

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MICHELLE LEIFELD RAICOSKI

**CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO DO POLÍMERO MEH-PPV POR
ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL EM TEMPO REAL – APLICAÇÃO EM
DOSIMETRIA 3D**

Poços de Caldas/MG

2020

MICHELLE LEIFELD RAICOSKI

**CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO DO POLÍMERO MEH-PPV POR
ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL EM TEMPO REAL – APLICAÇÃO EM
DOSIMETRIA 3D**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas.

Poços de Caldas/MG

2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Raicoski, Michelle Leifeld.

R149c Cinética de fotodegradação do polímero MEH-PPV por espectroscopia uv-visível em tempo real – aplicação em dosimetria 3D / Michelle Leifeld Raicoski. – Poços de Caldas/MG, 2020.
83 f. –

Orientador(a): Marcelo Gonçalves Vivas.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.
Bibliografia.

1. Dosímetros. 2. Polímeros. 3. Cinética química. 4.
Fluorescência. 5. Dosimetria. I. Vivas, Marcelo Gonçalves. II. Título.

CDD – 620.11

Ficha Catalográfica elaborada por Thaís Aparecida de Lima
Bibliotecária-Documentalista CRB6/3032

MICHELLE LEIFELD RAICOSKI

**CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO DO POLÍMERO MEH-PPV POR
ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL EM TEMPO REAL – APLICAÇÃO EM
DOSIMETRIA 3D**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 16 de março de 2020

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 

Prof. Dr. Nirton Cristi Silva Vieira
Universidade Federal de São Paulo

Assinatura: 

Prof.^a Dr.^a Tânia Regina Giraldi
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 

*Dedico este trabalho a Deus, a meu esposo
André e a meus filhos André Marcos e Mariely.*

AGRADECIMENTO

Agradeço à DEUS pelos dons a mim confiados e a perseverança para concluir este trabalho.

Agradeço meu esposo André e meus filhos André Marcos e Mariely pelo apoio e pela fonte de carinho e amor nos momentos mais difíceis.

Agradeço meus pais Rui e Nadir, minhas irmãs Fabiana e Vanessa que mesmo de muito longe confiaram em mim e incentivaram a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao orientador Prof. Dr. Marcelo Vivas que possui um grande conhecimento e um amor ímpar pelo ensino e pesquisa. Ele com muita paciência e dedicação compartilhou toda sua experiência e seus conhecimentos, e mesmo em períodos de férias, nunca deixou eu e meus colegas do laboratório de Óptica e Fotônica desamparados. Ensinou-me que para a pesquisa não basta somente uma investigação apurada e precisa, mas sim criatividade, persistência e empolgação.

Não poderia deixar de agradecer a Prof.^a Dr.^a Tânia que desde o início do curso esteve presente como docente nas disciplinas, como orientadora no estágio de docência e como membro da banca da qualificação. É um exemplo de mulher, mãe, professora, merece meu respeito e admiração.

Agradeço também a Prof.^a Dr.^a Maria do Socorro que me ensinou muito e contribuiu significativamente neste trabalho. Foi fonte de inspiração para minha decisão de cursar o mestrado após muitos anos do término da graduação.

Não poderia deixar de agradecer a todos os professores do Mestrado de Engenharia de Materiais da Unifal: Prof^a Dr^a Neide, Prof^a Dr^a Sylma, Prof^a Dr^a Carolina e Prof. Dr. Gael que contribuíram para o aprofundamento dos estudos.

E por fim aos meus colegas do laboratório de Óptica e Fotônica a Lidiana, Carlos e Cado que viveram os mesmos desafios.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Dê-me, Senhor, agudeza para entender, capacidade para reter, método e faculdade para aprender, sutileza para interpretar, graça e abundância para falar. Dê-me, Senhor, acerto ao começar, direção ao progredir e perfeição ao concluir.

(SANTO TOMÁS DE AQUINO, 1225-1274)

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a cinética de fotodegradação do polímero poli-(5-metoxi-2-(2-etiloxi)-p-fenileno-vinileno) (MEH-PPV) e o desenvolvimento de um protótipo de dosímetro 3D. Para o estudo cinético foi induzido a fotodegradação da solução de MEH-PPV em clorofórmio através de um laser de diodo com comprimento de onda de 405 nm (região ultravioleta do espectro eletromagnético). Foram observadas três alterações no espectro de absorção em função do tempo de excitação: I) A banda de absorção da transição de mais baixa energia (transição $\pi \rightarrow \pi^*$) diminui de amplitude em função do tempo; II) A banda de absorção desloca para menores comprimentos de onda (mais alta energia) e III) há um alargamento da banda de absorção. Todos estes efeitos sugerem que há uma cisão na cadeia do polímero. Os experimentos foram realizados em diferentes concentrações ($2,94 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L e $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L) e potências de excitação (30 mW e 105 mW). A partir destes dados foi quantificado a taxa de fotodegradação do MEH-PPV e observou-se seguir uma reação de pseudo-primeira ordem com um valor da taxa de fotodegradação de $6,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para 30 mW e $2,26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para 105 mW. Quando normalizamos o valor da taxa pela potência, observamos o mesmo valor de aproximadamente $2,20 \times 10^{-3} \text{ J}^{-1}$. Portanto, nossos resultados mostram que nem a concentração e nem a potência de excitação alteram a cinética de fotodegradação do MEH-PPV em clorofórmio. Para melhor entender este processo foram realizadas medidas de fotoluminescência do MEH-PPV. Os resultados mostraram que a radiação UV provoca uma desordem no polímero que modifica estruturalmente atingindo um máximo em 30 minutos. Este fenômeno pode estar associado a um processo de epoxidação que leva a cisão da cadeia polimérica e conseqüentemente diminui o comprimento de conjugação efetivo do MEH-PPV. Para o desenvolvimento do protótipo de dosímetro 3D foi utilizada soluções de polimetilmetacrilato (PMMA), polivinilpirrolidona (PVP) e o MEH-PPV. O dosímetro 3D foi exposto a um feixe de excitação composto por um laser de diodo na região do UV (405 nm) e uma câmera CCD colorida de alta resolução que capturou as imagens de fluorescência em intervalos de tempo de 30 segundos durante 3 horas. Através desse conjunto de imagens foi construído um mapa de cor que indica as regiões em que o dosímetro recebeu a maior parte da radiação. O método computacional usado é o das diferenças generalizadas. Através dessa metodologia foi possível obter um resultado visual da

distribuição da fotodegradação ao longo do dosímetro. O método mostrou que tem potencial para mapear a dosagem recebida ao longo do volume (dosimetria 3D). Além disso, a partir de uma análise temporal, isto é, a partir de mapas de cores gerados não mais a partir do total de imagens (3 horas) mas em intervalos de tempos menores (30 minutos), foi possível quantificar a degradação do material a partir do sinal de DG e observamos uma cinética de primeira ordem para o MEH-PPV no estado sólido.

Palavras-chave: MEH-PPV. Cinética da fotodegradação. Espectroscopia uv-vis. Fluorescência. Dosimetria 3D.

ABSTRACT

In this present work, we investigated the photodegradation kinetics of the poly-(5-methoxy-2-(2-ethoxy)-p-phenylene-vinylene) polymer (MEH-PPV) and the development of a 3D dosimeter. For the kinetic study, photodegradation of the MEH-PPV solution in chloroform was induced using a diode laser at 405 nm (ultraviolet region of the electromagnetic spectrum). Three main changes were observed in the absorption spectrum as a function of the excitation time: I) the absorption band of the lowest-energy transition (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) decreases in amplitude as a function of time; II) the absorption band shifted to shorter wavelengths (higher energy) and III) there is an increase in the linewidth of the absorption band. All of these effects suggest that there is a split in the polymer chain. Also, the experiments were carried out in different concentrations (2.94×10^{-4} mol/L, 1.98×10^{-4} mol/L, 1.20×10^{-4} mol/L and 3.75×10^{-5} mol/L) and laser powers (30 mW and 105 mW). From these data, it was observed that the MEH-PPV photodegradation to follow a pseudo-first-order reaction with a photodegradation rate value of $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for 30 mW and $2.26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for 105 mW. When we normalize the rate value by the power, we observed the same value of approximately $2.20 \times 10^{-3} \text{ J}^{-1}$. Therefore, our results show that neither the concentration nor the excitation power modifies the photodegradation kinetics of MEH-PPV in chloroform. To better understand this process, photoluminescence measurements of the MEH-PPV in solution were performed. Our results have shown that UV radiation causes a structural disorder in the polymer, reaching a maximum in 30 minutes for the laser power of 105 mW. This phenomenon may be associated with an epoxidation process that leads to polymeric chain scission and consequently decreases the effective conjugation length of MEH-PPV. For the development of the 3D dosimeter prototype, polymethylmethacrylate (PMMA), polyvinylpyrrolidone (PVP), and MEH-PPV solutions were used. The 3D dosimeter was exposed to the same excitation laser, and a high-resolution color CCD camera put to 90 degrees in relation to the laser beam captured the fluorescence images at intervals of 30 seconds for 3 hours. Through this set of images, a color map was built, which indicates the regions where the dosimeter received most of the radiation. The computational method used is called generalized differences. Through this methodology, it was possible to obtain a visual result of the photodegradation distribution along the dosimeter. The method showed that it has the potential to map the dosage received over the volume (3D

dosimetry). Furthermore, from a temporal analysis, that is, from color maps generated now in shorter time intervals (30 minutes), it was possible to quantify the degradation of the material from the DG signal, and we observed that in solid-state the MEH-PPV follow first-order kinetics.

Keywords: MEH-PPV. Photodegradation kinetics. Uv-vis spectroscopy. Fluorescence. 3D dosimetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Dispositivos fabricados a partir de semicondutores orgânicos	19
Figura 2-	Delocalização eletrônica	20
Figura 3-	MEH-PPV	21
Figura 4-	Oxidação de MEH-PPV através do ácido m- cloroperbenzóico formando anéis epóxidos que provocam a quebra da conjugação	23
Figura 5-	Soluções de MEH-PPV sob iluminação UV (365 nm)	23
Figura 6-	Espectros de absorção e fluorescência do MEH-PPV em função do tempo de irradiação UV na presença de ácido m-cloroperbenzóico.	24
Figura 7-	Espectro de absorção e fotoluminescência do MEH-PPV depois de 16 horas de exposição UV	24
Figura 8-	Mecanismo de fotodegradação do MEH-PPV por luz UV	25
Figura 9-	Dosímetros de gel polimérico	27
Figura 10-	Simulação de um tratamento radioterápico	28
Figura 11-	Representação de uma molécula de poliacetileno	31
Figura 12-	Forma dos orbitais σ , π , sp , sp^2 e sp^3	32
Figura 13-	Disposição dos orbitais em uma ligação dupla, neste exemplo o eteno	32
Figura 14-	Esquema da relaxação de Peierls em uma molécula de poliacetileno	33
Figura 15-	Diagrama de nível de energia simples ilustrando a formação de ligações σ e π de orbitais atômicos para o eteno. Apenas os orbitais envolvidos na interação carbono-carbono são mostrados. Os dois orbitais híbridos sp^2 formando ligações σ com os átomos de hidrogênio são omitidos	33
Figura 16-	Interações entre orbitais ligantes resulta em um comportamento próximo a uma banda de valência e as interações entre os orbitais antiligantes resulta em um comportamento próximo a uma banda de condução	34
Figura 17-	Diagrama de Jablonski	35

