. 14: Estruturas de ftalocianinas. A) azul de ftalocianina de cobre; B) verde de ftalocianina ^[106]	29
Figura 2. 15: Espectros de absorção e fotoluminescência obtidos a partir do MEH-PPV puro, MEH-PPV degradado ^[95] e DY220. O espectro eletromagnético visível mostrado no topo do gráfico é destinado a orientar os olhos.....	30
Figura 2. 16: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>casting</i>	32
Figura 2. 17: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes pela técnica <i>drop casting</i>	33
Figura 2. 18: Representação do processo de obtenção de filmes por <i>spin coating</i>	33
Figura 2. 19: Desenho representando o princípio de funcionamento do <i>Blade coating</i>	34
Figura 2. 20: Desenho representando o princípio de funcionamento do <i>screen printing</i>	36
Figura 2. 21: Desenho representando o design interno da matriz <i>T-slot</i> (esquerda) e <i>coat-hanger</i> (direita) ^[125]	37
Figura 2. 22: Desenho representando o princípio de funcionamento do <i>slot die</i>	38
Figura 2. 23: Imagem da cabeça de impressão desmontada mostrando, da esquerda para a direita, parte de trás, máscara e parte da frente da peça ^[109]	38
Figura 2. 24: Desenho representando o princípio de funcionamento da técnica de rotogravura ^[129]	39
Figura 2. 25: Desenho representando o princípio de funcionamento da técnica de revestimento por <i>wire bar</i> e esquema representando as barras e sulcos formados pelo fio enrolado em espiral utilizadas para produção de filmes ^[131]	40
Figura 3. 1: Fórmula estrutural do tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio ^[135]	46
Figura 3. 2: Fórmula estrutural do DY220 - C ₃₂ Cl ₁₆ CuN ₈ ^[106]	47
Figura 3. 3: Matriz orgânica representando o <i>quantun dots</i> (QD) CdZnSeS com núcleo de CdSe envolvido por cadeias de ZnS ^[137]	47
Figura 3. 4: Espectros de MEH-PPV e de Alq ₃ em clorofórmio mostrando absorção do MEH-PPV e emissão do Alq ₃ antes da exposição à radiação ^[138]	49
Figura 3. 5: Preparo das ampolas contendo solução de MEH-PPV e Alq ₃ em CHCl ₃ antes da exposição à radiação gama: (a) ampolas sendo lacradas utilizando para isso um maçarico; (b) ampola aberta (esquerdo) e ampola lacrada (direita); (c) ampolas lacradas prontas para serem irradiadas.....	49

Figura 3. 6: Fotos do processo de deposição por <i>slot die coating</i> : (a) Equipamento montado com a bomba de injeção e uma seringa contendo a solução na parte de cima, cabeça de impressão ao meio e mesa de vácuo com o substrato de papel abaixo; (b) Cabeça de impressão posicionada no substrato para início da impressão e; (c) Substrato de papel com o filme impresso.	52
Figura 3. 7: Fotos do processo de deposição por <i>screen printing</i> : (a) Equipamento montado com a tela de impressão já posicionada na mesa de vácuo com o substrato de papel abaixo; (b) Substrato de papel posicionado abaixo da tela; (c) Rodo próprio para <i>screen printing</i> ; (d) Tela posicionada no substrato com solução para início da impressão e; (e) Substrato de papel com o filme impresso.	53
Figura 3. 8: Fotos do processo de deposição por <i>blade coating</i> : (a) Equipamento montado com substrato de papel; (b) Substrato de papel posicionado abaixo da <i>doctor blader</i> ; (c) Adição da solução e; (d) Substrato de papel com o filme impresso.	54
Figura 3. 9: Fotos do processo de deposição por <i>spin coating</i> : (a) Equipamento montado com substrato de vidro; (b) Adição da solução e; (c) Substrato de papel com o filme impresso. ...	55
Figura 3. 10: Fotos do processo de deposição por <i>drop casting</i> : (a) Solução sendo adicionada ao substrato de vidro e; (b) Amostras tampadas até evaporação do solvente.	56
Figura 3. 11: Esquema do filme multicamada produzido a partir da sobreposição do filme contendo DY220/ECOFLEX® e o MEH-PPV/ECOFLEX® em substrato de papel.	58
Figura 3. 12: Foto do <i>Wire bar coating</i> utilizado para produção dos filmes ^[139]	59
Figura 3. 13: Processo para obtenção dos filmes utilizando a técnica do <i>wire bar coating</i> . (a) posicionamento da folha de papel; (b) solução espalhada por toda a borda do papel e próxima a barra; (c) barra acionada e obtenção do filme; (d) filme verde obtido; (e) filme multicamadas obtido após aplicação da camada de solução de MEH-PPV/ECOFLEX® e (f) dispositivos cortados na forma de retângulo ao final do processo.	60
Figura 3. 14: Processo para obtenção dos filmes utilizando a rotogravura. (a) posicionamento da folha de papel; (b) solução sendo colocada imediatamente acima da lâmina; (c) solução em contato com a lâmina e o rolo de impressão; (d) Filme sendo impresso; e (e) filme verde.	61
Figura 4. 1: (a) Suporte de amostras confeccionado em alumínio anodizado para realização de medidas óticas em soluções dispostas em ampola de vidro, (b) suporte onde é colocado a ampola com o suporte para realização da leitura com o espectrômetro UV-VIS.	64
Figura 4. 2: Aparato experimental utilizado para aquisição de dados de fotoluminescência dos dispositivos na forma de filmes com o Espectrofotômetro <i>Ocean Optics USB650</i>	65
Figura 4. 3: Diagrama de Cromaticidade ^[140]	66
Figura 5. 1: Filmes obtidos com os polímeros (a) Kraton G-1650, (b) Kraton 1651, (c) Kraton G-1652, (d) Kraton G-1654, (e) Kraton 1102 BT, (f) Kraton 1161 BTZ, (g) PS e (h) ECOFLEX® em clorofórmio.	69

Figura 5. 2: Filmes obtidos com o ECOFLEX® puro, ECOFLEX® + MEH-PPV e ECOFLEX® + DY220, da esquerda para a direita, respectivamente. Os filmes foram preparados pela técnica <i>casting</i> (item 2.4.1, Cap. 2).	70
Figura 5. 3: Foto dos materiais verdes fluorescentes impressos por <i>blade coating</i> sob luz branca contendo (a) 2% de Alq ₃ , (b) 1% de DY220 e (c) 10% de QD CdZnSeS	71
Figura 5. 4: Espectro de fotoluminescência de soluções contendo MEH-PPV e Alq ₃ em concentrações de (A) 50mg/L e 100mg/L; (B) 100mg/L e 200mg/L; (C) 250mg/L e 500mg/L; (D) 500mg/L e 1000mg/L após irradiação gama em doses variando de 0-10kGy.	73
Figura 5. 5: Diagrama de cromaticidade de soluções contendo MEH-PPV e Alq ₃ em concentrações, de (A) 50mg/L e 100mg/L; (B) 100mg/L e 200mg/L; (C) 250mg/L e 500mg/L; (D) 500mg/L e 1000mg/L após irradiação gama em doses variando de 0-10kGy.	74
Figura 5. 6: Gráfico representando o comprimento de onda de emissão máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) vs. dose de radiação gama incidente obtidos a partir da Figura 5.4. A foto inserida, ilustra a alteração da cor do sistema, excitado com luz violeta em função da dose de radiação aplicada em kGy. ..	75
Figura 5. 7: Espectro de absorção para a solução A (50mg/L MEH-PPV e 100mg/L de Alq ₃) irradiados com doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy.....	76
Figura 5. 8: (a) Espectro de FTIR para solução de MEH-PPV (500mg/L MEH-PPV) e irradiados com doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy. (b) Intensidade da absorbância no número de onda correspondente às ligações vinílicas, às carbonilas e hidroxilas.	77
Figura 5. 9: (a) Viscosidade das soluções contendo 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de ECOFLEX® em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 20 °C; (b) Viscosidade média (mPa.s) em função da concentração de ECOFLEX® (%) nas soluções.	80
Figura 5. 10: Espectro de fotoluminescência de filmes obtidos a partir de soluções contendo 1% de DY220 e 5%, 10%, 15% ou 20% de ECOFLEX® depositadas por: (a) <i>slot die</i> , (b) <i>screen printing</i> , (c) <i>blade coating</i> , (d) <i>spin coating</i> e (e) <i>drop casting</i> em substrato de vidro.	82
Figura 5. 11: Variação entre as intensidades máximas e mínimas da fotoluminescência, $I(\lambda_{\text{máx}})$ em função de diferentes técnicas de deposição obtida a partir da Figura 5.10.	83
Figura 5. 12: Espectro de absorção de filmes obtidos a partir de soluções contendo 1% de DY220 em matriz polimérica de ECOFLEX® com concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% depositados por: (a) <i>slot die</i> , (b) <i>screen printing</i> , (c) <i>blade coating</i> , (d) <i>spin coating</i> e (e) <i>drop casting</i> em substrato de vidro.....	84
Figura 5. 13: Imagens obtidas por microscopia de fluorescência de filmes obtidos a partir de soluções contendo 1% de DY220 em matriz polimérica de ECOFLEX® com concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% depositados por diferentes técnicas de deposição em substrato de vidro. (Escala 200 μm)	88
Figura 5. 14: Espectro de fotoluminescência de filmes obtidos a partir de uma solução contendo 1% de DY220 e 10% de ECOFLEX® depositados por diferentes técnicas de deposição em substrato de papel.	89

Figura 5. 15: Imagens obtidas por microscopia de fluorescência de filmes obtidos a partir de uma solução contendo 1% de DY220 e 10% de ECOFLEX® depositados por: (a) *slot die*, (b) *screen printing*, (c) *blade coating* e (d) *spin coating* em substrato de papel. (Escala 200µm) 90

Figura 5. 16: Imagem do filme depositado por *spin coating* contendo uma camada de DY220/ECOFLEX® e uma camada de MEH-PPV/ECOFLEX®..... 91

Figura 5. 17: Espectro de emissão de dispositivos na forma de filme contendo DY220/ECOFLEX® e (a) 1 camada de MEH-PPV/ECOFLEX® (b) 2 camadas de MEH-PPV/ECOFLEX® depositados por *blade coating* em substrato de papel e expostos à doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy. 93

Figura 5. 18: Espectro de emissão de dispositivos na forma de filme contendo DY220/ECOFLEX® e diferentes concentrações e camadas de MEH-PPV/ECOFLEX® depositados por *wire bar coating* em substrato de papel e expostos a doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy. 94

Figura 5. 19: Foto dos dispositivos contendo DY220/ECOFLEX® e MEH-PPV/ECOFLEX® sob luz branca depositados por *blade coating* ou *wire bar coating*. 95

Figura 5. 20: Espectro de fotoluminescência para os diferentes dispositivos multicamadas de DY220/MEH-PPV: (a) D₈M₂; (b) D₅M₁; (c) D₈M₃; (d) D₃M₃ e (e) D₃M₄, expostos a doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy. Inserido nesta Figura são apresentadas as fotos dos dispositivos antes e após o processo de irradiação..... 97

Figura 6. 1: Ilustração representando a alterações de cores nos dosímetros em função da exposição à radiação gama baseando-se na ideia de um semáforo. A figura mostra três estágios de avaliação do processo: inicial, intermediário e final. 103

Figura 6. 2: Diagrama de cromaticidade para filmes multicamadas de DY220/MEH-PPV expostos a doses de radiação de 0 a 10,00kGy: (a) D₃M₃ – filme com 3 camadas de DY220 e 3 camadas de MEH-PPV e (b) D₃M₃ – filme com 3 camadas de DY220 e 4 camadas de MEH-PPV..... 104

Figura 6. 3: Intensidade da fotoluminescência em λ_{max} , $I(\lambda_{max})$, obtidos a partir da Figura 5.20 para os dispositivos multicamadas de DY220/MEH-PPV..... 105

Figura 6. 4: Relação linear entre a dose de radiação gama na PL máxima (λ_{max}) como função da razão entre o número de camadas do filme vermelho e o número de camadas do filme verde (LR/LG)..... 106

Figura 6. 5: Espectros de fotoluminescência de 5 amostras de cada dispositivo obtido antes da exposição à radiação gama: (a) D₈M₂; (b) D₅M₁; (c) D₈M₃; (d) D₃M₃ e (e) D₃M₄ 107

Figura 6. 6: Espectros de fotoluminescência de 5 amostras de cada dispositivo obtido logo após a fabricação e após 1 ano de armazenamento protegidos da luz e sem exposição à radiação gama: (a) D₈M₂; (b) D₅M₁; (c) D₈M₃; (d) D₃M₃ e (e) D₃M₄..... 108

Figura 6. 7: Escala de cor padronizada para radiação gama baseada na mudança de cor dos dispositivos multicamadas de DY220/MEH-PPV. À esquerda, imagem da cor real dos dispositivos após exposição à radiação gama e à direita o código Pantone® das cores. As linhas pontilhadas indicam a cor do dispositivo quando a dose estipulada foi alcançada. 109

Figura 6. 8: (a) dosímetro proposto na forma de uma fita radiocrômica e; (b) foto mostrando como a fita pode ser utilizada em conjunto com a escala Pantone® de cores. 110

Figura 6. 9: Dispositivo para monitoramento de radiação gama (^{60}Co) obtido com o dosímetro em forma de fita e a escala Pantone® baseado na mudança de cor do sistema em função da dose recebida. 111

Figura 6. 10: Esquema representando o dispositivo e as múltiplas aplicações da fita desenvolvida para o monitoramento de processos de irradiação de alimentos. 113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2- I: Principais aplicações e requisitos gerais de dose em irradiação de alimentos.	9
Tabela 2- II: Métodos para a identificação de alimentos irradiados, <i>status</i> e produtos estudados ^[60]	15
Tabela 2- III: Sistemas de dosimetria para irradiação ^[62]	16
Tabela 2- IV: Exemplos de polímeros conjugados eletroluminescentes ^[86]	23
Tabela 2- V: Comparação de técnicas de formação de filme por diversos parâmetros ^[109]	42
Tabela 3- I: Polímeros utilizados para a produção de filmes.	45
Tabela 3- II: Concentrações utilizadas de cada componente para produção das soluções.	48
Tabela 5- I: Bandas vibracionais observadas no espectro de FTIR e ligações as quais são atribuídas.	78
Tabela 5- II: Espessura e rugosidade média dos filmes contendo 1% de DY220 em matriz polimérica de ECOFLEX® com concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% depositados por diferentes técnicas de deposição em substrato de vidro.	85
Tabela 5- III: Análise dos resultados observados para cada técnica de deposição utilizada neste trabalho para obtenção dos filmes de acordo com diferentes critérios de avaliação.....	99

RESUMO

A extensão de vida de prateleira de produtos alimentícios é o principal objetivo do processo de irradiação de alimentos. Portanto, métodos para monitorar esse processo são necessários para atender tanto requisitos de regulamentação, quanto de garantia de qualidade dos produtos irradiados. Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um novo dispositivo orgânico, tipo fita radiocrômica impressa, para monitoramento de baixas (< 1kGy) e médias (1-10kGy) doses de radiação gama (^{60}Co , 1,33MeV). A fita consiste em um dispositivo orgânico multicamadas de polímero luminescente sensível a radiação, o poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV ($\text{OC}_1\text{OC}_6\text{-PPV}$), sobre filmes de ftalocianina de cobre - DY220 ($\text{C}_{32}\text{Cl}_{16}\text{CuN}_8$), impressos em papel. Em alguns casos foi adicionado o poli(butileno adipato cotereftalato) (ECOFLEX®) como matriz para impressão de filmes. A sobreposição dos espectros de emissão do DY220 e de absorção do MEH-PPV, na região do verde-vermelho (500 – 600nm), foi usado para a fabricação da fita radiocrômica, que tem suas cores alteradas do vermelho ao verde quando exposta a diferentes doses de radiação. Os efeitos da radiação no MEH-PPV foram avaliados por FTIR, os quais evidenciaram um processo de fotoxidação típico de polímeros conjugados. Filmes multicamadas de MEH-PPV e DY220, foram preparados pelas técnicas *Slot die*, *Screen printing*, *Blade coating*, *Spin coating*, *Drop casting*, *Wire bar coating* e Rotogravura e os filmes investigados por meio de espectroscopia de fotoluminescência, absorção, diagrama de cromaticidade, microscopia de fluorescência, espessura e rugosidade. Filmes produzidos por *Blade coating*, *Wire bar coating* e rotogravura foram selecionados por apresentarem melhor uniformidade, facilidade de processamento e possibilidade de obtenção de estruturas multicamadas. Contudo, filmes produzidos pela técnica de rotogravura foram mais compatíveis que os demais para uso como elemento da fita radiocrômica, por ter suas cores drasticamente alteradas quando expostos a radiação. As fitas fabricadas apresentaram relação linear entre as doses e os números de camadas de MEH-PPV e DY220, facilidade de fabricação e leitura de dose, reprodutibilidade, estabilidade com tempo de armazenamento e boa relação custo-benefício. Tal dispositivo apresenta ainda ampla faixa de operação, além de ser ajustável para monitorar doses que vão desde a inibição da germinação (0,05-0,15kGy) até redução de patógenos (1-10kGy), passando por desinfestação de insetos (0,15-0,5kGy), retardo da maturação (0,15-1,0kGy) e extensão da vida de prateleira (1-3kGy), promovendo o controle de super ou subdosagens. A fita surge como um dispositivo inédito que atrela oportunidades da eletrônica impressa com as necessidades da indústria de alimentos.

ABSTRACT

The extension of shelf life of food products is the main objective of the food irradiation process. Therefore, methods for monitoring this process are necessary for satisfying regulatory requirements and quality assurance purposes of irradiated products. This study aimed at developing a new organic device such as a radiochromic printed tape for monitoring low (<1kGy) and medium (1-10kGy) doses of gamma radiation (^{60}Co , 1.33MeV). This tape consists of an organic multilayer device with a radiation- sensitive light-emitting polymer, such as poly[2-methoxy-5(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] - MEH-PPV ($\text{OC}_1\text{OC}_6\text{-PPV}$) on copper phthalocyanine films - DY220 ($\text{C}_{32}\text{Cl}_{16}\text{CuN}_8$), both printed on paper. In some cases, poly (butylene-adipate-co-terephthalate) (Ecoflex®) was added as a printing matrix. The overlap between the DY220 emission and the MEH-PPV absorption spectra in the red-green region (500 - 600nm) was used to manufacture the radiochromic tape, which has its colors altered from red to green when exposed to different gamma radiation doses. The irradiation effects on the MEH-PPV were evaluated by FTIR, showing a typical photo-oxidation process of conjugated polymers. MEH-PPV and DY220 multilayer films were prepared by Slot die, Screen printing, Blade coating, Spin coating, Drop casting, Wire bar coating and Rotogravure printing techniques. Next, the films were investigated using photoluminescence spectroscopy, optical absorption, chromaticity diagram, fluorescence microscopy, thickness and roughness. Films produced by Blade coating, Wire bar coating and Rotogravure printing were selected for presenting better uniformity, easy processing and the possibility of obtaining multilayer structures. However, films produced by rotogravure printing were more compatible than the other ones for use as the radiochromic tape element, since its color is dramatically changed when exposed to radiation. The tapes produced presented a linear relationship between the doses and the ratio between the number of MEH-PPV and DY220 layers, easy manufacturing and reading of the dose, reproducibility, storage stability and cost-effectiveness. The device also presents extensive operating range and is adjustable to monitor doses ranging from inhibition of sprouting (0.05-0.15kGy) to the reduction of pathogens (1-10kGy), going through insect disinfection (0.15-0.5kGy), delay of ripening (0.15-1.0kGy) and shelf life extension (1-3kGy), promoting over or underdosing control. The tape is considered a new device that links the opportunities for printed electronics to the needs of the food industry.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a irradiação aplicada à indústria alimentícia tem recebido crescente atenção como método de conservação de alimentos devido, principalmente, às perdas pós-colheita dos alimentos, à crescente preocupação com respeito aos agentes etiológicos transmitidos por alimentos e, por fim, ao aumento do comércio internacional de produtos alimentícios sujeitos à normas de exportação cada vez mais rígidas^[1].

A irradiação em alimentos tem seu emprego regulamentado pelo *Food and Drug Administration* (FDA) desde 1963 ^[2] mas, foi apenas em 1980 que esse processo passou a ser considerado seguro para aplicação em produtos alimentícios até a dose de 10kGy, ou seja, de baixas-médias doses^[3]. Já no Brasil, por sua vez, a resolução mais recente é a RDC nº21 de 26 de janeiro de 2001, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que regulamenta a irradiação de alimentos e a define como “um processo físico de tratamento, que consiste em submeter o alimento, já embalado ou a granel, a doses controladas de radiação ionizante”^[4]. Como consequência dessa regulamentação, atualmente, a exposição à radiação é realizada em taxas controladas por um tempo determinado e com objetivos previamente definidos^[5]. Usualmente, a dose empregada baseia-se no equilíbrio entre o necessário e o que pode ser tolerado por um dado alimento sem, entretanto, contribuir para mudanças indesejáveis, como alterações na textura, cor, sabor e aroma^[6]. Nesse sentido, de acordo com as doses aplicadas, são diversos os objetivos do uso da radiação em processos de irradiação de alimentos^[6]. Exemplos desses objetivos estão representados na Figura 1.1, que também apresenta em seu centro o símbolo internacional da irradiação de alimentos, denominado de Radura.

De forma geral, a tecnologia de irradiação de alimentos consiste em submeter os alimentos, já embalados ou a granel, a doses controladas de radiação ionizante, tais como raios gama, emitidos pelos radioisótopos cobalto (⁶⁰Co) e césio (¹³⁶Cs), ou a elétrons de alta energia e raios X, sendo os raios gama obtidos por fontes de ⁶⁰Co os mais utilizados comercialmente^[7]. Tal radiação produz reações bioquímicas nos processos fisiológicos dos tecidos vegetais que, se utilizadas nas doses estabelecidas, minimiza ou mesmo evita a adição de produtos químicos, mantendo as qualidades nutricionais e sensoriais (como sabor, aroma, cor e textura) dos alimentos.



Figura 1. 1: Esquema representando os diversos objetivos do processo de irradiação de alimentos de acordo com a dose aplicada. No centro da Figura encontra-se o símbolo denominado de Radura^[8-11].

Portanto, com o avanço da técnica de irradiação, é cada vez mais necessário monitorar os processos de irradiação de produtos alimentícios por meio de sistemas de dosimetria confiáveis e de fácil operação, para evitar perdas de qualidade sensorial devido a superdosagem e, conseqüentemente, prejuízos comerciais inerentes a falta de aceitação dos produtos pelos consumidores, além de prejuízos econômicos relacionados ao custo do processo. Tais prejuízos aumentam com a dose, assim como problemas devido a subdosagem, não atingindo os objetivos propostos para a irradiação de produtos alimentícios^[12]. Como conclusão, é evidente a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas, equipamentos, dispositivos e alternativas para monitorar os processos de radiação de alimentos, não apenas para garantir que os procedimentos sejam eficientes e eficazes para ambos, indústria e produto, mas também para a confiabilidade do consumidor no alimento e na indústria produtora, sendo esse o objetivo principal deste trabalho.

1.1. Polímeros como detectores de radiação ionizante

A fim de satisfazer os requisitos do processamento de radiação, diversos dosímetros têm sido desenvolvidos com sucesso e utilizados como sistemas de dosimetria de rotina em processos por radiação gama. Dentre eles pode-se citar filmes poliméricos radiocrômicos^[13-17], filmes dosimétricos baseados em materiais celulósicos^[18-20], soluções aquosas^[21-26] e etiqueta inteligente^[27]. Um exemplo de um filme radiocrômico à base de poli(metil metacrilato) (PMMA) pode ser observado na Figura 1.2. Esses dispositivos são comercializados sob a forma de peças opticamente transparentes que escurecem quando irradiadas por doses variando de 0,1kGy a 3,0kGy. O escurecimento induzido por radiação pode ser medido por meio de um espectrofotômetro em função da dose de radiação absorvida



Figura 1. 2: *Gammachrome YR™* produzido a partir de poli(metil metacrilato) sensível à radiação (PMMA) e comercializado pela *Harwell dosimeters LTD*^[28].

Apesar desses dispositivos serem extensivamente enunciados na literatura, os polímeros conjugados, especificamente polímeros luminescentes, foram apontados como materiais promissores para uso como detectores de radiação^[29-32]. Os polímeros conjugados têm se destacado pela facilidade de processo, sobretudo no que tange as tecnologias de impressão e por serem altamente susceptíveis aos processos de degradação induzidos por radiação, o que afeta drasticamente suas cores. Além disso, oferecem a possibilidade do uso do papel como sistema de suporte (ou substrato), que tem sido apontado^[33] como uma tecnologia promissora para a confecção de dispositivos impressos, combinando de forma ideal o baixo custo e o alto desempenho dos dispositivos produzidos. Por fim, as características dos polímeros conjugados associadas à possibilidade de produção de filmes através diferentes tecnologias de impressão de polímeros em papel possibilitam o desenvolvimento de uma fita radiocrômica que pode ser utilizada em todos os processos independente da dose aplicada, diferente do produto

representado na Figura 1.2, por exemplo, o qual necessita de um dosímetro para cada dose ou faixa de dose.

Em resumo, a proposta de desenvolvimento de dosímetros que possam ser utilizados junto a embalagens alimentícias para controle das doses recebidas pelo alimento, evitando-se assim super e subdosagem, e que ainda apresentem apelo comercial, isto é. que sejam de baixo custo e de fáceis processamento, leitura e manuseio, é, sem dúvida, uma oportunidade ímpar para satisfazer requisitos de regulamentação, de garantia de qualidade e de apelo à inovação tanto na área de dosimetria de alimentos irradiados, como também de dispositivos impressos. Nesse contexto, a fabricação de fitas radiocrômicas, que apresentem princípio de funcionamento semelhante as fitas de pH, é uma oportunidade científica e tecnológica pois permitirá, além das características supracitadas, atrelar a simplicidade de leitura de dose, por meio de curvas dose-cor, com o desenvolvimento de dispositivos em uma nova área de fronteira de conhecimento: *eletrônica impressa com indústria alimentícia*.

1.2. Objetivos do trabalho

Este trabalho teve por objetivo principal desenvolver um novo dosímetro, tipo fita radiocrômica impressa, à base de um único polímero luminescente e similar a uma fita de pH, que seja versátil, seletivo e capaz de indicar com facilidade e precisão baixas (< 1kGy) e médias (1 a 10kGy) doses de radiação gama (^{60}Co) utilizadas em processos de irradiação de alimentos.

Para atingir o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- a) Avaliar um material incolor e inerte que possa ser usado como matriz e que seja impresso com facilidade para produção de filmes;
- b) Avaliar a combinação de um polímero luminescente com outros materiais orgânicos luminescentes, compatíveis a matriz escolhida, que, por sua vez, tenham cores alteradas pela radiação gama;
- c) Preparar soluções a partir de polímeros luminescentes, com o objetivo de avaliar o papel e o mecanismo de degradação induzida pela radiação gama nos materiais que, por sua vez, levam à mudança de cor dos sistemas investigados;
- d) Dominar e utilizar técnicas de deposição disponíveis para produção de filmes orgânicos, bem como de dispositivos funcionais à base desses materiais;

- e) Fabricar e avaliar a resposta dos sistemas orgânicos à radiação gama, nas condições de irradiação de alimentos (até 10kGy), e caracterizar as soluções e filmes preparados a partir de técnicas de espectroscopia (absorção por UV-Vis, fotoluminescência, FTIR), diagrama de cromaticidade e microscopia.
- f) Fabricar e avaliar o desempenho da fita radiocrômica obtida de acordo com a cor, dose de resposta e os diversos pilares da qualidade de dispositivos, a saber: eficácia, eficiência, efetividade, otimização, aceitabilidade e legitimidade, além de reprodutibilidade, estabilidade, linearidade e faixa de operação do sistema.

1.3. Descrição do trabalho

Para apresentação do trabalho esta Tese foi dividida em 7 capítulos. Para tanto a introdução é apresentada no *Capítulo 1* e a revisão da literatura no *Capítulo 2*. No *Capítulo 3*, são apresentados os materiais e os métodos de preparo dos sistemas orgânicos utilizados nesse trabalho. No *Capítulo 4*, por sua vez, são descritos os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais. Os resultados obtidos são, então, mostrados, analisados e discutidos no *Capítulo 5*, enquanto que no *Capítulo 6*, são apresentados o desenvolvimento e a avaliação dos dosímetros e, finalmente, a conclusão do trabalho é apresentada no *Capítulo 7*.

Para sintetizar a metodologia proposta neste trabalho, o fluxograma da Figura 1.3 mostra as principais etapas de desenvolvimento realizadas. Neste fluxograma destaca-se os 5 objetivos específicos apresentados no item 1.2. Assim, com o desenvolvimento deste trabalho buscou-se o desenvolvimento de um novo dosímetro impresso para monitoramento de baixa-média doses de radiação para processos de irradiação de alimentos.

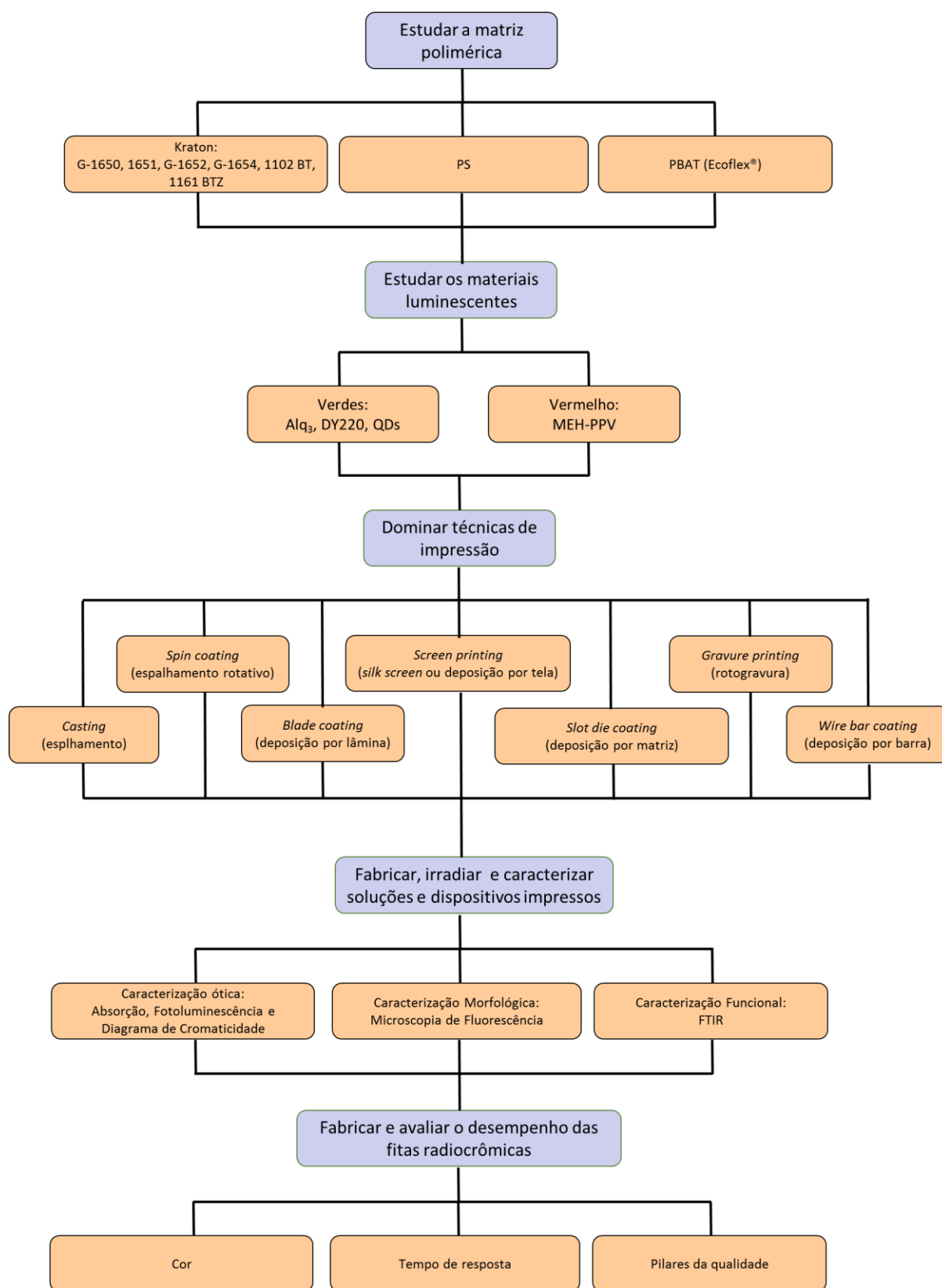


Figura 1. 3: Fluxograma contendo as principais etapas a serem cumpridas para atingir os objetivos deste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica deste trabalho, abordando desde os processos de irradiação de alimentos, até técnicas de deposição de polímeros passando pelas principais características de polímeros conjugados e sua promissora aplicação em dosímetros de radiação. Assim, este capítulo foi dividido em três partes: 1) os principais fatores relacionados à irradiação de alimentos, tais como: processo, aplicações, histórico, legislação, métodos de detecção e dosimetria aplicada à irradiação de produtos alimentícios; 2) as propriedades e características físico-químicas dos polímeros luminescentes, com ênfase aos derivados do PPV - Poli(*p*-fenilenovinileno) e o potencial uso desse material como elemento ativo de dosímetros de radiação ionizante e, por fim; 3) as principais técnicas disponíveis para deposição de filmes poliméricos e suas principais características.

2.1. Irradiação de Alimentos

Com o objetivo de assegurar a qualidade de um alimento, tanto do ponto de vista de saúde pública quanto para aumentar sua vida útil (*shelf life*), vários métodos de conservação tem sido utilizados pela indústria alimentícia^[7]. Dentre eles pode-se citar aqueles que previnem ou inibem o crescimento de micro-organismos, como a refrigeração, o congelamento, a desidratação, a adição de sal, açúcar e/ou aditivos químicos, a defumação, a fermentação e o uso de embalagem com atmosfera modificada ou à vácuo, além daqueles que agem inativando total ou parcialmente a microbiota, como os processos de esterilização, pasteurização e irradiação^[7]. Nesse contexto, a tecnologia de irradiação de alimentos tem recebido crescente atenção em todo o mundo como método de conservação. As razões para esse crescente interesse estão relacionadas às grandes perdas de alimentos como consequência de infestação, contaminação e decomposição dos mesmos, bem como à crescente preocupação relacionada aos agentes etiológicos transmitidos por alimentos e ao aumento do comércio internacional de produtos alimentícios sujeitos à rígidas normas de exportação^[1].

A irradiação de alimentos é um processo que consiste em submeter os alimentos, já embalados ou a granel, a doses controladas de radiação ionizante como raios gama, emitidos pelos radioisótopos cobalto (⁶⁰Co) e, em menor frequência, césio (¹³⁷Cs), ou a elétrons de alta energia, gerados por máquinas que trabalham com energia de até 10 MeV, e raios X, gerados

por máquinas que trabalham com energia até 5 MeV, sendo os raios gama obtidos por fontes de ^{60}Co os mais utilizados comercialmente^[7]. A radiação ionizante é formada por partículas (elétrons de alta energia) ou ondas eletromagnéticas (raios gama) capazes de remover os elétrons dos átomos produzindo átomos ou moléculas com íons, podendo, também, produzir moléculas e átomos excitados^[6,12,34].

A Figura 2.1, mostra, portanto, um irradiador gama usualmente empregado comercialmente em todo mundo por sua disponibilidade, custo, e por apresentar-se na forma metálica e ser insolúvel em água, proporcionando com isso maior segurança ambiental^[35].

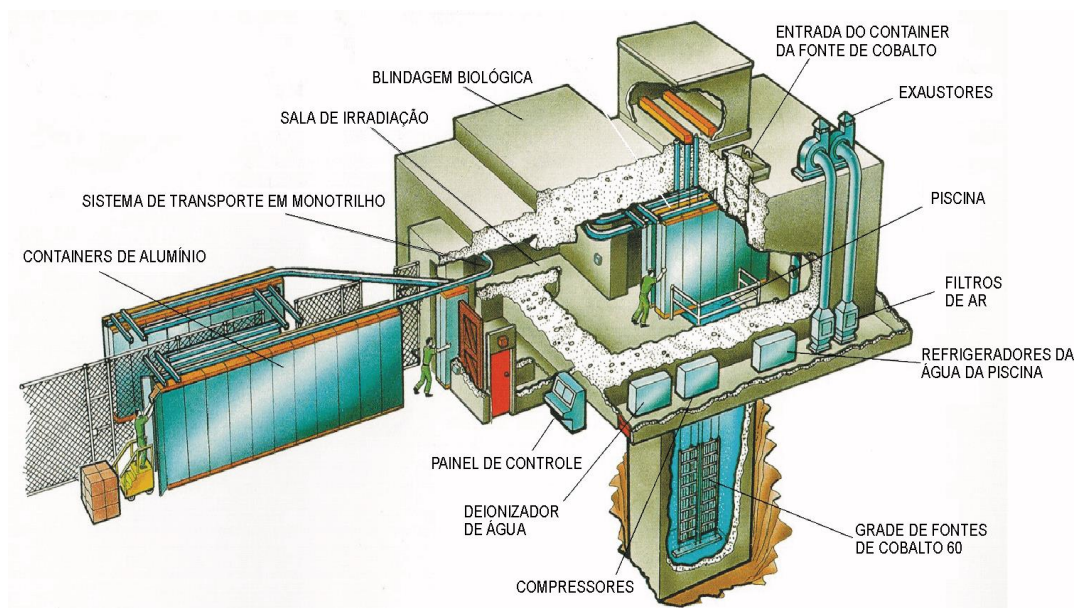


Figura 2. 1: Representação de uma unidade de radiação gama por cobalto^[35].

De acordo com a representação mostrada na Figura 2.1, no processo de irradiação o alimento é depositado em um sistema de esteiras e conduzido à sala de irradiação blindada para evitar fuga de radiação, retornando depois para estocagem e posterior distribuição. A fonte de radiação (^{60}Co ou ^{137}Cs) permanece confinada em um tanque de água para que sua energia possa ser controlada e canalizada para a sala de irradiação. Nesse sentido, a quantidade de radiação ionizante absorvida é chamada de dose de radiação absorvida e é medida por unidade de Grays ($1\text{Gy} = 100\text{rads}$ e $1\text{rad} = 100\text{erg/g}$), sendo 1Gy o equivalente a 1Joule/Kg e 1000Grays equivalente a 1kiloGray (kGy) ^[36].

São relatados dois efeitos da radiação ionizante^[37,38]: o efeito direto no qual a radiação ionizante pode interagir diretamente com componentes celulares como DNA, proteínas, lipídios, provocando alterações estruturais e constitui cerca de 30% do efeito biológico das

radiações; e o efeito indireto no qual a radiação interage com o meio onde os constituintes celulares e as próprias células estão imersas, como por exemplo a água, produzindo radicais livres altamente reativos, como os radicais hidroxila (OH) e hidrogênio (H). Este último efeito é responsável por cerca de 70% do efeito biológico produzido pelas radiações. A maior probabilidade de ocorrência do efeito indireto se deve ao fato da água ocupar parcela substancial da composição celular. Além disto, os radicais livres também podem ser produzidos devido à ionização de outros constituintes celulares, particularmente os lipídios.

Estas alterações (1) reduzem ou eliminam eficientemente a população de micro-organismos patogênicos e deteriorantes, tornando os alimentos mais seguros sob o ponto de vista microbiológico; (2) permitem a inibição do brotamento e retardamento da maturação de algumas frutas e legumes ao produzir reações bioquímicas nos processos fisiológicos dos tecidos vegetais; e (3) desinfestam alimentos frescos de insetos e parasitas. Neste contexto, a Tabela 2-I mostra alguns efeitos das faixas de doses de irradiação aplicadas em alimentos e a Figura 2.2 demonstra como a irradiação pode aumentar o período de conservação inibindo o brotamento e maturação de vegetais.

Tabela 2- I: Principais aplicações e requisitos gerais de dose em irradiação de alimentos^[39,40].

Classificação da dose de radiação	Objetivos	Faixas de dose (kGy)	Gêneros Alimentícios
Doses baixas (até 1kGy)	Inibição da germinação	0,05-0,15	Batata, cebola, alho, gengibre
	Desinfestação de insetos e desinfecção de parasitas	0,15-0,5	Grãos, legumes, frutas frescas ou secas, peixe seco, carne de vaca, carne de porco crua
	Inibição de processos físicos como retardo da maturação e senescência	0,5-1,0	Frutas e vegetais frescos
	Extensão da vida de prateleira de alimentos por redução de populações microbianas	1,0-3,0	Peixe fresco, morangos
Doses Médias (1 a 10kGy)	Eliminação de micro-organismos patogênicos e redução de patógenos esporulantes	1,0-7,0	Frutos do mar frescos ou congelados, carne de frango ou de vaca crua ou congelada
	Reduzir ou eliminar a população microbiana em ingredientes secos	3,0-10	Especiarias
Doses Altas (10 a 50kGy)	Descontaminação de certos ingredientes e aditivos alimentares	10-50	Especiarias e preparações enzimáticas
	Esterilização industrial com propósito comercial	30-50	Dietas hospitalares



Figura 2. 2: Foto exemplificando o efeito da radiação gama na inibição do brotamento em cebola e no retardamento da maturação e senescência em mamão^[8].

Segundo Fellows *et al.*^[40] e Carmargo e Walder^[41,42], dentre as vantagens apresentadas no uso de irradiação de alimentos destacam-se as seguintes:

- O pouco ou nenhum aquecimento, o que permite a manutenção das características sensoriais do alimento e também permite que produtos resfriados e congelados sejam irradiados;
- Os raios gama tem alto poder de penetração, o que faz com que se possa tratar grande quantidade e variedade de alimentos, sem nenhuma manipulação durante o processo, o que proporciona um considerável aumento na vida útil de frutas frescas, vegetais e carnes facilitando o processo de distribuição e comercialização desses produtos;
- O processo de irradiação pode ser utilizado como substituto de tratamentos químicos, que poderiam deixar resíduos;
- Alimentos em embalagens termossensíveis podem ser tratados, uma vez que a irradiação não aumenta a temperatura tanto do alimento, quanto da embalagem;
- Ocorre a diminuição do tempo de cozimento de alguns alimentos, principalmente os desidratados;
- Ovos, larvas de insetos e vermes internos aos alimentos são atingidos pela irradiação, sem prejuízo para os alimentos;
- As alterações no valor nutricional dos alimentos são comparáveis com outros métodos de conservação de alimentos;
- A irradiação tem baixo custo operacional devido à sua automaticidade.

Uma das áreas que tem recebido destaque no uso da irradiação como processo de conservação é a relacionada a especiarias e vegetais desidratados. O método mais utilizado de descontaminação de ingredientes secos foi, até recentemente, a fumigação com óxido de

etileno. Embora o óxido de etileno seja um agente relativamente eficiente, seu uso tem sido restringido ou, até mesmo, proibido em certos países devido ao risco relacionado aos efeitos carcinogênicos e mutagênicos dos resíduos formados durante o processo^[43,44]. Portanto, a alternativa que tem sido intensivamente adotada é a descontaminação com a irradiação gama que tem apresentado como principal vantagem, quando se utiliza a técnica com doses variando de 3-10kGy, a manutenção das características sensoriais como o sabor e o aroma, características extremamente importantes de se preservar nesse tipo de produto, principalmente quando fala-se em especiarias^[39,4548].

2.1.1. Histórico e Legislação

A irradiação de alimentos tem cerca de 100 anos de história e os primeiros experimentos foram realizados em 1899, no Instituto de Tecnologia de Massachussets (MIT-EUA), e posteriormente, por volta de 1914 na Europa^[5,49]. No ano de 1963 a *Food and Drug Administration* (FDA) regulamentou o uso da irradiação de alimentos para farinha de trigo e trigo destinado à alimentação humana^[50]. Anos seguintes, nas décadas de 1980 e 1990, novas regulamentações surgiram com intuito de estender a utilização desta tecnologia para outros alimentos e diversos órgãos ligados a saúde, como a Organização Mundial de Saúde (OMS), em conjunto com *Food and Agriculture Organization* (FAO) e com a *Internatinal Atomic Energy Agency* (IAEA), tem acompanhado os resultados desses estudos através de uma série de reuniões com especialistas de diversos países do mundo^[4950] e, finalmente em 1980, considerado seguro para aplicação em produtos alimentícios até a dose de 10kGy pelo comitê da FAO/IAEA/OMS, *Joint Expert Committee on the Wholesomeness of Irradiated Food* (JECFI)^[2].

Devido à importância e necessidade de intercâmbio de informações sobre a irradiação de alimentos, foi criado em 1983 o *International Consultative Group on Food Irradiation* (ICGFI), que agora é suportado por 45 países e fornece publicações sobre a segurança dos alimentos irradiados, a eficácia da irradiação de alimentos, a comercialização do processo, aspectos legislativos, o controle das instalações de irradiação, e aceitação e informações sobre irradiação de alimentos^[2]. Finalmente, em setembro de 1997, a OMS aprovou e recomendou a irradiação de alimentos, em doses que não comprometam suas características sensoriais, sem a necessidade de testes toxicológicos^[2].

Especificamente no Brasil, as pesquisas com irradiação de alimentos foram iniciadas na década de 1950, pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) em Piracicaba (SP)^[50]. A primeira legislação sobre irradiação de alimentos surgiu em 1973 (Decreto Lei n° 72 718, de 29 de agosto de 1973), e a mais recente é a resolução RDC n°21 de 26 de janeiro de 2001 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), baseada em normas e relatórios da OMS sobre a irradiação de alimentos e em documentação do ICGFI^[6]. A resolução regulamenta a irradiação de alimentos e a define como um processo físico de tratamento que consiste em submeter o alimento, já embalado ou a granel, a doses controladas de radiação ionizante, com finalidade sanitária, fitossanitária ou tecnológica^[4]. A resolução exige também que conste no rótulo a inscrição "alimento tratado por processo de irradiação" no painel principal e no caso de condimentos ou temperos irradiados, esta informação deve ser apresentada na lista de ingredientes. Tal resolução estabelece ainda que as instalações devem ser autorizadas e inspecionadas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

A legislação Brasileira não limita a dose a ser aplicada ao alimento, apenas determina que a dose mínima absorvida deve ser suficiente para alcançar a finalidade pretendida e a máxima deve ser inferior àquela que comprometeria as propriedades funcionais e/ou os atributos sensoriais do alimento. No entanto, poucos alimentos toleram doses acima de 10kGy sem perda de qualidade sensorial^[2].