Figura 18-	Diagrama do nível de energia de um polímero e oxigênio. O primeiro estado excitado do polímero pode passar para o estado tripleto, que pode transferir a excitação para o oxigênio adsorvido, formando oxigênio singlete	36
Figura 19-	Reação inicial de um polímero PPV com o oxigênio singlete. O oxigênio singlete adiciona à ligação vinileno formando um dioxetano intermediário seguido de cisão na cadeia. Os produtos aldeídos mostrados podem reagir ainda mais com o oxigênio	37
Figura 20-	Reação de Paterno-Büchi (cicloadição 2+2)	37
Figura 21-	Espectro de Absorbância e Fotoluminescência do polímero MEH-PPV (concentração de $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução de clorofórmio, excitação com laser de diodo com comprimento de onda de 405 nm	38
Figura 22-	Diagrama de Jablonski mostrando a origem do relaxamento vibracional do deslocamento Stokes	39
Figura 23-	O princípio de Franck-Condon em um diagrama de energia de coordenadas nucleares	40
Figura 24-	Alteração na geometria do estado excitado para derivados PPV	41
Figura 25-	Modos vibracionais para derivados PPV	41
Figura 26-	Espectro de emissão para oligômeros fenileno vinileno	42
Figura 27-	Processos da radiólise da água	45
Figura 28-	Cinco etapas principais para o trabalho de dosimetria 3D	47
Figura 29-	Diagrama do <i>scanner</i> óptico	48
Figura 30-	Aparato experimental para análise das absorções UV-VIS	50
Figura 31-	Aparato experimental para a fluorescência	50
Figura 32-	Solução e o molde para o dosímetro	51
Figura 33-	Ambiente para secagem do dosímetro	52
Figura 34-	Aparato experimental para a dosimetria	53
Figura 35-	Técnica das diferenças generalizadas	54
Figura 36-	Absorbância do MEH-PPV em clorofórmio para a potência de 30,0 mW	56

Figura 37-	Níveis de energia dos elétrons π delocalizados em um polímero conjugado a partir da partícula em um modelo de caixa unidimensional. A seta mostra a transição eletrônica responsável por uma banda de transição a 350 nm	58
Figura 38-	Absorbância da solução de MEH-PPV em função do tempo para as concentrações de $2,94 \times 10^{-4}$ mol/L (vermelho), $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L (laranja), $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L (verde) e $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L (azul) e potência média de 30,0 mW	58
Figura 39-	Taxa de fotodegradação em função da concentração para as amostras excitadas com uma potência média de 30,0 mW	59
Figura 40-	Espectros de absorção do MEH-PPV em clorofórmio em função do tempo de para a potência média de 105,0 mW	60
Figura 41-	Absorbância da solução de MEH-PPV em função do tempo para as concentrações de $2,94 \times 10^{-4}$ mol/L (vermelho), $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L (laranja), $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L (verde) e $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L (azul) e potência média de 105,0 mW	60
Figura 42-	Taxa de fotodegradação em função da concentração para as amostras excitadas com uma potência média de 105,0 mW	61
Figura 43-	Fotoluminescência do MEH-PPV em clorofórmio – Decomposição Gaussiana para definir as posições espectrais dos modos vibracionais	62
Figura 44-	Fluorescência do MEH-PPV em clorofórmio na potência de 105,0 mW	63
Figura 45-	Bandas vibrônicas nos primeiros 20 minutos de irradiação UV e após mais de 30 minutos de irradiação UV	64
Figura 46-	Razão entre as amplitudes dos modos vibracionais 0-1 e 0-0 em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV e a intensidade dos modos vibracionais (0-0, 0-1 e 0-2) do espectro de fluorescência em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV	65
Figura 47-	Intensidade da fluorescência integrada normalizada para três diferentes concentrações em função do tempo de excitação	66
Figura 48-	Protótipo do dosímetro 3D quando irradiado	67

Figura 49-	Dosímetro antes e após a exposição UV	68
Figura 50-	Imagem da fluorescência do dosímetro em diferentes tempos e imagem obtida a partir do método DG	69
Figura 51-	Método DG aplicado para a mesma imagem da figura 50, mas em 6 pacotes de 50 imagens	70
Figura 52-	Diferencial DG para as imagens da Figura 51 em função do tempo	71
Figura 53-	Imagem do dosímetro no tempo 0, após 90 minutos de irradiação e após 180 minutos de irradiação. Em seguida o mapa de cor com as alterações totais do dosímetro após 3 horas de exposição à radiação UV	72

LISTA DE TABELA

Tabela 1- Ordens das reações químicas

44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DG	Diferença generalizada
eV	Elétron-volt
Gy	Gray
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ICRU	International Commission on Radiation Units and Measurements
J	Joule
Kg	Kilograma
LED	Light-emitting diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	meta
MEH-PPV	Poli-(5-metoxi-2-(2-etiloxi)-p-fenileno-vinileno)
n	Índice de refração da luz
nm	Nanômetro
OLEDs	Diodos emissores de luz orgânicos
PMMA	Polimetilmetacrilato
PVP	Polivinilpirrolidona
QLEDs	Quantum Dot LEDs
SI	Sistema Internacional
3D	Três dimensões
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Derivada
D	Dose absorvida
E	Energia absorvida
E _g	Gap de energia
m	Massa
S	Singleto
t	Tempo
T	Tripleto
π	Ligação dupla pi
σ	Ligação simples sigma
[]	Concentração
v	Velocidade

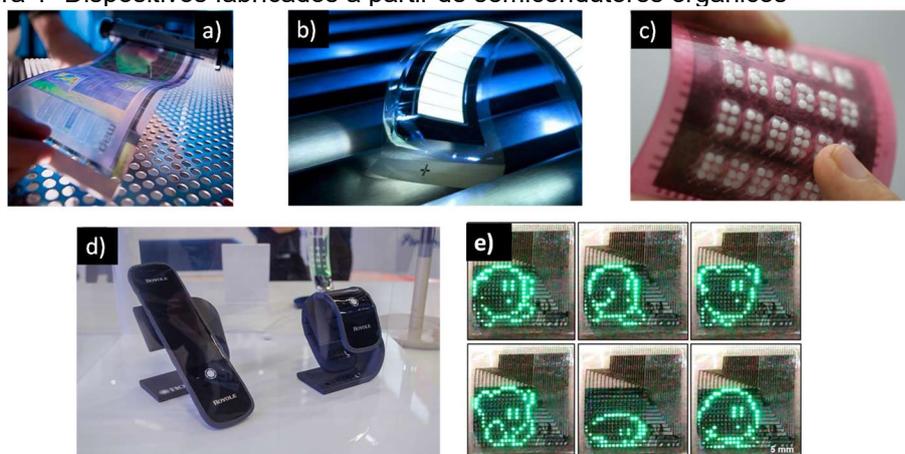
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	DOSÍMETROS.....	25
2	OBJETIVOS.....	29
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3	JUSTIFICATIVAS.....	30
4	FUNDAMENTOS.....	31
4.1	POLÍMERO CONJUGADO LUMINESCENTE.....	31
4.2	FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS.....	35
4.3	ABSORÇÃO E EMISSÃO DO MEH-PPV.....	37
4.4	CINÉTICA QUÍMICA.....	43
4.4.1	Ordem das reações.....	43
4.5	DOSIMETRIA 3D- GEL POLIMÉRICO.....	44
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
5.1	ABSORÇÃO UV-VIS.....	49
5.2	FLUORESCÊNCIA.....	50
5.3	DOSIMETRIA 3D.....	51
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
6.1	ESTUDO DA CINÉTICA DA FOTODEGRADAÇÃO.....	55
6.2	ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA.....	62
6.3	ESTUDO DA DOSIMETRIA 3D.....	67
7	CONCLUSÃO.....	73
8	PERSPECTIVAS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados luminescentes apresentam propriedades ópticas e eletrônicas semelhantes aos semicondutores inorgânicos permitindo a aplicação desses materiais em diodos emissores de luz (OLEDs) (SASABE; KIDO, 2013), células fotovoltaicas (FACCHETTI, 2011), transistores orgânicos (CRONE *et al.*, 2000), *quantum dots* (CHAN *et al.*, 2002), biosensores (GERARD; CHAUBEY; MALHOTRA, 2002), sensores de radiação (INTANIWET *et al.*, 2010), monitores de radiação neonatal (FERREIRA *et al.*, 2010) entre muitos outros. O esforço para produzir esses dispositivos vem das vantagens oferecidas por estes materiais em relação aos dispositivos semicondutores tradicionais à base de silício. A maioria dos materiais orgânicos são mais baratos, são solúveis em uma variedade de solventes, são de fácil processamento, não são necessárias altas temperaturas para alcançar alto desempenho e possuem baixo custo de fabricação. Esses materiais possuem a fluorescência extremamente alta e eficiência quântica no espectro do visível, sendo ideais para aplicações em optoeletrônica (TANG; VANSLYKE, 1987). Na Figura 1 estão alguns *displays* luminosos desenvolvidos com semicondutores orgânicos: tela LED flexível (Figura 1(a)), diodo orgânico transparente emissor de luz em papel alumínio (Figura 1 (b)), *display* Braille dobrável (Figura 1 (c)), protótipo de um smartphone dobrável (Figura 1(d)) e monitores de *Quantum Dot LEDs* (QLEDs) mostrando um pequeno filme animado (Figura 1(e)).

Figura 1- Dispositivos fabricados a partir de semicondutores orgânicos



Fonte: a) e d) GEARBRAIN (2019, on-line); c) ELECTRONICSWEEKLY (2019, on-line) e b) e e) NANOWERK (2019, on-line).

Legenda: a) Tela LED flexível

b) Diodo orgânico transparente emissor de luz em papel alumínio

c) *Display* Braille dobrável

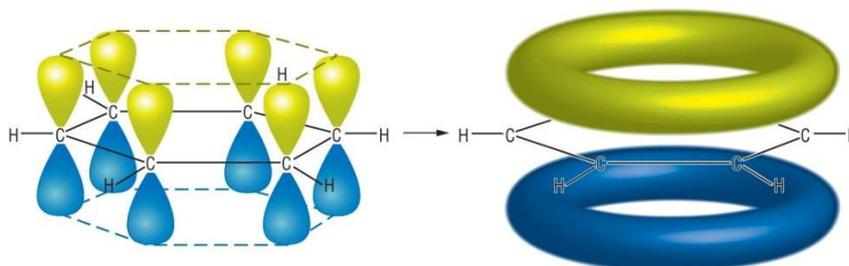
d) Protótipo de um smartphone dobrável

e) Monitores de *Quantum Dot LEDs* (QLEDs) mostrando um pequeno filme animado

Apesar de extensa pesquisa que vem sendo realizadas com polímeros conjugados luminescentes, estes apresentam uma limitação de uso devido às reações de degradação que ainda não foram totalmente esclarecidas e por isso é essencial o estudo da cinética da fotodegradação do polímero MEH-PPV. Esta degradação pode ser desencadeada na presença de luz (fotodegradação), oxigênio (fotooxidação) e umidade.

Para compreender melhor as reações que ocorrem em um sistema polimérico conjugado é necessário entender uma característica intrínseca em polímeros que é a presença de defeitos aleatórios dispostos ao longo da cadeia. Esses defeitos resultam de torções provocadas por impedimentos estéricos na cadeia polimérica, as quais alteram a sua geometria planar. Em uma cadeia livre de defeitos, o estado excitado poderia estar delocalizado sobre toda a extensão da cadeia principal (HEUN *et al.*, 1993). Contudo, a desordem estrutural gerada pela presença de defeitos faz com que as cadeias poliméricas exibam segmentos conjugados, de diferentes tamanhos. O comprimento desses segmentos é definido como comprimento de conjugação efetivo e está relacionado com as propriedades ópticas do polímero. As propriedades ópticas, elétricas e optoeletrônicas dos polímeros conjugados dependem diretamente da extensão da delocalização dos elétrons π sobre a sequência da conjugação, isto é, do comprimento da conjugação efetivo (TRAIPHOL *et al.*, 2007). A delocalização ao longo da cadeia carbônica está representada na Figura 2. Percebe-se que os elétrons não estão associados a um único átomo ou a uma ligação, mas estendido ao longo de vários átomos adjacentes.

Figura 2- Delocalização eletrônica



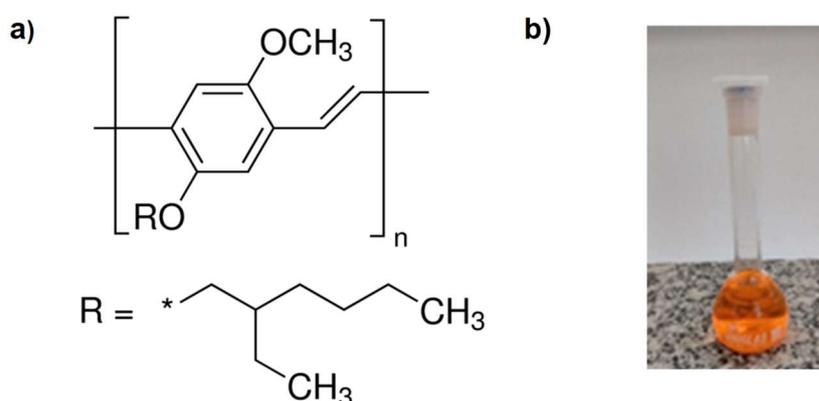
Fonte: GOCONQR (2020, on-line).

Este comprimento da conjugação efetivo é definido como o número de repetições monoméricas de ligações simples e duplas alternadas e não interrompidas ao longo da molécula. Na literatura “o comprimento de conjugação efetivo no MEH-

PPV é de 10 a 15 monômeros” (KHOSHKHOO *et al.*, 2013, p. 4018). Então, quando se controla a média do comprimento de conjugação de um polímero conjugado consegue-se um controle sobre o comportamento fotofísico.

O polímero poli-(5-metoxi-2-(2-etiloxi)-p-fenileno-vinileno)-MEH-PPV é um polímero conjugado que possui foto e eletroluminescência e é um derivado do polímero Poli(p-fenileno-vinileno) (PPV). A Figura 3 mostra a estrutura molecular do MEH-PPV (Fig. 3 (a)) bem como uma solução do MEH-PPV dissolvido em clorofórmio (Fig. 3b)).

Figura 3- MEH-PPV



Fonte: a) NIMITH; SATYANARAVAN; UMESH (2018, p. 144) e b) Elaborada pela autora (2020).
 Legenda: a) Estrutura molecular do MEH-PPV
 b) Solução de MEH-PPV em clorofórmio

Outra importante propriedade é que por razões termodinâmicas o polímero tende a se enovelar, pois, quanto maior a distância entre as pontas da cadeia, maior a energia da conformação. Esse ângulo de torção interfere na delocalização dos elétrons π , fazendo com que o comprimento da conjugação seja muito menor que o comprimento físico da macromolécula e isso ocasiona um alargamento espectral da banda de absorção (TRAIPHOL *et al.*, 2007).

Um controle sobre o tamanho da conjugação pode ser conseguido pelo tipo de solvente. Há evidências que o clorofórmio tende a desenovelar o MEH-PPV maximizando as interações polímero-solvente, permitindo assim que as cadeias dos polímeros adotem conformações mais planares resultando em um aumento dos comprimentos da conjugação efetiva. Além disso, o efeito do solvente pode provocar torções na cadeia e interromper a conjugação π que absorverá luz em comprimento de ondas menores (mais alta energia). O tipo de solvente e sua interação com a cadeia

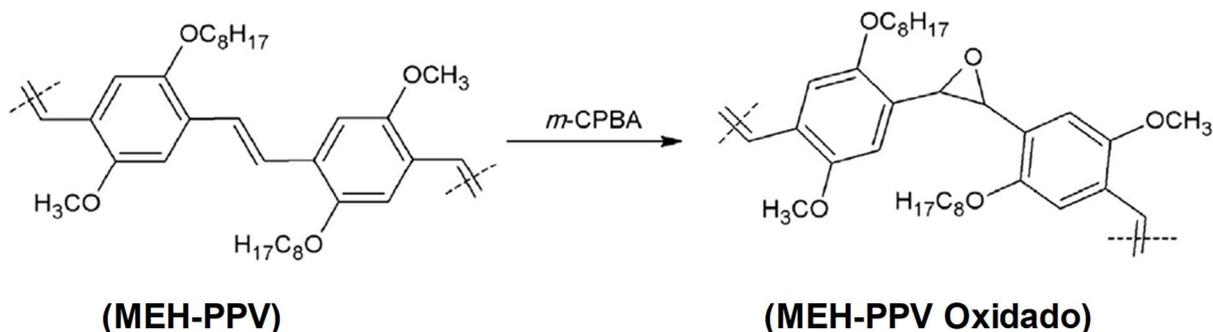
do polímero também podem afetar a dinâmica intramolecular dos anéis fenil (COLLISON *et al.*, 2001). Traiphol *et al.* (2007) mostrou que um solvente aromático pode acoplar fortemente com anéis fenil causando a restrição da rotação do anel. Foi demonstrado que a dinâmica intramolecular dos anéis fenil causa a torção fora do plano dos orbitais p, que por sua vez pode interromper a delocalização de elétrons π ao longo da cadeia. O outro parâmetro que pode afetar o comportamento fotofísico de polímeros conjugados em soluções é a formação de agregados em soluções concentradas (KHOSHKHOO *et al.*, 2013). A formação de agregados é uma questão importante, pois, as cadeias poliméricas agregadas apresentam propriedades optoeletrônicas diferentes das cadeias isoladas devido à formação de novas espécies eletrônicas.

Isa *et al.* (2017) relata que a radiação e a temperatura também podem afetar a conformação do polímero provocando uma cisão na cadeia. Conseqüentemente, isto diminui o comprimento da conjugação promovendo um deslocamento da banda de absorção para o azul do espectro de absorção.

Khoshkhoo *et al.* (2013) estudou a fotodegradação do MEH-PPV em solução de clorofórmio usando como ativador deste processo o ácido m-cloroperbenzóico o qual é ativado via radiação UV. O comprimento de conjugação efetivo foi controlado pela introdução de defeitos físicos (pelo tipo de solvente) e químicos (por oxidação controlada de ligações duplas de vinileno usando ácido m-cloroperbenzóico) na cadeia do polímero.

O ácido m-cloroperbenzóico é amplamente utilizado como reagente oxidativo para a epoxidação de cadeias de etileno. Ao formar anéis epóxidos, estes podem quebrar conjugações π , diminuindo assim o comprimento da conjugação efetivo, conforme mostrado na Figura 4. Quando o ácido m-cloroperbenzóico é adicionado à solução de MEH-PPV em clorofórmio, a cor da solução muda gradualmente de vermelho-laranja para amarelo claro, conforme a Figura 5. Com o decorrer do tempo de reação, o comprimento de onda de emissão da solução mudou de 554 nm (polímero puro) para 476 nm (polímero fortemente oxidado) e houve um alargamento da banda de emissão. No espectro de absorção observam-se as bandas deslocadas para o azul de 493 nm para 369 nm e sua amplitude diminuída, como mostrado na Figura 6. (KHOSHKHOO *et al.*, 2013). É importante salientar que os espectros de fluorescência da Figura 6 estão normalizados.

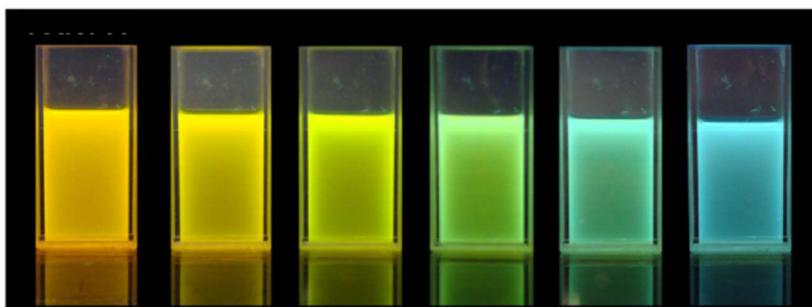
Figura 4- Oxidação de MEH-PPV através do ácido *m*-cloroperbenzóico formando anéis epóxidos que provocam a quebra da conjugação



Fonte: KHOSHKHOO *et al.*(2013, p.4019).

De acordo com Khoshkhoo *et al.*(2013), o deslocamento dos espectros de fluorescência para a região de mais alta energia está associado com a quebra do polímero em pequenas moléculas contendo de 2 a 5 monômeros (oligômeros).

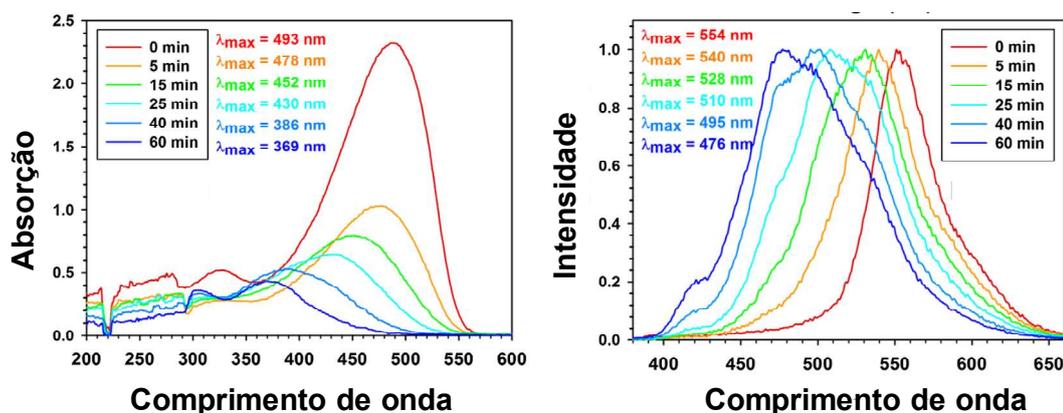
Figura 5- Soluções de MEH-PPV sob iluminação UV (LED em 365 nm)



Fonte: KHOSHKHOO *et al.*(2013, p.4021).

KHOSHKHOO *et al.* (2013, p. 4019) mostra uma fotografia na Figura 5 para amostras de MEH-PPV puro e oxidado sob iluminação UV (comprimento de onda a 365 nm). “Como pode ser visto, as amostras exibiram emissão de fluorescência vermelho-laranja, amarela, verde-amarela, verde, azul-verde e azul indicando uma diminuição efetiva do comprimento de conjugação” e estas mudanças de cores ocorrem devido o tempo de exposição a radiação UV. “O desvio para o azul observado é atribuído a um aumento no número de quebras da conjugação por cadeia devido à formação de grupos epóxido à medida que a reação prossegue” (KHOSHKHOO *et al.*, 2013, p. 4019).