O símbolo internacional da irradiação de alimentos é um logotipo denominado RADURA (Figura 2.3). Internacionalmente, de acordo com a norma do *Codex Alimentarius*^[51], é considerado de uso voluntário e o símbolo é verde com todos os elementos cheios, no entanto, alguns países permitem diferentes modelos e até mesmo diferentes cores^[52].



Figura 2. 3: Radura, símbolo internacional da irradiação^[51].

2.1.2. Mercado

Segundo Kume et al. 2009^[53], a quantidade de alimento irradiado no mundo em 2005 foi de 405.000ton e os principais países que utilizaram a irradiação para desinfecção de especiarias e legumes secos foram EUA (80.000ton), China (52.000ton), Brasil (20.000ton) e África do Sul (16.000ton), para desinfestação de grãos e frutas foi a Ucrânia (70.000 ton). Vietnã (14.000ton), EUA (8000ton) e Bélgica (5500ton) foram os principais países que utilizaram a irradiação para desinfecção de carne e frutos do mar. China (10.000ton) e Japão (8100ton) foram os principais países que utilizaram para inibição do brotamento. Em 2010^[54], a quantidade de alimentos irradiados na Ásia, Europa e EUA foram estimadas em 285.200, 9.300, e 10.000 toneladas, respectivamente. Em comparação com 2005, a quantidade de alimentos irradiados na Ásia e nos EUA teve aumento de 100.000 toneladas cada enquanto na Europa observou-se uma redução de 6 000 toneladas.

No Brasil, especificamente, as quantidades de alimentos irradiados em 2005 foram 20.000 toneladas de especiarias, a maior parte relacionada à irradiação de ingredientes como temperos e condimentos, e 3.000 toneladas de frutas, o que representa 23 mil toneladas no total^[53]. Alguns produtos indicados no Brasil para irradiação são os grãos, batatas, cebola, alho, frutas de exportação, carnes e frango, por causa de elevadas perdas pós-colheita, aumento do tempo de estocagem e, no caso das carnes e frangos, pelo seu elevado índice de contaminação^[55]

Apesar do processo de irradiação gama ser uma tecnologia cara para instalação, os custos de processo são relativamente baixos, estima-se que o custo líquido para operações com baixas doses seja de 10 a 15 dólares por toneladas de alimentos e com altas doses de 100 a 250 dólares por toneladas^[56].

No mundo todo, as perdas de alimentos por contaminação de bactérias ou decomposição são elevadas, principalmente quando se fala em longas distâncias de transportes como é o caso da exportação. No mercado de frutas e hortaliças, por exemplo, calcula-se que no Brasil as perdas no processo de comercialização ultrapassam 30% do total produzido, ou seja, a cada ano, o volume cultivado em mais de 200 mil hectares é desperdiçado durante as etapas de pré-colheita, colheita, beneficiamento e comercialização^[57]. Com vistas a ampliar cada vez mais o mercado externo, produtores e exportadores buscam medidas que aumentem a segurança e a vida útil desses produtos e o sistema de irradiação tem sido uma solução promissora. O tempo de estocagem de uma fruta, por exemplo, pode aumentar em até três vezes depois de irradiada

e, com isso, o Brasil passaria a ter mais chances de expandir as exportações de frutas para os mercados mais exigentes^[57].

2.1.3. Métodos de Detecção de Alimentos Irrradiados

As exigência da legislação e do mercado consumidor pela rotulagem de alimentos tratados por irradiação tem incentivado diversos estudos com o propósito de determinar se o alimento foi irradiado ou não e, em caso afirmativo, qual foi a dose recebida^[58]. Metodologias de detecção de alimentos irradiados tem sido motivo de diversas pesquisas na área e vários métodos de análise têm sido empregados satisfatoriamente.

Até a década de 1970, os trabalhos realizados para o desenvolvimento de métodos confiáveis para detecção de alimentos irradiados eram limitados. Porém, a partir de 1980, muitas pesquisas foram realizadas, o que resultou no desenvolvimento de uma variedade de métodos de ensaio que podem ser utilizados para verificar se o processo de irradiação foi utilizado ou não em uma ampla variedade de alimentos. Em 1996, o Comitê Europeu de Normalização (CEN - *European Committee for Standardization*), aprovou 5 normas europeias para a detecção de processo de irradiação em produtos alimentícios e, em 2004, mais cinco métodos padrões foram propostos^[59]. Os métodos utilizados para a detecção de alimentos irradiados permitem evitar a re-irradiação, controlar a dose absorvida, verificar o cumprimento dos níveis mínimos de exigência microbiológica, além de contribuir para o controle do mercado internacional de alimentos irradiados. Eles são baseados em alterações físicas, químicas, biológicas e microbiológicas que ocorrerem nos produtos alimentícios durante a irradiação, embora estas alterações sejam mínimas. Os diferentes métodos que têm sido investigados e os produtos estudados, estão resumidos na Tabela 2-II.

Estes métodos de detecção devem ser simples, precisos, fáceis de executar, rápidos e baratos. Reconhece-se que a disponibilidade de tais métodos de detecção ampliaria os procedimentos padrões, o que ajudaria a fortalecer as regulamentações nacionais sobre a irradiação de alimentos e poderia ser útil no estabelecimento de um sistema de controle legislativo e aumentar a confiança do consumidor nessas normas, e a aceitação de alimentos irradiados.

Tabela 2- II: Métodos para a identificação de alimentos irradiados, *status* e produtos estudados^[60].

MÉTODO	PRODUTO (STATUS)
FÍSICOS	
Termoluminescência	-Especiarias (a), ervas (a), temperos (a), crustáceos (b), frutas e
Luminescência fotoestimulada	-Especiarias (c), ervas (c), crustáceos (c)
Ressonância paramagnética eletrônica	-Alimentos contendo osso (a), frutas frescas e nozes (a), crustáceos (b),
Viscosimetria	-Pimenta preta e branca (b), canela (c), pimenta da Jamaica (c)
Impedância	-Batatas (c)
Espectrometria no infravermelho	-Canela (d), pimenta da Jamaica (d), pimenta preta e branca (d)
QUÍMICOS	
Hidrocarbonetos de cadeia longa	-Frango (a), carne suína (a), carne bovina (a), ovo inteiro (a), peixe (b),
2-Alciloclobutanonas	-Frango (a), carne suína (a), ovo inteiro (a), marisco (c), manga (c)
σ -Tirosina	-Mariscos (c), frango (c)
Peróxidos	-Carne suína (c), frango (c)
Evolução de gases	-Frango congelada (c), camarão congelado (c), pimenta (c)
DNA	
Ensaio Cometa	-Frango (b), carne suína (b), peixe (c), crustáceos (c), frutas e legumes
DNA Mitocondrial	-Frango e carne bovina (c), lagostins (c), truta (c)
BIOLÓGICOS	
Germinação	-Frutas cítricas (c), cerejas (c), maçãs (c), grãos (d)
MICROBIOLÓGICOS	
DEFT/APC*	-Especiarias (b), ervas (b), frango (c)
LAL**	-Frango (b)
IMUNOLÓGICO	
2-Alciloclobutanonas	-Frango (c)
Dihidrotimidina	-Grãos (c)
Proteína	-Ovo branco (c)

a = métodos padronizados em análise, b = testes interlaboratoriais realizados; c = pesquisa em andamento; d = pesquisa em fase inicial.

*DEFT/APC: *direct epifluorescent filter technique/aerobic plate count* ou técnica de epifluorescência direta em filtro/contagem de aeróbios em placa

**LAL: *Limulus Amoebocyte Lysate* ou teste Lisado de Amebócitos de *Limulus*

No entanto, na prática, é difícil cumprir todos os requisitos de um método ideal e não existe ainda um procedimento que possa ser aplicado a todos os alimentos, pois, diferentes alimentos variam em sua composição química, física e atributos de qualidade. Portanto, a seleção de um método de detecção apropriado, geralmente depende do tipo de alimento, da dose utilizada para a irradiação, grau de precisão exigido, e de custo, tornando-se cada vez mais claro que apenas uma combinação de métodos analíticos podem resolver o problema de detecção, tanto do ponto de vista científico quanto do ponto de vista prático^[59,60].

2.1.4. Dosímetros para Irradiação de Alimentos

A tecnologia de irradiação de alimentos exige um sistema de dosimetria confiável, rápido e fácil de operar, tanto para a validação do processo, cujo objetivo é mostrar que todo o processo está devidamente configurado para obtenção do produto especificado, quanto para o monitoramento e controle do processo, garantindo que a operação está sob controle. Além disso, a dosimetria é um importante elemento de qualificação da planta de irradiação, especialmente para obtenção de uma base de dados para avaliar a eficácia da planta, a previsibilidade e reprodutibilidade da dose para variação das condições de operação. Como exemplos de aplicações da dosimetria em uma planta de irradiação pode-se destacar: o mapeamento de dose no irradiador, ou seja, a medição da distribuição de dose absorvida no material com referência à geometria da irradiação e; o estabelecimento da relação entre a dose absorvida e os parâmetros de operação da planta^[61].

Diversos dosímetros têm sido desenvolvidos para aplicação em processos de irradiação de alimentos como representado na Tabela 2-III e na Figura 2.4.

Tabela 2- III: Sistemas de dosimetria para irradiação^[62].

Tipo de dosímetro	Método de leitura	Exemplos	Típica variação de dose absorvida (Gy)
Calorímetros	Medidas de temperatura	Grafite, água, poliestireno	$10^1 - 10^4$
Cristais orgânicos	Espectroscopia EPR	Alanina, sacarina, celulose	$10^0 - 10^5$
Diamantes	Medidas elétricas Espectroscopia EPR	Cristais de diamantes e filmes	Medição de taxa de dose
Semicondutores	Medidas elétricas	Diodos de Si, MOSFETs	$10^0 - 10^4$
Cristais inorgânicos	Espectrofotometria Espectroscopia EPR	LiF, SiO ₂ , vidro Suprasil	$10^3 - 10^7$
Soluções químicas	Espectrofotometria Espectrofluorimetria	cérico-cério, ácidos orgânicos, etanol-clorobenzeno	$10^2 - 10^5$
Filmes radiocrômicos e Guias de Ondas Ópticos	Espectrofotometria Microdensitometria	Plástico colorido, polidiacetilenos	$10^0 - 10^6$
Sistemas Fluorescentes	Espectrofluorimetria Espectrofotometria	Flúor orgânico e inorgânico	$10^0 - 10^4$

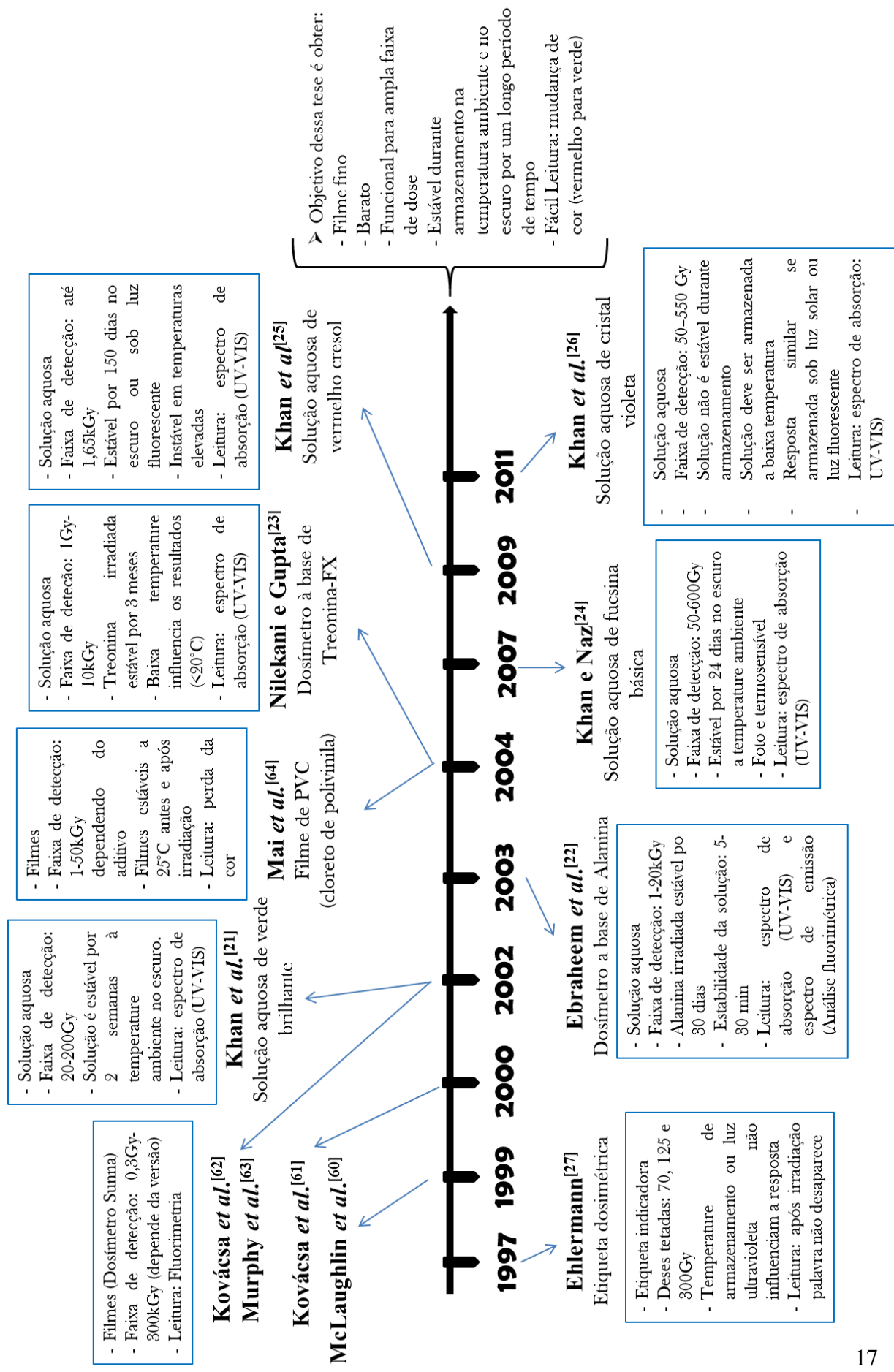


Figura 2. 4: Evolução do desenvolvimento de sensores para irradiação de alimentos utilizando o ⁶⁰Co como fonte de radiação ionizante.

Através da Tabela 2-III, pode-se observar que, até 1996 os processos de irradiação eram controlados basicamente por dispositivos a base de calorímetros, cristais orgânicos, diamantes, semicondutores, sistemas fluorescentes, soluções químicas e filmes radiocrômicos. Posteriormente, em 1997, Ehlermann^[27] desenvolveu a primeira etiqueta inteligente (*Label Dosimeter*) que representava de forma simples, a alteração da palavra “não irradiado” pela palavra “irradiado” (Figura 2.5). No entanto, as etiquetas foram avaliadas apenas para doses extremamente baixas (70, 125 e 300Gy), se comparadas às utilizadas em irradiação de alimentos (até 10kGy).

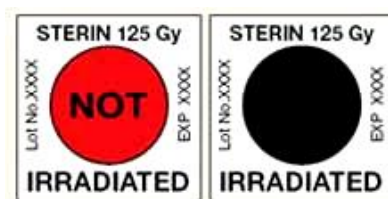


Figura 2. 5: Etiqueta inteligente para produtos irradiados com a finalidade de desinfestação de insetos antes (esquerda) e após (direita) processo de irradiação^[63].

No período de 1999 a 2002, como mostrado na Figura 2.4, vários estudos foram realizados para o desenvolvimento de um dosímetro de polietileno e pó fino de LiF (Fluoreto de Lítio), chamado de *Sunna* em uma variedade de versões^[64-68]. Esse dosímetro mede a quantidade de radiação absorvida e compara com uma amostra não irradiada como referência. Excelentes resultados foram obtidos para uma ampla faixa de dose de radiação. Por outro lado, a dificuldade de interpretação dos resultados, por meio de análise fluorimétrica, torna o uso do dosímetro pouco prática, inviabilizando a leitura em tempo real desse dispositivo, e de alto custo.

Anos seguintes, 2002 a 2011, inúmeros outros autores se empenharam em investigar novos materiais para dosímetros com a finalidade de controlar o processo de irradiação de alimentos que utiliza o ⁶⁰Co como fonte de radiação ionizante. Destaca-se um trabalho publicado Mai *et al.* (2004)^[69], que propôs o uso de filmes orgânicos para monitoramento de doses de radiação gama, onde a leitura é realizada pela perda de cor dos filmes, no entanto, é efetivo para médias ou altas doses de radiação, ou seja, acima de 1KGy. Os demais trabalhos baseavam-se em dosímetros na forma de soluções^[21-26] e, de acordo com os resultados, apresentaram eficiência de detecção para uma ampla faixa de dose de radiação, contudo necessitam de equipamento para leitura do resultado do sensor, inviabilizando a leitura em tempo real, além de não corresponder a uma proposta de segurança e de fácil manuseio.

Diante dos problemas supracitados, é clara a necessidade de desenvolvimento de dosímetros de estado sólido com resposta em tempo real para o acompanhamento dos processos de irradiação da indústria alimentícia. Portanto, a existência de um dispositivo fotônico de fácil leitura, baixo custo e de resposta em tempo real que vise o monitoramento dos tratamentos de irradiação de alimentos seria de grande importância tecnológica.

2.2. Polímeros

Polímero é uma palavra originada do grego, formada por *poli* (muitos) e *meros* (partes ou unidades)^[70]. Portanto, polímeros são formadas por partes menores, os meros, que se repetem unidas por ligações covalentes do tipo sp^3 , que favorecem uma grande estabilidade físico-química, formando longas cadeias e, portanto, resultando em compostos de massa molecular da ordem de $10^4 - 10^6$ gramas. Essas unidades que se repetem, os meros, são também chamadas de unidades monoméricas ou monômeros^[71].

A reação que gera os polímeros é denominada reação de polimerização e para que esta ocorra, é necessário que o mero possua pelo menos dois grupos reativos para permitir a formação de uma cadeia, além de geralmente exigir o uso de substâncias iniciadoras de reação e catalisadores. O número de meros na cadeia polimérica é chamado grau de polimerização simbolizado pela letra *n*. Os polímeros podem ser classificados de diferentes maneiras e de acordo com um determinado aspecto dos polímeros. Dentre estas, encontram-se^[70,72-74]:

- Origem do polímero: natural ou sintético;
- Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero: termoplástico ou termorrígido (também conhecido como termofixo);
- Comportamento mecânico: borrachas ou elastômeros, plásticos e fibras.
- Número de monômeros: homopolímero ou copolímero;
- Método de preparação dos polímeros: polímeros de adição ou polímeros de condensação;
- Estrutura química da cadeia polimérica: conforme o grupo funcional presente os polímeros podem ser classificados como poliamidas, poliésteres, poliéster, poliuretanas, polianidridos, etc.;
- Encadeamento da cadeia polimérica: o polímero pode ser do tipo cabeça-cauda, quando os meros são incorporados na cadeia de maneira regular, ou do tipo cabeça-cabeça, cauda-cauda;

- Taticidade da cadeia polimérica: classificados de acordo com a posição das cadeias laterais, podendo ser isotáticos, sindiotáticos ou atáticos;
- Cristalinidade: Os termoplásticos podem ser classificados em amorfos e semicristalinos, dependendo da morfologia e conformação das cadeias poliméricas;
- Estrutura: linear, ramificado, ou em rede (reticulado).

Dentre as vantagens de utilização de polímeros pode-se destacar algumas de suas características básicas como, o peso consideravelmente baixo em relação aos materiais metálicos, a baixa temperatura de processamento, o baixo custo relacionado a sua produção permitindo um custo de fabricação de materiais menor quando estes são compostos por polímeros, e a possibilidade de uso na produção de materiais baseados em diversas formas, cores e tamanhos^[71]. Além disso, a utilização de polímeros para aplicações e por meio de técnicas inovadoras, deve-se ao processo de conhecimento entre as correlações entre estruturas e propriedades desses materiais, com os efeitos que as condições de processo exercem sobre as características finais dos produtos elaborados à base desses materiais^[71].

Na área industrial, os materiais poliméricos se destacaram durante muito tempo por sua resistência mecânica e excelente capacidade de isolamento elétrico, até que na década de 1970^[75], foram descobertas características semicondutoras específicas e muito distintas das observadas anteriormente em polímeros convencionais, uma classe de polímeros até então inexistente. Tais características são discutidas a seguir.

2.2.1. Polímeros conjugados

Polímeros semicondutores são, em geral, compostos de carbono e hidrogênio, podendo, eventualmente, conter moléculas como nitrogênio e oxigênio^[76]. É caracterizado pela presença de ligações sigma (σ) e pi (π) entre carbonos adjacentes ao longo da cadeia principal do polímero e essa alternância entre as ligações σ e π no sistema é denominado conjugação ou dimerização. Os polímeros que apresentam essa característica são denominados polímeros conjugados, uma classe de materiais que tem recebido crescente atenção e que possuem, devido à natureza conjugada, propriedade eletroluminescente^[74,77,78]. Algumas das vantagens de utilização desse material são a facilidade de processamento, baixo custo de produção, flexibilidade, possibilidade de construção de painéis luminosos com grande área e custo relativamente baixo quando comparado ao custo de preparação dos tradicionais dispositivos^[79].

As propriedades eletrônicas e semicondutoras dos polímeros conjugados são provenientes da hibridização sp^2 e do orbital p_z dos átomos de carbono (Figura 2.6). As ligações σ são formadas pelo sobreposição de orbitais sp^2 e unem os átomos de carbono da cadeia polimérica principal, enquanto os orbitais p_z se interagem em um plano perpendicular ao da hibridização, formando orbitais moleculares π ocupados ou ligantes e π^* desocupados ou anti-ligantes ^[74,7778,8082]. Nos sistemas conjugados os elétrons das ligações σ estão localizados entre dois núcleos adjacentes já os elétrons das ligações π tendem a formar ligações fracas menos localizadas, ou seja, são distribuídos (não localizados) sobre toda a extensão do segmento conjugado implicando em uma alta mobilidade eletrônica^[83] (Figura 2.7).

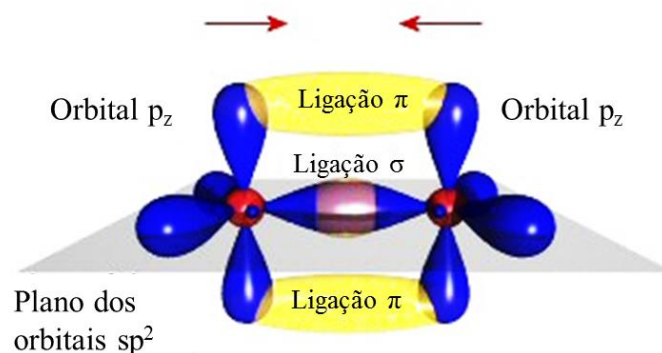


Figura 2. 6: Esquema de ligação sigma e ligação pi^[84].

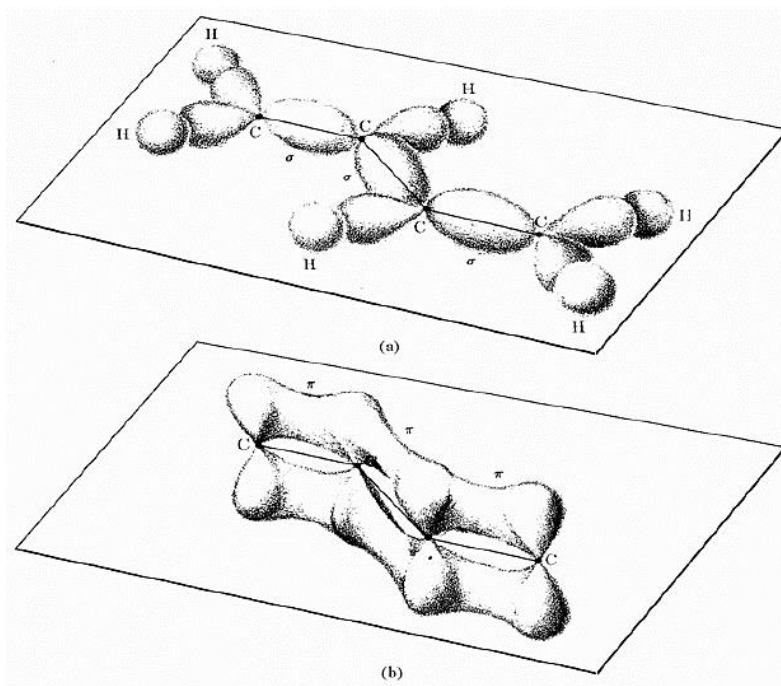


Figura 2. 7: Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno (C_4H_6). (a) orbitais σ localizados e (b) orbitais π não localizados^[83]

Em polímeros conjugados os orbitais moleculares π e π^* se degeneram, obedecendo a instabilidade de *Peierls* - ou dimerização (ligações C-C são mais longas que ligações C=C) originando orbitais moleculares denominados de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) na banda de valência e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) na banda de condução (Figura 2.8), de forma muito semelhante ao observado em um semiconductor inorgânico. A diferença de energia entre esses orbitais é chamada de banda proibida (*gap*) do semiconductor (E_g)^[77,80-82,85].

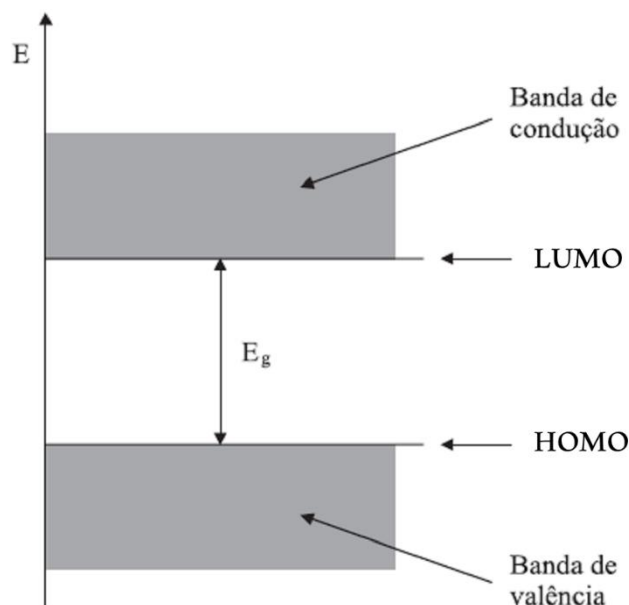
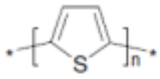
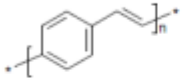
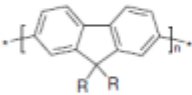

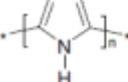


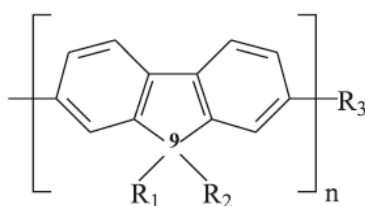
Figura 2. 8: Diagrama de energia e estrutura de bandas de polímeros conjugados^[77].

Quando luz constituída de fótons de energia maior que E_g incide sobre um material semiconductor, os elétrons são retirados da banda de valência e promovidos à banda de condução, caracterizando a absorção desse fóton. Já um elétron na banda de condução, pode retornar à banda de valência (desde que haja um estado desocupado) através da emissão de um fóton de energia igual a E_g . No caso de muitos polímeros conjugados, essa energia E_g pode estar na faixa de 1,4 a 3,3 eV (890-370 nm), ou seja, transições ocorrendo na região visível do espectro eletromagnético. Portanto, esses polímeros têm a capacidade de absorver ou emitir luz visível e desperta, por isso, grande interesse para aplicações em dispositivos como dispositivos optoeletrônicos flexíveis (OLEDs e PLEDs), transistores, células fotovoltaicas, displays flexíveis, dentre outros^[77,81,85-87]. Para isso, uma diversidade de polímeros conjugados está sendo empregada como materiais eletroluminescentes e alguns deles estão representados na Tabela 2-IV.

Tabela 2- IV: Exemplos de polímeros conjugados eletroluminescentes^[86].

Nome	Fórmula estrutural	Band Gap (eV)
Politiofeno (PTh)		2,0
Poli(para-fenilenovinileno) (PPV)		2,5
Polifluorenos (PF)		2,9
Poli(para-fenileno) (PPP)		3,0
Polipirrol		3,1

A possibilidade de alteração das propriedades eletrônicas desses polímeros, como o espectro de emissão de luz, quando grupos laterais da cadeia principal são adicionados ou substituídos durante a síntese, aumentou o interesse na utilização dos mesmos^[88]. Além disso, a introdução de substituintes ligados à cadeia principal durante a síntese, sem prejudicar a conjugação da cadeia principal, é uma estratégia normalmente utilizada para aumentar a solubilidade dos polímeros conjugados. Como exemplo pode-se citar o caso do poli(fluoreno), no qual a solubilidade pode ser modificada pela funcionalização por diversos tipos de grupos na posição 9 do monômero (Figura 2.9). Essa funcionalização é feita, em muitos casos, pela adição de grupamentos flexíveis ou substituintes volumosos que, além de alterar a solubilidade, alteram também as propriedades físicas, mecânicas e de processamento dos materiais^[85,86].

**Figura 2. 9:** Estrutura química do poli(fluoreno) ($R_1 = R_2 = R_3 = H$) mostrando a posição 9 onde podem ser efetuadas substituições^[85]

Entretanto, devido a sua natureza conjugada, estes polímeros são susceptíveis a processos de degradação que alteram drasticamente sua emissão e reduzem a eficiência e a durabilidade dos seus dispositivos, devido, principalmente, a substituição dos grupos vinílicos (C=C) por carbonilas (C=O) nas suas cadeias principais^[89]. Todavia, se por um lado o efeito da fotodegradação constitui atualmente uma barreira comercial para os dispositivos emissores de luz orgânicos, devendo ser investigado, compreendido e minimizado, por outro lado, este fenômeno se destaca como uma característica importante para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos, tais como sensores de acúmulo de dose de radiação ionizante ou não, onde as mudanças na cor e nos espectros de absorção e emissão desses polímeros expostos a radiação são mais importantes do que a otimização da eficiência luminosa e do tempo de vida dos seus dispositivos eletroluminescentes^[79,90]. Nos filmes derivados do PPV, por exemplo, é possível obter um deslocamento espectral do verde até o vermelho de acordo com a substituição realizada, o que torna esse grupo de polímeros um dos polímeros conjugados mais estudados em relação às suas propriedades e aplicações.

2.2.2. PPV [poli(p-fenilenovinileno)] e seus derivados

O PPV, poli(p-fenilenovinileno), é um polímero semicondutor luminescente que tem sido amplamente estudado desde seus primeiros relatos na literatura, em 1987^[91] e 1990^[92], devido suas propriedades de emissão de luz e possibilidade de aplicações em diversos dispositivos eletroluminescentes como, por exemplo, os LEDs (*Light Emitting Diodes* ou Diodos Emissores de Luz). No entanto, o PPV apresenta algumas dificuldades de processamento devido à sua infusibilidade e insolubilidade o que dificulta ou até mesmo impede a sua utilização direta para construção de dispositivos. Isso motivou a síntese de derivados do PPV, que consiste em acrescentar nas unidades monoméricas do PPV diferentes grupos químicos (grupos laterais) que tornem o polímero solúvel^[77,93], a Figura 2.10 mostra a estrutura química de alguns desses polímeros.

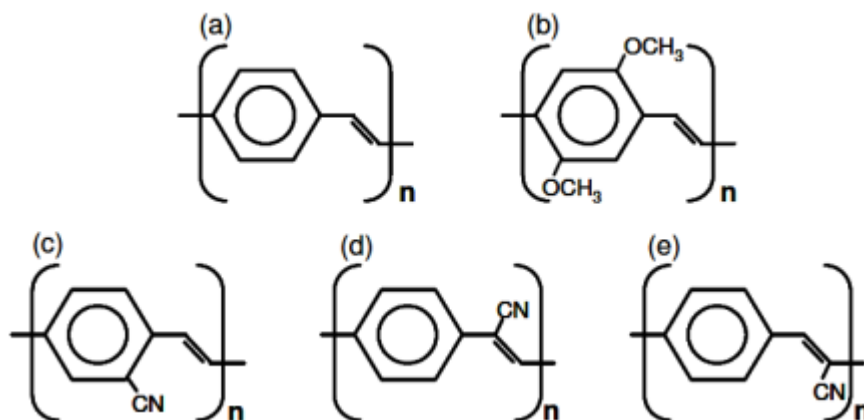


Figura 2. 10: Estrutura química do: (a) poli(para-fenileno vinileno) (PPV); (b) poli(2,5-dimetoxi para-fenileno vinileno) (DMeO-PPV); (c) poli(2- ciano para-fenileno vinileno) (2-CN-PPV); (d) poli(7-ciano para-fenileno vinileno) (7- CN-PPV); (e) poli(8-ciano para-fenileno vinileno) (8-CN-PPV)^[94].

Hoje o PPV e seus derivados são os polímeros conjugados mais populares e continuam a gerar considerável interesse e muitas pesquisas com diversas aplicações. Esses polímeros exibem duas principais vantagens quando comparados a outros materiais destinados a dispositivos eletroluminescentes: em primeiro lugar eles são facilmente sintetizados e processados como filmes finos por diferentes técnicas como casting, monocamadas automontadas (*self-assembly monolayers* – SAMs), *Langmuir-Blodgett* (LB), *spin-coating* dentre outras e; em segundo lugar, os derivados do PPV abrangem uma vasta gama de cores de emissão podendo ser preparado para emitir luz na região do vermelho até o azul^[81,95]. O PPV [poli(p-fenilenovinileno)] por exemplo, apresenta uma emissão na região verde-amarelo, enquanto que o poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC₁OC₆-PPV), um dos derivado do PPV mais utilizados, apresenta emissão na região vermelho-laranja^[81,93].

O MEH-PPV é um derivado do PPV amplamente pesquisado, devido sua facilidade de processamento em solventes orgânicos, tornando esse polímero atraente tanto para a produção de filmes, como para a produção de amostras em solução^[81]. Estudos tem demonstrado ainda que espectros de absorção na região do visível do MEH-PPV apresentam grandes variações quando o polímero é exposto a doses de radiações ionizantes ou não-ionizantes^[29-32,79,96], tornando esse derivado do PPV foco de pesquisa no desenvolvimento de sensores de radiação^[78,79,82,84,90,97], objeto de estudo desse trabalho. A Figura 2.11 mostra a estrutura química e os espectros de absorção e fotoluminescência de MEH-PPV em solução.

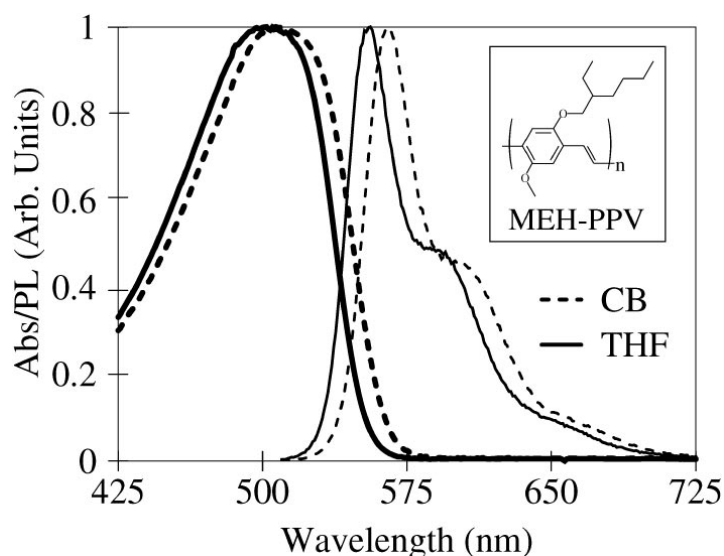


Figura 2. 11: Espectros de absorção - ABS (curvas grossas) e fotoluminescência - PL (curvas finas) de MEH-PPV em soluções diluídas de clorobenzeno (CB, curvas tracejadas) e tetrahidrofurano (THF, curvas cheias). A inserção mostra a estrutura química de MEH-PPV^[87].

2.2.3. Aplicação do MEH-PPV como sensor de radiação

Os derivados do PPV, devido suas propriedades de emissão de luz e as possibilidades de aplicações em diversos dispositivos eletroluminescentes como, por exemplo, para LEDs, têm recebido cada vez mais atenção e sendo reconhecidos como polímeros conjugados promissores no desenvolvimento de sensores para radiação ionizante ou não ionizante. Essa possibilidade de aplicação dos PPVs, principalmente o MEH-PPV, surgiu a partir das observações em relação aos processos de degradação aos quais esses polímeros são susceptíveis.

Vários mecanismos têm sido designados como responsáveis por essa degradação, no entanto, o mecanismo de fotoxidação da cadeia polimérica tem se destacado devido às presenças de luz e oxigênio inerentes aos processos de fabricação e/ou às condições de operação dos dispositivos. A fotoxidação resulta na interrupção da conjugação da cadeia, ou seja, a ligação π dos grupos vinílicos ($C=C$) são quebradas e substituídas por cetonas ($C=O$) e/ou aldeídos ($H-C=O$)^[95,97], Figura 2.12.

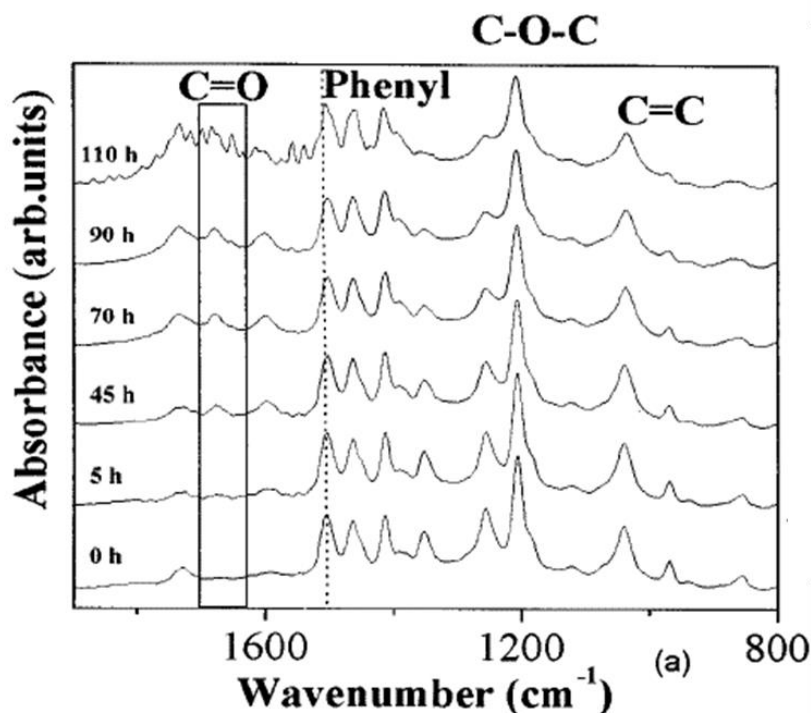


Figura 2. 12: Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) de Si:MH-PPV em diferentes tempos de exposição à luz (t)^[95]

Essa alteração proporciona uma instabilidade nas propriedades óticas e elétricas dos PPVs com consequências negativas na eficiência e tempo de vida dos dispositivos produzidos, sendo, portanto, uma barreira à aplicação desses materiais no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz. No entanto, a fotodegradação dos PPVs, do ponto de vista de novos dispositivos, possibilita o desenvolvimento de sensores de acúmulo de dose de radiação^[79,89,95,97] onde as mudanças na cor e nos espectros de absorção e emissão dos polímeros luminescentes, quando expostos à radiação, são mais importantes do que a otimização da eficiência luminosa e tempo de vida dos seus dispositivos eletroluminescentes.

Portanto, o uso de polímeros luminescentes como material ativo de sensores de radiação tem sido proposto como sistemas de monitoramento de radiação mais precisos e com resposta em tempo real. Tais características são típicas de polímeros eletroluminescentes, que mesmo assim são ainda pouco exploradas e apresentam um potencial enorme de pesquisa e de desenvolvimento.

Neste contexto, pode-se destacar diversos trabalhos desenvolvidos com o objetivo principal de caracterizar e desenvolver sensores de acúmulo de dose de radiação para aplicações em fototerapia neonatal (luz azul) e radioterapia (raios-X)^[78,79,82,89,98]. Os dispositivos apresentam como princípio de funcionamento a mudança da coloração da solução de MEH-

PPV, bem como mudança da intensidade de fotoluminescência e apresenta vantagens como fácil leitura e baixo custo. A Figura 2.13 representa dois dos dispositivos desenvolvidos, um na forma de filme, e outro na forma de solução.

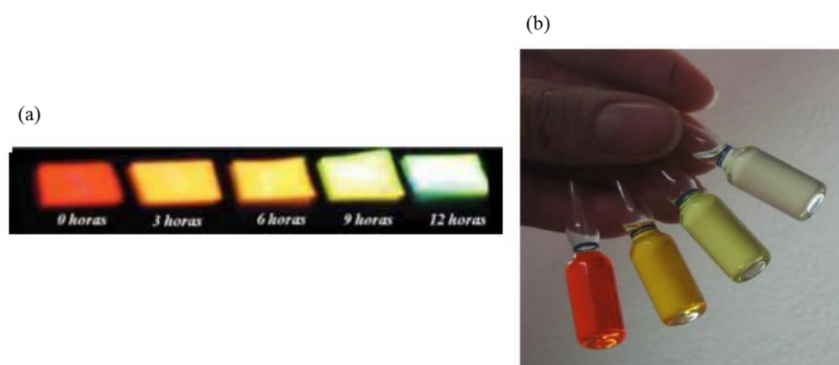


Figura 2. 13: Sensores e acúmulo de dose de radiação: (a) Fotos de um conjunto composto de sensores na forma de filmes autocolantes expostos à radiação azul proveniente de super LEDs azuis (foco em 460 nm) durante 12 horas, (b) Soluções de MEH-PPV expostas a radiação azul^[82].

Este trabalho também propõe um sensor desenvolvido a partir do MEH-PPV, no entanto, para aplicação como dosímetro de radiação gama nas doses comumente utilizadas em processos de irradiação de alimentos, sendo o objetivo final do projeto, a obtenção desse dispositivo em papel, substrato que tem recebido destaque^[33] como uma tecnologia promissora para a confecção de dispositivos combinando de forma ideal baixo custo e alto desempenho.

2.3. Ftalocianinas

Ftalocianinas são compostos de cobre e não são encontradas na natureza, ou seja, as mesmas são produtos exclusivamente sintéticos. A ftalocianina foi descoberta em 1907 e desde então vem se destacando em diversos estudos devido a diferentes características. Dentre elas pode-se destacar propriedades óticas (absorção na região do visível), eletroquímicas, eletrocatalítica, especialmente na redução do oxigênio, e, por fim, estabilidade térmica e química, que favorece seu uso como corantes e sob a forma de filmes finos em fotocondutores orgânicos^[99-101].

São moléculas planares e simétricas e suas características vem despertando o interesse destes compostos em diferentes áreas, tais como microeletrônica, dispositivos fotossensíveis, sensores analíticos, memórias óticas^[102,103]. Com relação ao uso de ftalocianinas como corante, as mesmas já possuem aplicações bem definidas, tais como pigmentos para a área têxtil, plásticos, couro, superfícies metálicas e tintas esferográficas^[101].

As primeiras ftalocianinas metálicas foram sintetizadas na década de 30 pela substituição de dois átomos de hidrogênio, do centro da molécula, por metais e são conhecidas como ftalocianinas metaladas ou metaloftalocianinas^[104]. As metaloftalocianinas são conhecidas por apresentarem alta estabilidade térmica e atividade redox bem definida, principalmente devido aos grupos com nitrogênios no anel do macrociclo, que possuem elétrons livres para serem coordenados com o metal do centro^[104].

Dentre as metaloftalocianinas, as ftalocianinas de cobre são as moléculas mais utilizadas tanto em pesquisas fundamentais como de aplicações tecnológicas^[105]. A ftalocianina de cobre azul é um complexo de Cu(II) com tetraazobenzoporfirina, Figura 2.14, e geralmente não apresentam substituições na molécula, no entanto, quando estão presentes são apenas alguns substituintes estatisticamente distribuídos (cerca de 0,4 ou 0,5 átomos de Cl por molécula). O aumento do grau de halogenação dos anéis muda gradualmente a tonalidade azulada original da ftalocianina para tons de verde. Esse processo de obtenção de ftalocianinas verdes é realizado com a halogenação direta da ftalocianina de cobre com cloretos de sódio ou alumínio e a incorporação do cloro à molécula que dá origem aos pigmentos nessa tonalidade^[106].

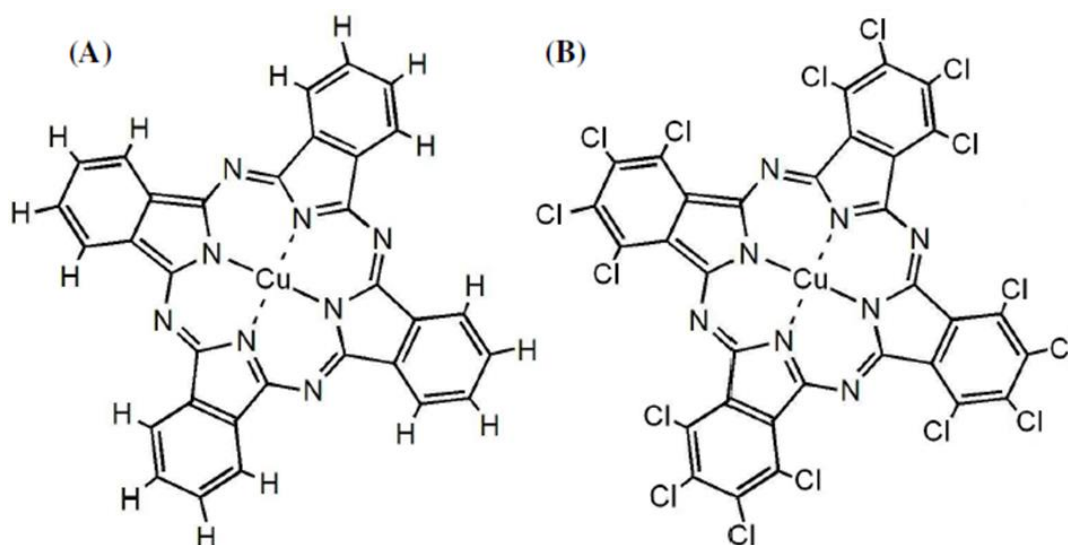


Figura 2. 14: Estruturas de ftalocianinas. A) azul de ftalocianina de cobre; B) verde de ftalocianina^[106].