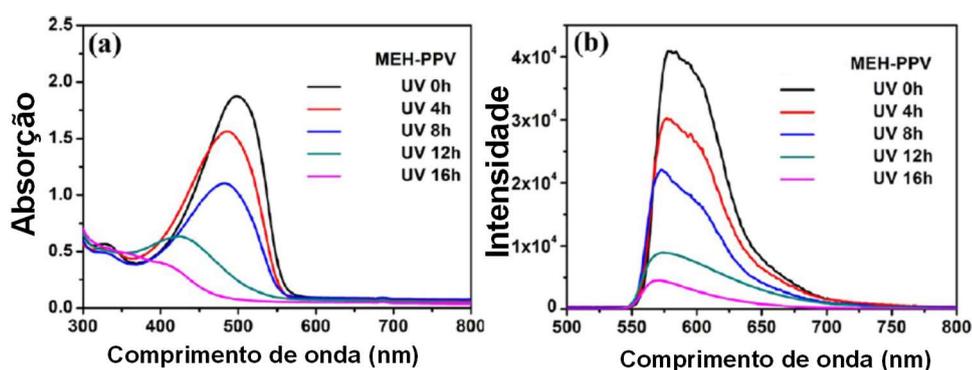
Figura 6- Espectros de absorção e fluorescência do MEH-PPV em função do tempo de irradiação UV na presença de ácido m-cloroperbenzóico



Fonte: KHOSHKHOO (2013, p.4021).

Ran *et al.* (2012) estudou a fotoluminescência e a fotoestabilidade do MEH-PPV quando excitado pela luz UV (utilizando uma lâmpada com comprimento de onda central de 365 nm) por adição de óxido de grafeno. Neste trabalho, ele relata o mecanismo de fotodegradação do MEH-PPV em solução na presença de luz UV e oxigênio. No artigo é claramente observado que a luz UV e o oxigênio levam a degradação gradual do polímero conforme a Figura 7 e o mecanismo da reação é mostrado no esquema da Figura 8.

Figura 7- Espectro de absorção e fotoluminescência do MEH-PPV depois de 16 horas de exposição UV

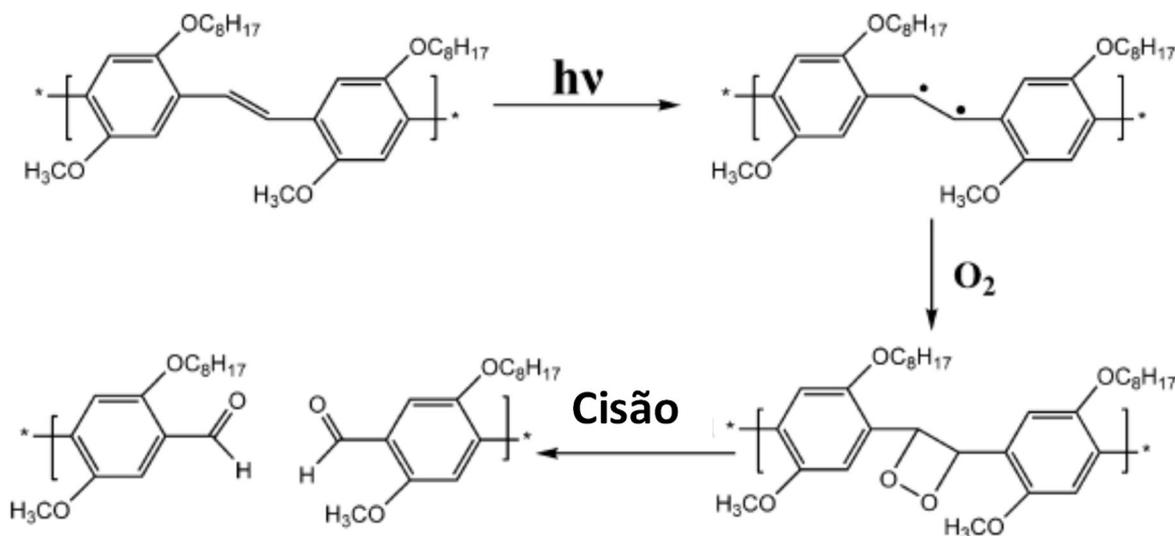


Fonte: RAN *et al.* (2012, p. 23059).

A radiação UV ao ser absorvida pelo MEH-PPV gera elétrons no estado excitado que são fortemente reativos. Há uma transferência de elétrons do estado excitado do MEH-PPV para o oxigênio molecular presente na solução gerando a formação do ânion superóxido O_2^- (por fotoindução). Os radicais carregados provocam

a oxidação da cadeia do polímero o qual culmina na cisão da cadeia polimérica. Os radicais resultantes propagam o processo de oxidação ao longo da cadeia polimérica diminuindo o comprimento de conjugação efetivo.

Figura 8- Mecanismo de fotodegradação do MEH-PPV por luz UV



Fonte: RAN *et al.* (2012, p. 23059).

Apesar da degradação comprometer a eficiência e durabilidade de dispositivos eletrônicos, as alterações nas propriedades ópticas são fundamentais para o desenvolvimento de sensores de radiação ionizante, ou seja, os dosímetros.

1.1 DOSÍMETROS

Os dosímetros surgiram da necessidade de controlar a quantidade de dose de radiação ionizante absorvida em um período de tempo durante tratamentos médicos como a radioterapia (TAUHATA *et al.*, 2014).

A radioterapia tem sido utilizada no tratamento de neoplasias malignas com o uso de radiação ionizante que são capazes de destruir tanto o núcleo celular das células saudáveis quanto das tumorais. Deste modo, o sucesso do tratamento dependerá da magnitude da dose de radiação envolvida no processo terapêutico e da resposta do alvo celular em que o composto químico irá atuar, em consequência, existe uma dosimetria bem estabelecida para a aplicação da radiação em diferentes tipos de

lesão, sendo avaliados a quantidade de energia usada, o volume do tumor e a assimilação da radiação pelas células (MELO, 2003). Níveis de dose inferiores a um valor considerado ideal resultarão em um número reduzido de curas bem-sucedidas, bem como na ausência de complicações clínicas posteriores. Por outro lado, doses elevadas de radiação, ao mesmo tempo em que aumentam a probabilidade de sucesso do processo de cura desse tipo de tumor, também promovem a ocorrência frequente de efeitos clínicos retardados e indesejáveis nos pacientes assistidos (AUSTERLITZ *et al*, 2006). Por isso, em um tratamento radioterápico é fundamental garantir a distribuição de dose para o paciente, sendo necessárias técnicas de medição de dose eficaz, eficiente e segura através dos dosímetros.

Existem vários tipos de dosímetros de radiações, dentre eles pode-se citar: câmaras de ionização, detectores termoluminescentes, semicondutores, cintiladores sólidos e líquidos, géis poliméricos, géis radiocrômicos, plásticos radiocrômicos dentre outros. Na Figura 9 são mostrados exemplos de dosímetros de gel polimérico. Na Figura 9 (a) está representado um mapa de cor para um dosímetro de gel polimérico e um plano de tratamento, o material está irradiado em um campo único, dose máxima de 4 Gy e na (Figura 9 (b)) o material está irradiado em dois campos, dose máxima de 24 Gy e a (Figura 9 (c)) está uma representação de um diagrama de refração de luz visível que ocorre com um dosímetro de gel alojado em um plástico. Quando o índice refrativo do meio de escaneamento corresponde que ao dosímetro de gel, ou seja, $n_m = n_g$ (sendo n_m o índice de refração do meio e n_g o índice de refração do gel polimérico), os raios de luz seguem uma trajetória paralela através do gel (raios verdes). Quando há uma incompatibilidade (ou seja, $n_m \neq n_g$), a trajetória de raios de luz através do gel torna-se não-paralelo (raios vermelhos). Aqui, presume-se que $n_r > n_m$ (sendo n_r o índice de refração do frasco), que é tipicamente o caso de recipientes de plástico ou vidro (CAMPBELL, 2015).

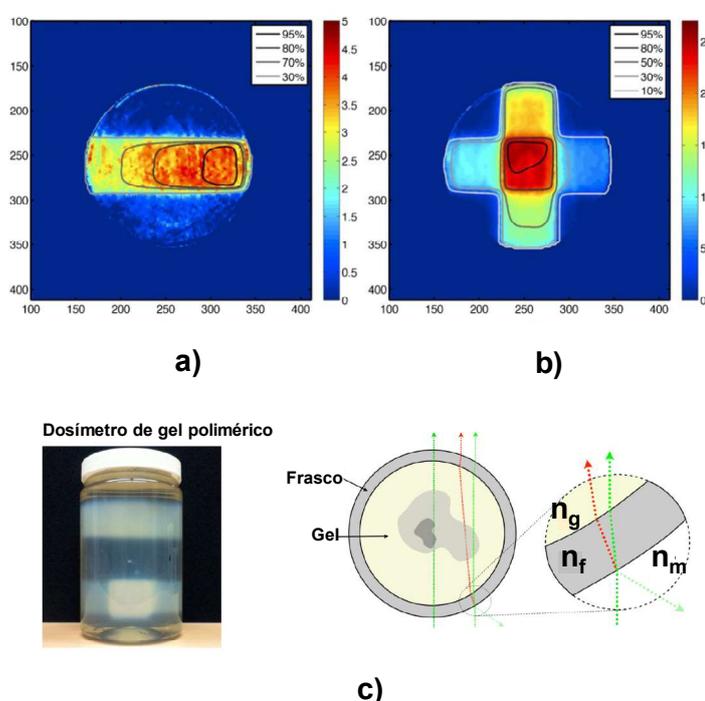
É importante destacar que o gray (representado por Gy) é a unidade no Sistema Internacional de Unidades (SI) de dose absorvida. Ele representa a quantidade de energia de radiação ionizante absorvida (ou dose) por unidade de massa, ou seja, um joule de radiação absorvida por um quilograma de matéria (J/kg) (ICRU, 2011).

O dosímetro ideal deve ser capaz de medir a dose emitida por uma fonte de radiação e também apresentar exatidão, precisão, limite de detecção, faixa de medida, dependência de energia, resolução espacial e facilidade de operação (LÓPEZ; RAJAN; PODGORSK, 2005). No caso dos dosímetros de gel polimérico o

funcionamento baseia-se em íons que provocam reações químicas dentro do dosímetro. Estas reações químicas são reações de polimerização, que forma uma estrutura de polímeros estáveis devido à produção de radicais livres na radiólise da água, sendo o grau de polimerização proporcional à dose absorvida (CAMPBELL, 2015). Contudo, atualmente não existe um dosímetro que contenha todas estas propriedades e por isso é importante o estudo nesta área.

Assim sendo, o objetivo principal de um dosímetro é medir a grandeza radiológica como a dose absorvida (D).

Figura 9- Dosímetros de gel polimérico



Fonte: a) e b) JIRASEK; HILTS; MCAULEY (2010, p.5276) e c) CAMPBELL (2015, p.38).