A possibilidade de utilização destes materiais como corantes em filmes, além das características de absorção na região do visível e, especificamente, no caso da ftalocianina verde possuir espectro de emissão no comprimento de onda de absorção do poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC₁OC₆-PPV), a tornou um material promissor para o desenvolvimento deste trabalho. A sobreposição dos espectros de emissão da ftalocianina

verde, nesse caso comercializada como DY220 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$), e de absorção do MEH-PPV ocorre na região do verde-vermelho (500 - 600nm) e está representada na Figura 2.15.

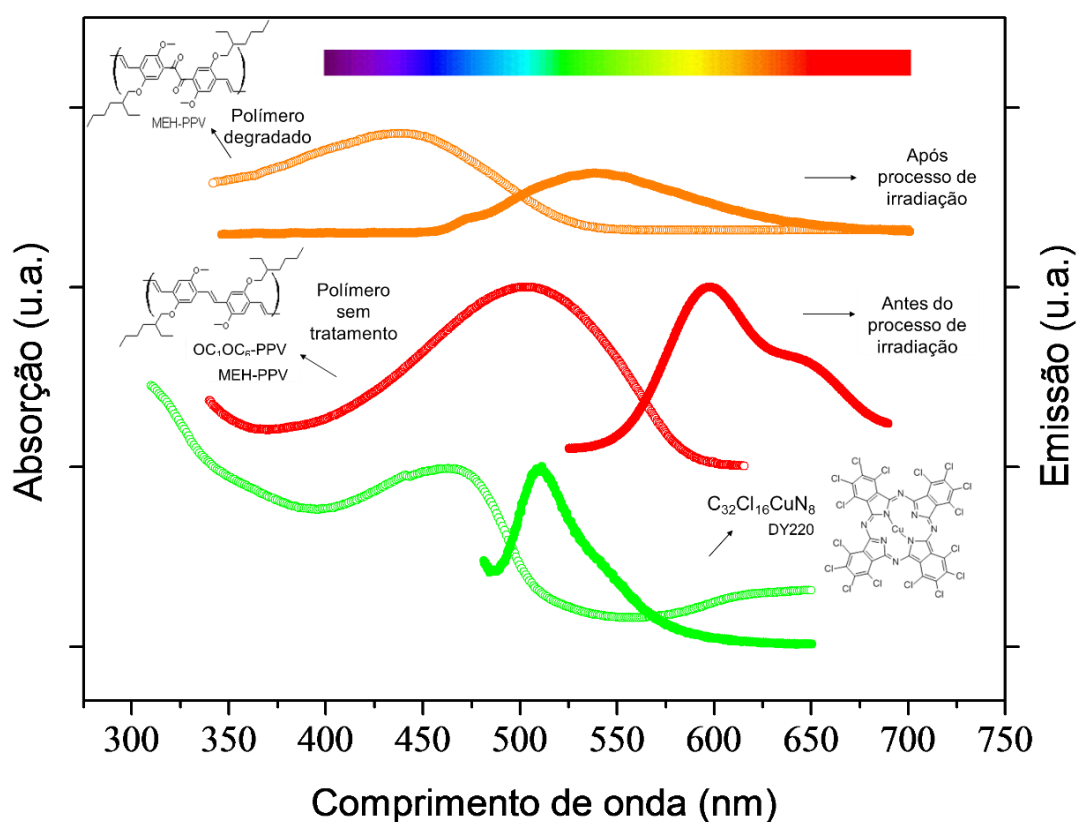


Figura 2. 15: Espectros de absorção e fotoluminescência obtidos a partir do MEH-PPV puro, MEH-PPV degradado^[95] e DY220. O espectro eletromagnético visível mostrado no topo do gráfico é destinado a orientar os olhos.

É importante observar na Figura 2.15 que a sobreposição ótica entre o DY220 e o MEH-PPV quando exposto à radiação diminui e tende a desaparecer com as doses aplicadas, permitindo, assim, a visualização da cor verde ao fim do processo. Essa alteração de cor será fundamental para desenvolvimento do dispositivo que tenha sua cor alterada ao fim do processo de radiação.

Para obtenção de filmes, diversos trabalhos são relatados utilizando-se para isso técnicas como *Langmuir-Blodgett* (LB), *Layer-By-Layer* (LbL), evaporados a vácuo ou *casting*^[101,103,104,107], no entanto, diversas outras técnicas estão disponíveis para tal finalidade e também serão investigadas.

2.4. Técnicas de deposição de filmes

Nos últimos anos, a necessidade de um processo rápido e de baixo custo para produção de filmes finos em áreas maiores tornou-se um objetivo cada vez mais importante em diversos campos de pesquisa, como por exemplo, na área de eletrônica orgânica^[108]. Devido a essa necessidade, atualmente existem diversas técnicas de formação de filmes, a escolha do processo a ser utilizado baseia-se principalmente na adequação ao revestimento, na possibilidade de utilização de altas velocidades e principalmente, no baixo custo de processo^[109].

Para que seja dada uma descrição mais detalhada dos diferentes processos existentes, primeiramente é importante distinguir técnicas de revestimento de técnicas de impressão, pois existe um significado físico quando se considera o mecanismo pelo qual o filme é preparado. A técnica de impressão baseia-se no contato e é utilizada para descrever um método no qual uma camada de tinta é transferida, a partir de um selo, para um substrato por meio de uma ação de inversão. Um bom exemplo é um carimbo de escritório. Em contraste, um revestimento pode ser à base de contato ou não-contato e é usado para descrever o processo pelo qual uma camada de tinta é transferida para o substrato por meio de derramamento, pintura, pulverização, moldagem ou espalhando-o sobre a superfície^[108,109]. Assim, a utilização da palavra impressão também pode implicar que um padrão complexo é formado enquanto que o revestimento não implica, necessariamente, na formação de um padrão. Técnicas de impressão incluem, portanto, serigrafia (*silk screen* ou *screen printing*), tampografia (*pad printing*), rotogravura (*gravure printing*), flexografia (*flexographic printing*) e offset (*offset printing*). Enquanto que, técnicas de revestimento incluem *spincoating*, *blade coating*, *casting*, pintura, *spray coating*, *slot die coating*, *curtain coating*, *slide coating* e *knife-over-edge coating*. Destaca-se que a única técnica que pode ser colocado em ambas as categorias é a *inkjet printing* que, essencialmente, é uma técnica de revestimento, mas a possibilidade de reproduzir um padrão complexo e sua associação com a impressão em papel utilizada em escritórios torna igualmente adequado para ser denominado como uma técnica de impressão, que também faz parte de seu nome^[109].

A seguir será realizada uma breve descrição das principais técnicas de deposição de filmes utilizadas para o desenvolvimento desse trabalho.

2.4.1. *Casting* (Espalhamento)

Casting é provavelmente a técnica mais simples de formação de filmes. A vantagem dessa técnica é que nenhum equipamento é necessário a não ser uma superfície de trabalho horizontal

plana e nivelada^[109]. Pela técnica de *casting* o polímero é dissolvido em meio apropriado e a solução obtida é vertida sobre uma superfície plana (geralmente, uma placa de vidro) (Figura 2.16). Após a evaporação total do solvente utilizado, o filme formado é facilmente removido do substrato. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento e a espessura do filme pode ser controlada ajustando-se a concentração da amostra na solução^[104,110,111].

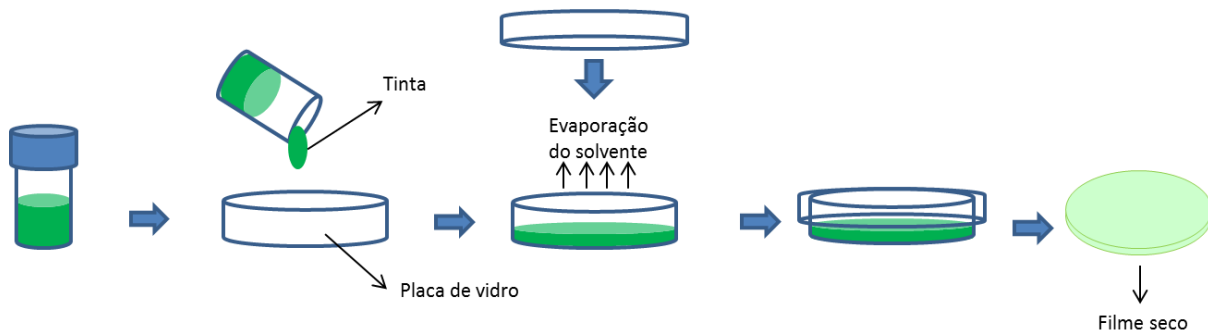


Figura 2. 16: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *casting*.

Segundo Krebs^[91] e Zarpelon^[94], por meio dessa técnica é possível preparar filmes de boa qualidade e filmes finos, no entanto, existem problemas com a falta de controle sobre a espessura do filme, efeitos de enquadramento de imagem perto das extremidades dos filmes ou precipitação durante a secagem. Por fim, esse método não é tão eficiente na preparação de filmes muito finos como outras técnicas disponíveis, uma vez que é necessária uma quantidade de solução considerável para que o filme seja depositado de forma homogênea.

2.4.1.1. *Drop-Casting* (Gotejamento)

Uma outra variação da técnica *casting* relatada na literatura é a chamada *drop-casting* ou gotejamento, como mostra a Figura 2.17. Essa técnica consiste no gotejamento da solução polimérica sobre um substrato, onde o solvente é evaporado formando o filme. Essa técnica tem a vantagem de ser possível processar filmes com grandes espessuras ($>1\mu\text{m}$) para estudos específicos, entretanto, estes filmes não são muito homogêneos e apresentam alto grau de desordem estrutural com grande interação entre moléculas^[112].

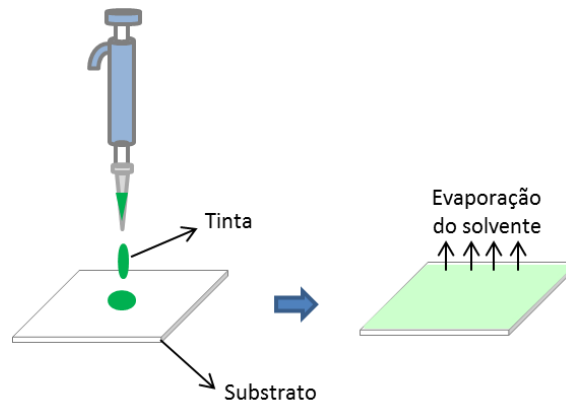


Figura 2. 17: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes pela técnica *drop casting*.

2.4.2. *Spin coating* (Espalhamento Rotativo)

O funcionamento típico de um *spin coating* envolve a aplicação de um líquido a um substrato seguida pela aceleração do substrato a uma determinada velocidade de rotação (como mostrado na Figura 2.18). Alternativamente, a solução líquida pode ser aplicada enquanto o substrato está girando. A velocidade angular do substrato com a solução depositada resulta na ejeção da maior parte do líquido aplicado, onde apenas uma película fina é deixada sobre o substrato^[109].

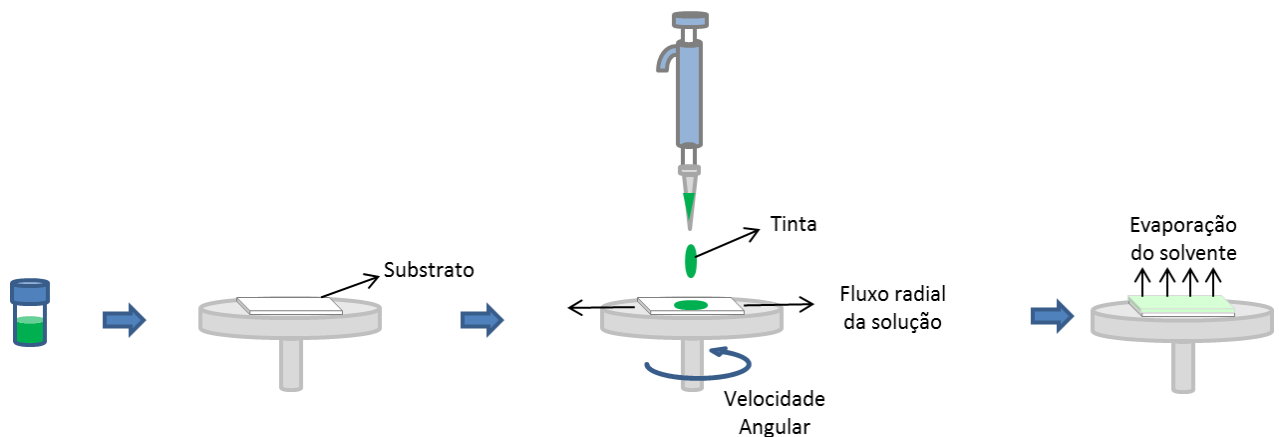


Figura 2. 18: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin coating*.

A espessura, a morfologia e topografia da superfície do filme obtido a partir de um material particular num dado solvente a uma dada concentração é altamente reprodutível. Estas três propriedades são conhecidas por dependerem da velocidade de rotação, da viscosidade, da volatilidade, da difusividade da solução e do peso molecular e concentração dos solutos, no

entanto, os principais parâmetros considerados importantes para a deposição de um filme estável e homogêneo são a viscosidade da solução, o tempo e a velocidade de rotação^[104,109].

Apesar da complexidade da formação do filme, essa técnica apresenta diversas vantagens em relação a outras técnicas de revestimento, uma vez que permite a formação de películas muito homogêneas ao longo de uma grande área, o diâmetro do substrato pode ser de até 30cm^[109]. Essa técnica é muito utilizada na indústria da microeletrônica, durante a aplicação de fotorresistes sobre lâminas de silício, utilizada também na cobertura de telas de televisão coloridas, está envolvida em passos cruciais durante a produção de discos digitais versáteis (DVD) e discos compactos (CDs), além de ser muito utilizada para a deposição de filmes finos poliméricos e de semicondutores ultrafinos para a confecção de dispositivos eletrônicos orgânicos^[109,113,114].

2.4.3. *Blade coating* (Deposição por Lâmina)

Blade coating tem a vantagem de exibir uniformidade em grande área de impressão, baixo desperdício de material, com a prática a perda de solução pode chegar a menos de 5%, e permitir a formação de filmes com espessura bem definida. Além disso, não somente uma única camada mas também multicamadas podem ser depositadas sem que ocorra a dissolução entre camadas e o processo de secagem é rápido^[109,115-117]. O princípio de funcionamento do processo de fabricação de filmes por *blade coating* está representado na Figura 2.19.

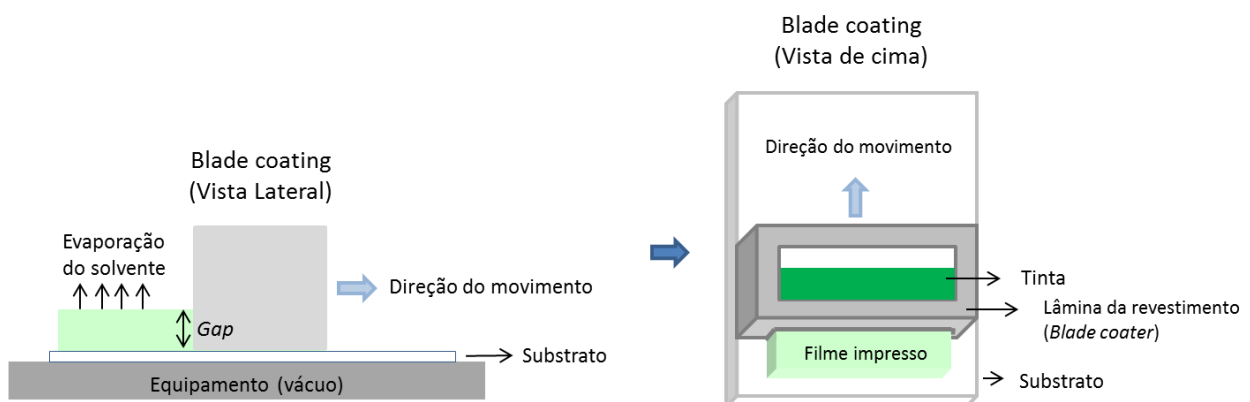


Figura 2. 19: Desenho representando o princípio de funcionamento do *Blade coating*.

Para essa técnica é utilizada uma lâmina revestidora (barra) com distância fixa da superfície do substrato, fenda ou gap, tipicamente de 10-500mm. A solução de revestimento é então depositada na frente dessa lâmina que se move linearmente ao longo do substrato, a uma

determinada velocidade, deixando uma fina película impressa^[109,115]. A espessura do filme formado é em média a metade da largura da fenda (*gap* da barra), mas podem variar de acordo com a energia de superfície do substrato, a tensão superficial e a viscosidade da solução de revestimento^[109].

Durante o processo, as velocidades lineares estão na faixa de 1-100mm s⁻¹. Uma vez que não há grande perda de solução de revestimento, idealmente, pode ser possível chegar a filmes funcionais mesmo quando uma quantidade pequena de material está disponível. Em termos práticos, no entanto, exige tempo até que se encontre as condições adequadas para o revestimento e a perda inicial de solução é grande. Além disso, em comparação com o *spin coating*, onde a formação do filme úmido é rápida, o *blade coating* é relativamente lento e, se o material dissolvido tem uma propensão para agregar ou cristalizar em concentração elevada, isto poderá acontecer durante a deposição^[109]. Essa técnica é muito utilizada para obtenção de filmes poliméricos em uma grande área e com espessura micrométrica tais como fotorresistes e filtros de cor^[118].

2.4.4. *Screen printing* (Deposição por Tela)

Os primeiros relatos de impressão por *screen printing*, mais conhecida como *silk screen*, datam do início do século 20. A sua principal distinção, quando comparada com outras técnicas de deposição de filmes, está relacionada a maior espessura do filme obtido e a exigência de uma viscosidade relativamente elevada e uma baixa volatilidade da solução de revestimento^[109]. A espessura relativamente maior está relacionado ao processo, onde a solução de revestimento flui sob pressão através da tela antes de ser depositado no substrato^[119].

É uma técnica de impressão simples, de fácil operação, muito versátil, pois permite a padronização de camadas bi-dimensionais e econômica, ou seja, não há grande perda de solução de revestimento durante a impressão^[120,121]. Essa técnica, portanto, é uma das mais promissoras para a produção rápida, reprodutível e econômica de sensores com espessuras mais elevadas. Suas vantagens incluem a sua capacidade nas áreas de produção em massa e controle de qualidade^[120,122].

O processo está ilustrado na Figura 2.20 e envolve uma tela trançada, de fibras sintéticas ou de malha de aço, presa a uma estrutura sob tensão, esta estrutura é uma moldura normalmente feita de aço ou alumínio. O padrão é obtido enchendo a tela com uma solução/tinta que é impermeável nas áreas em que não deve aparecer impressão, sendo importante manter a área

do padrão impresso sem solução. Em seguida, solução/tinta é forçada por meio de um tipo de lâmina de plástico flexível, um rodo, a passar através da tela para ser depositada sobre um substrato plano. O desenho definido pelas partes abertas da tela, área de impressão, é reproduzido no substrato^[109,119,123].

A tecnologia de *screen printing* é atualmente amplamente utilizada na indústria para tarefas simples como impressão de texto e para tarefas complexas, como condutores impressos para eletrônicos flexíveis e teclados^[109]. Portanto, as aplicações podem ser práticas como no caso dos condutores impressos, ou mesmo decorativas, podem ser pigmentadas ou transparentes e podem ser obtidos desenhos detalhados ou simplesmente uma grande área de cobertura^[119].

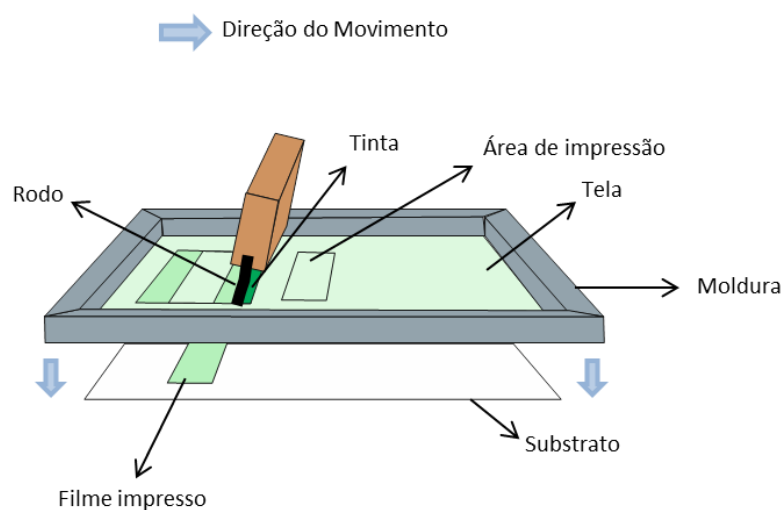


Figura 2. 20: Desenho representando o princípio de funcionamento do *screen printing*.

A grande espessura do filme impresso apesar de ser vantajosa em alguns processos, pode ser também especialmente problemática quando se trata de camadas ativas em que é necessário um bom controle da espessura e morfologia do filme. Outra complicação relatada sobre esse processo é a exposição da tinta à atmosfera durante a impressão, um problema em particular a este respeito é que a tinta não deve secar sobre a tela pois pode ocorrer a deterioração da definição do padrão de impressão, portanto, o uso de solventes voláteis pode não ser uma boa opção. Entretanto, se um solvente volátil não for utilizado, é necessário um longo tempo para que a camada esteja seca o que não é interessante no processo industrial^[109].

Por fim, a espessura, a exigência de uma viscosidade elevada e baixa volatilidade, provavelmente, tem sido um fator de limitação e, até agora, o polímero mais adequado para a impressão é o poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC_1OC_6-PPV), que possui uma reologia adequada, ou seja, alta viscosidade a baixa concentração^[109].

2.4.5. *Slot die coating* (Deposição por Matriz)

O propósito primário de um *slot die coating* é definir a largura da deposição e promover homogeneidade do revestimento em termos de espessura e rugosidade. O *design* interno da matriz, ou cabeça de impressão, é o principal responsável pela distribuição uniforme da tinta^[119]. Existem dois estilos básicos de *design* internos em uso atualmente, *T-slot* e *coat-hanger* (Figura 2.21). Ambos contêm um coletor para espalhar a tinta que corre ao longo da largura da cabeça de impressão, seguido por uma máscara com fendas que alternam entre fendas estreitas e abertas para criar a distribuição do fluxo desejado e a pressão da gota^[124]. A técnica pertence às técnicas de revestimento pré-calibradas onde toda a tinta fornecida à cabeça de impressão é utilizada sem perdas^[109].



Figura 2. 21: Desenho representando o design interno da matriz *T-slot* (esquerda) e *coat-hanger* (direita)^[125].

Neste processo a tinta é alimentada para a cabeça de impressão através de uma bomba ou por um sistema de pressão^[109]. O Fluxo constante de tinta forma um menisco permanente entre o substrato e a cabeça de impressão, que é fixada a uma distância do substrato (*gap*), criando um revestimento contínuo com espessura uniforme ao longo de uma extensa área de impressão (Figura 2.22). É uma técnica que pode ser utilizada com velocidades variando de 0,1 a 200 m/min e que aceita uma ampla variedade de viscosidades e solventes^[126].

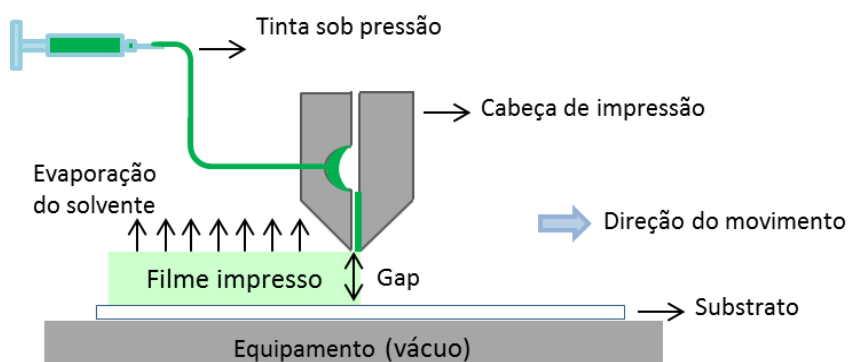


Figura 2. 22: Desenho representando o princípio de funcionamento do *slot die*.

A técnica *slot die coating* é robusta e conhecendo-se os parâmetros do equipamento é de fácil ajuste e simples de operar, no entanto, é umas das técnicas de revestimento mais complexas de se desenvolver, uma vez que depende de uma cabeça de impressão e um sistema de bombeamento^[126]. A cabeça de impressão é um pouco complexa envolvendo diversas partes que devem ser montadas bem ajustadas de tal modo que suporte a pressurização da tinta durante o revestimento (Figura 2.23). A parte mais importante é a máscara que define as ranhuras e o vazio na cabeça de impressão que irão dispersar a tinta através das fendas individuais^[109].



Figura 2. 23: Imagem da cabeça de impressão desmontada mostrando, da esquerda para a direita, parte de trás, máscara e parte da frente da peça^[109].

2.4.6. Gravure printing (Rotogravura)

A sistema de impressão por rotogravura, cujo nome deriva das formas cilíndricas e do princípio rotativo de suas impressoras, utiliza tintas líquidas à base de solventes voláteis de secagem rápida. O grafismo, gravação do cilindro, é feito em baixo relevo, gravado quimicamente ou

mecanicamente (diamante, laser) na superfície de um cilindro de metálico e é muito utilizado em revistas de grandes tiragens e na indústria de embalagens flexíveis^[127,128].

A técnica de rotogravura, na sua forma mais simples, compreende um sistema de dois cilindros, um cilindro de revestimento e um cilindro de impressão. O cilindro de revestimento tem um padrão gravado e está parcialmente inserido num banho de tinta de tal forma que é continuamente reabastecido, o excesso de tinta é retirado do cilindro por uma lâmina, *doctor blade*, antes do cilindro entrar em contato com o substrato. Em seguida, o cilindro de revestimento é forçado contra um cilindro suporte, cilindro de impressão, normalmente feito com um revestimento de borracha dura, que orienta o substrato. Quando a tinta presente no cilindro de revestimento entra em contato com o substrato no cilindro de impressão, a mesma é transferida para o substrato imprimindo o padrão desejado^[109,126,128]. Uma representação do processo pode ser encontrada na Figura 2.24.

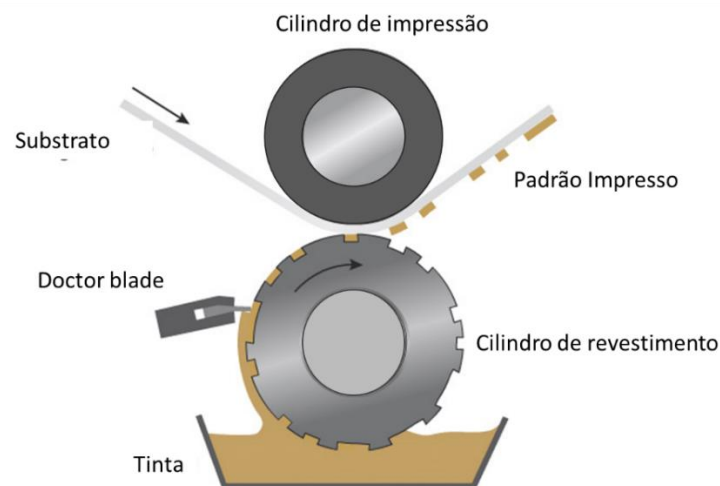


Figura 2. 24: Desenho representando o princípio de funcionamento da técnica de rotogravura^[129].

A técnica de rotogravura, no entanto, é considerada um processo dispendioso, uma vez que a mudança de padrão requer que um novo cilindro seja gravado, sendo a forma gravada sobre o rolo muito importante para o processo de impressão. Algumas vantagens relacionadas ao uso da rotogravura é a possibilidade de utilização de altas velocidades, $1-10 \text{ m s}^{-1}$, além da possibilidade de trabalhar muito bem com tintas de baixa viscosidade^[109,126].

Algumas características que definem o processo de rotogravura são: tintas líquidas e de secagem rápida; matriz metálica e cilíndrica, com a gravação em baixo relevo; todas as imagens, inclusive textos e chapados, são reticulados no cilindro; e imprime sobre diversos tipos de materiais flexíveis como papel, alumínio e plásticos em geral^[127].

A rotogravura é um processo caro se comparado à flexografia ou *offset*, porém sua viabilidade econômica está vinculada às grandes tiragens, ou seja, quanto maior a produção menor o custo unitário, por isso, atualmente essa tecnologia atende à demanda de embalagens em vários setores do mercado como o alimentício, o de higiene pessoal e o farmacêutico^[127].

2.4.7. *Wire bar coating* (Deposição por barra com fio)

O revestimento por *wire bar coating* é uma técnica que utiliza barras contendo fios de aço inoxidável enrolados em espiral formando sulcos regulares que irão controlar a espessura do filme depositado pela variação do diâmetro do fio enrolado (Figura 2.25), ou seja, quanto maior o diâmetro do fio enrolado na barra maior será o sulco produzido, maior a quantidade de solução retida e, portanto, maior a espessura do filme produzido permitindo a deposição de filmes com espessuras entre 5 e 500 μm ^[126,130]. Além das barras, a viscosidade da tinta, a velocidade utilizada na deposição e a tensão do substrato também podem ser utilizadas para obtenção de filmes com diferentes espessuras^[126]

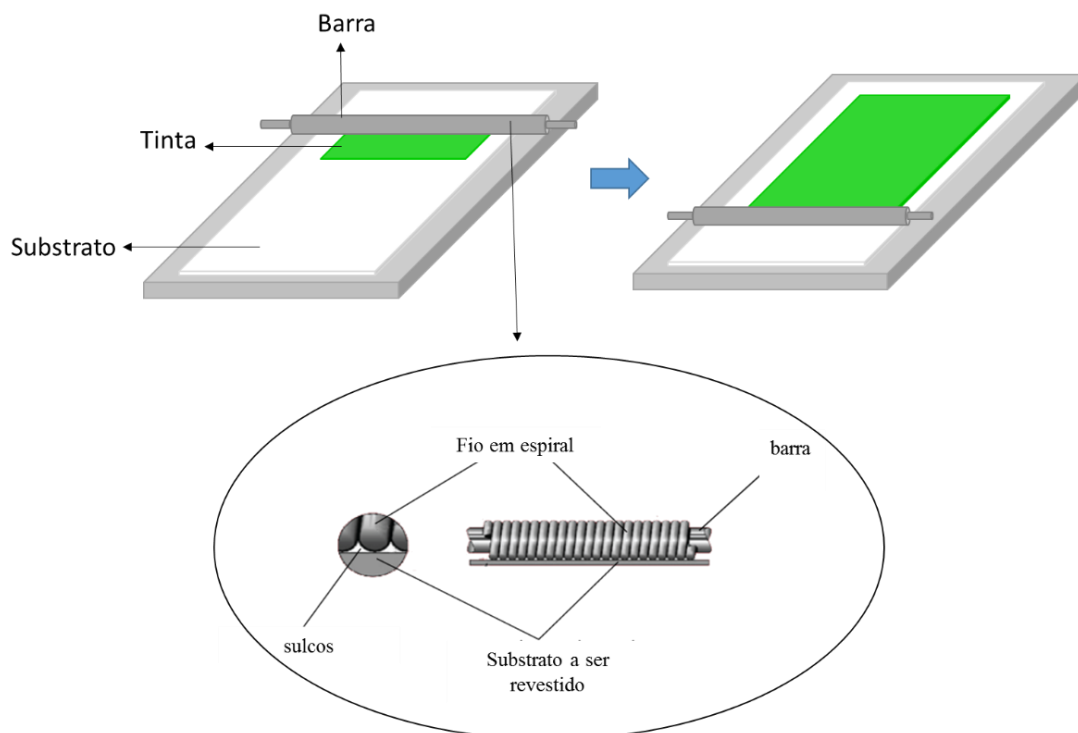


Figura 2. 25: Desenho representando o princípio de funcionamento da técnica de revestimento por *wire bar* e esquema representando as barras e sulcos formados pelo fio enrolado em espiral utilizadas para produção de filmes^[131]

O revestimento por *wire bar coating* é um método simples de deposição para a preparação de filmes com grandes áreas e à um baixo custo. Essa técnica apresenta benefícios particulares, incluindo o excelente controle da velocidade de 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 mm a cm, além de um elevado grau de reprodutibilidade do revestimento^[132].

2.4.8. Requisitos das tintas

Para obtenção de uma boa impressão vários fatores devem ser observados, como: requisitos de tinta; energia de superfície e tensão superficial^[109]. Leach *et al.* (2007)^[133], por exemplo, descreveram que a composição da tinta de impressão e sua propriedade física são geralmente determinadas pela natureza do processo de deposição usado para transferir a imagem da superfície de impressão para o substrato, podendo as propriedades requeridas por uma tinta ser divididas em duas partes: aquelas requeridas para permitir que a tinta seja aplicada satisfatoriamente e aquelas requeridas da tinta após sua aplicação. O que, portanto, deve ser destacado é que algumas propriedades da tinta estão relacionadas à própria técnica de revestimento, tais como a viscosidade e a volatilidade da tinta e algumas das propriedades relacionadas à interação da tinta com a superfície do substrato. Os aspectos mais importantes estão relacionados à possibilidade da tinta molhar bem a superfície, possibilitando a obtenção de um filme regular, e à capacidade do filme úmido permanecer onde é impresso, isto é, não deve escorrer e manchar o filme. Para isso, a tensão superficial da tinta deve ser geralmente inferior, ou igual, à tensão de superfície do substrato, também conhecido como energia superficial^[109].

2.4.9. Seleção do processo

Na Tabela 2-V algumas técnicas são comparadas tomando como parâmetros a economia na utilização de tinta, a facilidade com que um padrão é formado e controlado, as possíveis velocidades de impressão, a dificuldade de preparar a tinta e a espessura úmida que pode ser obtida.

Tabela 2- V: Comparação de técnicas de formação de filme por diversos parâmetros^[109].

Técnica	Resíduos de tinta	Padrão	Velocidade	Preparação da tinta	Viscosidade da tinta (cP)	Espessura úmida (µm)
<i>Spin coating</i>	5	0	-	1	1	0-100
<i>Doctor blade</i>	2	0	-	1	1	0-100
<i>Casting</i>	1	0	-	2	1	5-500
<i>Spraying</i>	3	0	1-4	2	2-3	1-500
<i>Knife-over-edge</i>	1	0	2-4	2	3-5	20-700
<i>Meniscus</i>	1	0	3-4	1	1-3	5-500
<i>Curtain</i>	1	3	4-5	5	1-4	5-500
<i>Slide</i>	1	3	3-5	5	1-3	25-250
<i>Slot die</i>	1	1	3-5	2	2-5	10-250
<i>Screen</i>	1	2	1-4	3	3-5	10-500
<i>Ink jet</i>	1	4	1-3	2	1	1-500
<i>Gravure</i>	1	2	3-5	4	1-3	5-80
<i>Flexo</i>	1	2	3-5	3	1-3	5-200
<i>Pad</i>	1	2	1-2	5	1	5-250

Resíduos de tinta: 1 (nenhum), 2 (pouco), 3 (alguns), 4 (considerável), 5 (significativo)

Padrão: 0 (0-dimensional), 1 (unidimensional), 2 (bidimensional), 3 (pseudo/quase bi/tridimensional), 4 (matriz digital)

Velocidade: 1 (muito lenta), 2 (lenta < 1m min⁻¹), 3 (média 1-10 m min⁻¹), 4 (rápida 10-100 m min⁻¹), 5 (muito rápida 100-1000 m min⁻¹)

Preparação de tinta: 1 (simples), 2 (moderada), 3 (exigente), 4 (difícil), 5 (crítica)

Viscosidade da tinta: 1 (muito baixa 10 cP), 2 (baixo 10-100 cP), 3 (médio 100-1000 cP), 4 (alta 1000-10.000 cP), 5 (muito alto 10.000-100.000 cP)

Através da Tabela 2-V pode-se observar que são diversos os parâmetros que podem ser utilizados para a escolha da melhor técnica de deposição a ser utilizada para obtenção de um determinado produto. No entanto, deve-se acrescentar que essa seleção também irá depender de uma série de outros fatores como^[134]:

- Material a ser depositado;
- Limitações impostas pelo substrato como tipo de material, tamanho, estabilidade com a temperatura;
- Aplicações específicas;
- Taxa de deposição;
- Adesão do filme ao substrato;
- Capacidade de transferência;
- Pureza do material;
- Aparato requerido e a disponibilidade do mesmo;
- Custos;
- Considerações de segurança, como por exemplo toxicidade;

- Estabilidade do processo;
- Considerações com relação a produção como tamanho do lote, rendimento e controle do processo;
- Abundancia da fonte de material.

Por fim, pode-se concluir que existe uma grande variedade de técnicas de deposição, cada uma com suas vantagens e desvantagens e não existe, portanto, um processo perfeito e sim, um que se adapta melhor aos resultados esperados diante dos recursos disponíveis e das características dos materiais a serem impressos. Além disso, deve ser destacado que mais de uma técnica pode ser utilizada para produção de um determinado filme utilizando o mesmo material^[134].

Neste trabalho foram testadas as técnicas *slot die coating*, *screen printing*, *blade coating*, *spin coating*, *drop casting*, *wire bar coating* e rotogravura, uma vez que eram as técnicas disponíveis que mais se adequavam às características de viscosidade das soluções poliméricas utilizadas para a obtenção dos filmes. Essas técnicas foram testadas com o objetivo de selecionar aquela com melhor praticidade correlacionada as melhores características do filme e os dispositivos por eles obtidos, ênfase maior será dada à técnica de maior potencial para essa finalidade.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo são apresentados os materiais e os procedimentos experimentais utilizados no preparo de sistemas orgânicos investigados neste trabalho. Dessa forma, esse capítulo apresenta desde as principais características dos materiais utilizados, até os procedimentos experimentais, técnicas de deposição, utilizados na preparação dos filmes para uso em processos de irradiação de alimentos.

3.1. Avaliação dos reagentes e compostos a serem utilizados

Para o desenvolvimento deste trabalho, inicialmente estudou-se a base polimérica a ser utilizada para a deposição dos filmes, o material fluorescente na região do verde para obtenção do filme na cor verde e, posteriormente, realizou-se um estudo com o polímero conjugado poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC_1OC_6 -PPV), material fluorescente na região do vermelho escolhido devido aos diversos estudos desenvolvidos no Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais (LAPPEM) - UFOP^[30,78,79,98], que demonstram a possibilidade de desenvolvimento de sensores de radiação à base de polímeros luminescentes.

3.1.1. Matriz polimérica

Além de polímeros e moléculas luminescentes, neste trabalho seria necessário a utilização de um polímero convencional como matriz polimérica inerte visando, sobretudo, a confecção de filmes flexíveis, autossustentáveis, atóxicos e de baixo custo para estudo da viabilização dos sistemas propostos como detectores de radiação gama (^{60}Co). Os polímeros testados estão listados na Tabela 3-I.

Todos os filmes foram produzidos com 10% (p/p) do polímero em questão utilizando-se, para tanto, clorofórmio como solvente ($CHCl_3$), utilizado para dissolução do MEH-PPV posteriormente. Após pesadas e vedadas as amostras foram deixados por 12h sob agitação mecânica para completa dissolução. Com a solução pronta, o método de deposição utilizado nesta etapa foi o *casting* (item 2.4.1, Cap. 2) em placas de vidro. Depositou-se 1mL da solução na placa de vidro (30mm x 20mm), após completa evaporação do solvente o material foi

retirado da placa e avaliado quanto homogeneidade, flexibilidade e facilidade de dissolução em clorofórmio.

Tabela 3- I: Polímeros utilizados para a produção de filmes.

Filme	Descrição
Kraton G-1650	Copolímero baseado em estireno e etileno/butileno contendo 29,2% em massa de estireno
Kraton 1651	Copolímero baseado em estireno e etileno/butileno contendo 31,5% em massa de estireno
Kraton G-1652	Copolímero baseado em estireno e etileno/butileno contendo 29% em massa de estireno
Kraton G-1654	Copolímero baseado em estireno e etileno/butileno contendo 30% em massa de estireno
Kraton 1102 BT	Copolímero baseado em estireno e butadieno contendo 29,5% em massa de estireno
Kraton 1161 BTZ	Copolímero baseado em estireno e isopreno contendo 15% em massa de estireno
PS	Poliestireno
PBAT (ECOFLEX®)	Polímero biodegradável Poli(butileno adipato co-tereftálico)

3.1.2. Materiais Fluorescentes na Região do Verde (525 – 575 nm)

Com a disponibilidade de outros materiais, além da ftalocianina verde citada anteriormente (item 2.3, Cap. 2), para obtenção do filme com emissão na região do verde, estudou-se aqueles cujo espectro de fluorescência também se sobrepõe ao espectro de absorção do MEH-PPV. Estes materiais foram, por fim, o tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (Alq_3), o ponto quântico luminescente verde Cádmio Sulfeto de Selênio Zinco ($CdZnSeS$) e a ftalocianina de cobre - DY220 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$). Os materiais foram preparados conforme descrito a seguir e a partir das soluções, preparou-se filmes depositados pelo método de deposição *blade coating* (item 3.2.2.c, Cap. 3), para comparação dos resultados quanto cor e homogeneidade da impressão.

a) Alq₃

O Alq₃ é um cristal orgânico conjugado também conhecido como tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio, sal de alumínio 8-Hidroxiquinolina, alumínio 8-hidroxiquinolinato ou alumínio oxinato e que apresenta fórmula molecular C₂₇H₁₈AlN₃O₃, Figura 3.1. O Alq₃ utilizado neste trabalho foi adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich e, segundo as especificações fornecidas pelo fabricante (CAS N°. 2085-33-8) apresenta massa molecular 459,43g/mol e pureza 99,995%. Preparou-se soluções contendo 1% (p/p) ou 2% (p/p) de Alq₃, em soluções contendo 10% do polímero biodegradável PBAT (BASF) utilizando-se o clorofórmio (CHCl₃) como solvente.

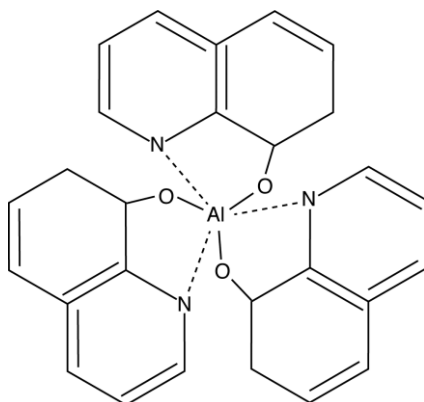


Figura 3. 1: Fórmula estrutural do tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio^[135].

b) Ftalocianina de cobre (DY220)

O DY220, uma ftalocianina de cobre, é um pigmento verde fluorescente que apresenta fórmula molecular C₃₂Cl₁₆CuN₈ (CAS 1328-53-6), Figura 3.2. O DY220 utilizado neste trabalho foi adquirido comercialmente da Dyelux® Indústria e comércio LTDA. Preparou-se soluções contendo 1% (p/p) ou 2% (p/p) do DY220 em soluções contendo 10% do polímero biodegradável PBAT (BASF) utilizando-se o clorofórmio (CHCl₃) como solvente.

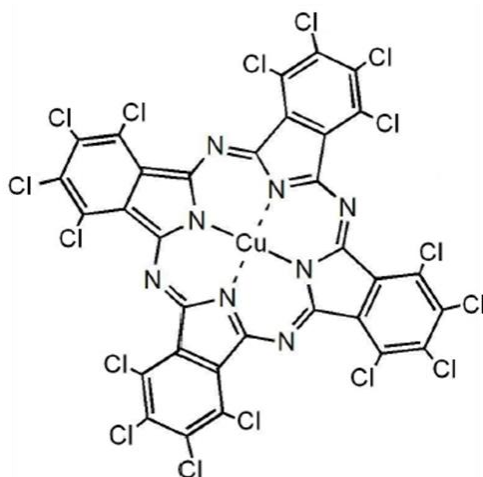


Figura 3. 2: Fórmula estrutural do DY220 - $C_{32}Cl_{16}CuN_8$ ^[106].

c) Pontos Quânticos ou *Quantum Dots* (QDs)

Pontos quânticos ou *Quantum Dots* (QDs) são materiais cristalinos nanoestruturados que têm a cor de emissão de suas partículas dependente do tamanho das mesmas, sendo que o tamanho, variando de 1 a 10nm, é facilmente controlado durante a síntese desses materiais com obtenção de materiais que variam sua cor do violeta ao vermelho intenso^[136]. Neste trabalho foi utilizado o QD luminescente verde Cádmio Sulfeto de Selênio Zinco (CdZnSeS), sintetizado no Instituto Fraunhofer IAP, Alemanha. Preparou-se soluções contendo 1% (p/p), 5% (p/p) ou 10% (p/p) do QD CdZnSeS em soluções contendo 10% do polímero biodegradável ECOFLEX® (PBAT - BASF) utilizando-se o clorofórmio (CHCl₃) como solvente. A Figura 3.3 representa a matriz orgânica do QD CdZnSeS.

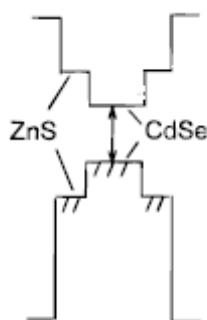


Figura 3. 3: Matriz orgânica representando o *quantum dots* (QD) CdZnSeS com núcleo de CdSe envolvido por cadeias de ZnS^[137].