Legenda: a) mapa de cor para um dosímetro de gel polimérico e um plano de tratamento, irradiado em um campo único, dose máxima de 4 Gy

b) irradiado em dois campos, dose máxima de 24 Gy

c) diagrama de refração de luz visível que ocorre com um dosímetro de gel alojado em um plástico

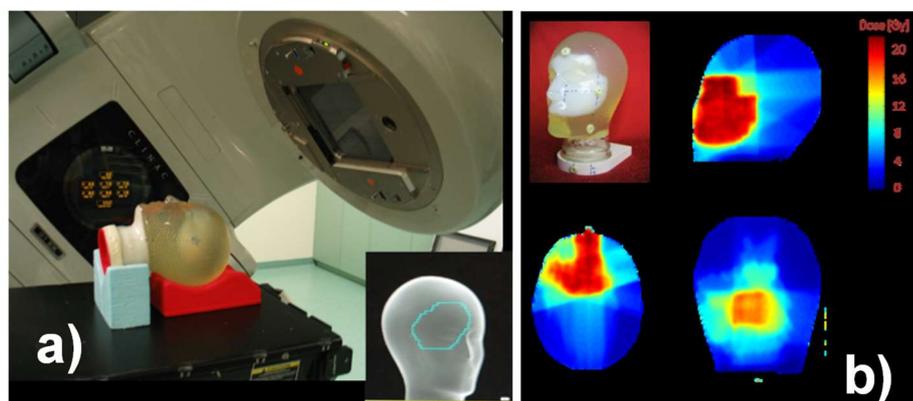
A dose absorvida é uma grandeza dosimétrica que quantifica a energia absorvida (dE) por unidade de massa (dm), proveniente tanto da radiação eletromagnética quanto corpuscular:

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (1)$$

Na Figura 10 é esquematizado um tratamento radioterápico utilizando um

dosímetro de gel polimérico, na (Figura 10 (a)) o molde será irradiado simulando uma cabeça que possui um tumor e na (Figura 10 (b)) observa-se o molde após a irradiação na qual a região branca aparece como resultado da reação de polimerização induzida pela radiação. Também na Figura 10 (b) observa-se a utilização de mapas de cores para avaliar a dose de radiação absorvida. Estes mapas de cores foram obtidos pelo uso de ressonância magnética nuclear quantitativa de alta precisão em um *scanner* de ressonância magnética clínica (DE DEENE *et al.*, 2000).

Figura 10- Simulação de um tratamento radioterápico



Fonte: DE DEENE *et al.*(2019, on-line).

A maioria dos dosímetros estudados atualmente estão sendo constituídos de polímeros conjugados luminescentes devido suas excelentes propriedades ópticas e eletrônicas, baixo custo e facilidade de processamento e estão contribuindo com bons resultados.

2 OBJETIVOS

Determinar a cinética de fotodegradação do polímero MEH-PPV via radiação UV através de medidas de absorção e emissão em tempo real. Além disso, construir um dosímetro 3D e uma técnica óptica de leitura capaz de identificar a real dose de radiação ultravioleta absorvida ao longo do volume do material.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- a) Verificar dados cinéticos através das curvas de variação de absorbância e fluorescência em função do tempo durante o processo de fotodegradação;
- b) Analisar esse processo de fotodegradação do polímero em concentrações diferenciadas e potências de excitação;
- c) Propor um modelo para explicar os processos de fotodegradação observados;
- d) Desenvolver um protótipo de dosímetro 3D baseado no polímero MEH-PPV como meio ativo e o polímero polimetilmetacrilato (PMMA) como matriz.
- e) Desenvolver uma técnica óptica para medir a dose volumétrica com resolução espacial e assegurar a utilização correta das radiações.

3 JUSTIFICATIVAS

Nos últimos anos, o polímero luminescente poli-(5-metoxi-2-(2-etiloxi)-p-fenileno-vinileno)-MEH-PPV tem sido muito estudado como meio ativo para o desenvolvimento de sensores de radiação UV e dosímetros de radiação ionizante. O princípio de funcionamento destes dispositivos baseia-se nas alterações de cor do polímero MEH-PPV devido à sua fotodegradação. Alguns trabalhos relatam que a taxa de fotodegradação depende da polaridade do solvente e da interação do polímero com o solvente. No entanto, um estudo sistemático em tempo real sobre a fotodegradação UV do polímero MEH-PPV ainda não foi realizado, de acordo com o nosso conhecimento.

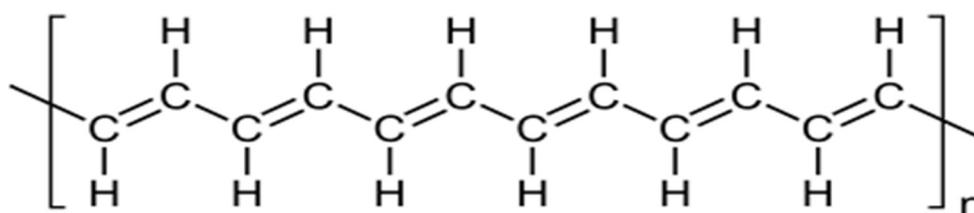
Já a construção de um dosímetro 3D justifica-se pela necessidade de criação de parâmetros e medidas de controle em tratamentos radioterápicos, em que a exatidão e a confiabilidade da técnica de terapia de radiação precisam ser estabelecidas antes do tratamento dos pacientes, pois, quando os polímeros conjugados luminescentes são expostos a radiação são capazes de indicar a intensidade e a distribuição espacial da radiação incidente. E através de técnicas ópticas é possível verificar em que houve a maior fotodegradação do polímero e assim permitir a avaliação da dosagem.

4 FUNDAMENTOS

4.1 POLÍMERO CONJUGADO LUMINESCENTE

As propriedades óptico-eletrônicas dos polímeros conjugados luminescentes surgem pela existência de ligações do tipo π (pi) e σ (sigma) alternadas entre os átomos de carbono, tal como na representação da molécula de poliacetileno na Figura 11.

Figura 11- Representação de uma molécula de poliacetileno



Fonte: WIKIPEDIA (2020, on-line).

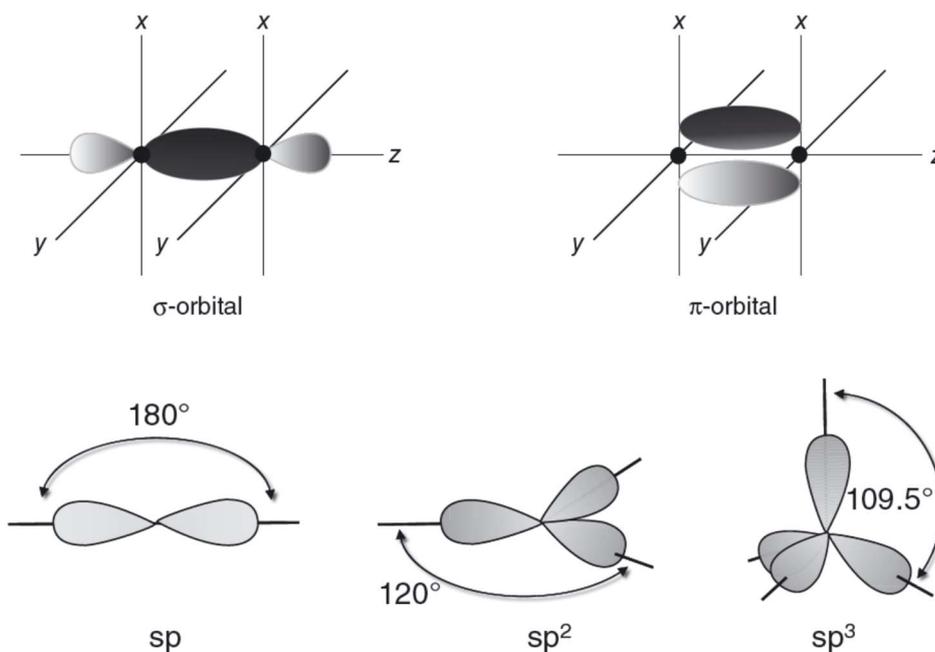
Nos polímeros conjugados o carbono apresenta uma hibridização sp^2 , nesta configuração um orbital s e dois p (p_x e p_y) formam uma configuração estável para o átomo de carbono, acomodando três elétrons. A configuração final é dada por três orbitais sp^2 coplanares (plano xy), formando um ângulo de 120° entre si e um orbital p_z perpendicular. As ligações carbono-carbono podem então ocorrer pela sobreposição entre orbitais sp^2 (ligações σ) e pela sobreposição entre orbitais p_z (ligações π). Para melhor compreensão a Figura 12 apresenta a forma dos orbitais σ e π , assim como os orbitais sp , sp^2 e sp^3 (KÖHLER; BÄSSLER, 2015).

Na Figura 13 está representado a disposição dos orbitais em uma ligação dupla, neste exemplo a formação do eteno a partir de duas moléculas de metano. Cada átomo de carbono pode efetuar ligações duplas com os átomos adjacentes, sendo uma ligação σ e uma ligação π . Se em uma molécula ou em uma cadeia com muitos átomos, a distância entre os átomos fosse uniforme ao longo de todo o material e ainda se houvesse um número ímpar de elétrons, este material teria um comportamento de caráter metálico, levando a uma banda de energia contínua semipreenchida, o que segundo *Peierls* não é uma configuração estável.

O sistema tende a relaxar para um estado de menor energia, devido ao elétron π desemparelhado. A sobreposição de dois orbitais leva a um desdobramento da

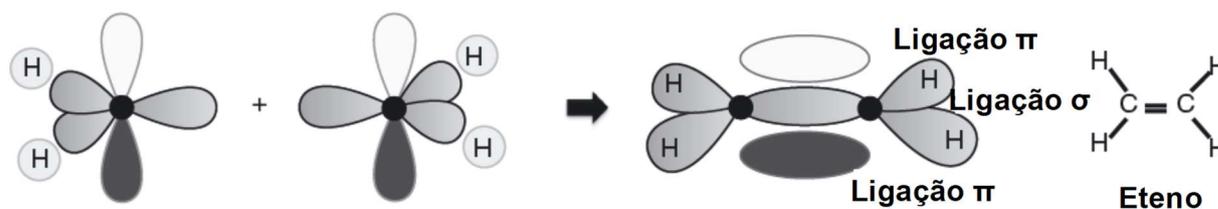
degenerescência energética gerando alternância de ligações simples e duplas ao longo de uma cadeia de átomos de carbono.

Figura 12- Forma dos orbitais σ , π , sp , sp^2 e sp^3



Fonte: KÖHLER; BÄSSLER (2015, p. 17).

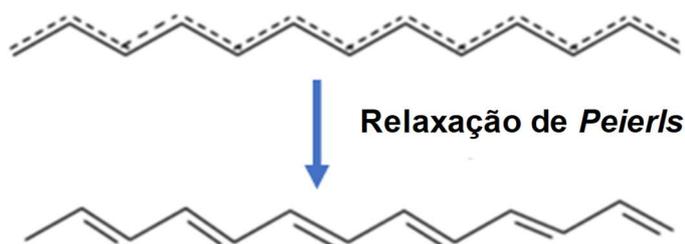
Figura 13- Disposição dos orbitais em uma ligação dupla, neste exemplo o eteno



Fonte: KÖHLER; BÄSSLER (2015, p. 18).