3.1.3. MEH-PPV

Nesta etapa do trabalho, preparou-se amostras na forma de solução com o objetivo de avaliar as alterações nas propriedades óticas do poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC₁OC₆-PPV) quando exposto a radiação gama (⁶⁰Co) nas doses aplicadas ao tratamento de alimentos. Além disso, verificar se a utilização de um material com emissão na região do verde possibilitaria cumprir o propósito de fabricação de um dispositivo que funcionasse como um “sinal de trânsito”, ou seja, se a cor vermelha inicial seria alterada para o verde ao fim do processo de irradiação gama. Para tanto, preparou-se soluções contendo MEH-PPV (CAS 138184-36-8) e Alq₃ (CAS 2085-33-8), adquiridos comercialmente da *Sigma-Aldrich*. As soluções foram confeccionadas utilizando-se concentrações de MEH-PPV de 50 a 500mg/L e de Alq₃ de 100 a 1000mg/L em clorofórmio (CHCl₃), mantendo a proporção MEH-PPV:Alq₃ igual a 1:2, de acordo com trabalhos anteriores^[82,98]. Para facilitar a leitura do trabalho, essas soluções foram denominadas de acordo com a Tabela 3-II.

Tabela 3- II: Concentrações utilizadas de cada componente para produção das soluções.

Amostra	Concentração de MEH-PPV (mg/L)	Concentração de Alq ₃ (mg/L)
Solução A	50	100
Solução B	100	200
Solução C	250	500
Solução D	500	1000

A escolha desses dois materiais orgânicos luminescentes, como explicado no item anterior desse capítulo (item 3.1.2), deve-se ao fato de existir uma sobreposição dos espectros de emissão do Alq₃ e de absorção do MEH-PPV, na região do verde-vermelho (500 - 600nm)^[98], Figura 3.4. Além disso, o Alq₃ é solúvel em clorofórmio e resultou em uma solução mais homogênea que o DY220, o qual forma uma suspensão neste mesmo solvente.

Para preparo da solução pesou-se as quantidades de MEH-PPV e Alq₃ necessárias para obter a concentração estipulada, transferiu-se para um balão volumétrico e o volume completado com clorofórmio. Em seguida, a solução foi agitada com ajuda de um agitador magnético e após completa dissolução dos componentes transferiu-se 1mL dessas soluções para ampolas de vidro com volume nominal, diâmetro, espessura externa e espessura das paredes de 1,25ml, 10mm, 8,0mm e 0,50mm, respectivamente.

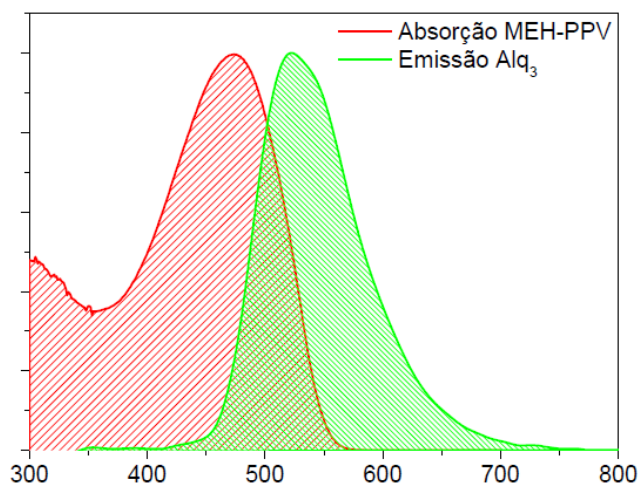


Figura 3. 4: Espectros de MEH-PPV e de Alq₃ em clorofórmio mostrando absorção do MEH-PPV e emissão do Alq₃ antes da exposição à radiação^[138].

As ampolas foram lacradas afoticamente (Figura 3.5), envolvidas em papel alumínio e armazenadas no escuro à temperatura ambiente, para evitar a evaporação do solvente e a fotodegradação dos materiais orgânicos, até serem expostas à radiação gama no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia (CDTN), com doses equivalentes a 0,1kGy; 0,5kGy; 1,0kGy; 5,0kGy e 10,0kGy e à caracterização ótica como descritos posteriormente (Cap. 4, itens 4.1 e 4.2, respectivamente). Uma amostra 0kGy foi mantida como controle.

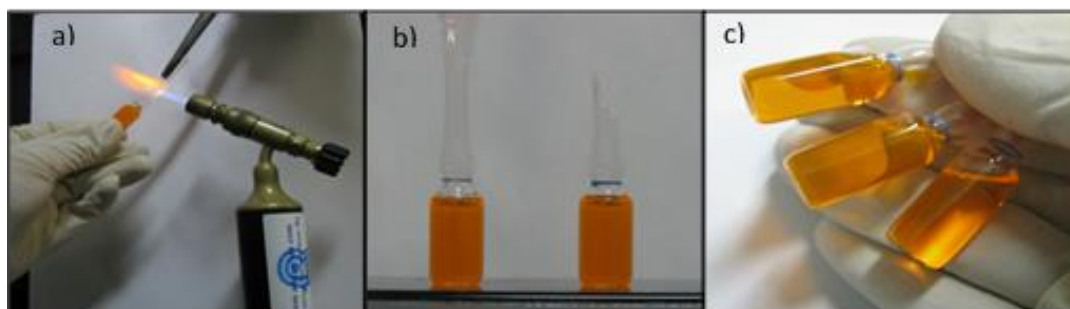


Figura 3. 5: Preparo das ampolas contendo solução de MEH-PPV e Alq₃ em CHCl₃ antes da exposição à radiação gama: (a) ampolas sendo lacradas utilizando para isso um maçarico; (b) ampola aberta (esquerdo) e ampola lacrada (direita); (c) ampolas lacradas prontas para serem irradiadas.

3.1.4. Avaliação estrutural

Nesta etapa do trabalho, preparou-se amostras na forma de solução com o objetivo de avaliar como o poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC₁OC₆-PPV)

responderia, estruturalmente falando, à radiação gama (^{60}Co) nas doses aplicadas ao tratamento de alimentos. Para tanto, preparou-se uma solução contendo MEH-PPV (CAS 138184-36-8) adquirido comercialmente da *Sigma-Aldrich*. A solução foi confeccionada utilizando-se a concentração de 500mg/L MEH-PPV em clorofórmio (CHCl_3).

As amostras foram preparadas em ampolas conforme item anterior, item 3.1.3, e, após preparo, expostas à radiação gama no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia (CDTN), com doses equivalentes a 0,1kGy; 0,5kGy; 1,0kGy; 5,0kGy e 10,0kGy. Uma amostra 0kGy foi mantida como controle. As amostras foram então caracterizadas estruturalmente como descrito posteriormente (item 4.3, Cap. 4).

3.2. Preparo dos sistemas orgânicos – avaliação do método de deposição

Uma das grandes vantagens da utilização de polímeros em dispositivos é a facilidade de processamento de filmes a partir de soluções. Isto permite a deposição da camada ativa por técnicas relativamente simples e de baixo custo, como rotogravura, espalhamento rotativo (*spin coating*), impressão à jato de tinta (*ink-jet*), *silk-screen*, *slot die*, dentre outras^[138].

Com a disponibilidade de diversos tipos de técnicas de deposição para obtenção do filme, primeiramente realizou-se testes buscando a definição da técnica que resultaria no filme com melhores características de espessura e homogeneidade da impressão.

3.2.1. Preparo das soluções

Para avaliar qual método de deposição seria utilizado para produção dos dispositivos e qual viscosidade ideal a ser utilizada no experimento, ou seja, para prova de conceito, nesta etapa do trabalho preparou-se soluções alterando a concentração da matriz polimérica de forma que a viscosidade da solução fosse alterada.

Para esse propósito, utilizou-se o pigmento comercial verde fluorescente, ftalocianina de cobre - DY220 ($\text{C}_{32}\text{Cl}_{16}\text{CuN}_8$) (Dyelux® Indústria e comércio LTDA) na concentração de 1% p/p e o polímero biodegradável poli(butileno adipato cotereftalato) -PBAT ou ECOFLEX® (BASF) nas concentrações de 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30% p/p do total da solução, utilizando-se clorofórmio como solvente.

O polímero PBAT, comercialmente chamado de ECOFLEX®, foi escolhido devido a uma série de características do filme obtido a partir desse polímero como a biodegradabilidade,

flexibilidade e facilidade de dissolução em clorofórmio. Já a escolha do DY220, como explicado anteriormente (item 2.3, Figura 2.15, Cap.2), deve-se ao fato de existir uma sobreposição dos espectros de emissão desse componente e de absorção do poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC_1OC_6 -PPV), na região do verde-vermelho (500 - 600nm). Além disso apresenta vantagens como preço do produto, coloração do filme obtido sob luz branca na concentração escolhida e fluorescência, importante para caracterização dos dispositivos desenvolvidos.

Todos os materiais foram pesados e colocados juntos para agitação durante um período de 12 horas, o suficiente para obtenção de uma solução mais homogênea. Após o tempo de agitação, descartou-se as amostras com 30% p/p devido a elevada concentração de polímero em relação ao solvente e com 1% p/p pois a amostra contendo 5% p/p já apresentou viscosidade muito baixa. As outras soluções obtidas, 5%, 10%, 15%, 20% e 25% p/p, foram caracterizadas quanto à viscosidade (item 4.4, Cap. 4) e utilizadas para produção dos filmes.

3.2.2. Preparo dos filmes

Para a produção dos filmes, conforme resultados dos testes apresentados anteriormente, utilizou-se soluções contendo o pigmento comercial verde fluorescente, ftalocianina de cobre - DY220 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$) (Dyelux® Indústria e comércio LTDA) na concentração de 1% p/p, o polímero biodegradável poli(butileno adipato cotereftalato) - PBAT ou ECOFLEX® (BASF) na concentração de 5%, 10%, 15% e 20% p/p e clorofórmio como solvente. Todos os materiais foram pesados e colocados juntos para agitação durante um período de 12 horas, o suficiente para obtenção de uma solução mais homogênea. Após o tempo de agitação a solução foi utilizada para produção dos filmes por diferentes técnicas de deposição: *Slot die*, *Screen printing*, *Blade coating*, *Spin coating* e *Drop Casting*. Os filmes foram produzidos em monocamadas e os substratos escolhidos para a deposição foram o vidro (medidas do vidro 50x50x1mm) e o papel sulfite branco. Após evaporação do solvente as amostras em vidro foram caracterizadas, conforme descrições no Capítulo 4, por fotoluminescência, absorção, espessura e rugosidade médias (itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.5, respectivamente) e por microscopia de fluorescência (item 4.6), já as amostras em papel foram caracterizadas por fotoluminescência (item 4.2.2) e por microscopia de fluorescência (item 4.6).

a) *Slot die coating* (Deposição por Matriz)

Para obtenção dos filmes utilizou-se um *Slot die coating* (Coatema® *Easycoater*, Alemanha) com a velocidade de 1,36m/min e um gap de 20µm. Acoplada ao sistema utilizou-se uma bomba elétrica (Landgraf *Laborsysteme* modelo LA100, Alemanha) operando na velocidade de 10mL/min. A bomba tem a função de injetar a solução no *Slot die coating*, fotos do processo são apresentados na Figura 3.6.

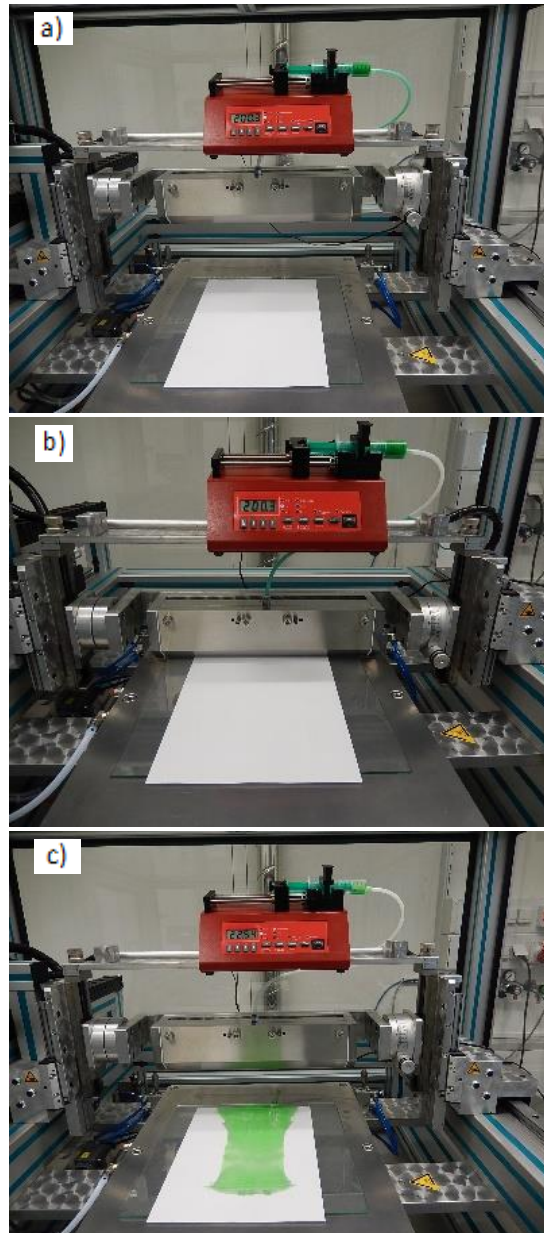


Figura 3. 6: Fotos do processo de deposição por *slot die coating*: (a) Equipamento montado com a bomba de injeção e uma seringa contendo a solução na parte de cima, cabeça de impressão ao meio e mesa de vácuo com o substrato de papel abaixo; (b) Cabeça de impressão posicionada no substrato para início da impressão e; (c) Substrato de papel com o filme impresso.

b) Screen Printing (Deposição por Tela)

Para obtenção dos filmes utilizou-se um *Screen Printing* (Coatema® *Easycoater*, Alemanha) com uma tela de poliéster 59mesh/cm, diâmetro, espessura e abertura dos fios de 55 μ m, (88 \pm 4) μ m e 114 μ m, respectivamente, área aberta de 45% e volume teórico de tinta de 39,9cm²/m². A solução foi espalhada com auxílio de um rodo próprio para *screen printing*. Fotos do processo são apresentados na Figura 3.7.

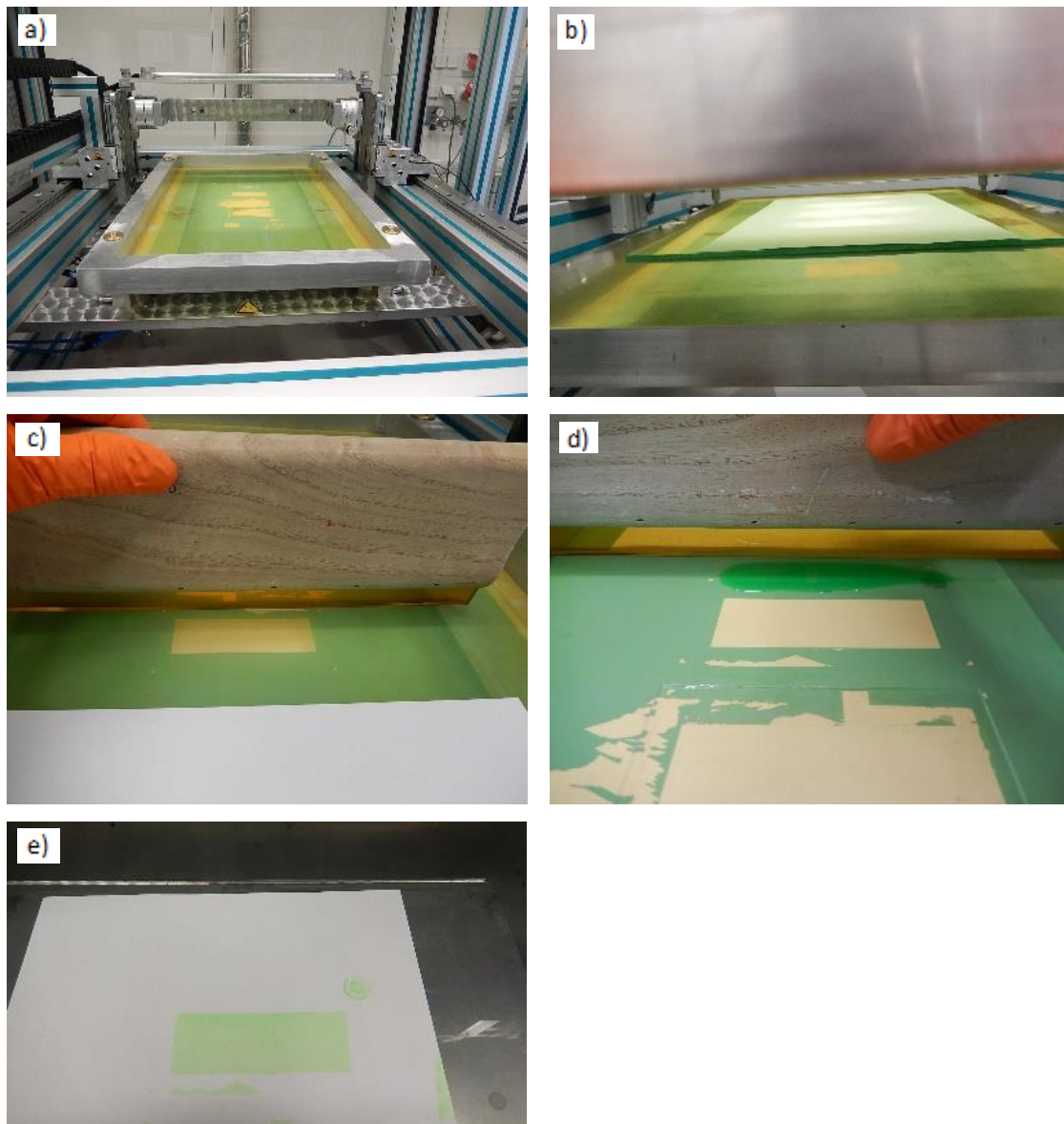


Figura 3. 7: Fotos do processo de deposição por *screen printing*: (a) Equipamento montado com a tela de impressão já posicionada na mesa de vácuo com o substrato de papel abaixo; (b) Substrato de papel posicionado abaixo da tela; (c) Rodo próprio para *screen printing*; (d) Tela posicionada no substrato com solução para início da impressão e; (e) Substrato de papel com o filme impresso.

c) *Blade coating* (Deposição por Lâmina)

Para obtenção dos filmes utilizou-se um *Blade Coating* (ERICHSEN GmbH & Co. KG) com a velocidade de 10mm/s. O *doctor blade* (Erichsen 360) possui 9cm de área de impressão e utilizou-se o gap de 21 μ m e aproximadamente 0,7mL da solução para produção de cada filme. Fotos do processo são apresentados na Figura 3.8.

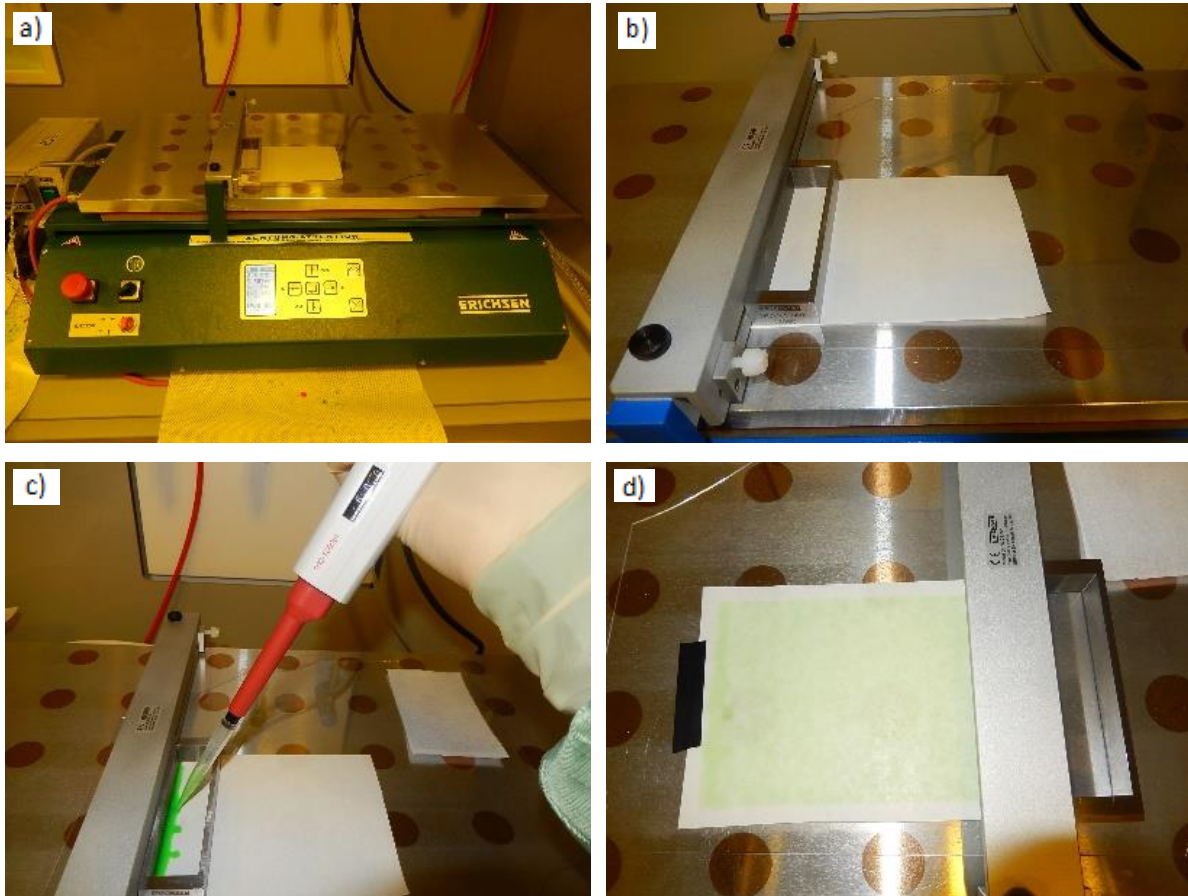


Figura 3. 8: Fotos do processo de deposição por *blade coating*: (a) Equipamento montado com substrato de papel; (b) Substrato de papel posicionado abaixo da *doctor blader*; (c) Adição da solução e; (d) Substrato de papel com o filme impresso.

d) *Spin Coating* (Espalhamento Rotativo)

Os filmes foram preparados por meio de um *spin coating* DELTA 80 (BLE Laboratory Equipment GmbH, Alemanha). Utilizou-se aproximadamente 0,7mL da solução com velocidade de rotação padronizada a 2000rpm, aceleração a 2000rpm \cdot s⁻¹ durante 20s sob

condições ambientais de temperatura (aproximadamente 20 °C). Fotos do processo são apresentados na Figura 3.9.

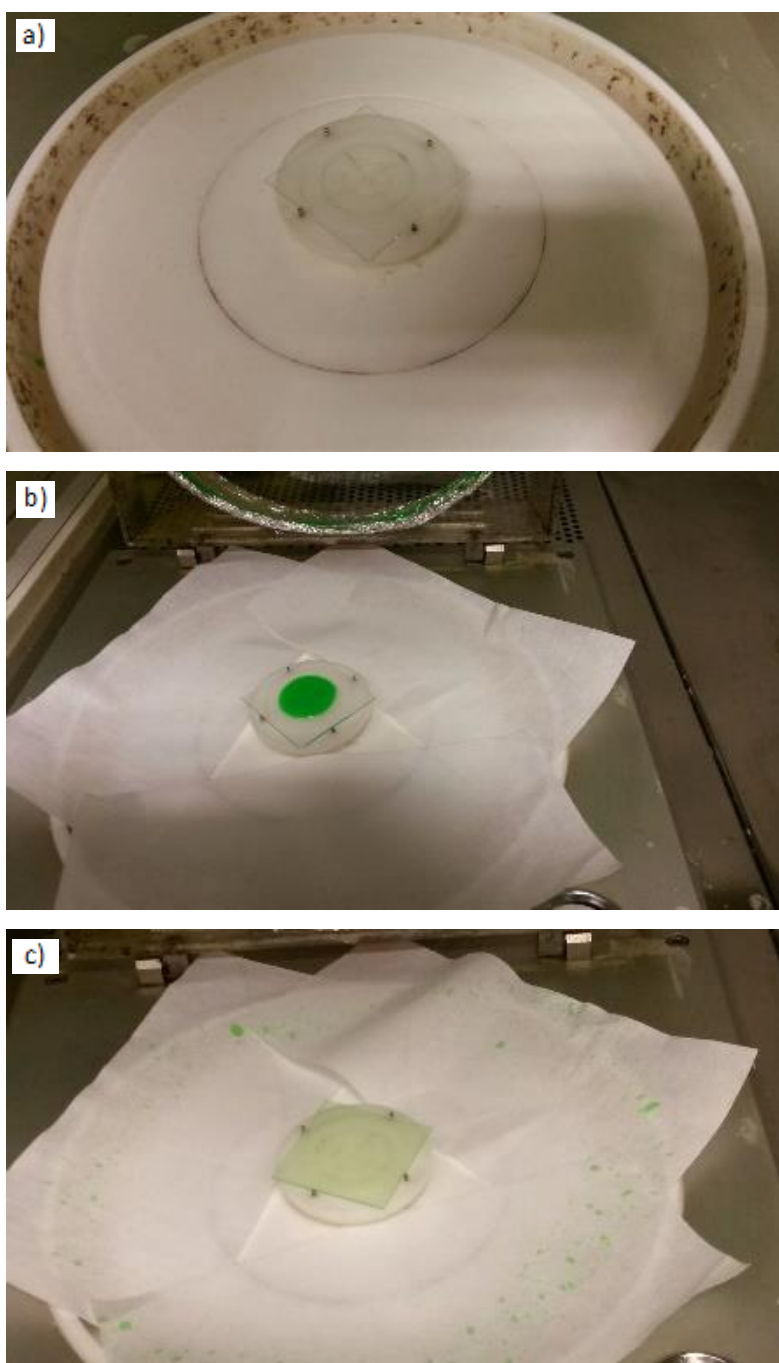


Figura 3. 9: Fotos do processo de deposição por *spin coating*: (a) Equipamento montado com substrato de vidro; (b) Adição da solução e; (c) Substrato de papel com o filme impresso.

e) *Drop casting* (Espalhamento por Gotejamento)

Os filmes foram preparados por meio da técnica de *drop casting* utilizando-se para isso 1,5mL da solução para cada amostra. Estas foram mantidas tampadas até total evaporação do solvente. Não foram produzidas amostras em papel utilizando-se essa técnica de deposição devido à falta de homogeneidade e também à elevada espessura das amostras produzidas no vidro. Fotos do processo são apresentados na Figura 3.10.

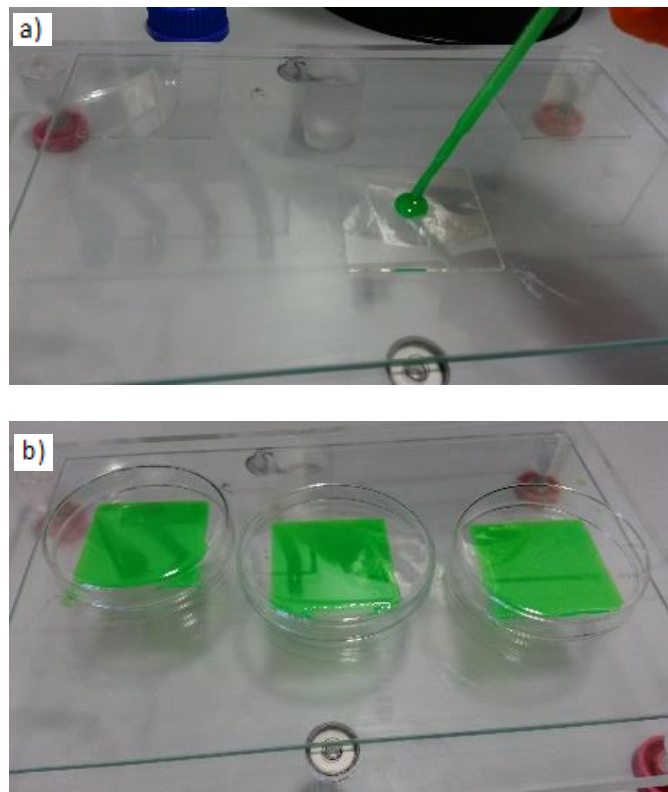


Figura 3. 10: Fotos do processo de deposição por *drop casting*: (a) Solução sendo adicionada ao substrato de vidro e; (b) Amostras tampadas até evaporação do solvente.

3.3. Desenvolvimento dos dispositivos radiocrômicos

Neste tópico apresenta-se a metodologia utilizada no desenvolvimento de dispositivos radiocrômicos para uso em processos de irradiação de alimentos. Nesta etapa do trabalho preparou-se amostras na forma de filmes com o objetivo de obtenção de um dispositivo que apresente além das vantagens como a fácil leitura, devido a alteração visual da cor, o fácil processamento e o baixo custo, apresentem também a facilidade e segurança de manipulação. Sabendo-se que a resposta à radiação dos dispositivos depende de um número considerável de

parâmetros, optou-se nesse trabalho em investigar a resposta de dispositivos a partir de uma combinação de parâmetros previamente avaliados. Mais especificamente, escolheu-se os seguintes parâmetros: (i) os materiais luminescentes, (ii) a concentração do material ativo e (iii) as técnicas de deposição. Após a escolha desses parâmetros, os dispositivos foram então preparados e seu desempenho avaliado sob condições reais de irradiação de alimentos.

3.3.1. Preparo dos dispositivos

Para produção dos dispositivos as técnicas de deposição utilizadas foram *blade coating*, *wire bar coating* e rotogravura. A técnica *blade coating* foi escolhida devido aos resultados do experimento realizado anteriormente, já as técnicas *wire bar coating* e rotogravura foram incluídas nessa etapa do trabalho com a finalidade de obtenção de um filme com menor espessura visando melhor resposta do sensor no que diz respeito à relação dose de radiação gama recebida/resposta do sensor. Todos os dispositivos preparados nesta etapa foram expostos à radiação gama no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia (CDTN), com doses equivalentes a 0,15kGy; 0,5kGy; 1,0kGy; 3,0kGy; 7,0kGy e 10,0kGy e submetidos à caracterização ótica como descrito posteriormente (itens 4.1 e 4.2.2 e 4.2.3, Cap. 4). Uma amostra (0kGy) foi mantida como controle. As doses a partir dessa etapa da tese foram alteradas, em relação aos testes anteriores, para abranger as doses dos principais tratamentos em alimentos como mostrado no Capítulo 1, Figura 1.1.

a) *Blade coating*

Para produção dos dispositivos primeiramente preparou-se duas soluções distintas, uma para obtenção de um filme na coloração verde e outra para obtenção de um filme na coloração vermelha. Para o filme verde preparou-se uma suspensão contendo pigmento comercial verde fluorescente, ftalocianina de cobre - DY220 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$) (Dyelux® Indústria e comércio LTDA) na concentração de 1% p/p, o polímero biodegradável poli(butileno adipato cotereftalato) - PBAT ou ECOFLEX® (BASF) na concentração de 10% p/p e clorofórmio como solvente. Para obtenção do filme vermelho preparou-se uma solução contendo o polímero conjugado, poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC_1OC_6-PPV) na concentração de 0,05% p/p do total da solução, o polímero biodegradável poli(butileno adipato cotereftalato) PBAT ou ECOFLEX® (BASF) na concentração de 10% p/p e o solvente

clorofórmio. Os componentes foram pesados nas quantidades necessárias para obtenção do lote de amostras e colocados sob agitação, com um agitador magnético, durante 12 horas.

Utilizou-se 0,7mL de cada solução para obtenção dos filmes no *blade coating* na forma de um filme multicamadas utilizando papel sulfite branco como substrato (Figura 3.11). Os parâmetros utilizados para a deposição foram os mesmos descritos anteriormente (item 3.2.2.c, Cap. 3).

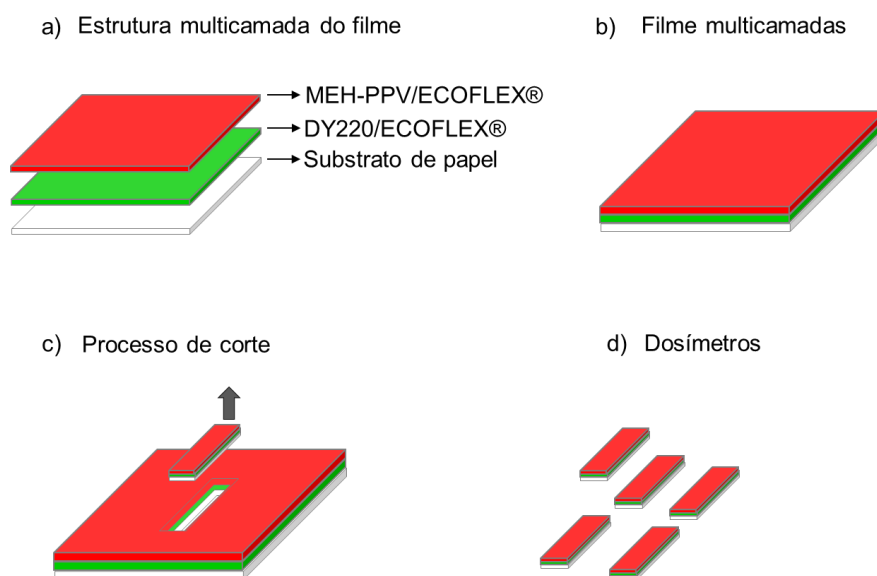


Figura 3. 11: Esquema do filme multicamada produzido a partir da sobreposição do filme contendo DY220/ECOFLEX® e o MEH-PPV/ECOFLEX® em substrato de papel.

Como pode-se observar, primeiramente foi impresso o filme com a solução contendo o DY220/ECOFLEX®. Após evaporação do solvente, na mesma folha depositou-se a solução contendo MEH-PPV/ECOFLEX® nas mesmas condições anteriores, formando uma camada do filme vermelho sobre a camada do filme verde, formando assim um filme multicamadas. Com o objetivo de obter dispositivos com diferentes dose-resposta foram impressos filmes contendo uma ou duas camadas do MEH-PPV/ECOFLEX®

Após completa evaporação do solvente, os filmes foram cortados na forma de um retângulo (10 x 20)mm² com faca de recorte e armazenados em envelopes de papel cartão preto no escuro, para evitar contato com a luz evitando-se assim os processo de fotodegradação, até serem levados para receber o tratamento com radiação gama.

b) *Wire bar coating*

Nesta etapa, para o filme verde preparou-se uma solução contendo o pigmento comercial verde fluorescente, ftalocianina de cobre - DY220 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$) (Dyelux® Indústria e comércio LTDA) na concentração de 1% p/p, o poli(butileno adipato cotereftalato) (PBAT) - ECOFLEX® (BASF) na concentração de 10% p/p e clorofórmio como solvente. Para obtenção do filme vermelho preparou-se soluções contendo o poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC_1OC_6-PPV) nas concentrações de 0,01; 0,05 e 0,1% p/p do total da solução, o ECOFLEX® na concentração de 10% p/p e o solvente clorofórmio. Os componentes foram pesados nas quantidades necessárias para obtenção do lote de amostras e colocados sob agitação, com um agitador magnético, e após 12 horas, as soluções foram utilizadas para obtenção dos filmes no *wire bar coating* (Figura 3.12) na forma de um filme multicamadas utilizando papel sulfite branco como substrato, conforme Figura 3.11.

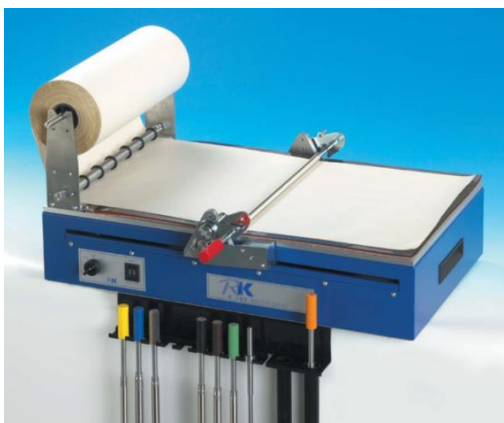


Figura 3. 12: Foto do *Wire bar coating* utilizado para produção dos filmes^[139].

O filme verde foi obtido depositando 1mL da solução de DY220/ECOFLEX® sob papel com a barra de calibração do *wire bar coating*, barra lisa de aço inoxidável, e a velocidade de 10m/min, escolhida porque demonstrou melhor resultado quanto ao espalhamento e homogeneidade em comparação a outras velocidades testadas. Outras barras também foram testadas e a barra de calibração foi escolhida devido a maior homogeneidade e menor espessura do filme obtido com um menor volume de solução. Observou-se que, quanto maior o diâmetro do sulco na barra, mais heterogêneo era o filme resultante quando a solução de DY220 era utilizada, uma vez que o DY220 não se solubiliza no clorofórmio, fica em suspensão.

Após evaporação do solvente, na mesma folha foi depositada 1mL da solução contendo MEH-PPV/ECOFLEX[®] nas mesmas condições anteriores, formando uma camada do filme vermelho sobre a camada do filme verde. Com o objetivo de obter sensores com diferentes dose-resposta, diferentes concentrações de MEH-PPV foram utilizadas, assim como filmes multicamadas produzidos com até 2 camadas do filme de MEH-PPV/ECOFLEX[®]. Filmes contendo 3 ou mais camadas não foram utilizados devido à falta de homogeneidade do filme após evaporação do solvente.

Os filmes foram, por fim, cortados na forma de um retângulo (10 x 20)mm² com faca de recorte e armazenados da mesma forma que aqueles produzidos por *blade coating*. A Figura 3.13 representa todo processo realizado para obtenção do filme utilizando a técnica do *wire bar coating*.

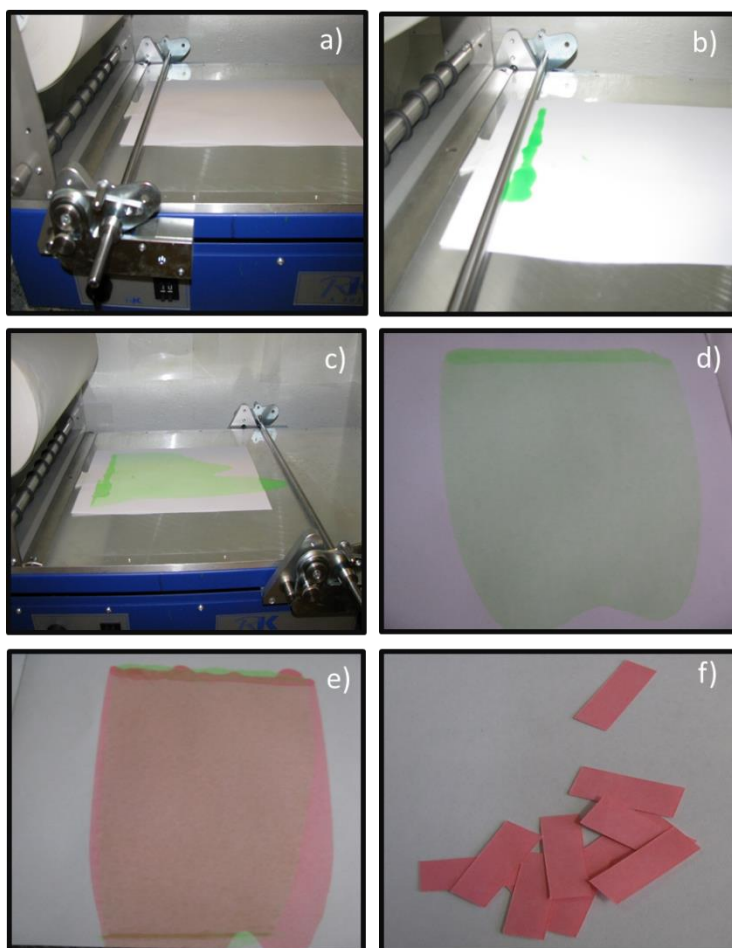


Figura 3. 13: Processo para obtenção dos filmes utilizando a técnica do *wire bar coating*. (a) posicionamento da folha de papel; (b) solução espalhada por toda a borda do papel e próxima a barra; (c) barra acionada e obtenção do filme; (d) filme verde obtido; (e) filme multicamadas obtido após aplicação da camada de solução de MEH-PPV/ECOFLEX[®] e (f) dispositivos cortados na forma de retângulo ao final do processo.

c) Rotogravura

Para deposição dos dispositivos preparou-se também duas soluções, uma contendo o pigmento comercial verde fluorescente, ftalocianina de cobre - DY220 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$) (Dyelux® Indústria e comércio LTDA) DY220 (10g/L) em álcool isopropílico e outra de poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC_1OC_6-PPV) (1g/L) em 70% de clorofórmio e 30% de álcool isopropílico. O MEH-PPV necessita ser dissolvido primeiramente em clorofórmio e após completa dissolução ser adicionado o álcool isopropílico. O álcool isopropílico foi adicionado nessa etapa do trabalho para diminuir a taxa de evaporação do solvente durante a deposição. A matriz polimérica, ECOFLEX®, não foi necessária devido ao baixo volume da célula do cilindro de impressão, fazendo com que pouco material fosse impresso no papel quando utilizava-se o ECOFLEX®. Os componentes foram pesados nas quantidades necessárias para obtenção do lote de amostras e colocados sob agitação, com um agitador magnético, e após 12 horas, as soluções foram utilizadas para obtenção dos filmes pela técnica de rotogravura (Figura 3.14 e Figura 2.24).

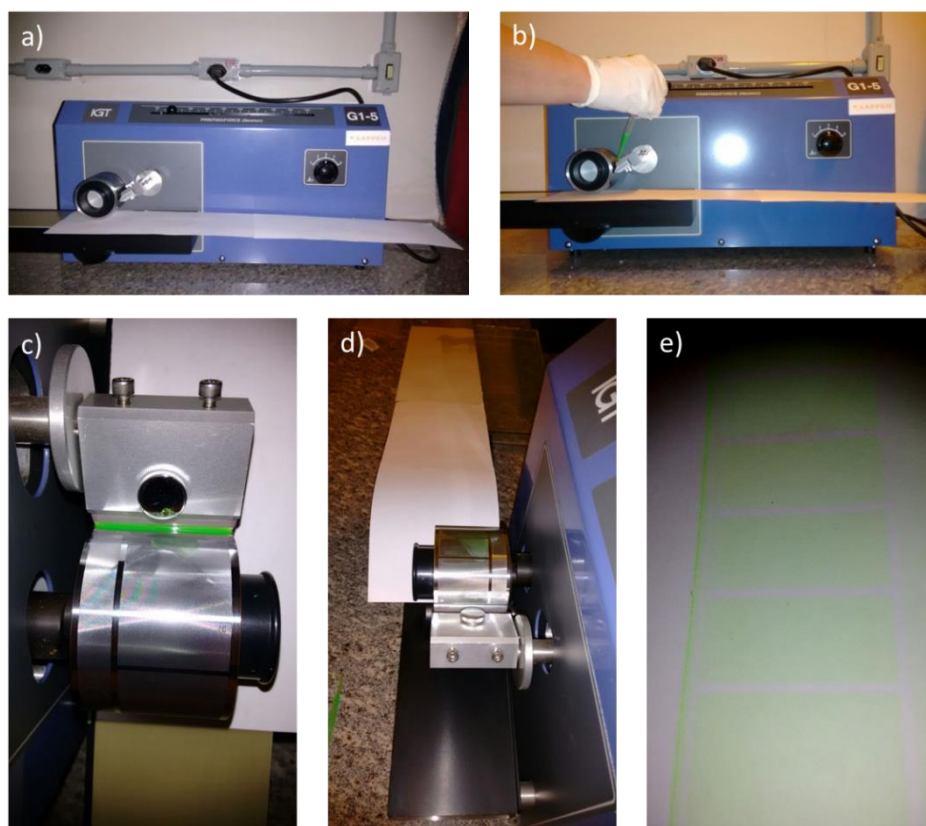


Figura 3. 14: Processo para obtenção dos filmes utilizando a rotogravura. (a) posicionamento da folha de papel; (b) solução sendo colocada imediatamente acima da lâmina; (c) solução em contato com a lâmina e o rolo de impressão; (d) Filme sendo impresso; e (e) filme verde obtido.

A rotogravura utilizada foi uma IGT G1 (IGT *Testing Systems Inc.*), o ângulo entre a lâmina, *doctor blade*, e o cilindro de impressão foi fixado em 60° com pressão de aproximadamente 6N. O cilindro de impressão tem densidade de linhas de 70l/cm com profundidade de células de 33µm. A força na impressão foi de 200 N e a velocidade de 0,6m/s.

O filme verde foi obtido imprimindo a solução de DY220 sobre papel sulfite branco, após evaporação do solvente, na mesma folha foi impressa a solução contendo MEH-PPV formando uma camada do filme vermelho sobre a camada do filme verde e assim, um filme multicamadas (Figura 3.11, só que nesse caso sem a presença do ECOFLEX®). Com o objetivo de obter sensores com diferentes dose-resposta, foram utilizadas diferentes camadas de DY220 (1 a 10 camadas) e de MEH-PPV (1 a 4 camadas).

Após completa evaporação do solvente, os filmes foram cortados na forma de um retângulo (5 x 6)mm² com faca de recorte e armazenados da mesma forma que os filmes obtidos pelas técnicas anteriores.

Vários trabalhos já estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Polímeros e de Propriedades eletrônicas de Materiais (LAPPEM) - UFOP seguindo essa mesma linha de raciocínio, como aqueles desenvolvidos para controle e monitoramento de tratamentos fototerápicos neonatais e de radioterapia. Tais dispositivos^[29-32,78,82,138], assim como o proposto neste trabalho, tem como princípio de operação a mudança de cor induzida pela radiação. Contudo, nenhum deles foi desenvolvido a partir das técnicas de deposição propostas nesse trabalho que, por sua vez, apresentam, como principal característica o baixo custo e a resposta em tempo real. Características de extrema importância para inovação na área alimentícia e de polímeros.

IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

O presente capítulo apresenta as descrições do tratamento de irradiação realizado nas soluções e filmes, assim como breve descrição dos equipamentos e métodos de caracterização utilizados neste trabalho com o objetivo final de avaliar as mudanças nas propriedades óticas dos dispositivos induzidas pela radiação gama nas condições de processos de irradiação de alimentos.

4.1. Irradiação das amostras

Realizou-se testes dos dispositivos em condições de irradiação de alimentos, para avaliar a eficiência e a variação das propriedades físicas e químicas dos materiais quando submetidos a diferentes doses de radiação. Para tanto, utilizou-se diversas doses de radiação buscando-se avaliar quais os parâmetros de controle que melhor se empregariam para a fabricação e o desempenho do dispositivo como, por exemplo, a composição química e a relação em massa de polímero luminescente. Uma vez identificados os melhores parâmetros de controle para aplicação em faixas desejáveis de radiação, buscar-se-á a fabricação de protótipos funcionais e eficientes.

As amostras foram expostas à radiação gama com doses variando de 0 a 10kGy no irradiador panorâmico multipropósito fabricado pela MDS Nordion no Canadá Modelo/Número de série IR-214 e tipo GB-127, localizado no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). O irradiador é equipado com uma fonte de Cobalto-60 estocada a seco com atividade máxima de 2.200 TBq ou 60.000 Ci, com emissão de fótons de energias de 1,17 e 1,33MeV e tempo de meia vida de aproximadamente 5,27 anos. Durante as irradiações das soluções, a taxa de dose foi de 20,0kGy/h. As doses escolhidas baseiam-se nas principais doses aplicadas em tratamentos de irradiação de alimentos.

4.2. Caracterização ótica

Para estudar o efeito da radiação gama nos dispositivos obtidos (descritos no Cap. 3), maior ênfase foi dada para a investigação das propriedades óticas dos materiais que apresentam

correlação direta com o desempenho e aplicabilidade dos mesmos como: absorção, fotoluminescência e cor. As soluções e dispositivos sólidos luminescentes foram caracterizadas por meio de espectroscopia de fotoluminescência (PL) e de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e avaliados por meio do diagrama de cromaticidade. Os parâmetros experimentais e as especificações dos equipamentos são descritos a seguir.

4.2.1. Absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Para este tópico são descritos dois equipamentos diferentes utilizados para obter as medidas dos espectros de absorção (ABS) das amostras. Essa diferença deve-se ao fato do experimento ter sido realizado em dois laboratórios distintos, um no Brasil e outro na Alemanha durante o doutorado sanduiche.

Para as amostras descritas no item 3.1.3, Cap. 3, utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS SHIMADZU série 1650 na região de 100 a 1100 nm. O equipamento possui um suporte de amostras próprio para caracterização de soluções em cubetas com formato retangular, não sendo, no entanto, próprio para a caracterização das ampolas com formato cilíndrico conforme utilizadas nesse trabalho. Para adequar o equipamento para essa necessidade, fabricou-se um suporte em alumínio anodizado em preto que possibilitou o posicionamento das ampolas cilíndricas, facilitando, portanto, o encaixe do sistema (ampola e suporte de alumínio) no espectrofotômetro como a foto apresentada na Figura 4.1. Todas as ampolas foram manuseadas no escuro e a temperatura ambiente para evitar os processos de fotodegradação das amostras.

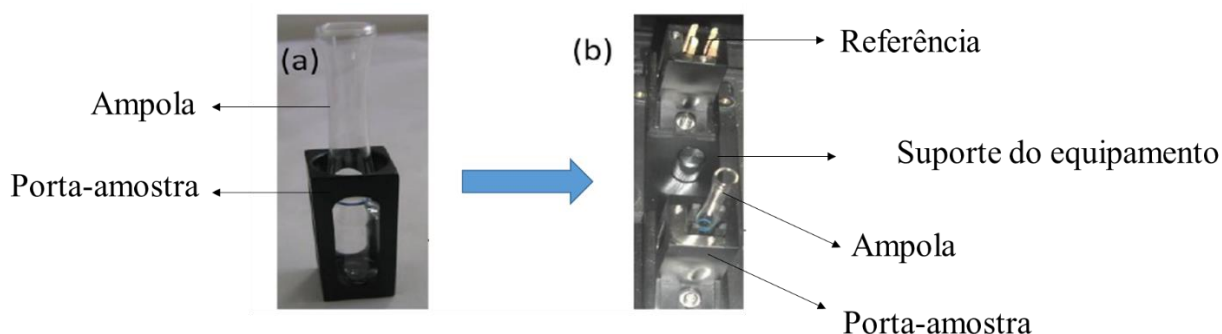


Figura 4. 1: (a) Suporte de amostras confeccionado em alumínio anodizado para realização de medidas óticas em soluções dispostas em ampola de vidro, (b) suporte onde é colocado a ampola com o suporte para realização da leitura com o espectrômetro UV-VIS SHIMADZU série 1650.

Para as amostras descritas no item 3.2.2, Cap. 3, utilizou-se um espectrofotômetro UV/Visível Perkin-Elmer Lambda 19 UV/vis/NIR (Perkin-Elmer & Co. GmbH). Os espectros de absorção dos diferentes filmes foram obtidos na região de 300 e 1100 nm com espaçamento de 0,5 nm. Para tanto, as amostras dos diferentes filmes foram colocadas no suporte de amostras, de forma que, o feixe de radiação incidisse diretamente na amostra.

4.2.2. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

Para este tópico também são descritos dois equipamentos diferentes utilizados para obter os espectros de fotoluminescência (PL) pelos mesmos motivos indicados no item anterior.

Para a realização de medidas de fotoluminescência (PL) das amostras obtidas nos itens 3.1.3, 3.3.1.b e 3.3.1.c, Cap. 3, utilizou-se o Espectrofotômetro *Ocean Optics* USB650 acoplado a um LED violeta ($\lambda_{\text{máx}} = 417\text{nm}$, 5mm, 2000mcd) como fonte de excitação das amostras, Figura 4.2. O Espectrofotômetro *Ocean Optics* também estava acoplado a uma fibra ótica adequada e a um microcomputador para aquisição e tratamento dos dados.

Para as amostras obtidas nos itens 3.2.2 e 3.3.1.a, Cap. 3, os espectros de emissão foram obtidos através do Espectrofotômetro de fluorescência Perkin-Elmer LS-50B (Perkin-Elmer Limited, UK). As amostras foram excitadas a um comprimento de onda igual a 408nm e a largura da fenda (*slit*) de 8nm.

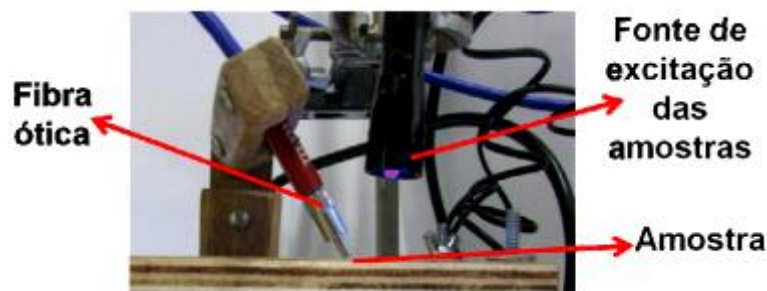


Figura 4. 2: Aparato experimental utilizado para aquisição de dados de fotoluminescência dos dispositivos na forma de filmes com o Espectrofotômetro *Ocean Optics* USB650.

4.2.3. Diagrama de cromaticidade

Para avaliação das mudanças de cores nas amostras (itens 3.1.3 e 3.3.1, Cap. 3) também confeccionou-se diagramas de cromaticidade utilizando-se o programa de computador “*Color Calculator*”, desenvolvido pela empresa *Radiant Imaging* e disponível gratuitamente para download^[140]. Esse software permite a identificação das cores de qualquer material ou superfície sólida e traduz a sua cor para o sistema CMKY, CIE, XYZ ou escala Pantone. Para a representação das cores dos sensores de radiação escolheu-se 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**. O sistema foi escolhido devido à sua simplicidade e possibilidade de representação das cores através de diagramas de cromaticidade, para identificação das cores de determinado meio material o mais próximo possível do que se vê com os “olhos humanos”. Ou seja, o diagrama de cromaticidade torna-se uma maneira simples de analisar a composição das cores dos filmes. Contudo, deve-se considerar a necessidade de leitura pelo uso dos espectros obtidos por espectroscopia.

O programa “*Color Calculator*” fornece o diagrama de cromaticidade quando lhe são dadas as coordenadas x e y de determinada cor. O traçado dos valores normalizados de x e y para as cores no espectro visível resulta na curva ilustrada na Figura 4.3 conhecida como Diagrama de Cromaticidade. Uma vez calculada a cor, ou a evolução dessa propriedade com a radiação de uma amostra, ela será facilmente representada em pontos no diagrama apresentado.

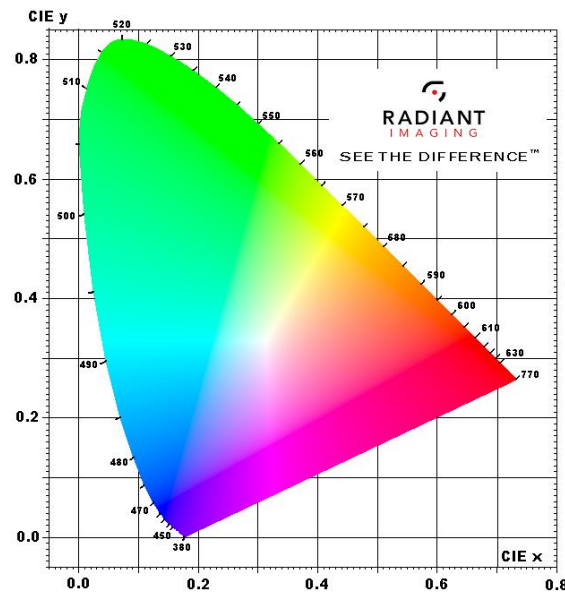


Figura 4. 3: Diagrama de Cromaticidade^[140].

Em resumo, nesse trabalho as medidas de cromaticidade foram utilizadas para acompanhar a variação da coloração ao longo da fotoluminescência dos dispositivos. A vantagem do emprego desta técnica é a possibilidade de representação gráfica da cor emitida pelos dispositivos obtidos.

4.3. Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais luminescentes preparados no item 3.1.4, Cap. 3, foram obtidos utilizando-se um espectrômetro com Transformada de Fourier Agilent Technologies, modelo Cary 630, com resolução nominal de 8cm^{-1} , que é capaz de gerar espectros de infravermelho que abrangem a região de 650 a 4000cm^{-1} .

4.4. Determinação da Viscosidade

Para determinação da viscosidade das soluções (item 3.2.1, Cap. 3) utilizou-se um viscosímetro rotatório (VT550, Haake) com cilindro adequado à viscosidade da solução e equipado com um sistema de refrigeração (DC-5). O equipamento foi operado através do software Haake RheoWin 4.41.0019 com a temperatura estabelecida à $20^{\circ}\text{C} \pm 1,15^{\circ}\text{C}$. Um cilindro coaxial (NV) foi utilizado para as soluções contendo 5 e 10% p/p do polímero ECOFLEX® e um cilindro cônico (MV-DIN) foi utilizado para as soluções contendo 15, 20 e 25% p/p do mesmo polímero. Mediu-se a viscosidade em dependência da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} = 0-10\text{s}^{-1}$).

4.5. Espessura e rugosidade média

A espessura e a rugosidade (R_a) dos filmes impressos no vidro (item 3.2.2, Cap. 3) foram medidas em um perfilômetro (Dektak 150, Veeco, USA). Nesse método, é feita uma varredura no filme com uma ponta de diamante que fornece a espessura e a rugosidade do filme. A medida foi realizada em três locais diferentes da mesma amostra e em três diferentes amostras (triplicata) a fim de calcular uma média.

Para determinação da espessura, um risco foi traçado com a ajuda de uma lâmina e a amostra foi então colocada no equipamento para ser avaliada. O software forneceu por fim uma imagem de topografia, que foi nivelada em relação ao substrato. As espessuras dos filmes foram obtidas medindo-se a altura do degrau entre o substrato e o filme. Já a rugosidade é dada automaticamente pelo programa ao final da determinação da espessura.

4.6. Microscopia de Fluorescência (MF)

As imagens dos filmes (item 3.2.2, Cap. 3) foram obtidas utilizando-se o microscópio Zeiss Axioskop 2 (Carl Zeiss, Alemanha) equipado com uma lâmpada de mercúrio HBO50, uma combinação dos filtros de excitação BP 450–490nm (azul) e de emissão LP 520nm, uma objetiva Epiplan 10×/0.24, uma câmera AxioCam ICc 5 (Carl Zeiss, Germany) e o software Zen 2012 (Carl Zeiss, Germany). Todas as observações foram realizadas à temperatura de aproximadamente 20°C.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir dos sistemas preparados no Cap. 3 e das caracterizações, descritas no Cap. 4, com o objetivo principal de investigar o efeito da dose de radiação nas propriedades óticas das soluções e filmes obtidos. Espera-se, por fim, contribuir na descrição do potencial tecnológico que esses sistemas orgânicos apresentam para uso como elemento ativo de detectores de radiação gama nas doses comumente empregadas em processos de irradiação de alimentos (0,1-10kGy).

5.1. Avaliação dos reagentes e compostos

A seguir serão apresentados os resultados e discussões referentes aos experimentos de deposição dos materiais poliméricos com potencial para serem usados como matriz inerte e de baixo custo nos dispositivos proposto, além de resultados e discussões referentes ao material fluorescente a ser utilizado para obtenção do filme na cor verde e, o potencial uso do polímero conjugado MEH-PPV em dosímetros de radiação gama (Co^{60})

5.1.1. Matriz polimérica

Com o objetivo de selecionar uma matriz polimérica incolor, de baixo custo e inerte para os dispositivos desenvolvidos neste trabalho, foram obtidos filmes, Figura 5.1, a partir de diferentes polímeros previamente selecionados de acordo com a Tabela 3-I (item 3.1.1, Cap. 3).

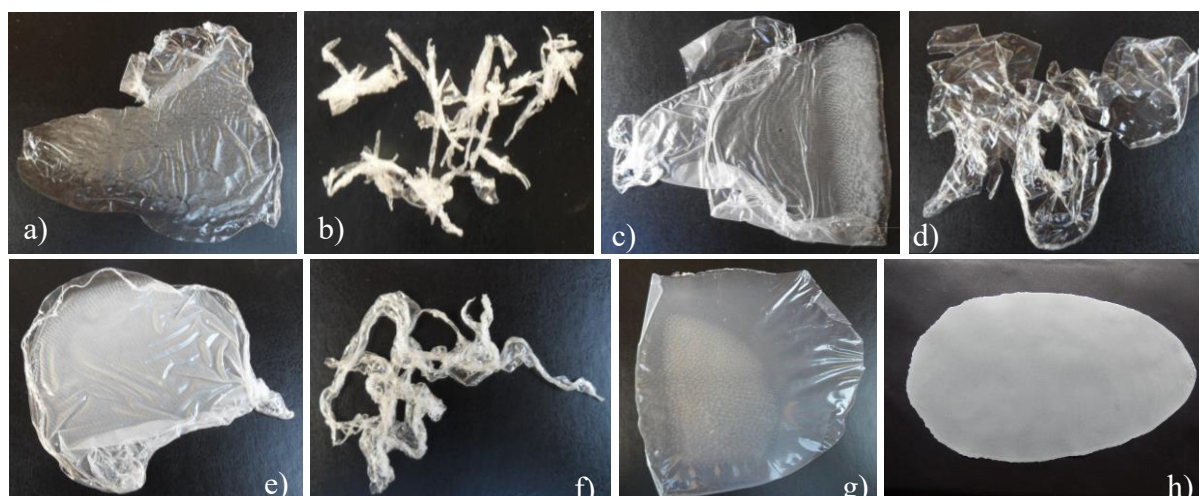


Figura 5. 1: Filmes obtidos com os polímeros (a) Kraton G-1650, (b) Kraton 1651, (c) Kraton G-1652, (d) Kraton G-1654, (e) Kraton 1102 BT, (f) Kraton 1161 BTZ, (g) PS e (h) ECOFLEX® em clorofórmio.

A Figura 5.1 mostra, portanto, imagens óticas (fotos) dos filmes obtidos com os seguintes materiais Kraton G-1650, Kraton 1651, Kraton G-1652, Kraton G-1654, Kraton 1102 BT, Kraton 1161 BTZ, PS e ECOFLEX®. Tais materiais foram preparados como descrito no item 3.1.1, Cap. 3. Na Figura 5.1 pode-se observar que os polímeros Kraton G-1650, Kraton 1651, Kraton G-1652, Kraton G-1654, Kraton 1102 BT e Kraton 1161 BTZ, Figuras 5.1 (a-f), não resultaram em filmes uniformes e de fácil remoção das placas onde foram depositados. Portanto, esses polímeros foram descartados como possível matriz polimérica. Já os polímeros PS e ECOFLEX® resultaram em filmes mais homogêneos e de fácil remoção da placa. No entanto, o ECOFLEX® resultou em um filme mais homogêneo, flexível e fácil de ser dissolvido em clorofórmio, solvente base para esse trabalho devido à solubilidade do MEH-PPV, além da característica conveniente de biodegradabilidade do ECOFLEX®. Apesar da coloração opaca, essa característica não influenciou na cor final dos filmes quando se adiciona MEH-PPV ou um material verde fluorescente como apresentado na foto da Figura 5.2.



Figura 5. 2: Filmes obtidos com o ECOFLEX® puro, ECOFLEX® + MEH-PPV e ECOFLEX® + DY220, da esquerda para a direita, respectivamente. Os filmes foram preparados pela técnica *casting* (item 2.4.1, Cap. 2).

Logo, baseado nas imagens apresentadas na Figura 5.1 e 5.2, o ECOFLEX® mostrou ser o material mais adequado, dentre os estudados, para utilização como matriz polimérica nos dispositivos propostos. Assim espera-se que a mistura desse material com o MEH-PPV forneça custo viável para impressão dos dispositivos nas diferentes técnicas de deposição propostas no item 3.2, Cap. 3. Pois a utilização de uma matriz diminui a quantidade de MEH-PPV necessária para obtenção do filme aumentando o rendimento e a funcionalidade dos mesmos.

5.1.2. Materiais Fluorescentes na Região do Verde

Com o objetivo de selecionar o material com emissão na região do verde para produção dos filmes e posterior utilização nos dispositivos, foram estudados materiais fluorescentes cujo espectro de fluorescência se sobrepõe ao espectro de absorção do poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC_1OC_6 -PPV), a saber: tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio (Alq_3), a ftalocianina de cobre - DY220 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$) e o ponto quântico luminescente verde Cádmio Sulfeto de Selênio Zinco ($CdZnSeS$). Os materiais foram preparados conforme descrito no item 3.1.2, Cap.3, e comparados quanto cor e homogeneidade da impressão. As fotos dos filmes obtidos estão apresentadas na Figura 5.3.

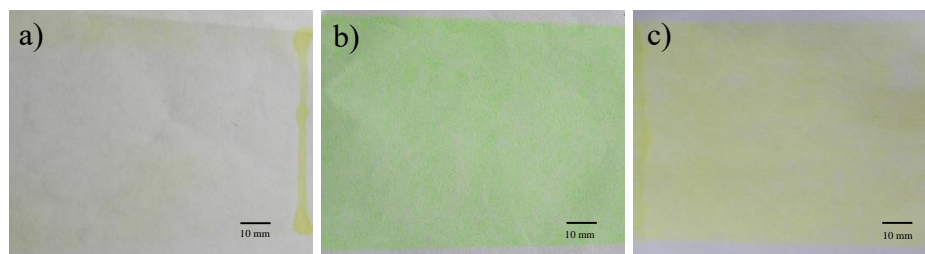


Figura 5. 3: Foto dos materiais verdes fluorescentes impressos por *blade coating* sob luz branca contendo (a) 2% de Alq_3 , (b) 1% de DY220 e (c) 10% de QD $CdZnSeS$

Como pode ser observado na Figura 5.3 o único material que, além da fotoluminescência na região do verde como discutido anteriormente, apresenta cor verde na luz branca é o DY220. Esse fator é importante a ser considerado devido ao propósito do dispositivo desenvolvido que envolve a leitura em tempo real de um dosímetro que funcione como um semáforo, ou seja, a cor final após o tratamento de irradiação será o verde. Além disso, apenas 1% do material foi suficiente para obter um filme com coloração e homogeneidade satisfatórios o que atende outra expectativa desse trabalho que é o desenvolvimento de um material de baixo custo.

Com o Alq_3 , por sua vez, era necessária uma elevada concentração para que a cor aparecesse no papel o que encareceria o material, o filme com 2% ainda não apresentou uma coloração satisfatória. Com o QD $CdZnSeS$, foi necessário um filme contendo 10% do material para obtenção de uma coloração satisfatória que, assim como o Alq_3 , aumentaram o custo do material. Observou-se ainda, problemas de homogeneidade do filme impresso devido à elevada viscosidade. Além disso, independente desses fatores, o maior problema no uso dos QDs disponíveis no laboratório com emissão na região do verde era a presença de cádmio em sua composição, não sendo interessante sua aplicação na área de embalagens alimentícias devido a

sua toxicidade. Portanto, todos os testes posteriores foram realizados utilizando-se o DY220 como material fluorescente verde na concentração de 1%, com exceção do teste realizado com o MEH-PPV em solução, onde utilizou-se o Alq₃ para verificar a mudança de cor do sistema com a exposição à radiação devido à baixa solubilidade do DY220, formando precipitados e dificultando a leitura da absorção das soluções nas ampolas,

5.1.3. MEH-PPV

Com o objetivo de testar se o poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC₁OC₆-PPV) responderia à radiação gama (⁶⁰Co) nas doses aplicadas ao tratamento de alimentos e se a utilização de um material com emissão na região do verde cumpriria o propósito de fabricação de um dispositivo que funcionasse como um “sinal de trânsito” foram preparadas amostras na forma de solução contendo MEH-PPV e Alq₃ em clorofórmio conforme descrito no item 3.1.3, Cap.3. Os resultados de fotoluminescência e o diagrama de cromaticidade das soluções de MEH-PPV/Alq₃ expostas a radiação gama com doses variando de 0 a 10kGy estão representados na Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente.

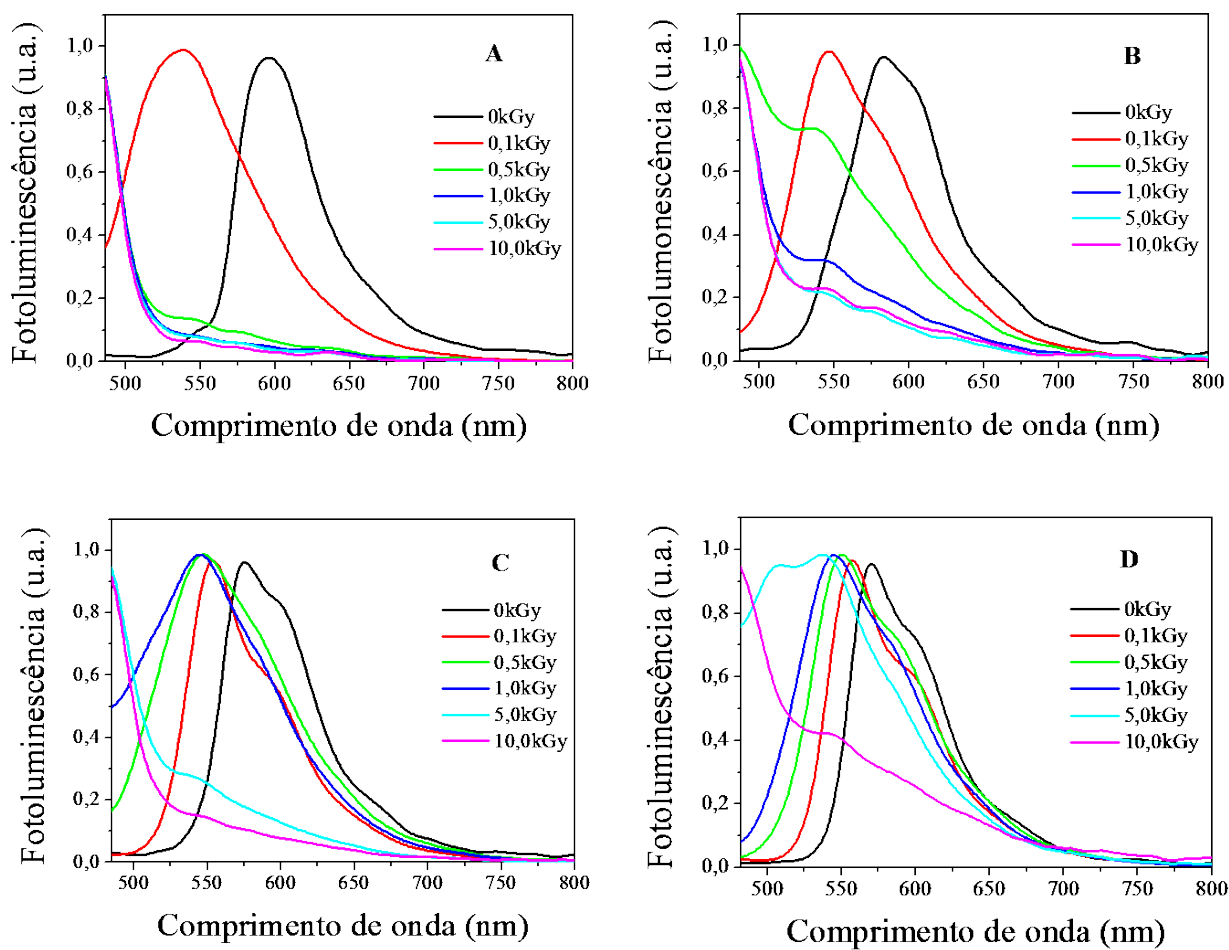


Figura 5. 4: Espectro de fotoluminescência de soluções contendo MEH-PPV e Alq₃ em concentrações de (A) 50mg/L e 100mg/L; (B) 100mg/L e 200mg/L; (C) 250mg/L e 500mg/L; (D) 500mg/L e 1000mg/L após irradiação gama em doses variando de 0-10kGy.

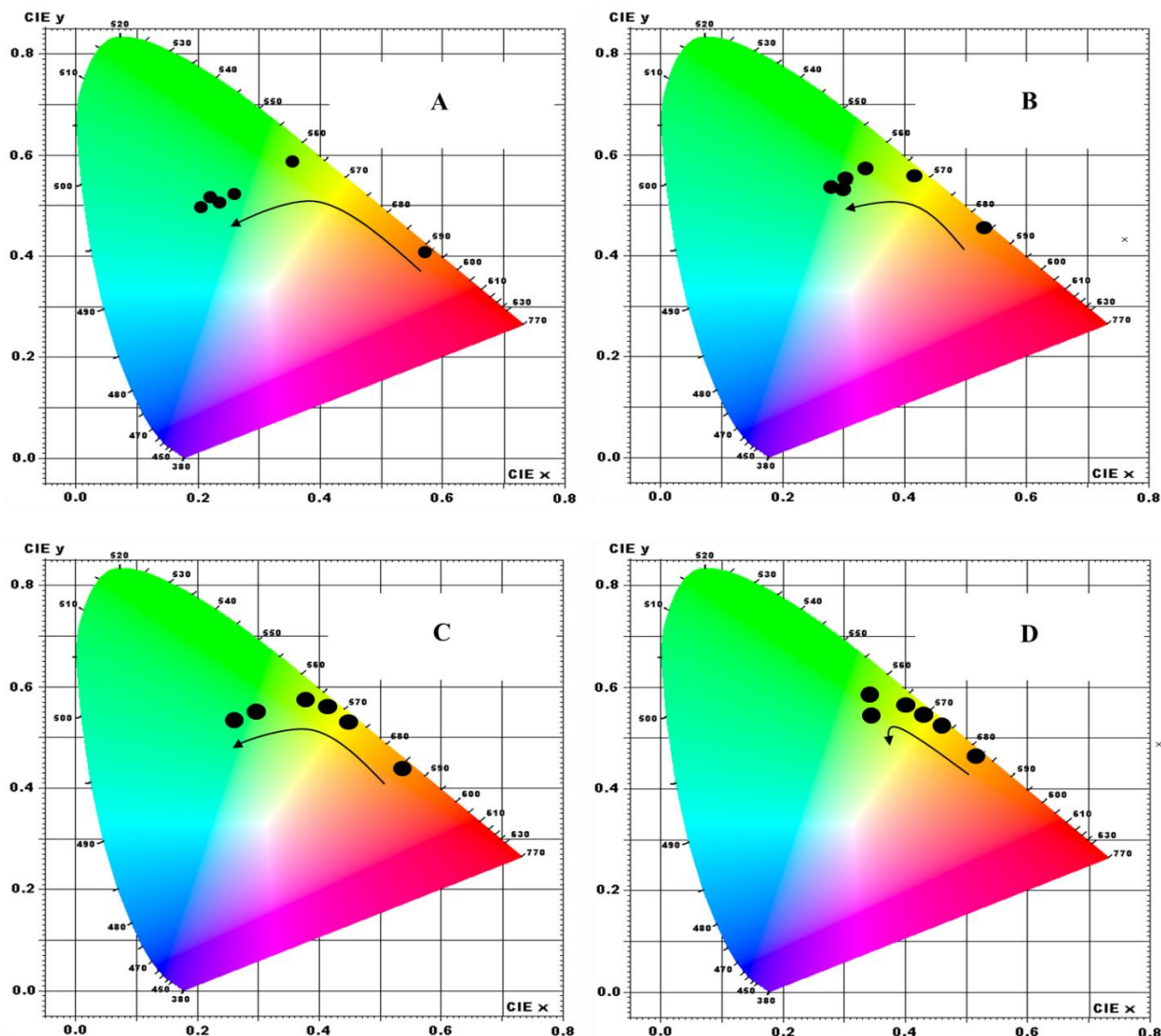


Figura 5. 5: Diagrama de cromaticidade de soluções contendo MEH-PPV e Alq₃ em concentrações, de (A) 50mg/L e 100mg/L; (B) 100mg/L e 200mg/L; (C) 250mg/L e 500mg/L; (D) 500mg/L e 1000mg/L após irradiação gama em doses variando de 0-10kGy.

Na Figura 5.4 observa-se o deslocamento hipsocrômico dos espectros, em função da dose de radiação incidente, de aproximadamente 570nm (vermelho-laranja) para aproximadamente 545nm (verde). Nos diagramas de cromaticidade, Figura 5.5, tal deslocamento é dado pelas coordenadas CIE que se alteram de $x \approx 0,52$: $y \approx 0,47$ para $x \approx 0,35$: $y \approx 0,55$. Observa-se ainda que quanto menor a concentração das soluções maiores as alterações provocadas pela exposição à radiação (Figura 5.6). Essa Figura apresenta o efeito de alteração de cores em função da dose de radiação incidente permitindo associar a cor do sistema orgânico com a dose de radiação incidente o que possibilita sua aplicação como sensores de radiação.

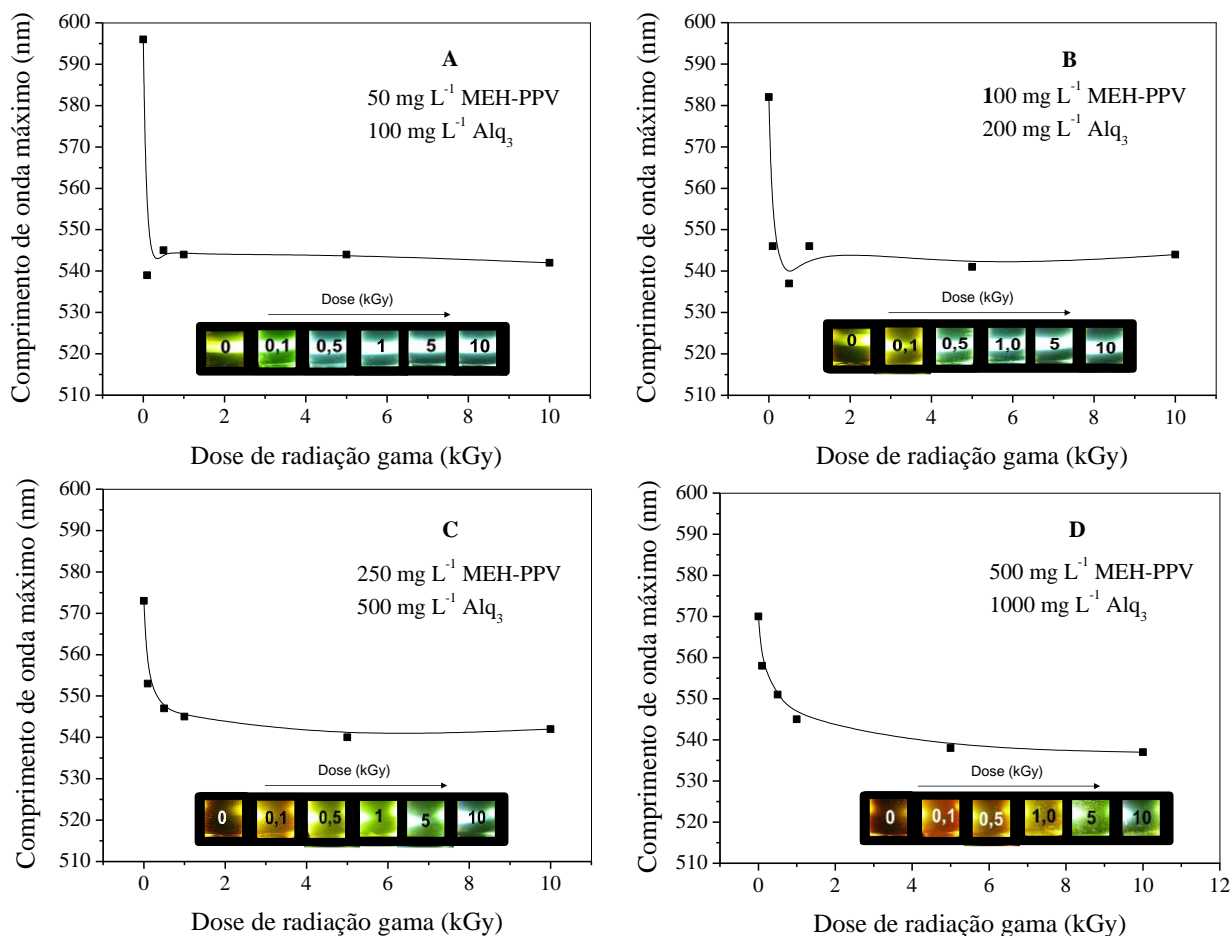


Figura 5. 6: Gráfico representando o comprimento de onda de emissão máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) vs. dose de radiação gama incidente obtidos a partir da Figura 5.4. A foto inserida, ilustra a alteração da cor do sistema, excitado com luz violeta em função da dose de radiação aplicada em kGy.

Ainda nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 observa-se a alteração de $\lambda_{\text{máx}}$ em função da dose de radiação incidente, ou seja, a Solução A que apresentava fotoluminescência vermelha antes da exposição à radiação passou a apresentar fotoluminescência verde com a incidência de 0,1kGy. Essa mesma alteração só ocorreu em doses de 0,5kGy, 1,0kGy e 5,0kGy para as soluções B, C e D, respectivamente. Finalmente, observa-se que a radiação afeta não somente os espectros de fotoluminescência, mas também o espectro de absorção dos polímeros conjugados, como mostra a Figura 5.7.

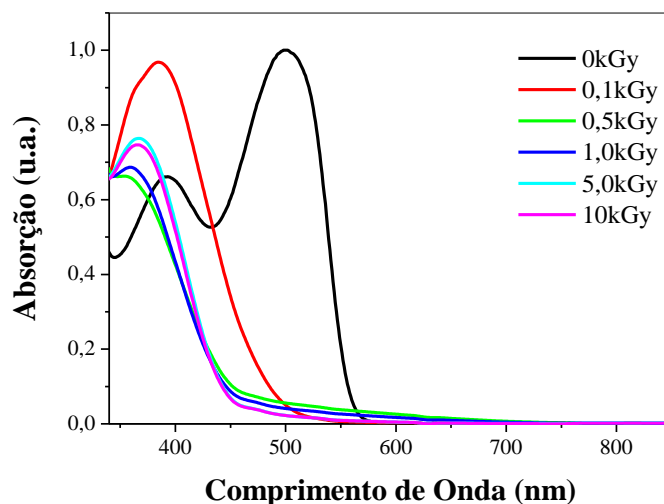


Figura 5. 7: Espectro de absorção para a solução A (50mg/L MEH-PPV e 100mg/L de Alq₃) irradiados com doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy.

Na Figura 5.7 observa-se o espectro de absorção no UV-Vis da solução A. Verifica-se neste espectro a presença de duas bandas: a mais energética é centrada em aproximadamente 390nm e característica do Alq₃^[95,96,98], sendo a outra centrada em aproximadamente 500nm e característica do MEH-PPV. Com a exposição à diferentes doses de radiação, a banda centrada em 500nm tende a desaparecer após a incidência de 0,1kGy e a banda centrada em aproximadamente 390nm, por sua vez, permanece mesmo após a incidência de 10kGy, sofrendo apenas um leve deslocamento hipsocrômico. Isso mostra a maior estabilidade do Alq₃ comparada ao MEH-PPV nestas condições, como também observado por Schimitberger et al.^[30,32] para exposição a raios X.

Essa variação na dose-resposta do sistema em função de sua composição é de extrema importância, pois permite a adequação da resposta dos sensores à dose necessária para determinada aplicação, variando apenas a concentração de seus componentes. A alteração de cores em função da exposição à radiação de polímeros conjugados, como o MEH-PPV, foi também observada por outros pesquisadores^[79,95-98,141]. Estes atribuíram as mudanças nos espectros e cores das soluções como resultado, principalmente, de processos de fotoxidação do material polimérico devido à quebra das ligações vinílicas (C=C) e incorporação de ligações carbonílicas (C=O) na cadeia polimérica principal. Por isso, neste trabalho, foram preparadas ampolas com a solução de 500mg/L de MEH-PPV sem a adição do Alq₃ e, após processo de irradiação, realizou-se análise por FTIR com o intuito de verificar se o mesmo ocorreu em nosso

sistema. A Figura 5.8 mostra os resultados obtidos e a Tabela 5-I, por sua vez, lista as vibrações observadas no espectro.

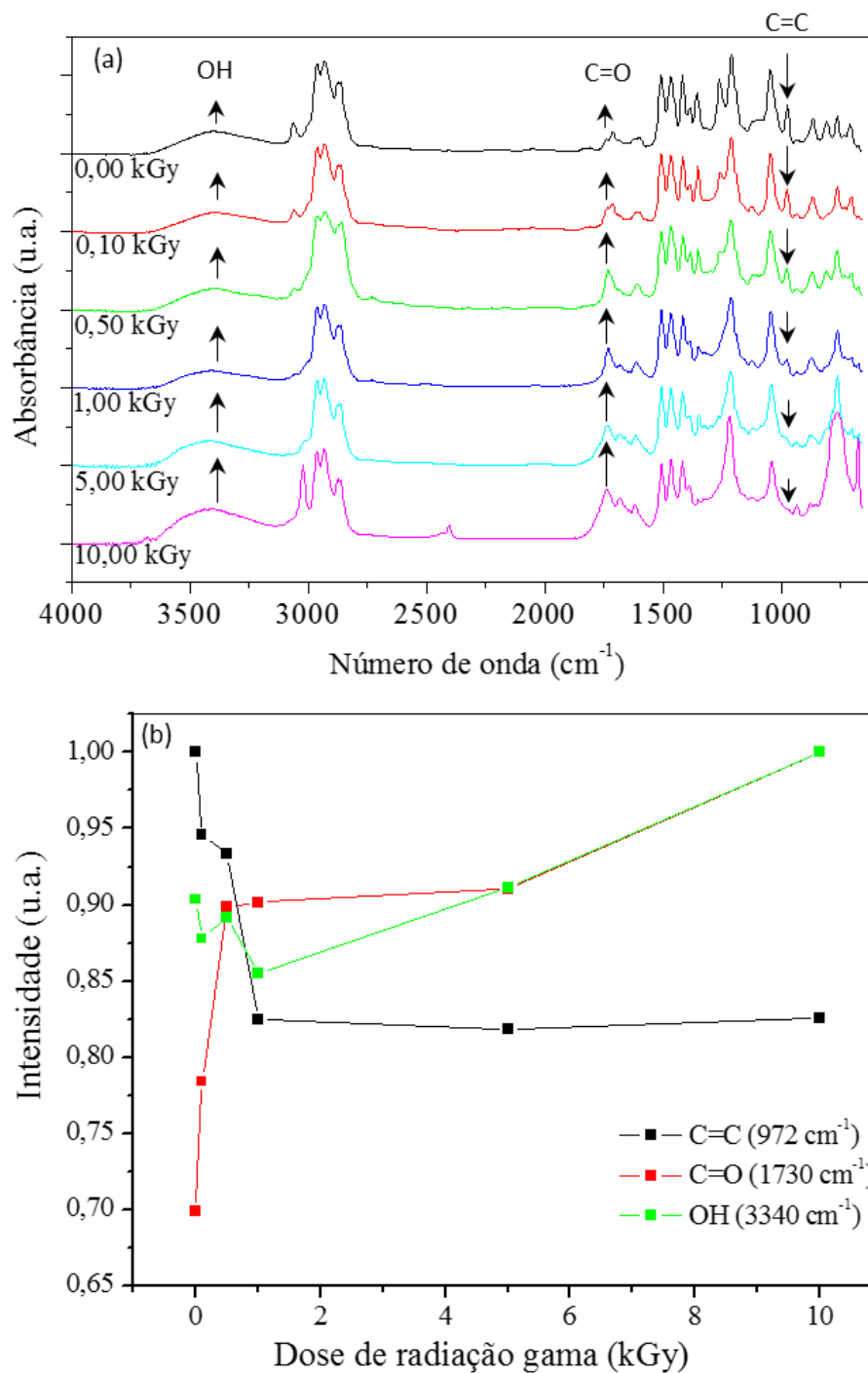


Figura 5. 8: (a) Espectro de FTIR para solução de MEH-PPV (500mg/L MEH-PPV) e irradiados com doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy. (b) Intensidade da absorbância no número de onda correspondente às ligações vinílicas, às carbonilas e hidroxilas.

Tabela 5- I: Bandas vibracionais observadas no espectro de FTIR e ligações as quais são atribuídas.

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
673/710/759/807/865	C-H
972	C=C
1043/1207/1260	C-O
1357	CH ₃
1419/1468	C-C aromático
1511/1617	C=C aromático
1679	C=O
1730	C=O
2869	CH ₃
2932	CH ₂
2966	CH ₂ , CH ₃
3023	CH-anel aromático
3067	CH-anel aromático
3340	O-H

Observa-se por meio da Figura 5.8. e da Tabela 5-I que os picos relacionados às ligações vinílicas (C=C) entre carbonos alifático, em 972cm⁻¹, diminuem drasticamente até 1kGy permanecendo praticamente constante após essa dose de radiação gama, enquanto os picos relacionados a vibrações de grupos carbonilas (C=O) e hidroxilas (OH⁻), 1730cm⁻¹ e 3340cm⁻¹, respectivamente, apesar de estarem presentes desde o começo da irradiação das amostras, se intensificam com a exposição à radiação. Essa redução da intensidade da absorbância relacionada às ligações vinílicas e o aumento da intensidade das carbonilas pode ser facilmente observada na Figura 5.8.b. Esses resultados indicam a oxidação de ligações vinílicas a grupos cetonas com possibilidade de posterior formação de compostos mais oxidados como ésteres, aldeídos e ácidos, corroborando os trabalhos citados anteriormente.

Em resumo, os resultados apresentados demonstram o potencial tecnológico do uso do MEH-PPV e um material fluorescente na região do verde para o desenvolvimento de dispositivos radiocrômicos de fácil leitura, pois são baseados em mudanças de cor, para o monitoramento de processos de irradiação de alimentos.

5.2. Preparo dos sistemas orgânicos – Avaliação do método de deposição

Primeiramente, serão apresentados os resultados da viscosidade das soluções utilizadas para deposição dos filmes e em seguida os resultados da caracterização ótica, medidas de espessura e rugosidade e por fim as imagens obtidas por microscopia de fluorescência.

5.2.1. Viscosidade das soluções

Para esse experimento modificou-se a concentração da matriz polimérica, ECOFLEX®, com o objetivo de avaliar a viscosidade das soluções que seriam utilizadas para a avaliação das técnicas de deposição, item 3.2.1, Cap. 3. Na Figura 5.9, portanto, são apresentados os gráficos obtidos a partir da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as soluções contendo 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de ECOFLEX® na temperatura de 20 °C

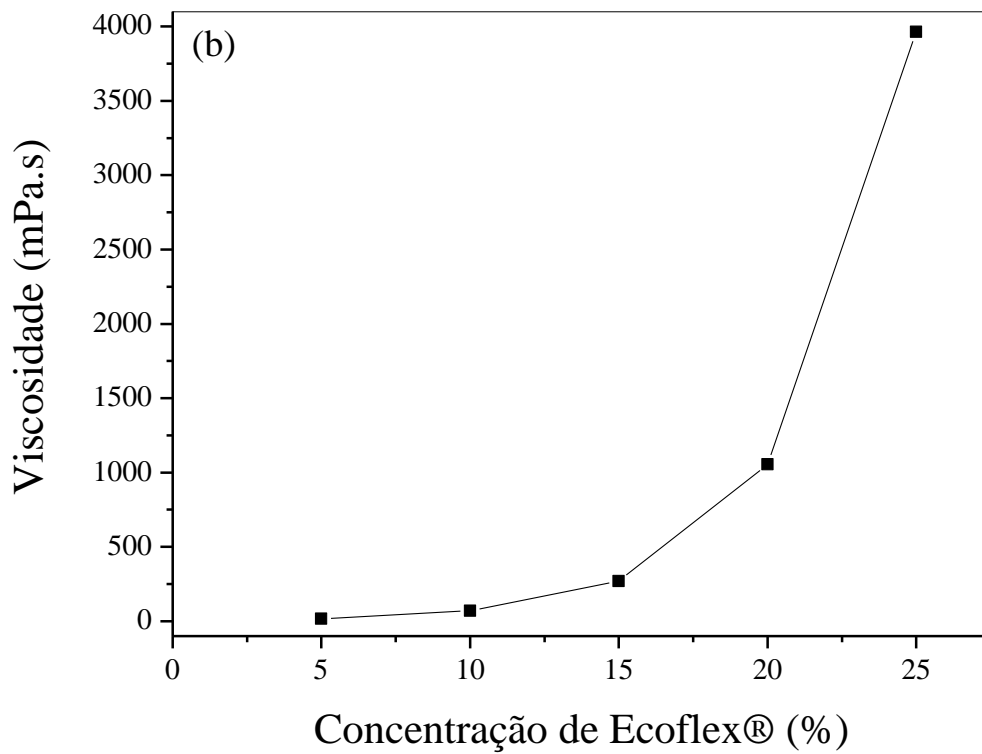
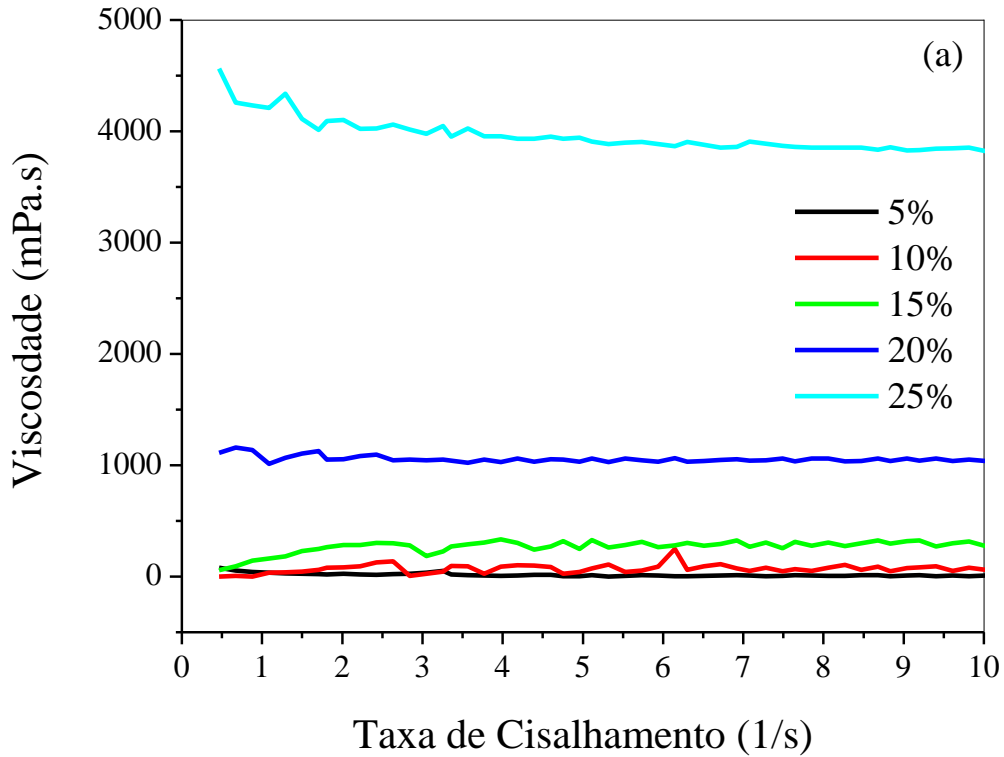


Figura 5. 9: (a) Viscosidade das soluções contendo 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de ECOFLEX® em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 20 °C; (b) Viscosidade média (mPa.s) em função da concentração de ECOFLEX® (%) nas soluções.