A consequência desta alternância é a formação de uma banda energética, em que certos valores de energia são proibidos. Esta mudança de estado é denominada de relaxação de Peierls e está representada na Figura 14 (HEEGER, 2001). A alternância nas distâncias entre os átomos forma um orbital ligante e outro antiligante. Na ligação dupla entre carbonos adjacentes são formados quatro orbitais, os orbitais ligantes σ e π e os orbitais antiligantes σ^* e π^* .

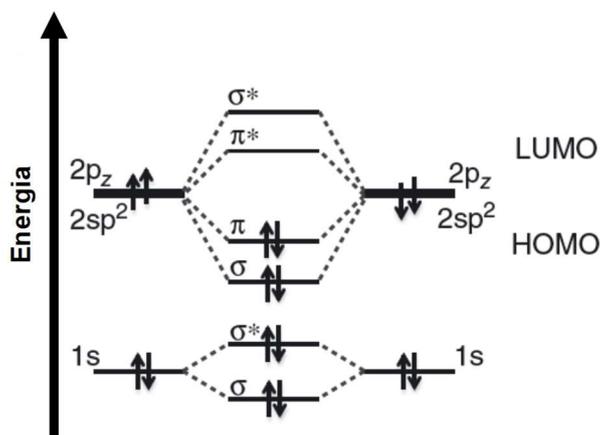
Figura 14- Esquema da relaxação de *Peierls* em uma molécula de poliacetileno



Fonte: Adaptação de HEEGER (2001, p.689).

No estado fundamental (menor energia) cada orbital ligante pode comportar dois elétrons com *spins* opostos, enquanto que os orbitais antiligantes permanecem vazios, apresentando uma configuração estável conforme representado na Figura 15.

Figura 15- Diagrama de nível de energia simples ilustrando a formação de ligações σ e π de orbitais atômicos para o eteno. Apenas os orbitais envolvidos na interação carbono-carbono são mostrados. Os dois orbitais híbridos sp^2 formando ligações σ com os átomos de hidrogênio são omitidos

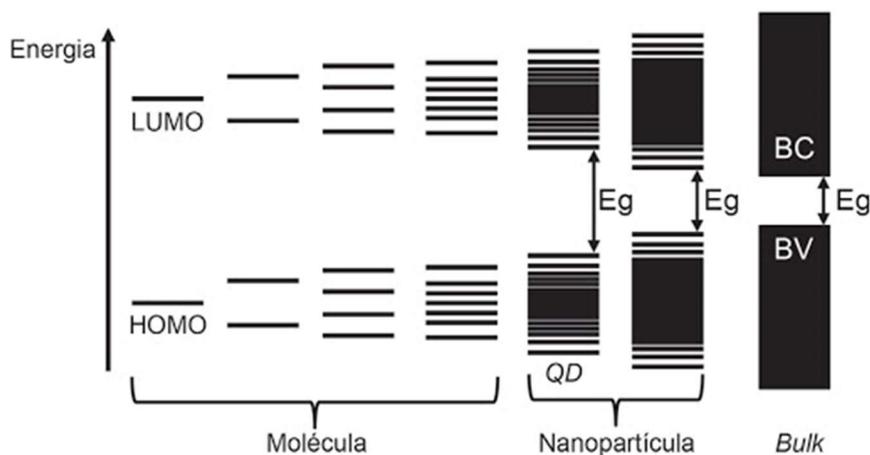


Fonte: KÖHLER; BÄSSLER (2015, p. 21).

Quando o número de átomos ou moléculas é extremamente grande, as funções de onda se superpõem e, em consequência, existe um desdobramento que forma uma banda contínua de energia. A máxima energia possível da banda- π de valência constitui o orbital molecular ocupado de maior energia HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e a mínima energia da banda- π^* de condução constitui o orbital molecular não ocupado de menor energia LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular*

Orbital). O gap de energia (E_g) separa os estados de valência (banda- π) e os estados de condução (banda- π^*) este intervalo de energia não acessível chamado de região de energias proibidas (do inglês *band gap*).

Figura 16- Interações entre orbitais ligantes resultam em um comportamento próximo a uma banda de valência e as interações entre os orbitais antiligantes resulta em um comportamento próximo a uma banda de condução



Fonte: BACCARO; GUTZ (2018, p.334).

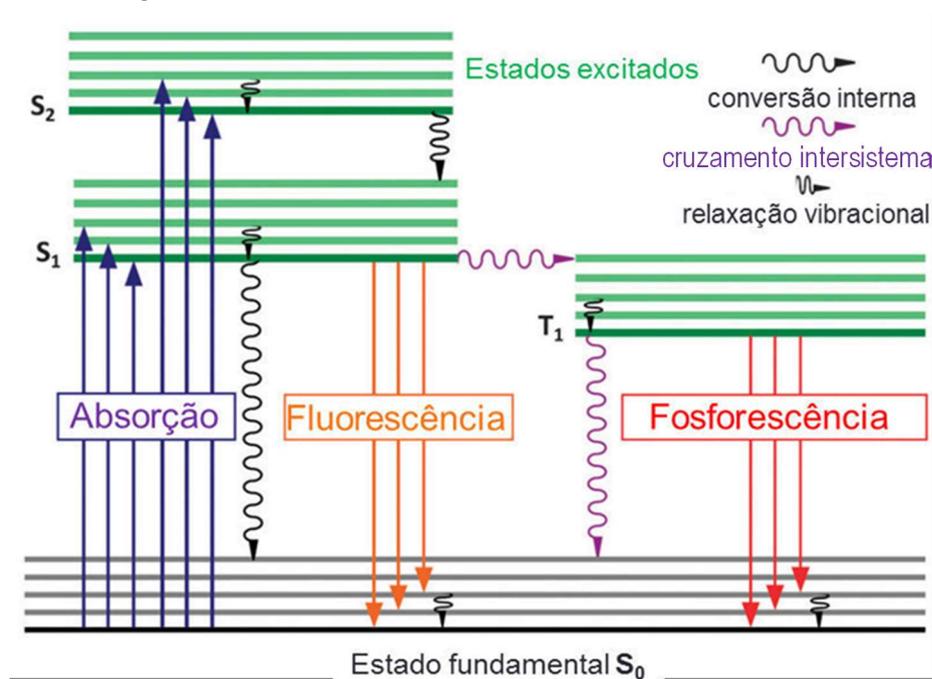
Ressalta-se que a energia do *gap* diminui conforme se aumenta o número de átomos em uma molécula, até assumir um valor constante (BACCARO; GUTZ, 2018).

É importante diferenciarmos os conceitos de banda de valência/banda de condução e HOMO/LUMO. A banda de valência/banda de condução é usada para semicondutores e HOMO/LUMO para moléculas.

Quando estes polímeros conjugados são irradiados com uma energia alta como o UV, inicia-se o mecanismo da fotodegradação que envolve basicamente a absorção de radiação ultravioleta e subsequente reações oxidativas em processos autocatalíticos, provocando redução no peso molecular e alteração na estrutura química (KHOSHKHOO *et al.*, 2013). O MEH-PPV apresenta grupos chamados cromóforos que são grupos funcionais responsáveis por absorver a radiação UV e iniciar as reações de fotodegradação, ocasionando uma mudança de cor do polímero. O termo cromóforo também pode ser definido como a capacidade de uma substância que possui muitos elétrons de absorver energia ou luz visível. A presença desses grupos funcionais que contém muitos elétrons é responsável pela cor de uma molécula. Ao absorver energia esses elétrons, que estavam no estado fundamental,

são excitados a um nível energético maior (estado excitado), e ao retornarem ao estado fundamental emitem radiação de menor energia, uma vez que parte da energia é dissipada na forma de calor (vibração molecular). Para que isso ocorra a energia do fóton absorvido deve ser maior ou igual à diferença de energia entre os dois níveis energéticos. No entanto, este nível energético mais alto é instável em comparação ao nível energético anterior e assim o elétron rapidamente volta ao estado de energia mais baixo, sem emissão de luz (relaxação) e com emissão de luz (fluorescência). Se houver mudança de *spin* e emissão de luz o processo é chamado de fosforescência. Todos estes fenômenos estão esquematizados na Figura 17, através do diagrama de Jablonski. Dentre os processos radiativos, o de maior importância é denominado fluorescência (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011).

Figura 17- Diagrama de Jablonski

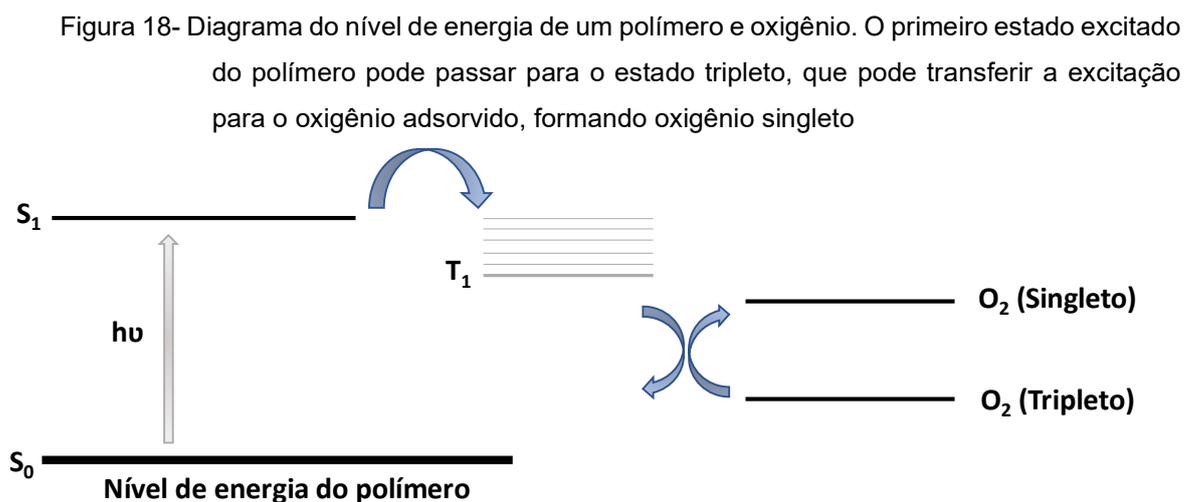


Fonte: MARTINS; RONCONI (2017, p.1331).

4.2 FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS

Segundo Jorgensen, Norrman, Krebs (2008, p. 690) o mecanismo de fotodegradação dos polímeros do tipo “PPV” relatados na literatura consiste na “formação de oxigênio singleto por transferência de energia do polímero fotoexcitado para as moléculas de oxigênio molecular adsorvido que estavam no estado fundamental”. Certos requisitos são necessários: I) o estado tripleto(T_1) do polímero

deve ser maior em energia do que o estado singleto do oxigênio, para ocorrer a troca de energia conforme representado na Figura 18; II) O cruzamento intersistema dos estados do polímero S_1 a T_1 também deve ser favorecido; III) e o estado T_1 deve possuir um tempo de vida suficiente para aumentar a probabilidade de troca de energia.