A partir da Figura 5.9.a pode-se observar que a viscosidade permaneceu praticamente constante em função da taxa de cisalhamento aplicada, principalmente após valores de taxa de cisalhamento superiores a 2 s^{-1} , indicando um comportamento Newtoniano dessas soluções.

A média dos valores da viscosidade foram de 15,98 mPa.s para a solução 5%, 59,93mPa.s para a solução 10%, 269,43mPa.s para a solução 15%, 1055,96mPa.s para a solução 20% e 3963,04mPa.s para a solução 25% (Figura 5.9.b). De acordo com esse resultado e a Tabela 2-V, nenhuma das soluções seriam adequadas para a deposição por *blade coating*, *spin coating* e *casting* pois todas apresentam viscosidades acima de 10mPa.s (10cP), por *slot die* todas as soluções seriam apropriadas e para *screen printing* apenas as soluções 20% e 25% seriam apropriadas. No entanto, apesar da comparação com a tabela da literatura, decidiu-se prosseguir o experimento com todas as soluções e observar os resultados, já que se sabe que outros fatores, além da viscosidade, interferem nos resultados como descrito no item 2.4, Cap. 2.

5.2.2. Caracterização dos filmes obtidos por diferentes técnicas de deposição

Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos no substrato de vidro e posteriormente aqueles obtidos no substrato de papel. A Figura 5.10 apresenta os resultados da fotoluminescência obtida a partir da impressão dos filmes com soluções contendo 1% de DY220 e 5%, 10%, 15% e 20% de ECOFLEX® por diferentes técnicas de deposição em substrato de vidro. Como pode ser notado, os resultados com a solução contendo 25% de ECOFLEX® não foram apresentados devido à dificuldade de utilização da solução com a viscosidade tão elevada, portanto, descartou-se esta solução.

Observa-se através da Figura 5.10 que, para a maioria das técnicas de deposição, o filme com 10% de ECOFLEX® apresentou banda de maior intensidade de fotoluminescência (PL) ($\lambda_{\text{máx}} \approx 505\text{nm}$). Para a técnica *screen printing* observa-se que a intensidade da PL em $\lambda_{\text{máx}}$ diminuiu com o aumento da viscosidade da solução, isto é, com a concentração de ECOFLEX®. Esse resultado pode estar relacionado à quantidade de material retido na tela, ou seja, maior a viscosidade maior a quantidade de material não impresso. Para a técnica *spin coating* observa-se o aumento da intensidade de PL em $\lambda_{\text{máx}}$ com o aumento da viscosidade, ou seja, quanto maior a viscosidade maior quantidade de material depositado com a mesma velocidade de rotação, portanto, maior intensidade de PL em $\lambda_{\text{máx}}$. O mesmo ocorreu com a técnica *drop*

casting, ou seja, quanto maior a viscosidade da amostra gotejada maior quantidade de material depositado e, portanto, maior a intensidade de PL em $\lambda_{\text{máx}}$.

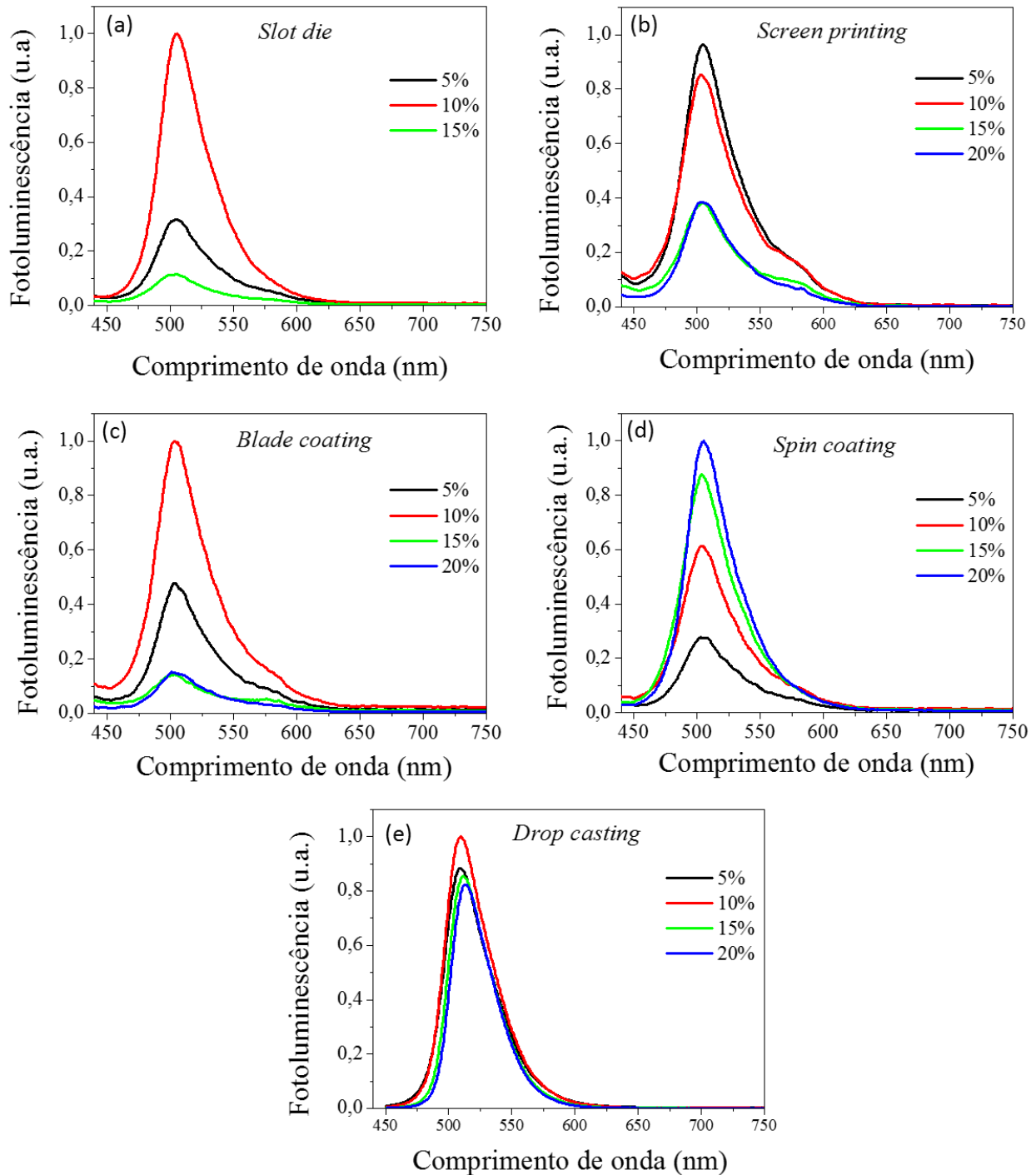


Figura 5. 10: Espectro de fotoluminescência de filmes obtidos a partir de soluções contendo 1% de DY220 e 5%, 10%, 15% ou 20% de ECOFLEX® depositadas por: (a) *slot die*, (b) *screen printing*, (c) *blade coating*, (d) *spin coating* e (e) *drop casting* em substrato de vidro.

Para as técnicas *slot die* e *blade coating*, que são realizadas com uma lâmina delimitando a área de impressão, observa-se que de 5% para 10% de ECOFLEX® ocorreu um aumento da intensidade de PL em $\lambda_{\text{máx}}$. No entanto, para as soluções seguintes a intensidade diminuiu devido à grande quantidade de material retido na lâmina. Relacionado a essas características de impressão e à viscosidade da solução, pode-se observar, Figura 5.11, que existe uma grande diferença entre as variações das menores e maiores Intensidades de PL em $\lambda_{\text{máx}}$ $I(\lambda_{\text{máx}})$, entre as soluções testadas, quando as diferentes técnicas de deposição são comparadas. Esse gráfico foi obtido pela diferença entre a PL da solução com menor $I(\lambda_{\text{máx}})$ e a solução com maior $I(\lambda_{\text{máx}})$ dentro de cada técnica.

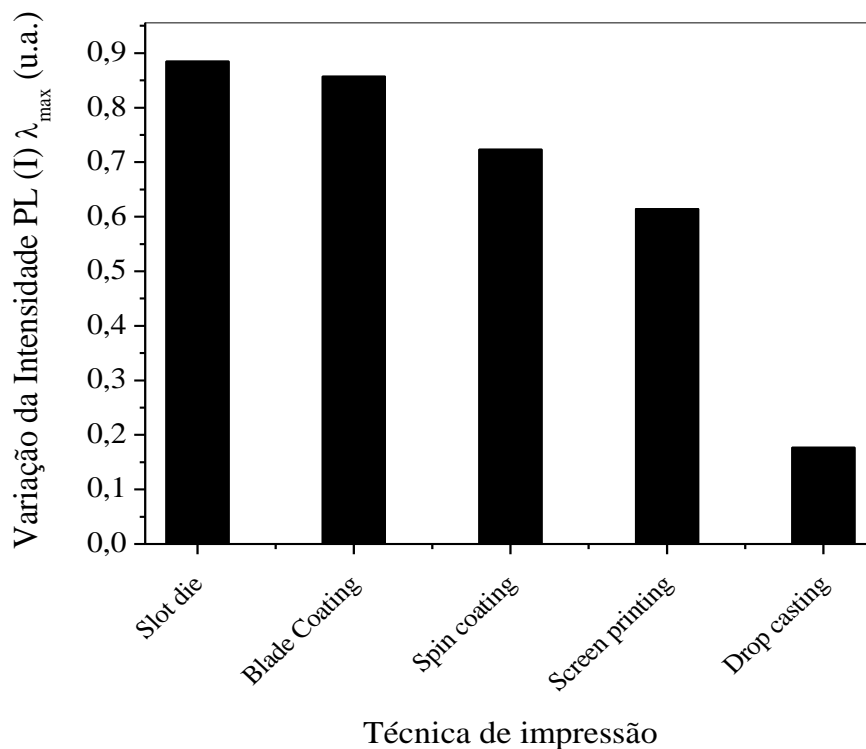


Figura 5. 11: Variação entre as intensidades máximas e mínimas da fotoluminescência, $I(\lambda_{\text{máx}})$ em função de diferentes técnicas de deposição obtida a partir da Figura 5.10.

A partir da Figura 5.11, observa-se que a técnica *slot die* apresentou maior variação de $I(\lambda_{\text{máx}})$ entre as soluções impressas e técnica *drop casting* a menor variação entre essas intensidades. Esse resultado também está relacionado à variação da quantidade de material depositado em cada técnica, dependendo das características de impressão e da viscosidade da solução utilizada. Os resultados para a absorção desses mesmos filmes estão apresentados na Figura 5.12.

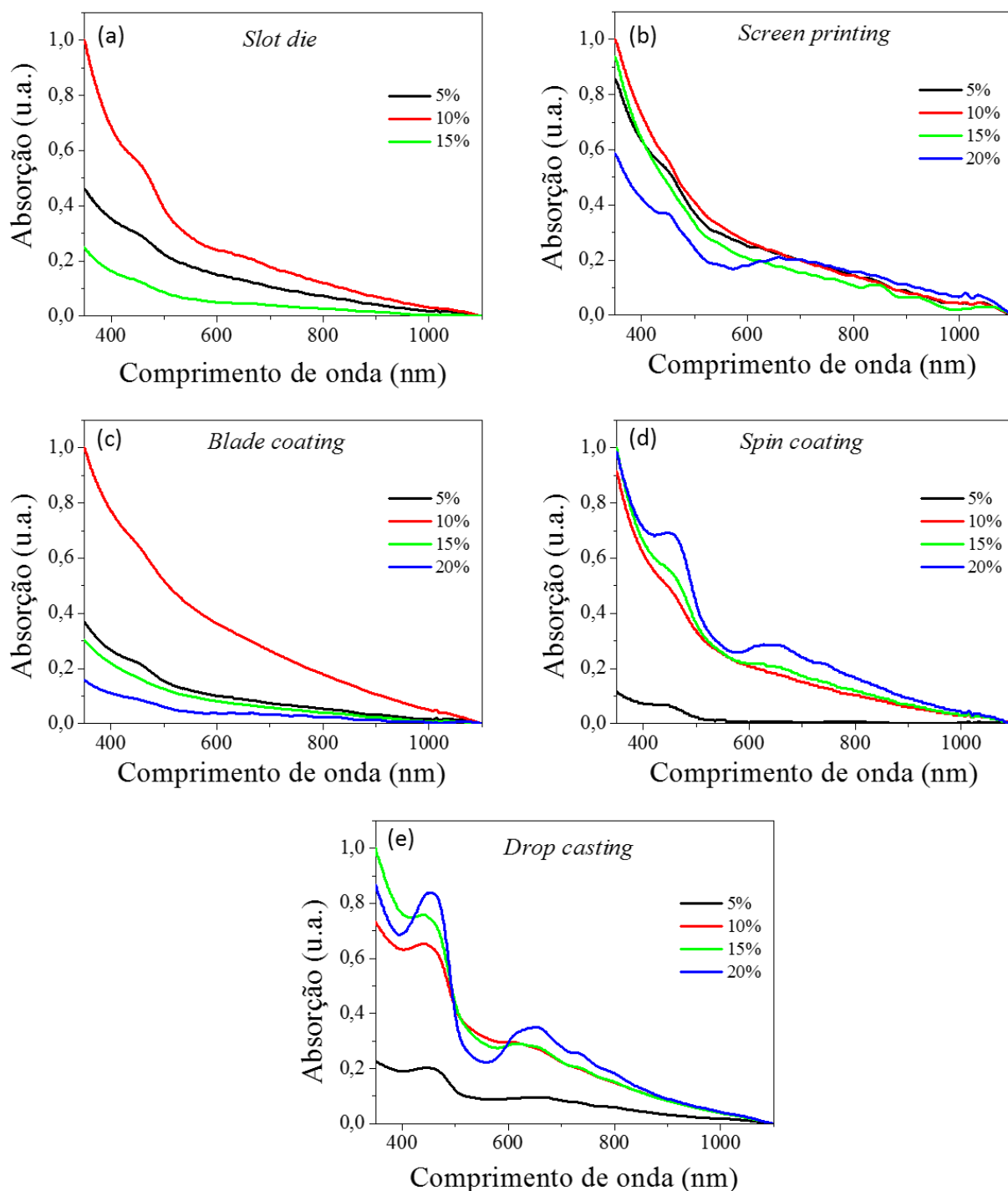


Figura 5. 12: Espectro de absorção de filmes obtidos a partir de soluções contendo 1% de DY220 em matriz polimérica de ECOFLEX® com concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% depositados por: (a) *slot die*, (b) *screen printing*, (c) *blade coating*, (d) *spin coating* e (e) *drop casting* em substrato de vidro.

Na Figura 5.12 é possível observar que os filmes apresentaram banda centrada em aproximadamente 450nm. No entanto, algumas bandas são mais definidas que outras o que

provavelmente está relacionado a diferença de espessura dos filmes obtidos, ou seja, os filmes que apresentaram bandas de absorção mais definidas, com picos centrados em 450nm, são os mais espessos como apresentado na Tabela 5-II. Pode-se observar que os filmes obtidos por *spin coating* e *drop casting* estão entre os filmes mais espessos e quando observa-se na Figura 5.12, os filmes que apresentaram bandas de absorção mais definidas, são também aqueles produzidos por essas técnicas de deposição. Porém, quando compara-se os resultados obtidos para a fotoluminescência, Figura 5.10, com os resultados da absorção, Figura 5.12, observa-se que os filmes produzidos, independente da técnica de deposição utilizada, possuem bandas bem definidas de emissão, possivelmente devido à presença de partículas de DY220 não dissolvido no filme, ou seja, essas partículas espalham mais a luz do que a absorvem. Além disso, pode-se relacionar a maior absorção dos materiais mais espessos com a concentração de material depositado, ou seja, os filmes que apresentaram os maiores picos de absorção são aqueles com maior espessura e, portanto, aqueles com maior concentração de DY220 por área de filme impressa. Logo mais material foi impresso e, portanto, maior a absorção.

Tabela 5- II: Espessura e rugosidade média dos filmes contendo 1% de DY220 em matriz polimérica de ECOFLEX® com concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% depositados por diferentes técnicas de deposição em substrato de vidro.

Técnica de deposição	Amostra	Espessura média (µm)	Rugosidade média (µm)
<i>Slot die</i>	5%	3,1 ± 1,6	2,4 ± 0,9
	10%	6,9 ± 1,6	4,2 ± 0,8
	15%	3,6 ± 1,4	2,3 ± 1,9
<i>Screen printing</i>	5%	1,6 ± 0,5	1,4 ± 0,3
	10%	2,2 ± 0,2	1,6 ± 0,1
	15%	2,8 ± 0,7	2,8 ± 1,4
	20%	4,0 ± 0,5	2,1 ± 0,3
<i>Blade coating</i>	5%	2,4 ± 0,6	2,1 ± 0,8
	10%	4,1 ± 1,1	4,7 ± 1,4
	15%	1,9 ± 0,5	2,2 ± 1,2
	20%	2,8 ± 1,1	3,3 ± 0,6
<i>Spin coating</i>	5%	2,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1
	10%	4,9 ± 0,4	3,6 ± 1,7
	15%	9,9 ± 0,3	5,1 ± 1,5
	20%	25,0 ± 0,1	6,5 ± 1,9
<i>Drop casting</i>	5%	27,9 ± 4,7	11,4 ± 0,6
	10%	50,3 ± 5,9	20,6 ± 6,5
	15%	123,2 ± 23,7	36,9 ± 3,5
	20%	238,1 ± 4,4	47,9 ± 2,0

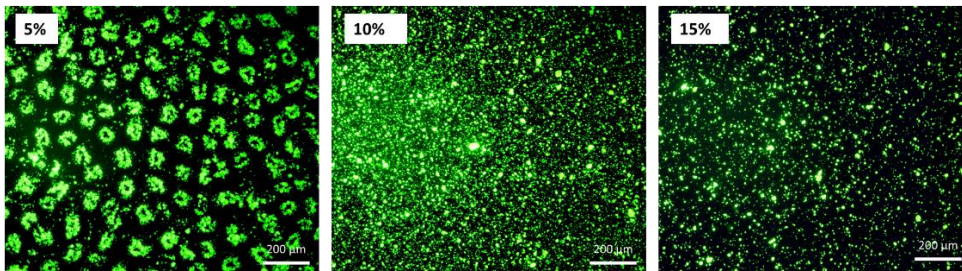
As médias da Tabela 5-II foram obtidas a partir de 3 amostras e 3 medidas em cada filme, ou seja, 9 dados amostrais. Por meio da Tabela 5-II observa-se que para as amostras depositadas por *screen printing*, *spin coating* e *drop casting*, quanto maior a concentração do ECOFLEX® maior a espessura e rugosidade média dos filmes obtidos. Para os filmes depositados por *slot die* e *blade coating* a espessura e rugosidade média aumentaram até a concentração de 10% e a partir dessa concentração ocorreu um decréscimo dos valores. Nestes casos, os dois equipamentos utilizam uma lâmina com um *gap* definido entre a lâmina e o substrato, como discutido para os resultados de fotoluminescência. Portanto, a partir de 10% de ECOFLEX®, devido a maior viscosidade da solução, muito material ficou retido na lâmina e não foi depositado diminuindo assim, a espessura do filme formado após a evaporação do solvente.

A fotoluminescência e a espessura do filme são importantes parâmetro a serem avaliados, ou seja, é possível relacionar a técnica de deposição com a concentração de ECOFLEX® na solução que resulta em filmes com a menor espessura e a maior fotoluminescência. Essa combinação de menor espessura e maior fotoluminescência podem influenciar na dose de radiação necessária para degradar o filme e, portanto, na efetividade do dispositivo desenvolvido neste trabalho em termos de tempo e dose de resposta. Portanto, por meio desses parâmetros, fotoluminescência na Figura 5.10 e espessura na Tabela 5-II, pode-se descartar a solução contendo 20% de ECOFLEX® em todas as técnicas, uma vez que, os filmes contendo 20% resultaram em baixa fotoluminescência na maioria das técnicas e naquelas onde a fotoluminescência era elevada a espessura também era muito elevada. Também pode-se descartar a técnica *drop casting* pela elevada espessura dos filmes. Em relação às outras soluções e técnicas, a solução contendo 10% parece promissora nas técnicas *slot die* e *blade coating* e a solução contendo 5% na técnica *screen printing* pois apresentaram maior fotoluminescência com uma espessura razoável. Para as amostras obtidas por *spin coating* apesar da fotoluminescência da amostra contendo 15% apresentar maior fotoluminescência em relação àquela contendo 10%, a espessura pode ser muito elevada para obter-se uma resposta nas doses de radiação que serão utilizadas. Logo, além desses fatores, considerou-se a homogeneidade da impressão um parâmetro importante a ser avaliado, uma vez que os filmes seriam impressos com diferentes camadas e a uniformidade da impressão de uma camada pode afetar a impressão da camada seguinte.

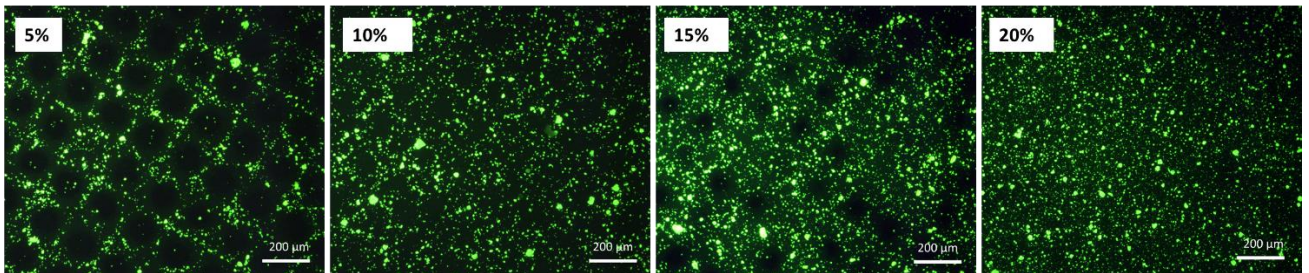
Para avaliar a homogeneidade em comparação às espessuras obtidas, a Figura 5.13 mostra as imagens dos filmes em substrato de vidro obtidas por microscopia de fluorescência.

Pode-se observar através das imagens da Figura 5.13 que, independente da técnica de deposição utilizada, a solução contendo 5% de ECOFLEX® resultou em filmes com baixa homogeneidade. Além disso, é possível notar claramente nas amostras impressas por *screen printing* o padrão da tela impressa no vidro o que diminui a homogeneidade do filme e compromete a homogeneidade da impressão em camadas. As amostras impressas por *drop casting* apresentam boa homogeneidade, no entanto, a espessura (Tabela 5-II) é muito elevada para produção dos filmes multicamadas. As amostras depositadas por *slot die*, *blade coating* e *spin coating* resultaram em amostras com boas características de homogeneidade. No entanto, as amostras com 15% ou 20% do polímero depositadas por *spin coating* apresentam espessura muito elevadas assim como no caso das amostras produzidas por *drop casting*. As amostras com 15% ou 20% do polímero depositadas por *blade coating* e *slot die* apresentaram espessura e homogeneidade satisfatórias. No entanto, como pode-se observar na imagem de microscopia e aliados aos resultados anteriores, fotoluminescência na Figura 5.10, os filmes contendo 10% de ECOFLEX® apresentam maior homogeneidade de DY220 na área impressa, pontos verdes, e, portanto, maior intensidade de emissão. Esta emissão poderá ser favorável ao processo de degradação do filme de MEH-PPV que será impresso nas camadas seguintes, já que a banda de emissão do DY220 se sobrepõe à banda de absorção do MEH-PPV como descrito anteriormente.

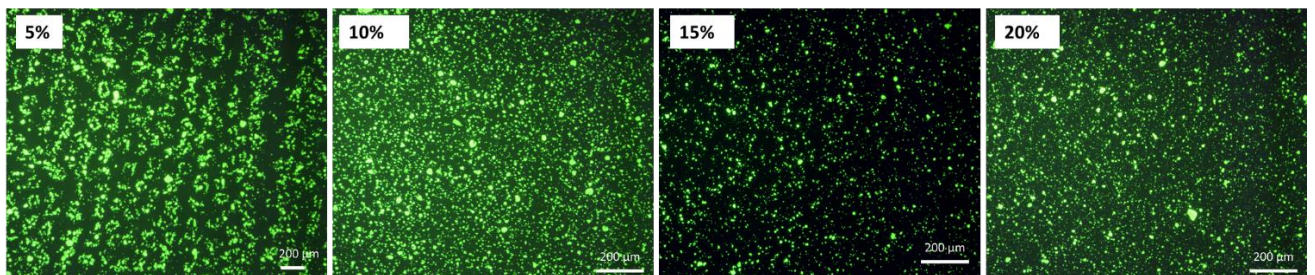
Slot die



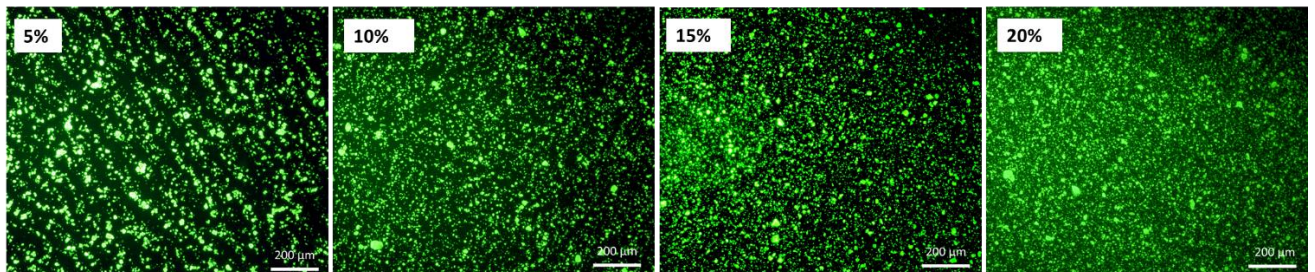
Screen printing



Blade coating



Spin coating



Drop casting

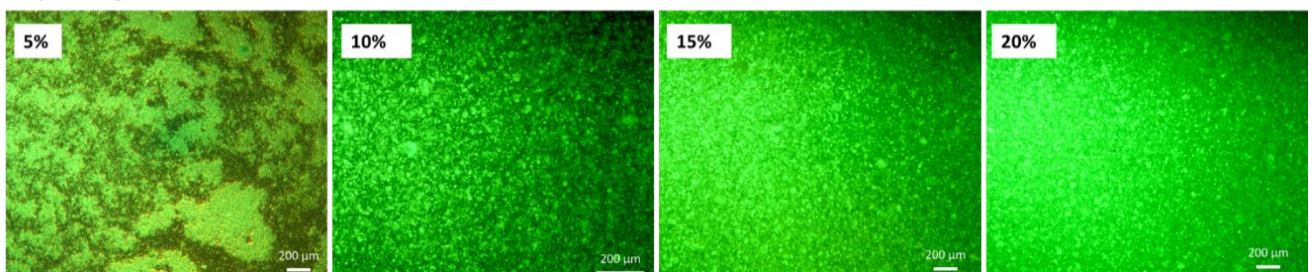


Figura 5. 13: Imagens obtidas por microscopia de fluorescência de filmes obtidos a partir de soluções contendo 1% de DY220 em matriz polimérica de ECOFLEX® com concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% depositados por diferentes técnicas de deposição em substrato de vidro. (Escala 200μm)

Em decorrência dos resultados de fotoluminescência, espessura e homogeneidade de impressão obtidos em substrato de vidro, serão discutidos apenas os resultados da caracterização dos filmes impressos em substrato de papel com a solução contendo 1% de DY220 e 10% de ECOFLEX®. As amostras contendo 5% apresentaram problemas com intensidade de fotoluminescência e/ou homogeneidade da impressão e as amostras contendo 15 ou 20% problemas relacionados à fotoluminescência e/ou espessura. A Figura 5.14 apresenta a fotoluminescência dos filmes obtidos pelas diferentes técnicas de deposição testadas em papel, com exceção da técnica *drop casting* que foi descartada com base nas espessuras dos filmes obtidos ao fim do processo.

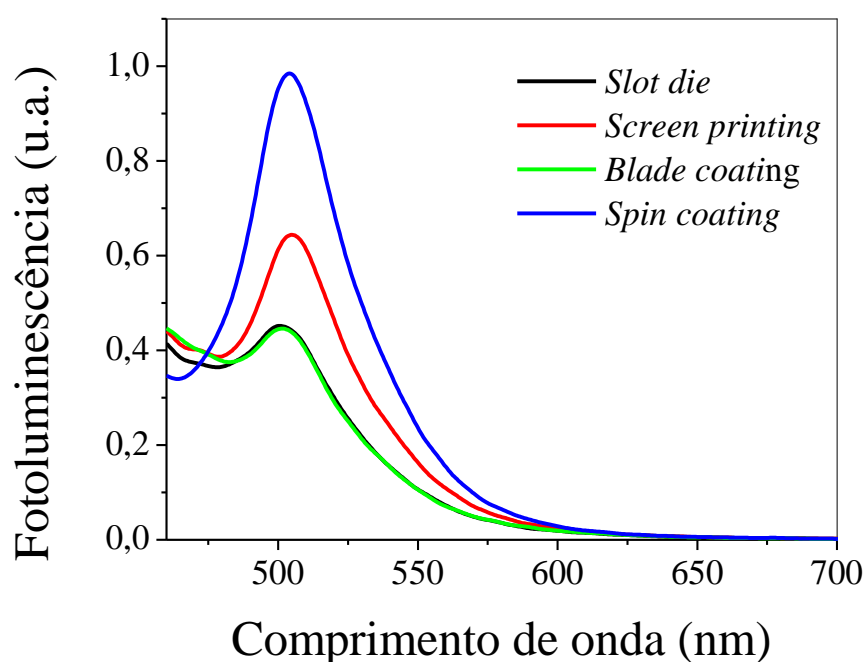


Figura 5. 14: Espectro de fotoluminescência de filmes obtidos a partir de uma solução contendo 1% de DY220 e 10% de ECOFLEX® depositados por diferentes técnicas de deposição em substrato de papel.

Por meio da Figura 5.14 pode-se observar que o filme produzido por *spin coating* apresentou maior intensidade de emissão quando comparada à emissão das outras técnicas testadas. Isso pode estar relacionada à maior espessura do filme ao fim do processo como demonstrado anteriormente nas impressões em substrato de vidro (Tabela 5-II). Em seguida, a maior intensidade de emissão é do filme obtido por *screen printing* e, por fim, dos filmes obtidos por *blade coating* e *slot die*. Estas últimas técnicas, no entanto, apresentaram intensidades de emissão semelhantes, provavelmente devido à semelhança do processo de

deposição, ou seja, ambas as técnicas utilizam uma lâmina para impressão e os parâmetros como *gap* e velocidade foram mantidos iguais para fins de comparação.

Por fim, para auxiliar na decisão de qual técnica seria utilizada para produção dos dispositivos, foram obtidas imagens por microscopia de fluorescência, Figura 5.15, para avaliar a homogeneidade dos filmes obtidos. Essa homogeneidade se destacou como um importante parâmetro de avaliação dos filmes devido à estrutura multicamada do filme, quanto maior a homogeneidade do filme obtido, maior a homogeneidade das camadas impressas posteriormente e, portanto, mais uniforme a impressão ao fim do processo.

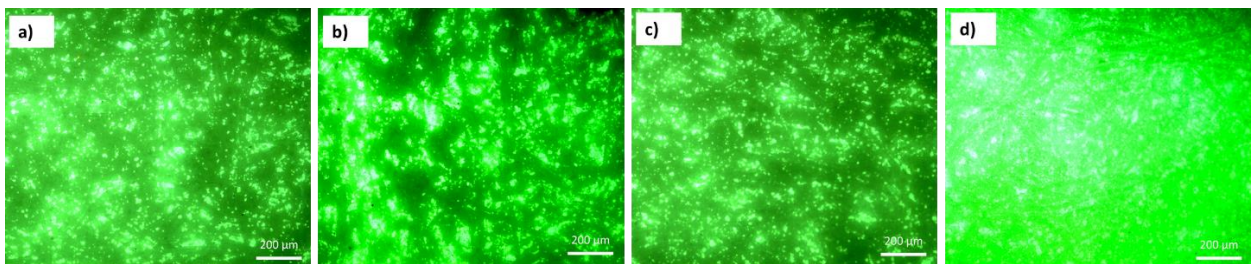


Figura 5. 15: Imagens obtidas por microscopia de fluorescência de filmes obtidos a partir de uma solução contendo 1% de DY220 e 10% de ECOFLEX® depositados por: (a) *slot die*, (b) *screen printing*, (c) *blade coating* e (d) *spin coating* em substrato de papel. (Escala 200µm)

Nas imagens mostradas na Figura 5.15, observa-se que os filmes depositados por *screen printing* resultou em filmes com maior aglomeração do DY220, ou seja, menor homogeneidade. Portanto, apesar de apresentar a segunda maior intensidade de fotoluminescência, Figura 5.14, essa técnica não seria interessante na obtenção de filmes multicamadas homogêneos, corroborando os resultados obtidos no substrato de vidro. Os filmes obtidos por *spin coating* resultou em um filme homogêneo, além da maior intensidade de fotoluminescência, Figura 5.14, no entanto, em um teste paralelo, apresentou problemas para impressão de uma segunda camada devido ao solvente utilizado, Figura 5.16. Como observa-se, a solução depositada na segunda camada dissolve o filme depositado anteriormente. Tal constatação é observada no “anel” esverdeado ao centro do filme.

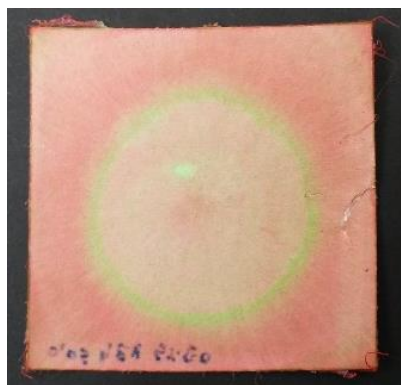


Figura 5. 16: Imagem do filme depositado por *spin coating* contendo uma camada de DY220/ECOFLEX® e uma camada de MEH-PPV/ECOFLEX®.

Para as técnicas de deposição por *slot die* e *blade coating*, observa-se nas imagens por microscopia, Figura 5.15, resultados semelhantes quanto à homogeneidade de impressão. No entanto, apesar dos resultados obtidos, *slot die* é uma técnica difícil de ser operada devido a presença da bomba de injeção que deve ser operada em conjunto com o aparelho, além disso, o volume de solução necessário para operação é elevado e, no caso da solução utilizada neste trabalho, as perdas também são elevadas. Provavelmente, devido ao solvente utilizado, clorofórmio, que se evapora rapidamente entupindo o sistema.

Portanto, a partir dos resultados, *blade coating* foi a técnica escolhida para dar continuidade ao desenvolvimento do dispositivo proposta neste trabalho.

5.3. Avaliação dos filmes expostos a radiação

A seguir serão apresentados os resultados do desenvolvimento de fitas radiocrômicas obtidos pelas técnicas *blade coating*, *wire bar coating* e rotogravura, lembrando que essas duas últimas técnicas foram incluídas na etapa final do trabalho com a finalidade de obtenção de um filme com menor espessura do que a obtida por *blade coating*, visando melhor resposta do sensor no que diz respeito à relação dose de radiação gama recebida x resposta do sensor.

5.3.1. Blade coating e Wire bar coating

Os dispositivos multicamadas contendo uma camada de DY220/ECOFLEX® e uma ou duas camadas de MEH-PPV/ECOFLEX® foram caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência para verificar a evolução dos espectros de emissão desses sistemas quando

expostos à radiação gama. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.17 para as amostras depositadas por *blade coating* e na Figura 5.18 para as amostras depositadas por *wire bar coating*.

Nas Figuras 5.17 e 5.18, observa-se que os espectros de emissão dos dispositivos não exposto à radiação (0kGy), apresentam máximos de intensidade ($\lambda_{\text{máx}}$) em torno de 580nm, porém, com a exposição à radiação observa-se claramente a diminuição das intensidades dos espectros nesse comprimento de onda (representado pelas setas na Figura 5.18), e o deslocamentos de comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) para aproximadamente 505nm, isto é, para região do verde.

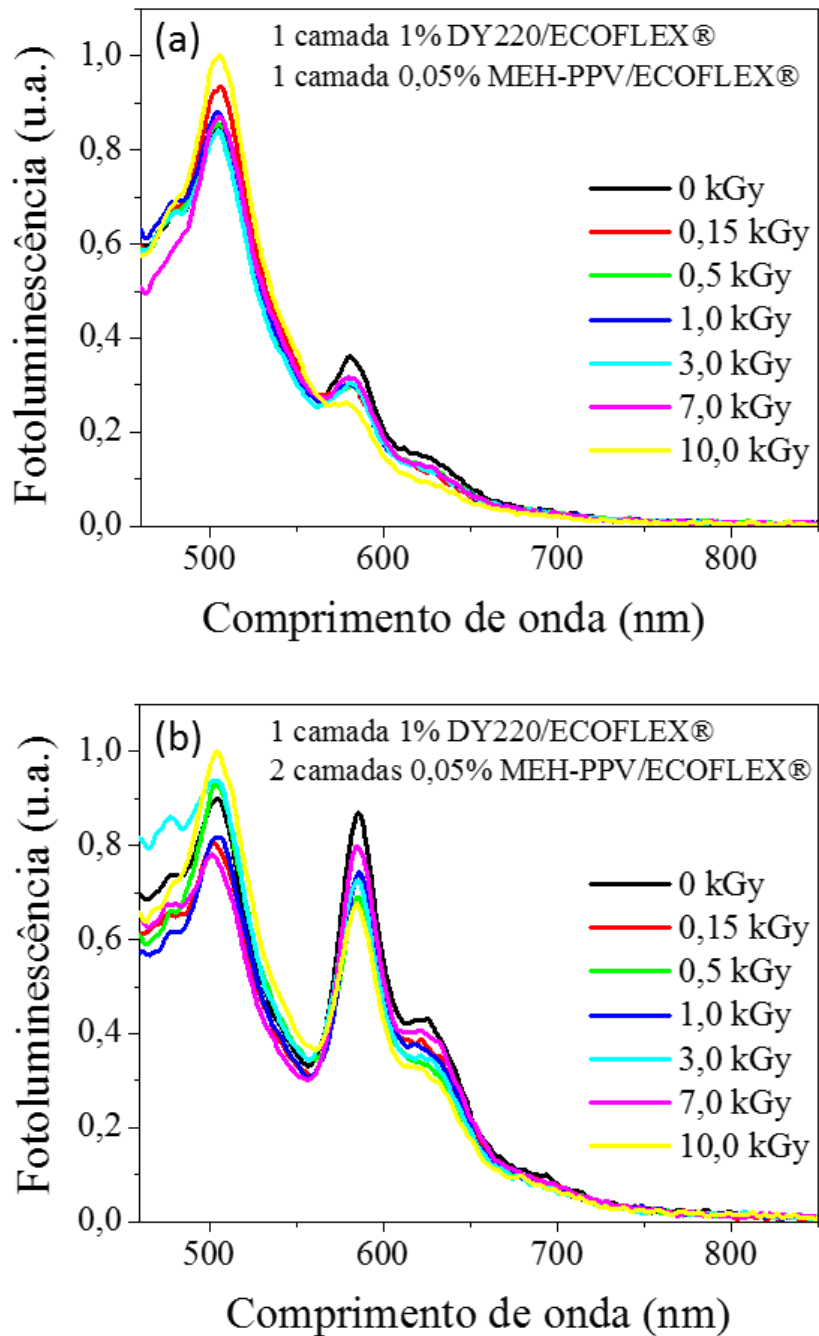


Figura 5. 17: Espectro de emissão de dispositivos na forma de filme contendo DY220/ECOFLEX® e (a) 1 camada de MEH-PPV/ECOFLEX® (b) 2 camadas de MEH-PPV/ECOFLEX® depositados por *blade coating* em substrato de papel e expostos à doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy.

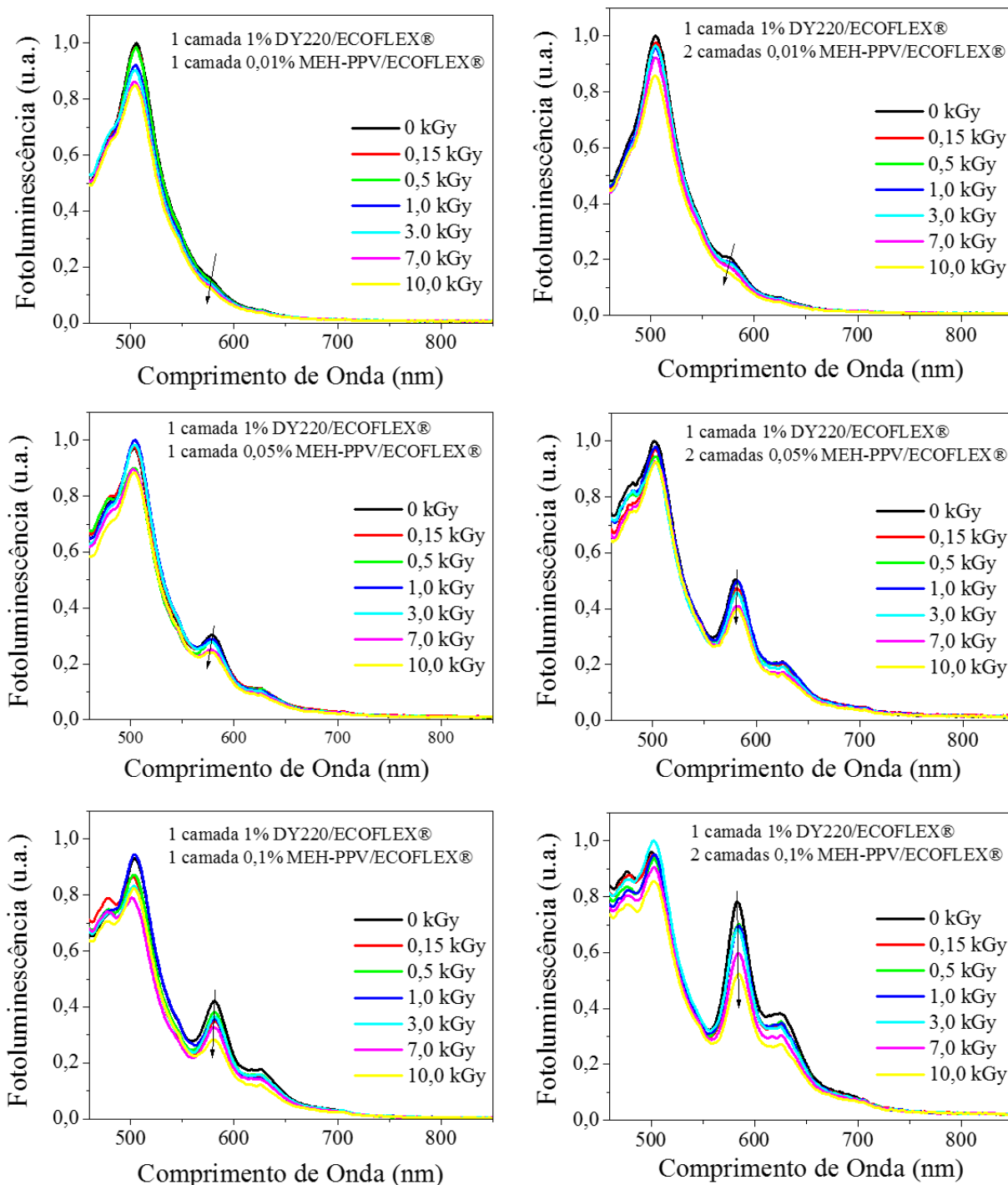


Figura 5. 18: Espectro de emissão de dispositivos na forma de filme contendo DY220/ECOFLEX® e diferentes concentrações e camadas de MEH-PPV/ECOFLEX® depositados por *wire bar coating* em substrato de papel e expostos a doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy.