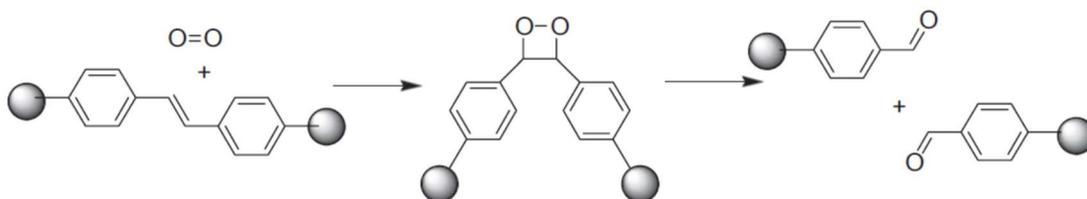


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Acredita-se que o oxigênio singleto reage com os grupos vinileno do PPV através de uma cicloadição 2+2. O produto intermediário pode quebrar, resultando em uma cisão da cadeia (representado na Figura 19). Essa reação de cicloadição 2+2 foi confirmada por O'Neill *et al.* (2012). Na produção de oxigênio singleto ocorre uma cicloadição de 2+2 na ligação vinileno, formando um intermediário dioxetano que se rompe para produzir dois aldeídos aromáticos. Ao mesmo tempo, um mecanismo similar foi proposto envolvendo a adição de oxigênio singleto através do vinileno produzindo radicais oxigênicos que reagem ainda mais com as cadeias laterais para produzir aldeídos, álcoois e ésteres.

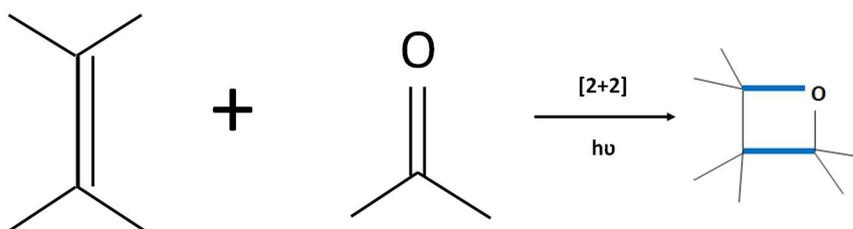
Nas reações de cicloadição, dois sistemas π (geralmente menores e independentes entre si, mesmo que estejam na mesma molécula) unem-se e formam uma ligação σ . São descritas como reações $[m+n]$, em que uma molécula de m átomos conjugados combina-se a uma de n átomos conjugados, um exemplo é exposto na Figura 20.

Figura 19– Reação inicial de um polímero PPV com o oxigênio singleto. O oxigênio singleto adiciona à ligação vinileno formando um dioxetano intermediário seguido de cisão na cadeia. Os produtos aldeídos mostrados podem reagir ainda mais com o oxigênio



Fonte: JORGENSEN; NORRMAN; KREBS (2008, p. 691).

Figura 20- Reação de Paterno-Büchi (cicloadição 2+2)



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

4.3 ABSORÇÃO E EMISSÃO DO MEH-PPV

A absorção e a emissão são frequentemente usadas como características importantes na identificação de substâncias e o MEH-PPV apresenta um espectro de absorção óptico relativamente amplo centrado aproximadamente em 495 nm quando dissolvido em clorofórmio, resultante de uma transição entre os orbitais de fronteira $\pi-\pi^*$ e por isso ele apresenta naturalmente a coloração laranja. O espectro de absorção bem como a fluorescência pode ser observado na Figura 21.

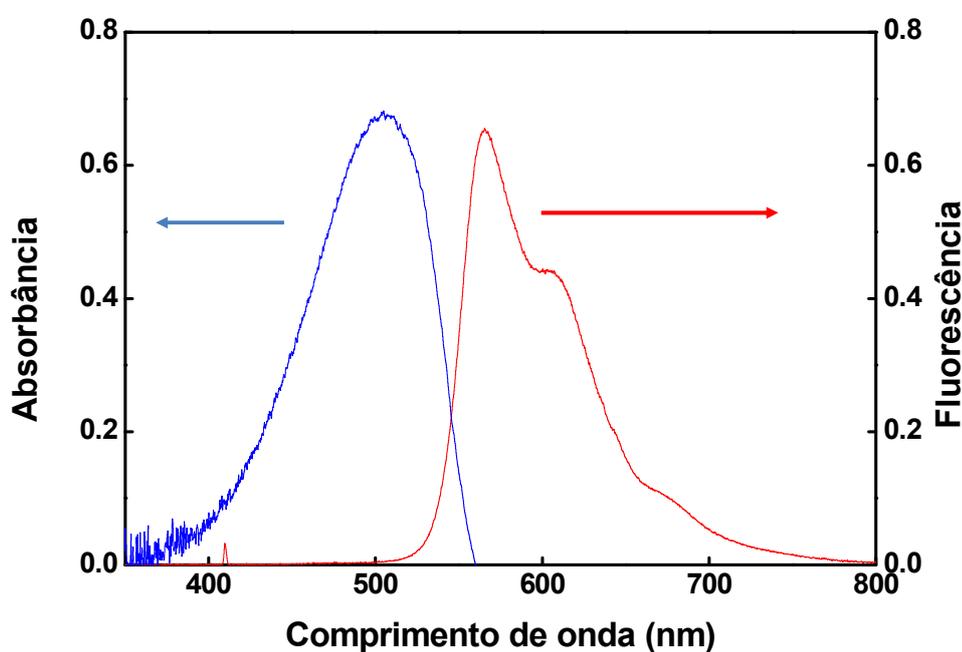
Na Figura 21 observa-se um deslocamento entre as posições dos máximos da banda dos espectros de absorção e emissão e esse deslocamento é conhecido como deslocamento Stokes (do inglês, *Stokes Shift*) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O *Stokes Shift* recebeu o nome do físico irlandês George Gabriel Stokes e é o deslocamento espectral para reduzir a energia entre a luz incidente e a luz emitida após a interação com uma amostra.

Em meados do século XIX, G. G. Stokes estudou extensivamente as propriedades do que hoje conhecemos como fluorescência e investigou como as propriedades da luz fluorescente diferiam da luz incidente. Ele apresentou suas

descobertas à *Royal Society* de Londres em 1852, afirmando que a emissão de fluorescência ocorre em um comprimento de onda maior que a luz incidente absorvida. Na espectroscopia de fluorescência, o deslocamento de Stokes é a diferença entre a posição espectral do máximo da primeira banda de absorção e o máximo da emissão de fluorescência, e pode ser expressa em unidades de energia (STOKES, 1852).

Figura 21- Espectro de Absorbância e Fotoluminescência do polímero MEH-PPV (concentração de $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução de clorofórmio, excitação com laser de diodo com comprimento de onda de 405 nm

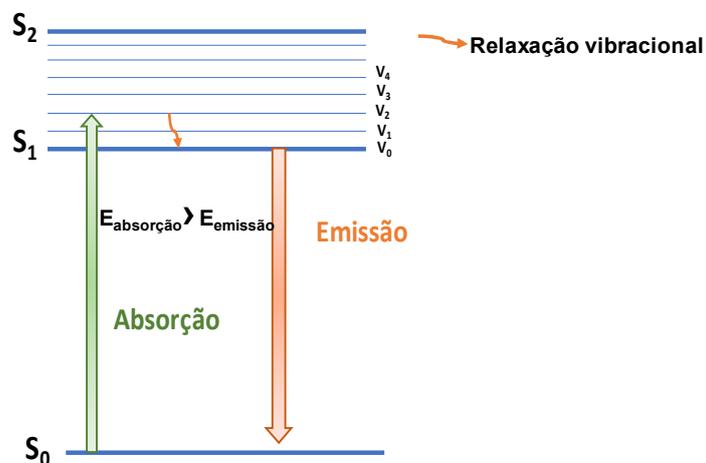


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A extensão do deslocamento de Stokes depende do fluoróforo específico e do seu ambiente de solvatação. Em geral, solvente mais polares fornecem deslocamentos maiores.

A origem do deslocamento Stokes é representada em um diagrama de Jablonski. Como em uma excitação inicial o elétron irá para um nível vibracional mais alto $S_1 (v_2)$ e em seguida sofre uma relaxação não-radioativa para o estado vibracional $S_1 (v_0)$ de menor energia, significa que a fluorescência terá uma energia menor que o fóton absorvido e, portanto, um comprimento de onda maior, conforme Figura 22.

Figura 22- Diagrama de Jablonski mostrando a origem do relaxamento vibracional do deslocamento Stokes



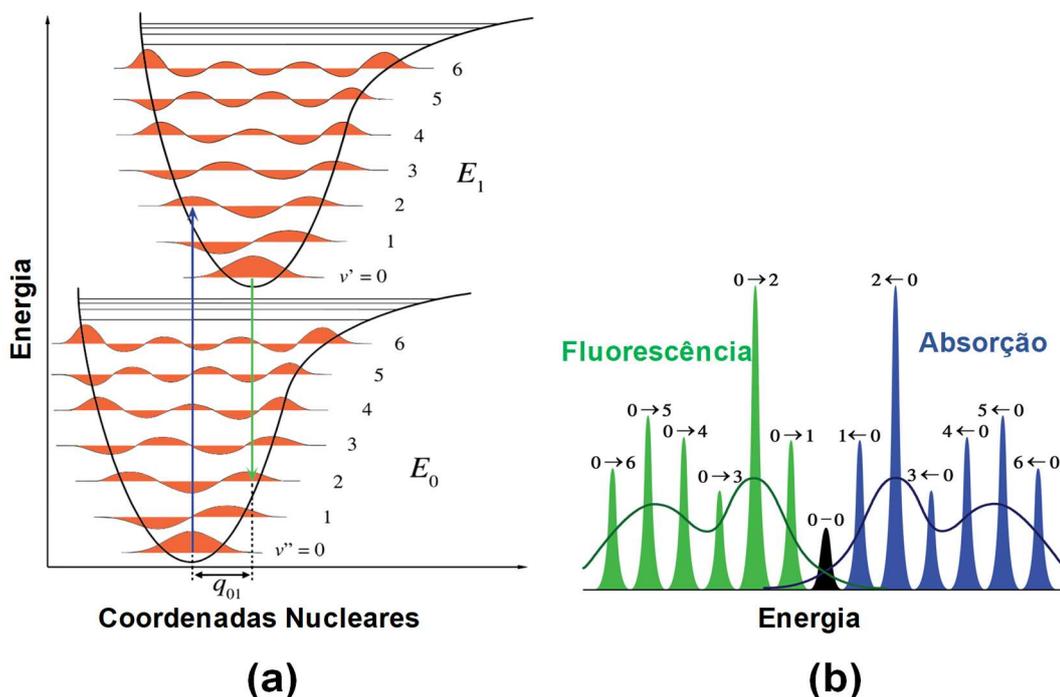
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Se a transição de absorção fosse S_0 ($v=0$) e a fluorescência S_1 ($v=0$) não haveria deslocamento Stokes, pois, as transições seriam isoenergéticas, essas transições ocorrem, mas são menos intensas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A intensidade de uma transição é determinada pela diferença da população entre os estados inicial e final e a probabilidade de transição entre os estados, que podem ser calculados usando o princípio de Franck-Condon. O princípio do estado Franck-Condon considera que, uma vez que o tempo necessário para que ocorra uma transição eletrônica é muito menor do que o tempo de movimentação dos núcleos, a transição vibrônica mais provável é aquela que não envolve a mudança nas coordenadas nucleares. Esta transição, que é denominada de máximo Franck-Condon, representa a transição vertical no diagrama de energia potencial. Este máximo corresponde que ao máximo de sobreposição entre o estado eletrônico fundamental e o estado excitado, conforme mostra a Figura 23 (CHMYROV, 2010).