As variações do comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) e da intensidade no comprimento de onda máximo observadas é muito importante para o desenvolvimento dos dosímetros de

radiação, uma vez que estes parâmetros estão relacionados diretamente às variações de cor dos sistemas orgânicos preparados. Além disso, com a redução da intensidade em torno de 580nm e o aumento da intensidade em 505nm com o aumento da dose de radiação gama aplicada, os dispositivos podem apresentar sua intensidade de emissão e cor iniciais alteradas do vermelho para o verde, passando por amarelo claro, e essas alterações são essenciais para confecção dos sensores de acúmulo de radiação gama proposto.

No entanto, como o objetivo do projeto é o desenvolvimento de um dosímetro que possibilite a leitura em tempo real, os resultados alcançados não preenchem esse requisito, uma vez que apesar da mudança observada nos espectros de emissão, a mesma mudança não foi claramente observada na cor dos dispositivos sob luz branca como exemplificado nas fotos da Figura 5.19.

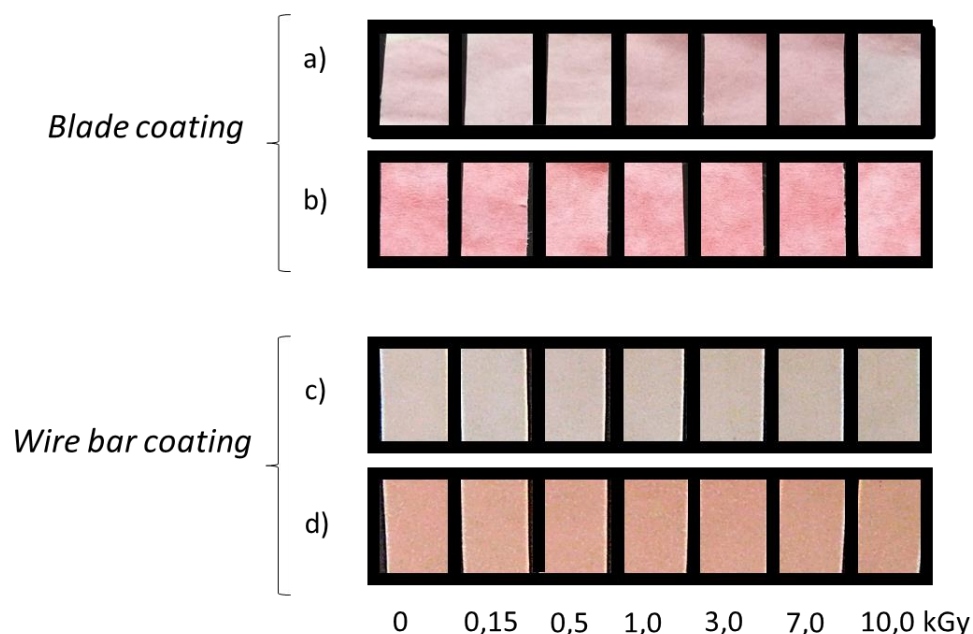


Figura 5. 19: Foto dos dispositivos contendo DY220/ECOFLEX[®] e MEH-PPV/ECOFLEX[®] sob luz branca depositados por *blade coating* ou *wire bar coating*: (a) 1 camada 1% DY220/ECOFLEX[®] + 1 camada 0,05% MEH-PPV/ECOFLEX[®], (b) 1 camada 1% DY220/ECOFLEX[®] + 2 camadas 0,05% MEH-PPV/ECOFLEX[®], (c) 1 camada 1% DY220/ECOFLEX[®] + 1 camada 0,05% MEH-PPV/ECOFLEX[®] e (d) 1 camada 1% DY220/ECOFLEX[®] + 1 camada 0,1% MEH-PPV/ECOFLEX[®].

Portanto, um novo método de deposição dos dispositivos foi testado com a finalidade de diminuir a espessura dos filmes formados aumentando-se assim, a probabilidade de alteração da cor ser visualizada à luz branca. Além disso, alterando-se o número de camadas impressas de cada filme buscou-se observar a mudança de cor em diferentes doses.

Mesmo assim, pode-se concluir que os resultados obtidos são de grande importância para fabricação de dosímetros de radiação gama, pois demonstra que a radiação tem efeito na alteração da cor dos dispositivos impressos na forma de filme em substrato de papel.

5.3.2. Rotogravura

Para avaliar os dispositivos obtidos todos os filmes multicamadas produzidos foram expostos à radiação gama e caracterizados. Porém, serão apresentados os resultados dos dispositivos que apresentaram mudança de cor após uma dose particular de radiação, a saber: 0,50; 1,00; 3,00; 7,00 e 10,00kGy. Essas doses são comumente utilizadas em processos de irradiação de alimentos tais como, desinfestação de insetos, desinfestação de parasitas, aumento da vida de prateleira, eliminação de bactérias patogênicas não formadoras de esporos e redução da carga microbiana em produtos desidratados^[5,142-144]. Para facilitar a discussão dos resultados, será adotado a seguinte nomenclatura:

$$D_LGM_{LR}$$

Onde:

“D” = DY220,

“M” = MEH-PPV,

“LG” = número de camadas do filme verde, DY220,

“LR” = número de camadas do filme vermelho, MEH-PPV, no dispositivo produzido.

Por exemplo, D_8M_2 é o dispositivo contendo 8 camadas de filme verde e 2 camadas de filme vermelho. A Figura 5.20 mostra os espectros de fotoluminescência dos dispositivos multicamadas expostos à radiação gama.

Observa-se a partir da Figura 5.20 que os dispositivos D_8M_2 , D_8M_3 , D_3M_3 and D_3M_4 apresentavam duas bandas, uma com o pico centrado em aproximadamente 505nm (emissão verde) e outro centrado em aproximadamente 595nm (emissão vermelho-laranja). No dispositivo D_5M_1 é possível observar somente a banda com o pico centrado em 505nm (emissão verde), provavelmente devido à espessura resultante de uma única camada de MEH-PPV.

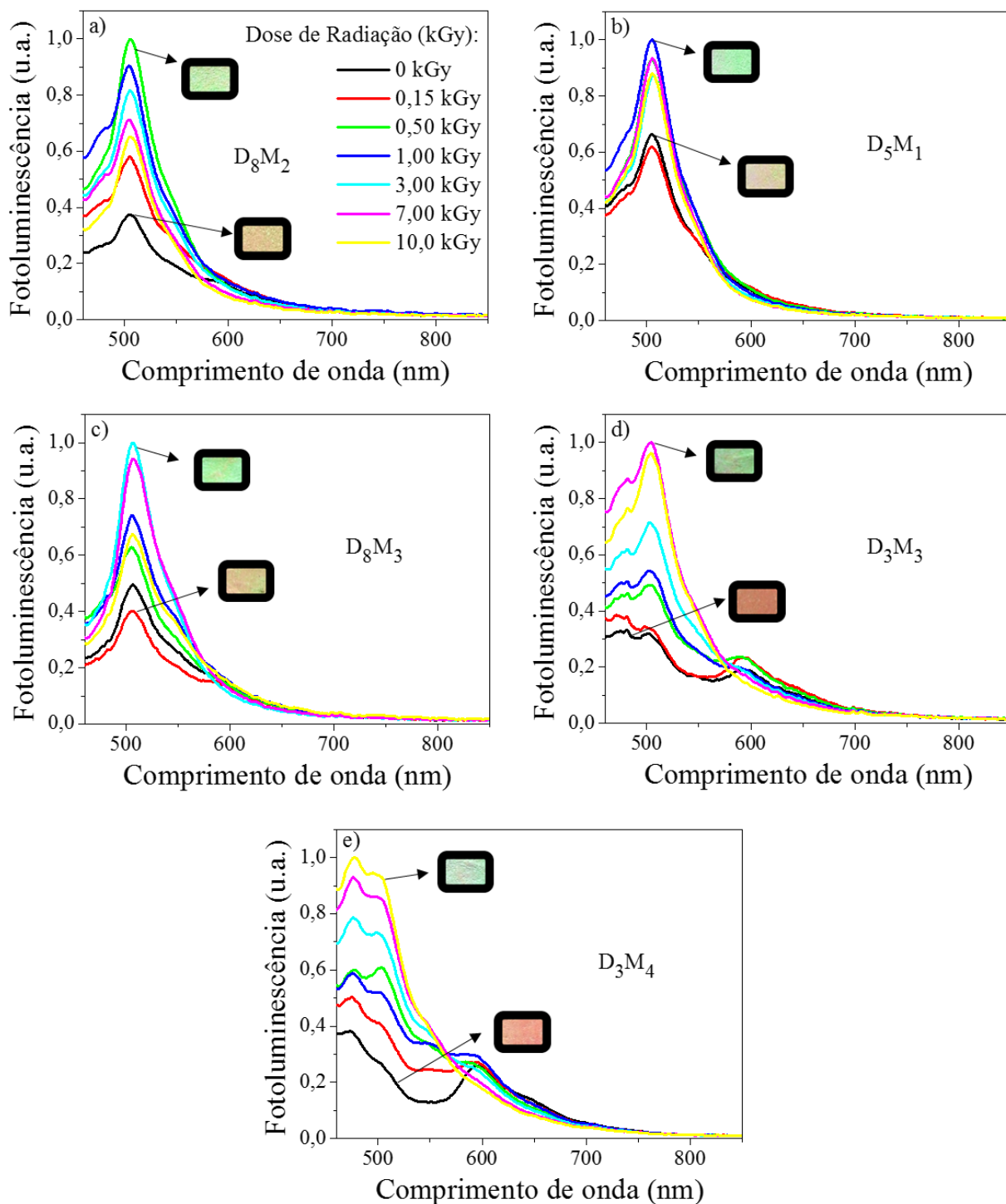


Figura 5. 20: Espectro de fotoluminescência para os diferentes dispositivos multicamadas de DY220/MEH-PPV: (a) D_8M_2 ; (b) D_5M_1 ; (c) D_8M_3 ; (d) D_3M_3 e (e) D_3M_4 , expostos a doses de radiação gama variando de 0 a 10kGy. Inserido nesta Figura são apresentadas as fotos dos dispositivos antes e após o processo de irradiação.

Da Figura 5.20 observa-se ainda que a banda correspondente à emissão vermelho-laranja (570-620nm) tende a desaparecer com a dose de radiação aplicada, enquanto a banda de emissão verde (450-570nm) apresenta um substancial aumento na intensidade. Esta redução na emissão vermelho-laranja é atribuída à substituição dos grupos vinílicos (C=C) por grupos carbonílicos (C=O) na cadeia principal do MEH-PPV devido ao processo de fotoxidação, como discutido anteriormente nos resultados de FTIR (Figura 5.8) e com base nos resultados da literatura^[95,98,145]. Além disso, aliado a esse resultado, as fotos inseridas na Figura 5.20 demonstram uma alteração da cor dos dispositivos na luz branca, portanto, esses filmes parecem promissores para o desenvolvimento do dosímetro proposto, uma vez que, neste trabalho, o controle físico das cores dos dispositivos era tão necessário quanto o químico.

5.4. Avaliação das técnicas de deposição

Os resultados dos experimentos com as técnicas de deposição de filmes demonstram que alguns parâmetros como viscosidade da solução, espessura do filme obtido, a possibilidade de impressão em multicamadas e a técnica apropriada para o material a ser depositado devem ser levados em consideração. Portanto, para avaliação geral dos resultados obtidos, a Tabela 5-III propõe alguns critérios que auxiliaram na definição da melhor técnica para deposição dos filmes.

Buscando-se avaliar qual ou quais as técnicas mais apropriadas para fabricação de dosímetros impressos, de acordo com a Tabela 5-III, é proposto nesse trabalho uma “análise de mérito – AM” na qual uma escala será usada para “categorizar” as técnicas em compatível (+), satisfatória (0) e incompatível (-). Neste caso foi proposta a seguinte pontuação para as características das técnicas: 10 para adequada, 5 para razoável e 0 para inadequada. Como resultado, somando-se as características das técnicas, têm-se:

- (+) 40 pontos: rotogravura
- (0) 35 pontos: *blade coating* e *wire bar coating*
- (-) < 35 pontos: *slot die coating*, *spin coating*, *screen printing* e *drop casting*.

Tabela 5- III: Análise dos resultados observados para cada técnica de deposição utilizada neste trabalho para obtenção dos filmes de acordo com diferentes critérios de avaliação.

Técnica de deposição	Filme uniforme			Filme Fino			Fácil processamento			Impressão em multicamadas		
	Adequado	Razoável	Inadequado	Adequado	Razoável	Inadequado	Adequado	Razoável	Inadequado	Adequado	Razoável	Inadequado
<i>Slot die</i>			X		X				X			X
<i>Screen printing</i>			X	X			X					X
<i>Blade coating</i>	X				X		X			X		
<i>Spin coating</i>	X					X	X					X
<i>Drop casting</i>	X					X		X			X	
<i>Wire bar coating</i>	X				X		X			X		
Rotogravura	X			X			X			X		

Pode-se observar por meio da Tabela 5-III e da AM que a técnica de rotogravura foi considerada compatível, pois apresenta-se como adequada em todos os critérios considerados importantes para a obtenção dos filmes necessários para o desenvolvimento da fita radiocrômica, objetivo principal do trabalho. Destaca-se, dentre esses critérios, a adequação à impressão dos filmes em multicamadas com elevada homogeneidade, resultando em filmes uniformes ao fim do processo de impressão e com possibilidade de obtenção de diversas combinações de camadas do filme verde e vermelho, o que aumentou a possibilidade de obtenção de filmes que tivessem sua cor alterada em diferentes doses de radiação. Além disso, destaca-se a adequação na obtenção de filmes finos, ou seja, com baixa espessura, o que possibilitou os resultados observados quanto a alteração da cor, na luz branca, partindo do vermelho para o verde. Portanto, os dispositivos multicamadas produzidos pela técnica de rotogravura apresentam potencial para o desenvolvimento do dosímetro de radiação gama proposto neste trabalho nas doses comumente utilizadas em irradiação de alimentos (menor que 10kGy).

5.5. Conclusão Parcial dos resultados

Por meio dos experimentos realizados até o momento concluímos que:

- O ECOFLEX® é o melhor polímero para ser utilizado como matriz polimérica, se a mesma for necessária, devido principalmente a homogeneidade do filme obtido a partir desse polímero;
- O DY220 foi o material luminescente com emissão na região do verde que apresentou melhor relação custo/benefício;
- O MEH-PPV apresentou alteração nos espectros de fotoluminescência e absorção quando exposto a doses de radiação gama comumente utilizadas em irradiação de alimentos (menor que 10kGy) e, portanto, tem potencial para utilização no desenvolvimento da fita radiocrômica proposto neste trabalho;
- Os resultados obtidos por FTIR das soluções de MEH-PPV demonstraram que as alterações nos espectros e cores dos sistemas são resultado de processos de fotoxidação de ligações vivílicas (C=C) a grupos cetonas como carbonilas (C=O);

- A técnica de deposição é um parâmetro muito importante para obtenção de filmes com alteração da cor do vermelho para o verde e a técnica mais adequada para este propósito foi a rotogravura.

A discussão e apresentação do dosímetro e da fita radiocrômica obtidos com os filmes produzidos por rotogravura encontra-se no Capítulo 6 deste trabalho.

CAPÍTULO 6

DESENVOLVIMENTO DE UMA FITA RADIOCRÔMICA IMPRESSA DE POLÍMERO LUMINESCENTE: APLICAÇÃO NO MONITORAMENTO DE PROCESSOS DE IRRADIAÇÃO DE ALIMENTOS

De acordo com o Capítulo 5, foram selecionados para o desenvolvimento do dispositivo multicamadas proposto neste trabalho um pigmento verde fluorescente, uma ftalocianina de cobre - DY220 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$), item 5.1.2, e o polímero luminescente poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC_1OC_6 -PPV), item 5.1.3. O DY220 foi selecionado por apresentar melhores características de coloração do filme e custo, já o MEH-PPV por ter suas propriedades óticas drasticamente alteradas quando expostas a radiação gama. Além disso, selecionou-se os sistemas obtido por rotogravura (item 5.3.2, Cap. 5) que apresentou, dentre outras vantagens, a correlação entre as mudanças das cores refletida e emitida dos sistemas orgânicos para baixas e médias doses de radiação gama (menor que 10kGy). Com os filmes obtidos buscou-se neste trabalho desenvolver uma fita radiocrômica para o monitoramento de doses de radiação aplicadas na indústria de alimentos. O dispositivo tem o princípio de funcionamento semelhante a uma fita de pH. Contudo, nesse caso, no lugar de pH tem-se dose de radiação, sendo um dispositivo de fácil leitura e manuseio. Ou seja, buscou-se nesse capítulo apresentar o caminho escolhido para idealização de um produto inédito e de apelo científico-tecnológico e também comercial

6.1. Avaliação dos parâmetros de qualidade

O processo de irradiação de alimentos tem como principal objetivo aumentar a vida de prateleira dos alimentos, para isso, diferentes doses com diferentes aplicações são utilizadas, como discutido no Cap. 2. Portanto, como o monitoramento do processo de irradiação de alimentos é necessário, evitando-se assim que a dose requerida no tratamento seja adequadamente aplicada sem que ocorra problemas como sub ou sobredosagem, é promissor e justificada a importância do desenvolvimento de um dosímetro de dose de radiação gama para avaliação, monitoramento e controle em tempo real deste processo. Neste sentido, foi mostrado no Cap. 5 que dispositivos multicamadas contendo DY220 e MEH-PPV depositados por rotogravura em substrato de papel apresentam redução de intensidade da banda de emissão vermelho-laranja e aumento da intensidade da banda de emissão verde, acompanhados de mudança de cor dos dispositivos na

luz branca quando expostos à radiação. Por esse motivo, esses dispositivos apresentam potencial para serem utilizadas como elemento ativo dos dosímetros propostos. Logo, são estudados neste capítulo os seguintes parâmetros ou pilares da qualidade do dispositivo: eficácia, eficiência, efetividade, otimização, aceitabilidade e legitimidade^[146], além de reprodutibilidade, estabilidade, linearidade e faixa de operação do sistema.

Sabe-se que as alterações nos espectros de fotoluminescência desses dispositivos estão correlacionadas as alterações em suas cores quando expostos à radiação gama. Essa alteração é de fácil observação visual para uso por qualquer profissional da área de controle do processo de irradiação de alimentos visando, sobretudo, a avaliação em tempo real da dose recebida pelo alimento durante o processo. Baseado na alteração de cor induzida por exposição à radiação gama, e buscando-se o desenvolvimento de dispositivo de fácil leitura e com **aceitabilidade**, idealizou-se um dosímetro cuja fotoluminescência se alterasse do vermelho ao verde em função da exposição à radiação. O dosímetro baseia-se na ideia de um semáforo, onde vermelho representam que o tratamento está em seu estágio inicial, o laranja que o tratamento é insatisfatório (estágio intermediário) e o verde que o tratamento atingiu a meta (estágio final). Dessa forma, o uso dos dosímetros trará melhorias para a **eficácia** e a **efetividade** do processo. A título de ilustração da ideia, a Figura 6.1 representa o funcionamento deste dosímetro.

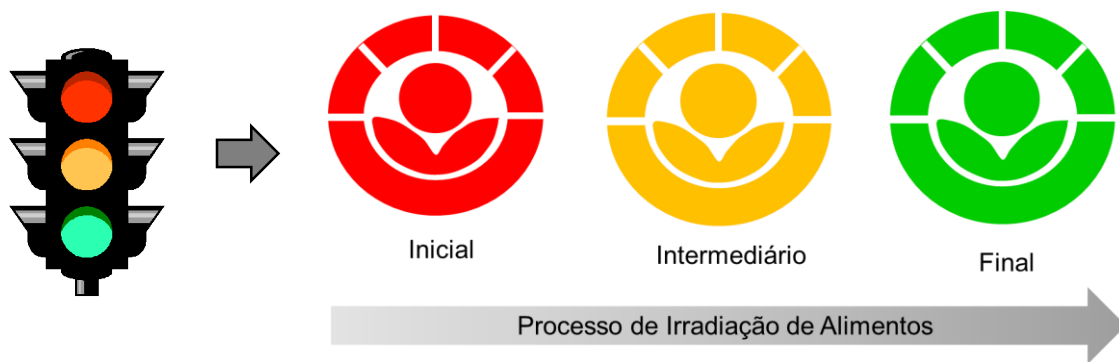


Figura 6. 1: Ilustração representando a alterações de cores nos dosímetros em função da exposição à radiação gama baseando-se na ideia de um semáforo. A Figura mostra três estágios de avaliação do processo: inicial, intermediário e final.

Para avaliar a mudança de cor provocada pela radiação gama serão apresentados os diagramas de cromaticidade dos dispositivos propostos. Neste sentido, a Figura 6.2 mostra o diagrama de cromaticidade para os dispositivos multicamadas de DY220/MEH-PPV obtidos a partir dos resultados mostrados na Figura 5.20 do Cap. 5, para as amostras D₃M₃ e D₃M₄. A título de informação, tal nomenclatura foi apresentada no item 5.3.2, Cap.5. Para as amostras

D_8M_2 , D_5M_1 e D_8M_3 não serão apresentados os diagramas pois a mudança de cor não ficou evidente quando representadas no diagrama, possivelmente devido ao número de camadas do filme verde ser muito maior que o número de camadas do filme vermelho. Portanto, quando excitado com luz violeta e representado no diagrama todas as amostras estavam na região do verde desde o início do processo.

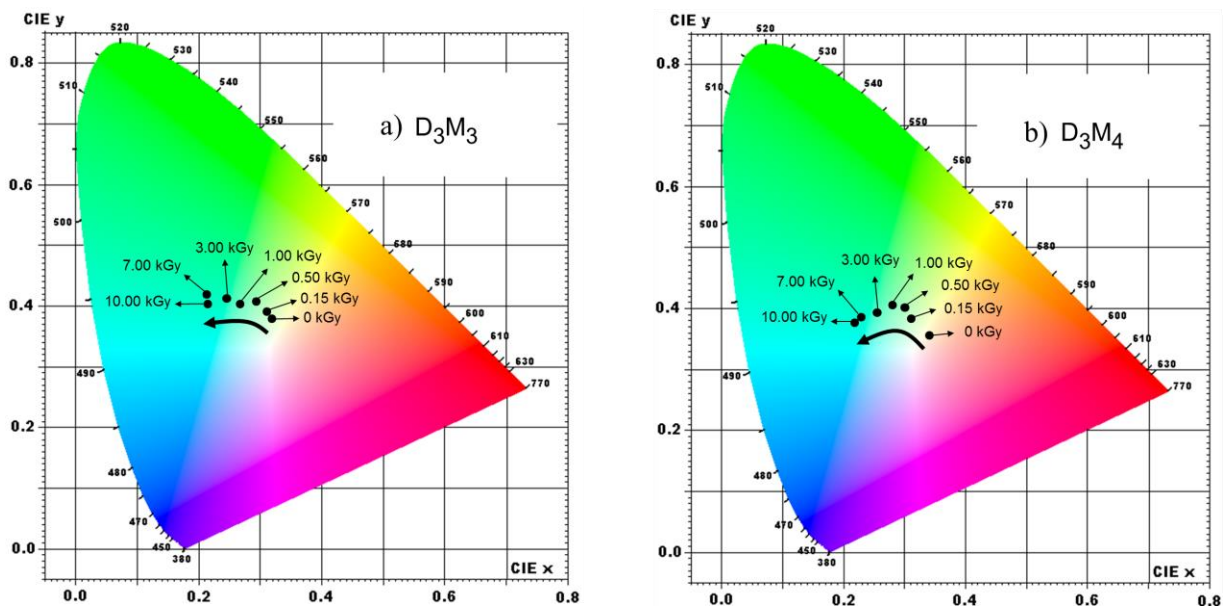


Figura 6. 2: Diagrama de cromaticidade para filmes multicamadas de DY220/MEH-PPV expostos a doses de radiação de 0 a 10,00kGy: (a) D_3M_3 – filme com 3 camadas de DY220 e 3 camadas de MEH-PPV e (b) D_3M_4 – filme com 3 camadas de DY220 e 4 camadas de MEH-PPV.

Os resultados demonstram a variação da cor da luminescência do material a partir do vermelho [$x = 0,31$; $y = 0,39$ (para o dispositivo D_3M_3) e $x = 0,34$; $y = 0,35$ (para o dispositivo D_3M_4)] até o verde [$x = 0,21$; $y = 0,42$ (para o dispositivo D_3M_3) e $x = 0,19$; $y = 0,38$ (para o dispositivo D_3M_4)]. Esses valores indicam uma influência da radiação gama na cor de emissão dos dispositivos multicamadas compostos por DY220/MEH-PPV, como previamente relatado na Figura 5.20 do Cap. 5. Além disso, a partir da Figura 5.20, pode-se observar que o aumento da intensidade da emissão na região verde ocorre até uma dose específica para cada dispositivo avaliado, a Figura 6.3 representa esta informação com maiores detalhes.

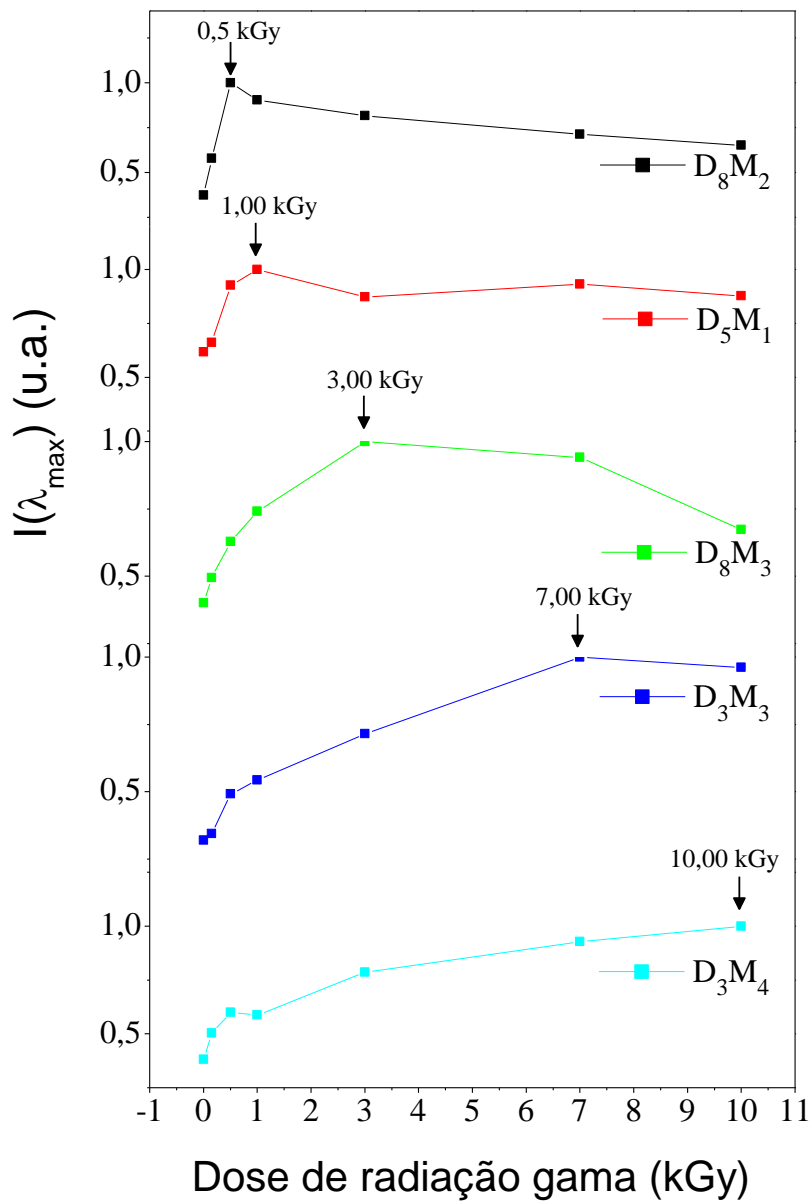


Figura 6. 3: Intensidade da fotoluminescência em λ_{\max} , $I(\lambda_{\max})$, obtidos a partir da Figura 5.20 para os dispositivos multicamadas de DY220/MEH-PPV.

A partir dos resultados da Figura 6.3 pode-se notar uma forte relação entre a dose específica de radiação à qual o dispositivo foi exposto e o parâmetro LR/LG, ou seja, a relação entre o número de camadas do filme vermelho “LR” e o número de camadas do filme verde “LG”. Essa relação está representada na Figura 6.4

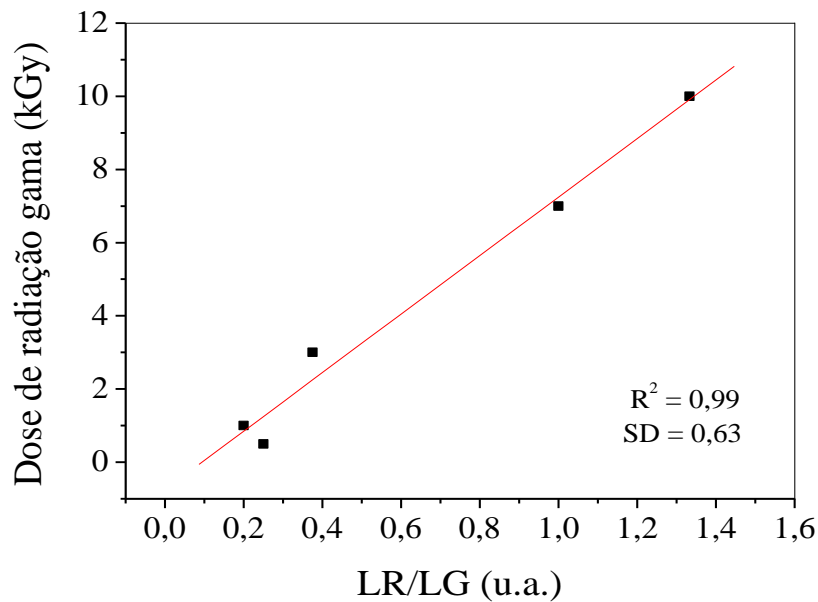


Figura 6. 4: Relação linear entre a dose de radiação gama na PL máxima (λ_{\max}) como função da razão entre o número de camadas do filme vermelho e o número de camadas do filme verde (LR/LG).

É possível observar a **linearidade** do efeito da radiação gama na resposta do dispositivo, ou seja, na mudança de cor de vermelho para verde, em função do parâmetro LR/LG. Portanto, foi demonstrado que a dose-resposta do dispositivo é linearmente dependente do número de camadas dos filmes de DY220 e de MEH-PPV, mostrando a possibilidade de obtenção de um dosímetro com uma ampla **faixa de operação** através de futuros ajustes na curva dose-resposta e, portanto, de sua **otimização** operacional.

Assim, os dispositivos desenvolvidos neste trabalho são capazes de apresentar alteração de cor em diferentes doses de radiação gama, o que mostra a **legitimidade** dos dispositivos desenvolvidos na garantia e controle de qualidade de processo de irradiação de alimentos. Além disso, a partir de uma avaliação grosseira dos custos dos materiais usados no dispositivo (papel, DY220, MEH-PPV), concluiu-se que o valor individual desses dispositivos é inferior a R\$ 1,50 ou US\$ 0,50, que demonstra a **eficiência** (custo/benefício) dos mesmos.

Outro parâmetro de qualidade importante a ser considerado é a **reprodutibilidade** do processo de fabricação dos dispositivos, para tanto, a Figura 6.5 mostra os espectros de fotoluminescência de 5 amostras, de diferentes lotes, de cada dispositivo obtido.

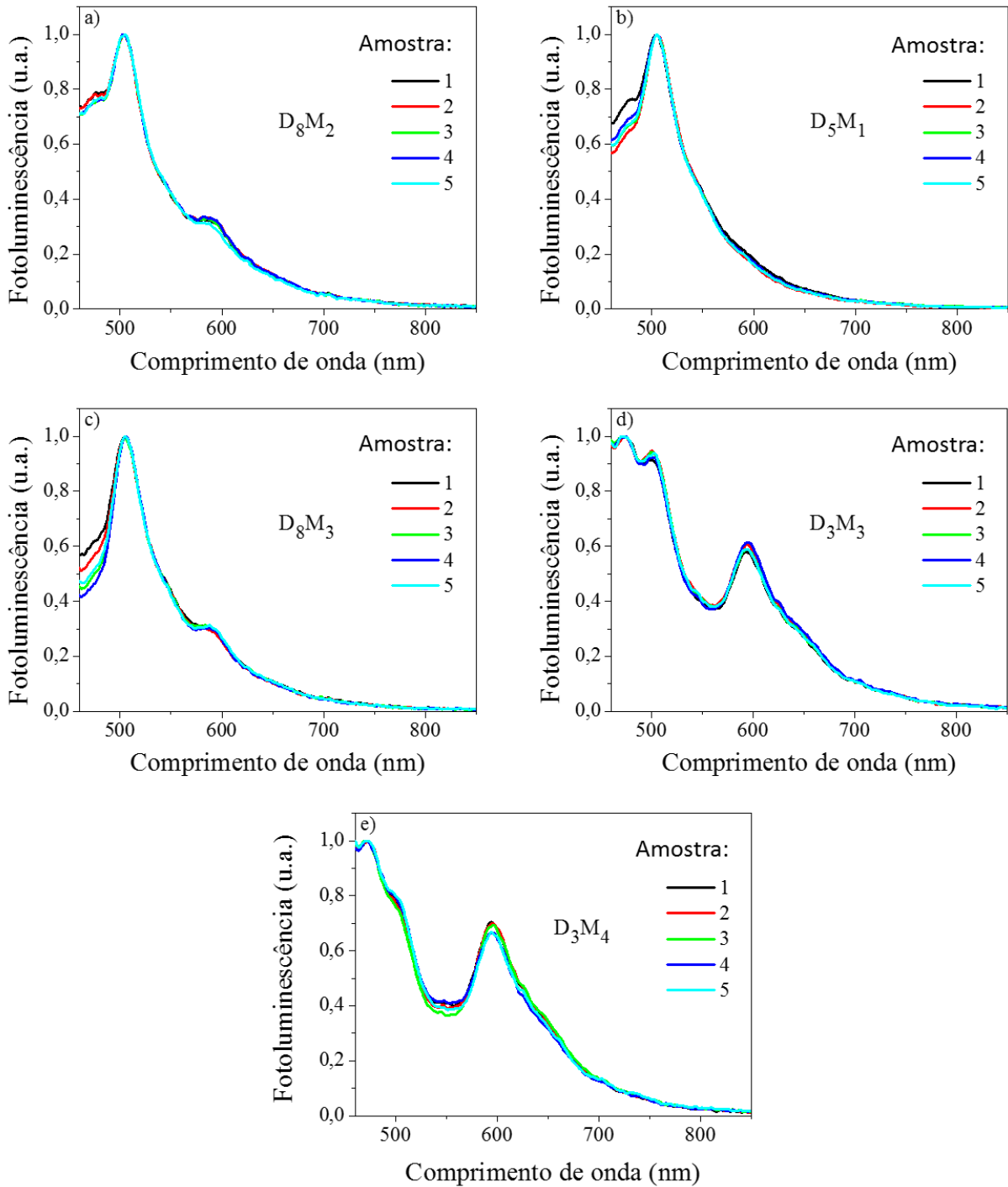


Figura 6. 5: Espectros de fotoluminescência de 5 amostras de cada dispositivo obtido antes da exposição à radiação gama: (a) D_8M_2 ; (b) D_5M_1 ; (c) D_8M_3 ; (d) D_3M_3 e (e) D_3M_4

Na Figura 6.5 observa-se que os dispositivos fabricados apresentam as mesmas características iniciais, ou seja, a confecção destes, mesmo sendo realizada por técnicas bastante simples, produz dispositivos equivalentes, requisito necessário para a produção em escala.

Por fim, verificou-se se os dispositivos apresentam variações em suas propriedades óticas quando armazenados no escuro, à temperatura ambiente, durante um ano. Esse é um bom parâmetro para avaliação do dispositivo com o tempo de armazenamento, ou seja, o tempo de vida. Para tanto, foram obtidos espectros de fotoluminescência de cinco amostras de cada dispositivo e comparados a seus espectros após 1 ano de armazenamento protegidos da luz, como mostra a Figura 6.6.

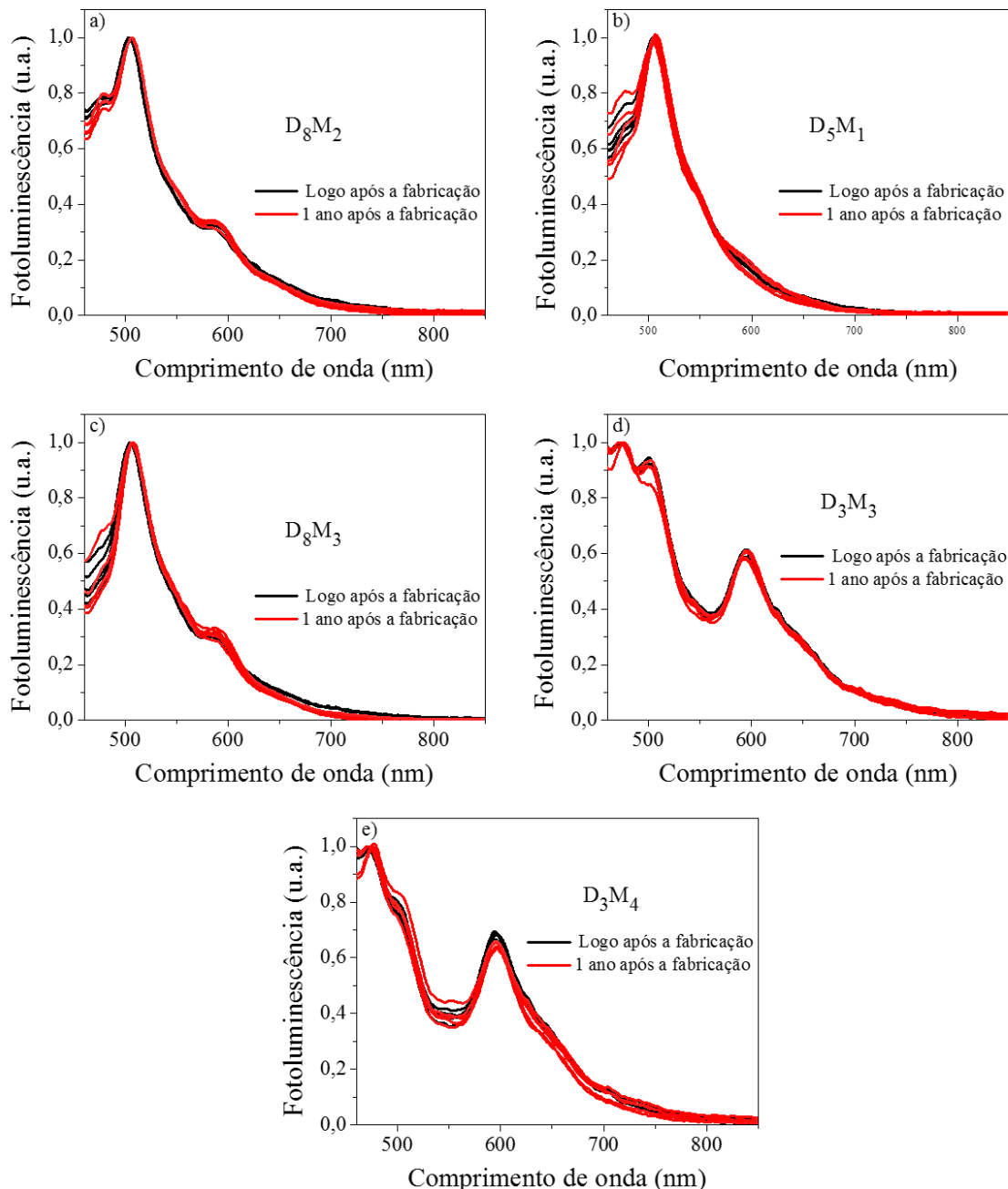


Figura 6. 6: Espectros de fotoluminescência de 5 amostras de cada dispositivo obtido logo após a fabricação e após 1 ano de armazenamento protegidos da luz e sem exposição à radiação gama: (a) D_8M_2 ; (b) D_5M_1 ; (c) D_8M_3 ; (d) D_3M_3 e (e) D_3M_4

Na Figura 6.6 observa-se a que os dispositivos não apresentam variações significativas no espectro de fotoluminescência quando foram armazenados no escuro e a temperatura ambiente por um ano. Em outras palavras, os dispositivos apresentam **estabilidade** de no mínimo um ano se armazenados ao abrigo da luz e de fontes de calor.

Para concluir o estudo dos parâmetros de qualidade do dosímetro é necessário avaliar, no entanto, a equidade: princípio pelo qual se determina o que é justo ou razoável na distribuição do cuidado e de seus benefícios entre os membros de uma população. Esse parâmetro fica aqui como perspectivas de trabalhos futuros.

6.2. Desenvolvimento da Fita Radiocrômica

Para o desenvolvimento do protótipo da fita radiocrômica para monitoramento de processos de irradiação de alimentos, primeiramente, buscou-se o desenvolvimento de uma escala de cores padronizadas a partir da cor apresentada pelos dispositivos discutidos no item anterior após exposição à radiação gama. Essa escala, Figura 6.7, tem como objetivo a comparação da “cor dependente da dose” do dosímetro desenvolvido e foi facilmente obtida por comparação entre as imagens dos dispositivos multicamadas de DY220/MEH-PPV após processo de irradiação e o sistema Pantone® de cores.

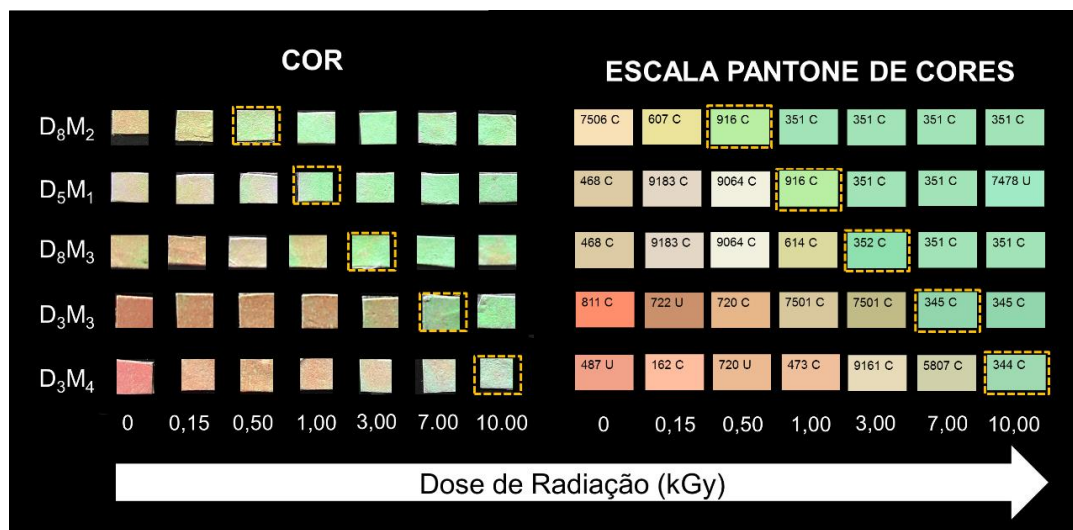


Figura 6.7: Escala de cor padronizada para radiação gama baseada na mudança de cor dos dispositivos multicamadas de DY220/MEH-PPV. À esquerda, imagem da cor real dos dispositivos após exposição à radiação gama e à direita o código Pantone® das cores. As linhas pontilhadas indicam a cor do dispositivo quando a dose estipulada foi alcançada.

Na Figura 6.7, à esquerda, a imagem mostra a mudança de cor real dos dispositivos após exposição a doses de radiação gama iguais a 0; 0,15; 0,50; 1,00; 3,00; 7,00 e 10,0kGy. A imagem à direita mostra o código Pantone® dessas cores. Nota-se que todos os dispositivos não irradiados (0kGy), apresentam uma cor vermelho-laranja, no entanto, a tonalidade da cor muda devido à espessura da camada dos filmes de DY220 ou MEH-PPV. Observa-se ainda a partir dessa escala de cores que a cor do dispositivo se altera para o verde com a exposição à radiação gama, sendo importante destacar que a mudança de cor do vermelho ao verde ocorre em diferentes doses para cada dispositivo, ou seja: 0,50kGy para D₈M₂; 1,00kGy para D₅M₁; 3,00kGy para D₈M₃; 7,00kGy para D₃M₃ e 10,00kGy para D₃M₄.

Este resultado é muito importante pois mostra a possibilidade do desenvolvimento de um dosímetro, na forma de fita radiocrômica, para o monitoramento de processos de irradiação de alimentos com diferentes propósitos. A fita radiocrômica proposta está representado na Figura 6.8.

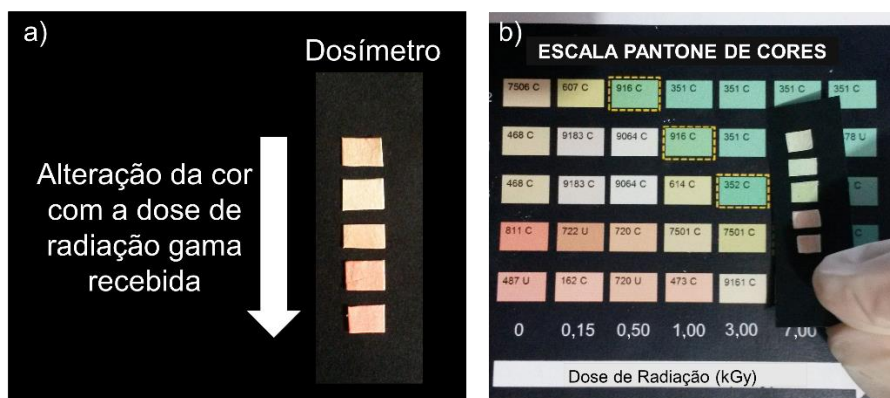


Figura 6. 8: (a) dosímetro proposto na forma de uma fita radiocrômica e; (b) foto mostrando como a fita pode ser utilizada em conjunto com a escala Pantone® de cores.

A ideia através do dosímetro em forma de fita proposto é que uma simples comparação da cor entre o dosímetro utilizado no processo de irradiação e a escala desenvolvida permita que a dose aplicada seja determinada. Ou seja, por comparação da alteração da cor do dosímetro é possível saber se o material recebeu sub ou sobredosagem, ou ainda, se a dose está correta. Esse princípio de funcionamento, como já mencionado, foi baseado no funcionamento de uma fita de pH, contudo, nesse caso, no lugar de pH tem-se dose de radiação. Cada “retângulo” muda para uma cor específica que são comparadas a uma escala impressa, a escala Pantone®.

Realizou-se por fim, uma proposta do produto, Figura 6.9, baseada na fita obtida e a escala Pantone® mostradas na Figura 6.8. Vantagens da utilização desse produto são sobretudo o fácil manuseio e a fácil leitura de dose pelas variações de cor de cada elemento que o compõe.

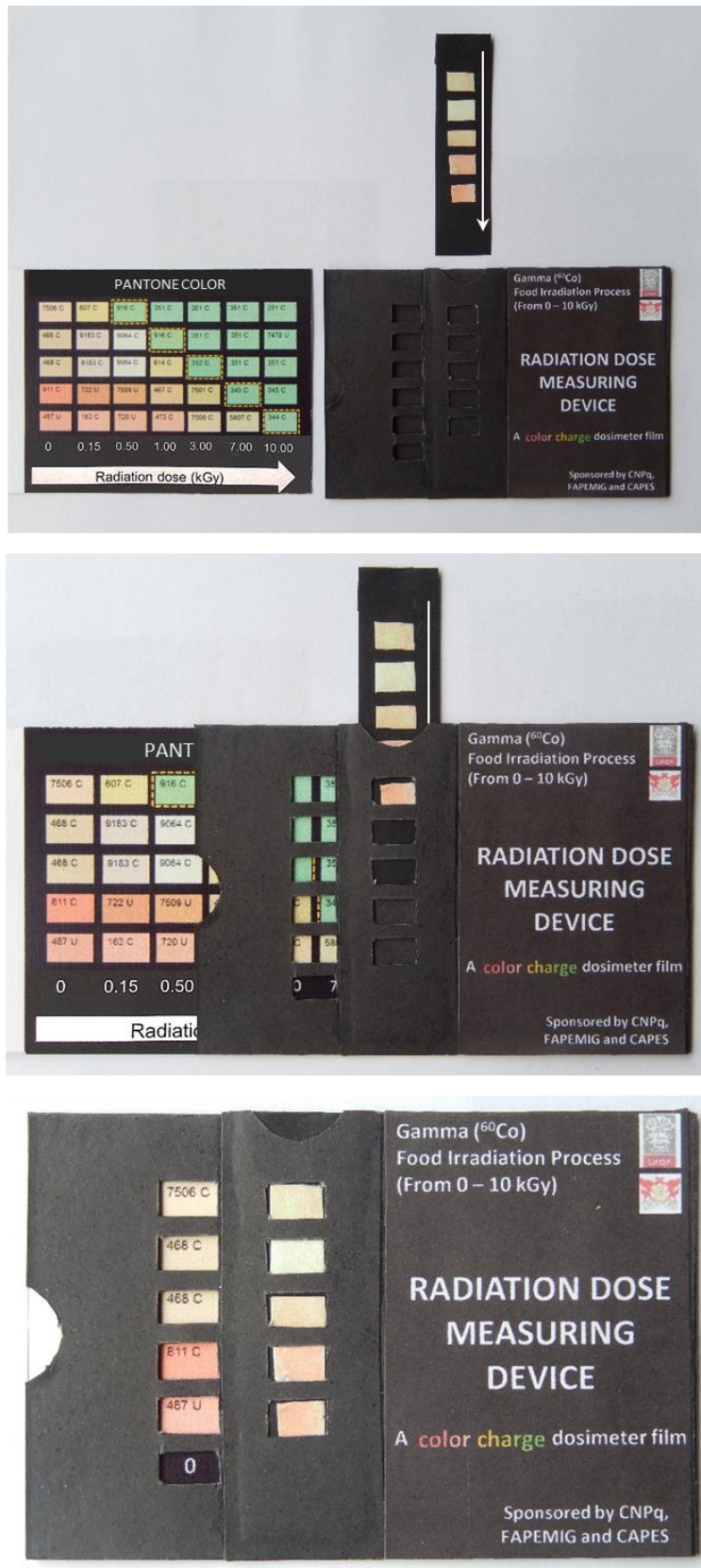


Figura 6. 9: Dispositivo para monitoramento de radiação gama (^{60}Co) obtido com o dosímetro em forma de fita e a escala Pantone® baseado na mudança de cor do sistema em função da dose recebida.

Observa-se pela Figura 6.9 que a Escala Pantone® desenvolvido fica inserida dentro de um envelope com janelas para visualização da fita de cores. Além disso, na parte externa observa-se um compartimento para armazenamento da fita utilizada durante o processo de irradiação. Essa fita deve ser colocada nesse espaço para comparação das cores ao final do processo com as cores da escala Pantone® e verificação da dose alcançada.

Para concluir o estudo do dosímetro é necessário avaliar, no entanto, o desempenho do dosímetro durante condições reais de processamento, além da adequação de dispositivos que respondam a doses intermediárias às obtidas nesse trabalho para completar a fita do dosímetro. Estes aspectos são deixados, assim como o estudo de equidade, como perspectivas de trabalhos futuros.

Portanto, esses resultados corroboram a ideia de um novo dosímetro, de fácil leitura, baixo custo, fácil operação e de leitura em tempo real para monitoramento, controle e garantia da qualidade de processos de irradiação de alimentos.

6.3. Conclusão parcial dos resultados

- Está claro a partir desses resultados que a taxa de mudança de cor dos dispositivos pode ser alterada manipulando-se o número de camadas de cada filme permitindo o desenvolvimento de um dispositivo para cada dose de radiação gama;
- Os dispositivos mostraram características que demonstram seis dos sete pilares da qualidade, a saber, eficácia, eficiência, efetividade, otimização, aceitabilidade e legitimidade, além de reprodutibilidade, estabilidade, linearidade e faixa de operação satisfatória para o monitoramento de processos de irradiação de alimentos;
- A fita radiocrômica obtida cumpre com o objetivo principal deste trabalho que era o desenvolvimento de um dosímetro tipo fita radiocrômica impressa de polímero luminescente. Além disso, apresentam ainda as vantagens de fácil leitura, baixo custo, fácil operação e de leitura em tempo real para monitoramento baixas (< 1kGy) e médias (de 1 a 10kGy) doses de radiação gama (^{60}Co). A Figura 6.10 resume as aplicações do dispositivo obtido para essas diferentes doses estudadas.

Um dispositivo:

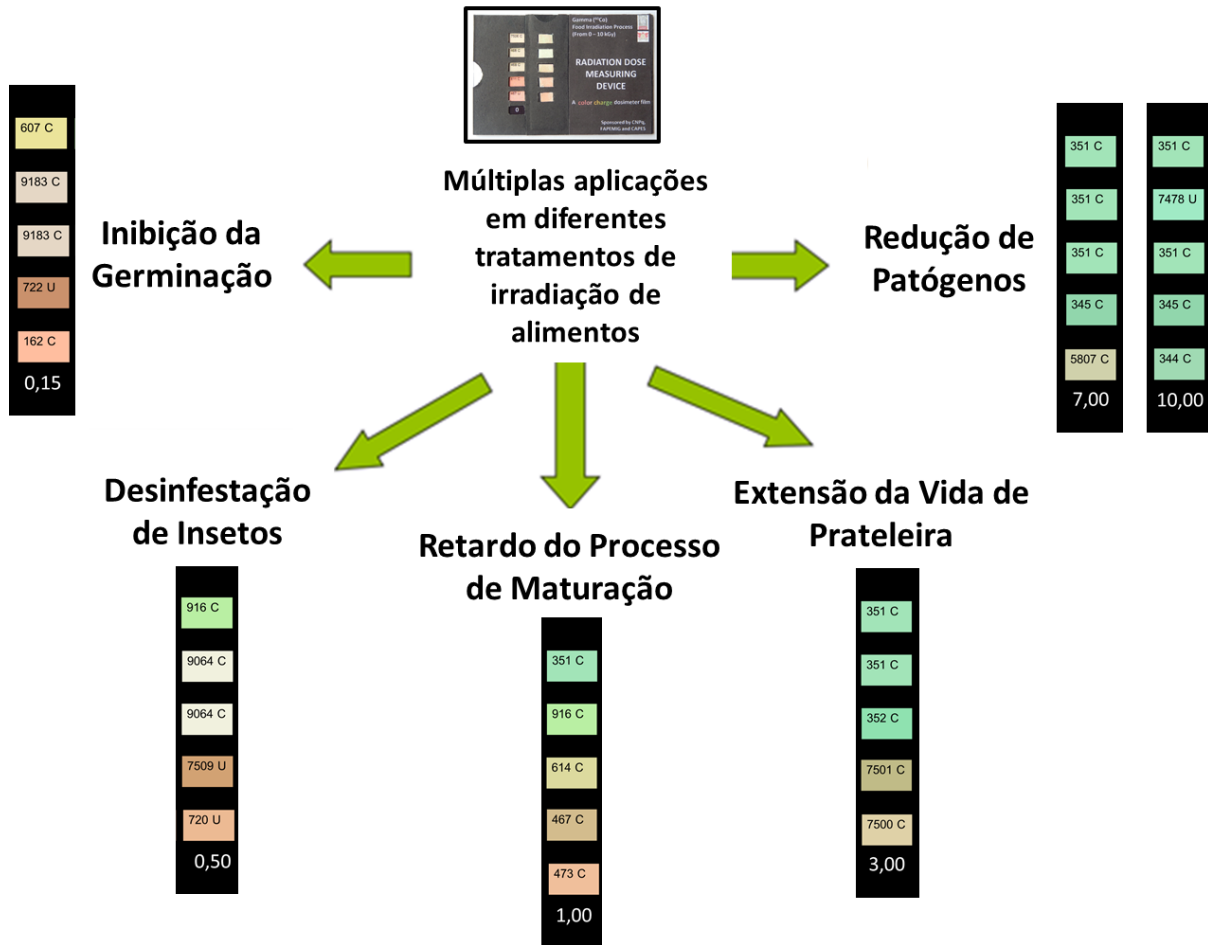


Figura 6. 10: Esquema representando o dispositivo e as múltiplas aplicações da fita desenvolvida para o monitoramento de processos de irradiação de alimentos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados e caracterizados filmes multicamadas a partir de ftalocianina de cobre - DY220 ($C_{32}Cl_{16}CuN_8$) e do polímero luminescente poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] - MEH-PPV (OC_1OC_6 -PPV), para avaliação das variações nas propriedades óticas e cores desses dispositivos quando expostos à radiação gama. As doses utilizadas foram aquelas comumente utilizadas em processos de irradiação de alimentos ($< 10,0kGy$). Essas informações por fim, foram utilizadas para o desenvolvimento de um dosímetro para monitoramento, controle e garantia da qualidade de processos de irradiação de alimentos. Neste contexto, as principais conclusões desse trabalho:

- Os resultados obtidos no trabalho permitiram a seleção de materiais como o ECOFLEX®, o DY220 e o MEH-PPV para o desenvolvimento de uma fita radiocrômica impressa em substrato de papel que permite o controle e monitoramento de processos de irradiação de alimentos;
- A técnica de deposição que resultou em um filme de menor espessura, como a rotogravura, possibilitou a obtenção de dispositivos com alteração de cor nas doses de radiação gama estudadas;
- Os espectros de fotoluminescência dos dispositivos radiocrômicos apresentam redução na intensidade e deslocamentos para menores comprimentos de onda em função da exposição à radiação gama. Essas alterações resultam na mudança de cor do material e podem ser utilizadas para o desenvolvimento de dosímetros de radiação;
- O dosímetro funciona como um sinal de trânsito onde o vermelho representa a ausência de exposição do material à radiação, enquanto o laranja-amarelo que o processo está em andamento e, por fim o verde, que a dose recomendada foi atingida;
- A velocidade das alterações das propriedades óticas dos dispositivos depende do número de camada de cada filme que compõe o dispositivo. Seguindo a relação entre número de camadas do filme vermelho e o número de camadas do filme verde (LR/LG), esse parâmetro pode ser controlado e utilizados para a obtenção de dispositivos com resposta à dose necessária para determinada aplicação;
- A fita propicia o controle de um número de variáveis maior do que o encontrado em um dosímetro de uma única cor, ou seja, em vez de analisar a curva dose-cor de um único

dosímetro, a investigação se dá em vários dosímetros que compõem a fita, cada qual ajustado para responder a uma dose específica.

- Os dispositivos mostraram características que demonstram seis dos sete pilares da qualidade (eficácia, eficiência, efetividade, otimização, aceitabilidade e legitimidade), além de reprodutibilidade, estabilidade, linearidade e faixa de operação satisfatória para o processo de irradiação de alimentos;
- Vantagens da utilização do dosímetro proposto são: fácil leitura, baixo custo, fácil operação e leitura em tempo real.

Destaca-se ainda que uma das grandes contribuições desse trabalho foi desenvolver um dispositivo que tem sua curva dose-resposta ajustável de acordo com o número de camadas de dois materiais. Isso permite ajustar a sua funcionalidade a uma dada aplicação na indústria de alimentos, podendo, inclusive, auxiliar no controle de super ou subdosagens. Sem dúvida esse trabalho contribui para correlacionar o uso de técnicas de deposição e de fabricação de novos dispositivos poliméricos com as necessidades da indústria de alimentos. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho demonstram, pela primeira vez, que, dosímetros obtidos a partir de dispositivos multicamadas de DY220/MEH-PPV em substrato de papel podem ser utilizados como dosímetros de radiação gama (^{60}Co) para monitoramento, controle e garantia da qualidade de processos de irradiação de alimentos com doses menores que 10kGy.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR, B. H. M. G. **Food irradiation: fiction and reality**. Brazil: 43 p. 1991.
- [2] DIEHL, J. F. Food irradiation—past, present and future. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 211-215, 2002.
- [3] WHO. **Expert Committee. Wholesomeness of Irradiated Food: Report of a Joint Fao-iaea-who** Geneva. WHO Technical Report Series 659: 36 p. 1981.
- [4] BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o Regulamento Técnico para Irradiação de Alimentos. Resolução R.D.C. nº. 21, de 26 de janeiro de 2001.**: Diário Oficial da União, Brasília: 35 p. 2001.
- [5] FARKAS, J.; MOHÁCSI-FARKAS, C. History and future of food irradiation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 2, p. 121-126, 2011.
- [6] PODADERA, P. **Estudo das propriedades do açúcar líquido invertido processado com radiação gama e feixe de elétrons**. 2007. 108 páginas. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [7] SANTOS, A. F.; VIZEU, D. M.; DESTRO, M. T.; FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. Determinação da dose de radiação gama para reduzir a população de *Salmonella spp* em Carne de Frango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 200-205, 2003.
- [8] OLIVEIRA, K. C. F. D.; SOARES, L. P.; MOREIRA, A.; ALVES. IRRADIAÇÃO DE ALIMENTOS: EXTENSÃO DA VIDA ÚTIL DE FRUTAS E LEGUMES. **Saúde & Ambiente em Revista**, v. 7, n. 2, p. 52-57, 2012.
- [9] CENA. Irradiação de Alimentos. Disponível em: < <http://www.cena.usp.br/irradiacao/irradiacaoalimentos.htm> >. Acesso em: 15/12/2015.
- [10] HEALTH, FOOD AND AGRICULTURE. Disponível em: < <http://www.barc.gov.in/randd/hfa.html> >. Acesso em: 15/12/2015.
- [11] OGUNDIMU, A. Is It Safe To Consume Irradiated Foods? . Disponível em: < <http://www.foodsng.com/is-it-safe-to-consume-irradiated-foods-answers/> >. Acesso em: 15/12/2015.
- [12] DIEHL, J. F. **Safety of irradiated foods**. 2nd edition. New York. EC: Marcel Dekker, 1995. 450p
- [13] MCLAUGHLIN, W.; MILLER, A.; FIDAN, S.; PEJTERSEN, K.; PEDERSEN, W. B. Radiochromic plastic films for accurate measurement of radiation absorbed dose and dose distributions. **Radiation Physics and Chemistry (1977)**, v. 10, n. 2, p. 119-127, 1977.

- [14] BUENFIL-BURGOS, A.; URIBE, R.; DE LA PIEDAD, A.; MCLAUGHLIN, W.; MILLER, A. Thin plastic radiochromic dye films as ionizing radiation dosimeters. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 325-332, 1983.
- [15] MILLER, A.; BATSBERG, W.; KARMAN, W. A new radiochromic thin-film dosimeter system. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 491-496, 1988.
- [16] **ISO/ASTM (International Standards Organization, American Society for Testing and Materials). Practice for the Use of a Radiochromic Film Dosimetry System. ISO/ASTM 51275.** ISO/ASTM International 2013, Switzerland: 6 p. 2013.
- [17] DEVIC, S. Radiochromic film dosimetry: past, present, and future. **Physica medica**, v. 27, n. 3, p. 122-134, 2011.
- [18] **ISO/ASTM (International Standards Organization, American Society for Testing and Materials). Practice for Use of Cellulose Triacetate Dosimetry Systems. ISO/ASTM 51650.** ISO/ASTM International 2013, Switzerland: 6 p. 2013.
- [19] MCLAUGHLIN, W. L.; BA, W.-Z.; CHAPPAS, W. J. Cellulose diacetate film dosimeters. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 481-490, 1988.
- [20] TAMURA, N.; TANAKA, R.; MITOMO, S.; MATSUDA, K.; NAGAI, S. Properties of cellulose triacetate dose meter. **Radiation Physics and Chemistry (1977)**, v. 18, n. 5, p. 947-956, 1981.
- [21] KHAN, H. M.; ANWER, M.; CHAUDHRY, Z. S. Dosimetric characterisation of aqueous solution of brilliant green for low-dose food irradiation dosimetry. **Radiation physics and chemistry**, v. 63, n. 3, p. 713-717, 2002.
- [22] EBRAHEEM, S.; BESHIR, W.; EID, S.; SOBHY, R.; KOVACS, A. Spectrophotometric readout for an alanine dosimeter for food irradiation applications. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 67, n. 3, p. 569-573, 2003.
- [23] NILEKANI, S.; GUPTA, B. Threonine-FX dosimeter for food irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 70, n. 6, p. 697-705, 2004.
- [24] KHAN, H. M.; NAZ, S. Aqueous solution of basic fuchsin as food irradiation dosimeter. **Nuclear Science and Techniques**, v. 18, n. 3, p. 141-144, 2007.
- [25] KHAN, H.; TABASSUM, S.; WAHID, M. Characterization of aqueous solution of cresol red as food irradiation dosimeter. **Journal of radioanalytical and nuclear chemistry**, v. 280, n. 3, p. 635-641, 2009.
- [26] KHAN, H. M.; NAZ, S.; TABASSUM, S. Dosimetric characteristics of aqueous solution of crystal violet for applications in food irradiation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 289, n. 1, p. 225-229, 2011.

- [27] EHLERMANN, D. Validation of a label dosimeter for food irradiation applications by subjective and objective means. **Applied radiation and isotopes**, v. 48, n. 9, p. 1197-1201, 1997.
- [28] Harwell Gammachrome YR TMDosimeters. Disponível em: < <http://www.harwell-dosimeters.co.uk/harwell-gammachrome-yr-dosimeters/> >. Acesso em: 18/08/2015.
- [29] SILVA, M.; NOVAIS, S.; SILVA, E.; SCHIMITBERGER, T.; MACEDO, Z.; BIANCHI, R. CdWO₄-on-MEH-PPV: PS as a candidate for real-time dosimeters. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2, p. 317-319, 2012.
- [30] SCHIMITBERGER, T.; FERREIRA, G. R.; SARAIVA, M. F.; BIANCHI, A. G. C.; BIANCHI, R. F. X-ray dose detector based on color changing of light-emitting polymer-metal complex hybrid material. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 168, p. 131-137, 2012.
- [31] SCHIMITBERGER, T.; FERREIRA, G. R.; SOUZA, C. D. J. D.; SILVA, M. D. M.; SARAIVA, M. F.; BIANCHI, R. F. Detector de Radiação Orgânico e Inteligente para Raios X de Uso em Radioterapia Clínica. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 9, n. 1, p. 48-52, 2012.
- [32] SCHIMITBERGER, T.; FERREIRA, G.; AKCELRUD, L.; SARAIVA, M.; BIANCHI, R. X-rays sensing properties of MEH-PPV, Alq₃ and additive components: A new organic dosimeter as a candidate for minimizing the risk of accidents of patients undergoing radiation oncology. **Medical engineering & physics**, v. 35, n. 1, p. 140-144, 2013.
- [33] ROLLAND, J. P.; MOUREY, D. A. Paper as a novel material platform for devices. **MRS Bulletin**, v. 38, n. 04, p. 299-305, 2013.
- [34] FILHO, T. L.; TEIXEIRA, L. J. Q.; ROCHA, C. T. D.; FERREIRA, G. A. M.; SOUZA, M. C. D. ENERGIA IONIZANTE NA CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS: REVISÃO. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 243-254, 2012.
- [35] Modelo de Irradiador com Fonte de Cobalto 60. Disponível em: < <http://www.cena.usp.br/irradiacao/irradiador.htm> >. Acesso em: 17/10/2014.
- [36] OLSEN, D. Irradiation of food. Scientific status summary. **Food technology**, v. 52, n. 1, p. 56-62, 1998.
- [37] SILVA, A. C. D. O. **Efeito da radiação gama sobre lipídios, microbiota contaminante e validade comercial do leite cru integral refrigerado e sobre características sensoriais do leite pasteurizado integral refrigerado**. 2008. 89 páginas. Tese (Doutorado em Medicina Veterinária. Área de concentração: Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal), Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ.
- [38] LOUREIRO, C. F. C. L. **Radiação ionizante da mamografia: diagnóstico ou indução ao câncer?** 2011. 77 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica. Área de concentração: Engenharia Biomédica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

- [39] FARKAS, J. Irradiation for better foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, n. 4, p. 148-152, 2006.
- [40] JUNIOR, M. F.; VITAL, H. D. C. Irradiação. Disponível em: < http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000fjlb22hl02wyiv80sq98yq94hs31y.html >. Acesso em: 15/12/2015.
- [41] FELLOWS, P. J.; OLIVEIRA, F. C.; RUBENSAN, J. M.; NITZKE, J. A.; THYS, R. C. **S. Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2ª edição. Porto Alegre: Artmed, 2006. 206p
- [42] CAMARGO, A. C. D.; WALDER, J. M. M. Divulgação da tecnologia de irradiação de alimentos e outros materiais - Efeitos nos Alimentos. 2007. Disponível em: < <http://www.cena.usp.br/irradiacao/efeitos.htm> >. Acesso em: 21/10/2014.
- [43] BERNARDES, D. M. L. **Avaliação de métodos de identificação de especiarias e vegetais desidratados submetidos à radiação gama**. 1996. 90p Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo São Paulo.
- [44] SATOMI, L. C.; SORIANI, R. R.; PINTO, T. D. J. A. Decontamination of vegetal drugs using gama irradiation and ethylene oxide: microbial and chemical aspects. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 4, p. 445-450, 2005.
- [45] SJÖBERG, A. M.; MANNINEN, M.; PINNIOJA, S.; HONKANEN, E.; LATVA-KALA, K. Irradiation of spices and its detection. **Food Reviews International**, v. 7, n. 2, p. 233-253, 1991.
- [46] FARKAS, J. Radiation treatment of spices. **Prehrambeno-tchnoL Bbchnol**, v. 3, n. 3, p. 4, 1992.
- [47] SÁDECKÁ, J. Irradiation of spices-a review. **Czech J. Food Sci**, v. 25, n. 5, p. 231-242, 2007.
- [48] YILMAZ, H.; ŞANLIER, N. Irradiation of spice. **GIDA-Journal of Food**, v. 39, n. 2, p. 111-118, 2014.
- [49] OLIVEIRA, L.; MEDEIROS, I. M. M. A.; ZAMBONI, C. B.; MASCHIO, M. A. A física e a irradiação de alimentos. In: (Ed.). **XVI Simpósio Nacional de Ensino de Física**. Rio de Janeiro: Anais do XVI SNEF, 2005.
- [50] ORNELLAS, C. B. D.; GONÇALVES, M. P. J.; SILVA, P. R.; MARTINS, R. T. Atitude do consumidor frente à irradiação de alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 211-213, 2006.
- [51] COMMISSION, C. A. Codex general standard for the labelling of prepackaged foods. **CODEX STAN 1-1985, Revised 1-1991**, p. 1-11, 1999.
- [52] EHLERMANN, D. A. The RADURA-terminology and food irradiation. **Food control**, v. 20, n. 5, p. 526-528, 2009.

- [53] KUME, T.; FURUTA, M.; TODORIKI, S.; UENOYAMA, N.; KOBAYASHI, Y. Status of food irradiation in the world. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 222-226, 2009.
- [54] KUME, T.; TODORIKI, S. Food irradiation in Asia, the European Union, and the United States: a status update. **Radioisotopes**, v. 62, n. 5, p. 291-299, 2013.
- [55] CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Questões Mais Frequentes Sobre a Irradiação de Alimentos. Disponível em: < <http://www.cdtn.br> >. Acesso em: 24/09/2013.
- [56] UFF. Irradiação de Alimentos. Disponível em: < <http://www.uff.br/irradiacao/faq.htm> >. Acesso em: 15/03/2016.
- [57] PEROZZI, M. Irradiação: tecnologia boa para aumentar exportações de frutas. **Inovação Uniemp**, v. 3, n. 5, p. 42-44, 2007.
- [58] LEAL, A. S.; KRAMBROCK, K.; GUEDES, K.; RODRIGUES, R. R. Ressonância Paramagnética eletrônica–RPE aplicada à análise de especiarias irradiadas (com radiação gama). **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 24, n. 3, p. 427-430, 2004.
- [59] CHAUHAN, S. K.; KUMAR, R.; NADANASABAPATHY, S.; BAWA, A. Detection methods for irradiated foods. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 8, n. 1, p. 4-16, 2009.
- [60] STEVENSON, M.; STEWART, E. Identification of irradiated food: the current status. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 46, n. 4, p. 653-658, 1995.
- [61] FAN, X.; SOMMERS, C. H. **Food irradiation research and technology**. 2^a ed. USA: Wiley-Blackwell, 2012. 472p
- [62] MCLAUGHLIN, W. L.; DESROSIERS, M. F. Dosimetry systems for radiation processing. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 46, n. 4, p. 1163-1174, 1995.
- [63] Ashland. Disponível em: < <http://www.ashland.com/products/sterin-insect-irradiation-indicators> >. Acesso em: 30/07/2013.
- [64] MCLAUGHLIN, W.; MILLER, S.; SAYLOR, M.; KOVACS, A.; WOJNAROVITS, L. A preliminary communication on an inexpensive mass-produced high-dose polymeric dosimeter based on optically-stimulated luminescence. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 247-253, 1999.
- [65] MCLAUGHLIN, W.; PUHL, J.; KOVÁCS, A.; BARANYAI, M.; SLEZSÁK, I.; SAYLOR, M.; SAYLOR, S.; MILLER, S.; MURPHY, M. Sunna dosimeter: an integrating photoluminescent film and reader system; work in progress. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 767-771, 1999.
- [66] KOVACS, A.; BARANYAI, M.; WOJNAROVITS, L.; MCLAUGHLIN, W.; MILLER, S.; MILLER, A.; FUOCHI, P.; LAVALLE, M.; SLEZSÁK, I. Application of the Sunna dosimeter film in gamma and electron beam radiation processing. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 691-695, 2000.

- [67] KOVÁCS, A.; BARANYAI, M.; WOJNÁROVITS, L.; MILLER, S.; MURPHY, M.; MCLAUGHLIN, W. L.; SLEZSÁK, I.; KOVÁCS, A. Applicability of the Sunna dosimeter for food irradiation control. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 777-780, 2002.
- [68] MURPHY, M. K.; MILLER, S. D.; KOVÁCS, A.; MCLAUGHLIN, W. L.; SLEZSAK, I. Characterization of a new photo-fluorescent film dosimeter for high-radiation dose applications. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 751-754, 2002.
- [69] MAI, H. H.; DUONG, N. D.; KOJIMA, T. Dyed polyvinyl chloride films for use as high-dose routine dosimeters in radiation processing. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 69, n. 5, p. 439-444, 2004.
- [70] FERREIRA, H. P. **Modificação de poli (fluoreto de vinilideno) induzida por radiação gama para aplicação como compósito ionomérico de metal-polímero**. 2011. 98p Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo São Paulo.
- [71] AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1ª ed. Editora Manole Ltda, 2007. 288p
- [72] NOGUEIRA, D. J. D. S.; SILVA, A. L. B. B. E.; DA SILVA, E. O. **Introdução a Polímeros**. Mato Grosso: GPNM, 2000. 27p
- [73] BATHISTA, A. L. B.; DA SILVA, S. E. O. Conhecendo Materiais Poliméricos. p. 86p, 2003. Disponível em: < http://www.livrosgratis.com.br/arquivos_livros/ea000223.pdf >. Acesso em: 25/07/2013.
- [74] SILVA, M. D. R. **Influência da radiação gama em filmes de PPV e PTHT: caracterização óptica e elétrica**. 2009. 116p Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [75] CHIANG, C. K.; FINCHER JR, C.; PARK, Y.; HEEGER, A.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.; GAU, S.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- [76] ALVES, M. C. O. **Estudo de soluções de MEH-PPV em dosimetria de radiação gama**. 2008. 109p. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP.
- [77] HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, p. 55-63, 1998.
- [78] SILVA, M. D. M. **Sensor Orgânico para Controle da Fototerapia Neonatal**. 2011. 117p Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG.

- [79] DE VASCONCELOS, C. K.; FERREIRA, G. R.; BIANCHI, R. F. Desenvolvimento e Caracterização de Sensor de Acúmulo de Dose de Radiação Azul Polimérico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 14-18, 2010.
- [80] BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 141p (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP.
- [81] BAZANI, D. L. M. **Caracterização de polímeros semicondutores para o uso em sensores de radiação gama**. 2008. 56p (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [82] SCHIMITBERGER, T. **Avaliação de dosímetro orgânico inteligente para aplicação em radioterapia**. 2011. 128p (Mestre em Engenharia de Materiais). Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG.
- [83] BORGES, C. A. M. **Efeitos de interface sobre as propriedades ópticas de polímeros conjugados**. 2005. 142p. Tese (Doutorado em Física Aplicada). Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos - SP.
- [84] LEO, K. What are organic semiconductors. Disponível em: <http://www.iapp.de/orgworld/?Basics:What_are_organic_semiconductors>. Acesso em: 16/08/2013.
- [85] DE OLIVEIRA, H. P.; COSSIELLO, R. F.; ATVARIS, T. D.; AKCELRUD, L. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química nova**, v. 29, n. 2, p. 277, 2006.
- [86] COSSIELLO, R. D. F. **Eletroluminescência e Morfologia de Blendas Poliméricas: Copolímeros Iônicos de SAA e Blendas com MEH-PPV**. 2007. 130p Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas -SP.
- [87] SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. **Annual review of physical chemistry**, v. 54, n. 1, p. 141-172, 2003.
- [88] MARLETTA, A. **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**. 2001. 182p Tese (Doutorado em Física Básica). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP.
- [89] BIANCHI, R. F.; SCHIMITBERGER, T.; DE VASCONCELOS, C. K. B.; FERREIRA, G. R. **Method for producing an intelligent label, intelligent label and uses thereof, method for preparing solutions in ampoules, solutions and compositions based on conjugated polymers, and electronic device for monitoring radiation doses**: U.S. Patent Application. US 20120313268 A1 13 dez. 2012.
- [90] FRANÇA, F. L. **Dispositivo fotônico orgânico para monitoramento de UVC**. 2011. 80p Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG.

- [91] BRADLEY, D. Precursor-route poly (p-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. **Journal of physics D: Applied physics**, v. 20, n. 11, p. 1389, 1987.
- [92] BURROUGHES, J.; BRADLEY, D.; BROWN, A.; MARKS, R.; MACKAY, K.; FRIEND, R.; BURNS, P.; HOLMES, A. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539-541, 1990.
- [93] CHENG, Y.-J.; YANG, S.-H.; HSU, C.-S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, p. 5868-5923, 2009.
- [94] CORREIA, H. M. G. **Teoria de processos em materiais orgânicos e biológicos**. 2007. 187p Tese (Doutorado em Ciências). Departamento de Física, Universidade do Minho, Braga - Portugal.
- [95] BIANCHI, R. F.; BALOGH, D. T.; TINANI, M.; FARIA, R. M.; IRENE, E. A. Ellipsometry study of the photo-oxidation of poly [(2-methoxy-5-hexyloxy)-p-phenylenevinylene]. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 6, p. 1033-1041, 2004.
- [96] SILVA, E. A. B.; BORIN, J. F.; NICOLUCCI, P.; GRAEFF, C. F.; NETTO, T. G.; BIANCHI, R. F. Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 13, p. 131902-131902-3, 2005.
- [97] DE VASCONCELOS, C. K.; BIANCHI, R. F. Polímeros luminescentes como sensores de radiação não ionizante: aplicação em fototerapia neonatal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 325, 2007.
- [98] FERREIRA, G. R.; DE VASCONCELOS, C. K. B.; BIANCHI, R. F. Design and characterization of a novel indicator dosimeter for blue-light radiation. **Medical physics**, v. 36, n. 2, p. 642-644, 2009.
- [99] ROCCO, M. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FTALOCIANINA SOBRE COBRE. **Química Nova**, v. 17, p. 5, 1994.
- [100] TOMA, H. E.; DA SBOINIFACIO, L.; ANAISSI, F. J. Da cor à cor inexistente: uma reflexão sobre espectros eletrônicos e efeitos cromáticos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 897, 2005.
- [101] KITAGAWA, I. L. **Caracterização por espectroscopia vibracional de filmes Layer-by-Layer contendo ftalocianina, polímeros condutores e gomas naturais**. 2009. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente - SP.
- [102] MCKEOWN, N. B. **Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function**. Cambridge University Press, 1998.
- [103] MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**, v. 27, n. 1, p. 2-18, 2006.
- [104] DE JESUS, C. G. **Filmes automontados do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e ftalocianina de cobre obtidos pela técnica LbL: preparação**,

- caracterização e aplicações.** 2009. 99p. Dissertação (Mestrado em química Aplicada). Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.
- [105] DING, H.; PARK, K.; GREEN, K.; GAO, Y. Electronic structure modification of copper phthalocyanine (CuPc) induced by intensive Na doping. **Chemical Physics Letters**, v. 454, n. 4, p. 229-232, 2008.
- [106] DOS SANTOS, A. C. V. **Uso de técnicas eletroanalíticas em fluxo no estudo da adsorção de Cd (II), Pb (II) e Cu (II) em vermiculita visando tratamento alternativo para efluentes da indústria de tintas.** 2006. 93p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [107] TREACHER, K. E.; CLARKSON, G. J.; ALI-ADIB, Z.; MCKEOWN, N. B. Solvent cast films derived from amphiphilic phthalocyanines: an alternative to the Langmuir–Blodgett technique for the preparation of ordered multilayer films. **Chem. Commun.**, n. 1, p. 73-75, 1996.
- [108] SØNDERGAARD, R. R.; HÖSEL, M.; KREBS, F. C. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 51, n. 1, p. 16-34, 2013.
- [109] KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 394-412, 2009.
- [110] ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. D. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 223-228, 2003.
- [111] ZARPELON, F. **Preparação, caracterização e aplicação de filmes finos de PAH/PAA com nanopartículas de prata no tratamento microbiológico de efluentes industriais para reuso.** 2014. 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- [112] DA SILVA, S. D. F. C.; MARLETTA, A.; RABELO, A. C.; SILVA, R. A. PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELÉTRICA DE TRANSISTOR DE EFEITO FERROELÉTRICOS. **Horizonte Científico**, v. 6, n. 2, 2012.
- [113] HERIOT, S. Y.; JONES, R. A. An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer-blend films. **Nature materials**, v. 4, n. 10, p. 782-786, 2005.
- [114] MITZI, D. B.; KOSBAR, L. L.; MURRAY, C. E.; COPEL, M.; AFZALI, A. High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating. **Nature**, v. 428, n. 6980, p. 299-303, 2004.
- [115] CHANG, Y.-H.; TSENG, S.-R.; CHEN, C.-Y.; MENG, H.-F.; CHEN, E.-C.; HORNG, S.-F.; HSU, C.-S. Polymer solar cell by blade coating. **Organic Electronics**, v. 10, n. 5, p. 741-746, 2009.

- [116] TSAI, P.-T.; TSAI, C.-Y.; WANG, C.-M.; CHANG, Y.-F.; MENG, H.-F.; CHEN, Z.-K.; LIN, H.-W.; ZAN, H.-W.; HORNG, S.-F.; LAI, Y.-C. High-efficiency polymer solar cells by blade coating in chlorine-free solvents. **Organic Electronics**, v. 15, n. 4, p. 893-903, 2014.
- [117] TSENG, S.-R.; MENG, H.-F.; LEE, K.-C.; HORNG, S.-F. Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 15, p. 153308, 2008.
- [118] DAVARD, F.; DUPUIS, D. Flow visualisation experiments in a blade coating process. **Journal of non-newtonian fluid mechanics**, v. 93, n. 1, p. 17-28, 2000.
- [119] TRACTON, A. A. **Coatings technology handbook**. 3 ed. U.S.: CRC Press, 2006. 936 p.
- [120] NAGATA, R.; YOKOYAMA, K.; CLARK, S. A.; KARUBE, I. A glucose sensor fabricated by the screen printing technique. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 10, n. 3, p. 261-267, 1995.
- [121] PARDO, D. A.; JABBOUR, G. E.; PEYGHAMBARIAN, N. Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices. **Advanced Materials**, v. 12, n. 17, p. 1249-1252, 2000.
- [122] SHAHEEN, S. E.; RADSPINNER, R.; PEYGHAMBARIAN, N.; JABBOUR, G. E. Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 18, p. 2996-2998, 2001.
- [123] NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por “silk-screen”. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 614-629, 1998.
- [124] ATHAVALE, S. Multi Layer Composite Films. 2010. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/ashrikant58/02multi-layer-composite-films>>. Acesso em: 12/01/2015.
- [125] EDI. Nordson Extrusion Dies Industries. Die Innovations Are Key to ‘Next-Generation’ Barrier Packaging. EDI Advances XVI., Wisconsin, USA, 2007. Disponível em: <<http://www.plasticsnet.com/doc/edi-receives-patent-for-flat-die-design-0001>>. Acesso em: 12/01/2015.
- [126] CAGNANI, L. D. **Desenvolvimento e fabricação de protótipo de impressão roll-to-roll para estudos de produção em série de dispositivos orgânicos**. 2013. 123p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [127] LIMA, L. R. D. **Design de embalagem flexíveis para impressão em rotogravura**. 2004. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [128] PUETZ, J.; AEGERTER, M. A. Direct gravure printing of indium tin oxide nanoparticle patterns on polymer foils. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 14, p. 4495-4501, 2008.

- [129] ECHART. Gravure Printing. Disponível em: < <http://www.eckart.net/markets/graphic-arts/printing-process/gravure-printing.html> >. Acesso em: 13/01/2015.
- [130] KITANO, T.; MAEDA, Y.; AKASAKA, T. Preparation of transparent and conductive thin films of carbon nanotubes using a spreading/coating technique. **Carbon**, v. 47, n. 15, p. 3559-3565, 2009.
- [131] ADHESIVE COATING EQUIPMENT., Disponível em: < <http://www.holoeast.com/machines/coating/adhesive-coating-Meyer-Bar.html> >. Acesso em: 29/08/2013.
- [132] 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.
- [133] LEACH, R. H.; PIERCE, R. J.; HICKMAN, E. P.; MACKENZIE, M. J.; SMITH, H. G. **The printing ink manual**. Fifth edition. Netherlands: Springer, 2007. 993p.
- [134] MARTIN, P. M. **Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology**. Third Edition. Oxford: William Andrew, 2010. 936p.
- [135] Organic Materials. Disponível em: < <http://physics.unifr.ch/fr/page/135/> >. Acesso em: 18/08/2015.
- [136] YU, K. CdSe Magic-Sized Nuclei, Magic-Sized Nanoclusters and Regular Nanocrystals: Monomer Effects on Nucleation and Growth. **Advanced Materials**, v. 24, n. 8, p. 1123-1132, 2012.
- [137] DABBOUSI, B.; RODRIGUEZ-VIEJO, J.; MIKULEC, F. V.; HEINE, J.; MATTOUSSI, H.; OBER, R.; JENSEN, K.; BAWENDI, M. (CdSe) ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 46, p. 9463-9475, 1997.
- [138] FERREIRA, R. G. **Preparação, caracterização e fabricação de sensores de acúmulo de dose de radiação azul baseado em sistemas orgânicos luminescentes**. 2009. 99p Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG.
- [139] RK Print-Coat Instruments Ltda. Disponível em: < <http://www.rkprint.co.uk/wp-content/uploads/2011/02/K303MulticoaterA4.pdf> >. Acesso em: 27/01/2015.
- [140] Radiat Zemax. Disponível em: < <http://www.radiantimaging.com/dloverview.htm> >. Acesso em: 01/09/2012.
- [141] OLIVATI, C. A.; FERREIRA, M.; BIANCHI, R. F.; FARIA, R. M.; OLIVEIRA JR, O. N.; BALOGH, D. T. The influence of preparation method of OC₁OC₆-PPV films on the photo-oxidation process. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 10, p. 2342-2346, 2006.

- [142] SEVERINO, R.; VU, K. D.; DONSI, F.; SALMIERI, S.; FERRARI, G.; LACROIX, M. Antimicrobial effects of different combined non-thermal treatments against *Listeria monocytogenes* in broccoli florets. **Journal of Food Engineering**, v. 124, p. 1-10, 2014.
- [143] KIM, J.; MOREIRA, R. G.; CASTELL-PEREZ, M. E. Improving phytosanitary irradiation treatment of mangoes using Monte Carlo simulation. **Journal of Food Engineering**, v. 149, p. 137-143, 2015.
- [144] ETIENNE, J.; BUYLE, R. Electromechanical engineering aspects of irradiator design. **Journal of Food Engineering**, v. 3, n. 4, p. 265-284, 1984.
- [145] DE VASCONCELOS, C.; BIANCHI, R. A blue-light dosimeter which indicates the dose accumulation by a multicoloured change of photodegraded polymer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 1, p. 30-34, 2009.
- [146] DONABEDIAN, A. The definition of quality: a conceptual exploration. **Explorations in quality assessment and monitoring**, v. 1, p. 3-31, 1980.

PRINCIPAIS RESULTADOS GERADOS

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

Prêmios

Medalha de Prata - III Seminário de Iniciação Científica da FAPEMIG. M. R. Franco, M. M. Silva, G. R. Ferreira, F. A. Lopes, F. Magela, R. F. Bianchi. FAPEMIG.

Artigos completos publicados em periódicos

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

Artigos Submetidos

F. A. Lopes, G. R. Ferreira, M. R. Franco, T. Schimitberger, L. O. de Faria, R. F. Bianchi. New multilayered radiochromic/photoluminescent organic DY220:MEH-PPV dosimeter for low-medium dose dosimetry. Materials Science Engineering B.

Resumos publicados em anais de eventos

1. LOPES, F. A.; FRANCO, M. R.; SCHIMITBERGER, T.; FARIA, L. O.; BIANCHI, R. F. Organic paper based device to ensure food irradiation process. In: E-MRS 2014 SPRING MEETING, 2014, Lille. Book of abstracts, 2014. v. 2014. p. DD.P123 pg19-19.
2. FRANCO, M. R.; LOPES, F. A.; BIANCHI, R. F. DESARROLLO DE UN SENSOR ORGÁNICO INTELIGENTE DE BAJO COSTO PARA UTILIZACIÓN EN EL CONTROL DEL PROCESO DE LA IRRADIACIÓN GAMA EN LOS ALIMENTOS. In: VII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, 2013, Córdoba. VII CONGRESO CYTA - CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS, 2013. v. 1.
3. LOPES, F. A.; FRANCO, M. R.; SCHIMITBERGER, T.; FARIA, L. O.; BIANCHI, R. F. A dedicated organic paper based device for quality assurance in dosimetry for food radiation. In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão.

4. FRANCO, M. R.; LOPES, F. A.; BIANCHI, R. F. DEVELOPING OF A LOW COST ORGANIC SMART SENSOR FOR USE IN FOOD IRRADIATION CONTROL. In: World Congress of Food Science and Technology, 2012, Foz do Iguaçu. CD-ROM Anais, 2012.
5. LOPES, F. A.; FRANCO, M. R.; SANTOS, A. E. G.; MAGELA, F. A. A.; SILVA, M. M.; FERREIRA, G. R.; CURTI, P. S.; BIANCHI, R. F. A self-reading Organic and disposable dosimeter for Neonatal Phototherapy. In: XI Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis. CD do XI Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, 2012.
6. SANTOS, A. E. G.; FRANCO, M. R.; LOPES, F. A.; BIANCHI, R. F.; CURTI, P. S. Obtenção de Filmes Flexíveis a Partir de Blendas de PBAT/MEH-PPV. In: 35a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 35a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2012.
7. LOPES, F. A.; FRANCO, M. R.; SANTOS, A. E. G.; MAGELA, F. A. A.; SILVA, M. M.; FERREIRA, G. R.; CURTI, P. S.; BIANCHI, R. F. Biodegradable and Flexible Organic Device for Neonatal Phototherapy: A Self-Reading Dosimeter. In: 2012 MRS Spring & Exhibit - Materials Research Society, 2012, São Francisco. MRS Spring & Exhibit - Materials Research Society, 2012.
8. SANTOS, A. E. G.; FRANCO, M. R.; LOPES, F. A.; BIANCHI, R. F.; TRAVAIN, S. A.; CURTI, P. S. Obtenção e Caracterização de Filmes de Blendas de PBAT/MEH-PPV. In: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto. Livro de Títulos e Resumos da XXVI ERSBQ, 2012.
9. FRANCO, M. R.; BIANCHI, R. F.; FERREIRA, G. R.; LOPES, F. A.; SILVA, M. M.; CURTI, P. S. Sensores Inteligentes e Biodegradáveis, Tipo Dispositivo Fotônico, Para Controle de Processos de Irradiação Em Alimentos. In: XIX Seminário de Iniciação Científica da UFOP, 2011, Ouro Preto. XIX Seminário de Iniciação Científica da UFOP, 2011.