Na temperatura ambiente o nível S_0 ($v=0$) é o mais populoso e, portanto, a maior parte da absorção (seta azul) ocorre a partir desse nível. A seta é vertical, pois, os núcleos não se movem durante o tempo da transição de absorção. Como o estado S_1 possui um deslocamento nas coordenadas nucleares com relação ao estado S_0 a transição de maior probabilidade será do nível vibracional $v=0$ do estado fundamental (S_0) para o nível vibracional $v=2$ do estado excitado S_1 , como mostrado na Figura 23.

Figura 23- O princípio de Franck-Condon em um diagrama de energia de coordenadas nucleares

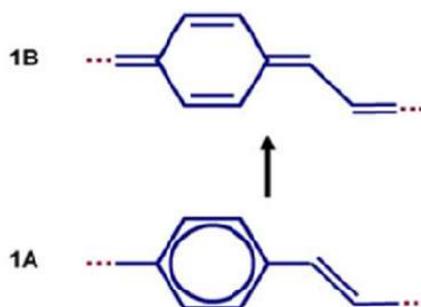


Fonte: a) CHMYROV (2010, p.07) e b) WIKIPEDIA 2 (2020, on-line).

Isto ocorre porque há uma maior sobreposição entre as funções de onda para estes dois níveis, uma vez que tanto o nível vibracional $v=0$ e $v=1$ a sobreposição é pequena (no nível $v=0$ a função de onda tem baixa probabilidade (cauda da gaussiana) e no nível $v=1$ a função de onda está fora de fase com o nível $v=0$ do estado fundamental). Esse excesso de energia vibracional será rapidamente perdido e a fluorescência sempre ocorrerá a partir do nível $v=0$ do S_1 . Analogamente ao caso de absorção, a transição de fluorescência mais forte (seta verde) será o nível vibracional S_0 com a maior função de onda sobreposta com $v=0$ do S_1 e essa transição definirá o máximo do espectro de fluorescência. Portanto, o máximo do espectro de fluorescência sempre ocorrerá em um comprimento de onda maior que o máximo de absorção (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). Além disso, dependendo do material isso pode ocasionar picos ao longo do espectro de absorção ou emissão, que são conhecidos como estruturas vibrônicas (ou vibracionais). Este efeito está destacado na Figura 23 (b). Para compreender estas estruturas vibrônicas, observe a Figura 24 e considere o primeiro estado excitado opticamente permitido de um polímero conjugado que possui uma simetria 1B. Durante a excitação, o elétron é promovido do estado fundamental (simetria 1A) para o primeiro estado excitado e,

neste caso, há uma mudança nas posições das ligações duplas, resultando em uma mudança das posições da ligação π e que passa da orientação 1A para a simetria 1B. Neste caso há um aumento da delocalização eletrônica.

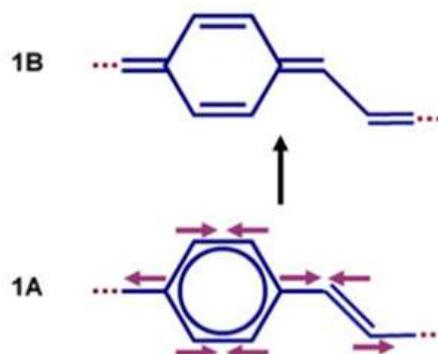
Figura 24- Alteração na geometria do estado excitado para derivados PPV



Fonte: WIKI (2019, on-line).

Devido a mudança da densidade eletrônica, ocorrerá uma modificação da geometria do estado excitado modificando as coordenadas nucleares dos átomos. Neste caso, há um acoplamento dos modos vibracionais aos modos eletrônicos do polímero que leva a geometria do estado fundamental (1A) para a geometria do estado excitado (1B). No caso do PPV, o acoplamento dos modos vibracionais é associado aos modos de alongamento C-C (ver Figura 25).

Figura 25- Modos vibracionais para derivados PPV



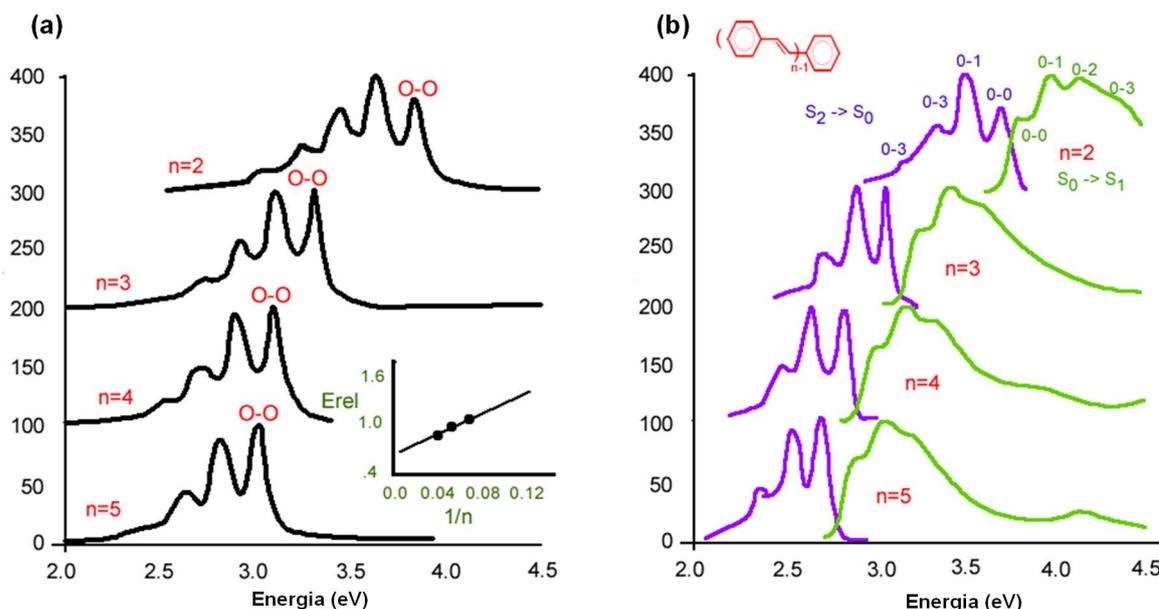
Fonte: WIKI (2019, on-line).

Em derivados de PPV em temperaturas ambientes, em geral, estas bandas vibrônicas não são resolvidas no espectro de absorção, isto é, o espectro de absorção apresenta uma banda larga. Já na fotoluminescência, as transições ocorrem sempre

do nível vibracional mais baixo do estado excitado para os níveis vibracionais do estado fundamental. Dessa forma, as bandas vibrônicas do espectro de emissão tendem a ser mais bem resolvidas do que o espectro de absorção.

Na Figura 26 está representada a variação de intensidade dos modos vibracionais de oligômeros (fenileno vinileno) com 2 a 5 anéis na cadeia.

Figura 26- Espectro de emissão para oligômeros fenileno vinileno.



Fonte: WIKI (2019, on-line).

Legenda: a) Emissão para várias energias de transição

b) Espectro de absorção (em verde) e espectro de emissão (em roxo)

Para oligômeros pequenos (02 anéis na cadeia) o modo 0-1 é muito intenso, mas, para oligômero de 05 anéis o modo 0-0 é mais intenso do que o modo 0-1. Isso se deve porque na excitação de uma molécula pequena a perturbação gerada na cadeia é muito maior do que para uma molécula maior. Na Figura 26 (a) está representado o espectro de emissão em função do número de unidades repetitivas. Observa-se que à medida que o comprimento da cadeia aumenta, a intensidade da transição 0-1 diminui e a intensidade para a transição 0-0 aumenta. Na Figura 26 (b) está representado o espectro de absorção e emissão para os oligômeros fenileno vinileno, no qual pode-se observar que os modos vibracionais para o espectro de emissão (em roxo) é mais nítido (resolvido) do que a absorção (em verde).

4.4 CINÉTICA QUÍMICA

A técnica de UV-VIS pode ser utilizada para a determinação da cinética de reação, uma vez que a intensidade das bandas pode ser correlacionada com concentração das espécies de interesse em um meio reacional. Sabe-se que as velocidades das reações dependem da composição e da temperatura da mistura reacional. Ao analisar a velocidade de uma reação, muitas vezes, verifica-se que ela é proporcional às concentrações de alguns dos reagentes presentes. Por exemplo, a velocidade de uma reação com os reagentes A e B pode ser dada pela equação 2 (ATKINS, 2003):

$$v = k [A]^m[B]^n \quad 2$$

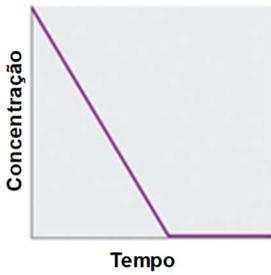
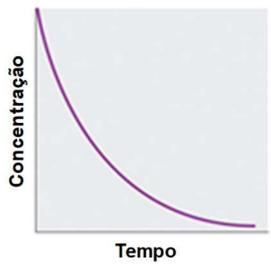
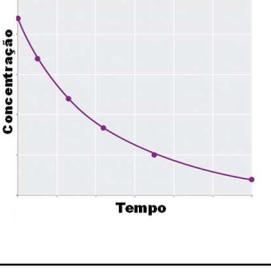
sendo que o coeficiente k é a constante de velocidade da reação (ou taxa de velocidade da reação) e não depende das concentrações, [A] e [B] são as concentrações dos reagentes e m e n são os coeficientes estequiométricos da reação.

A taxa de velocidade é uma medida baseada no tempo, o que significa que muda constantemente à medida que a reação prossegue. Por serem escritas na forma de equações diferenciais, as leis de velocidade podem também ser integradas e, assim, serão obtidas as concentrações em função do tempo. A lei da taxa integrada representa as concentrações de reação no início da reação e em um intervalo de tempo especificado.

4.4.1 Ordem das reações

A ordem das reações é a relação matemática que existe entre a taxa de desenvolvimento ou velocidade da reação e a concentração em quantidade de matéria dos reagentes. Em outras palavras, cada ordem explica a dependência da concentração do reagente na taxa de reação. Por exemplo, uma lei de taxa de ordem zero, $\text{taxa} = k$, indica que a taxa depende apenas da constante da taxa, não da concentração do reagente. Na Tabela 1 está representada as principais ordens das reações.

Tabela 1- Ordens das reações químicas

ORDEM DA REAÇÃO	LEI DA VELOCIDADE INTEGRADA	GRÁFICO	OBSERVAÇÕES
Ordem Zero	$[A] - [A]_0 = -kt$		É aquela em que a taxa da reação independe da concentração
Primeira Ordem	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$		É aquela em que a taxa da reação é diretamente proporcional a concentração de um reagente
Segunda Ordem	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$		É aquela em que a taxa da reação é proporcional ao quadrado da concentração de um reagente

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

4.5 DOSIMETRIA 3D- GEL POLIMÉRICO

A dosimetria surgiu como forma de monitoramento das radiações devido a nocividade que esta apresenta aos seres vivos. Em um tratamento radioterápico não há possibilidade de obter resultado da distribuição de dose in vivo, então, surgiu o planejamento de tratamento em três dimensões (3D) com o objetivo de quantificar a dose que o paciente irá receber durante o tratamento (LOW, 2015).

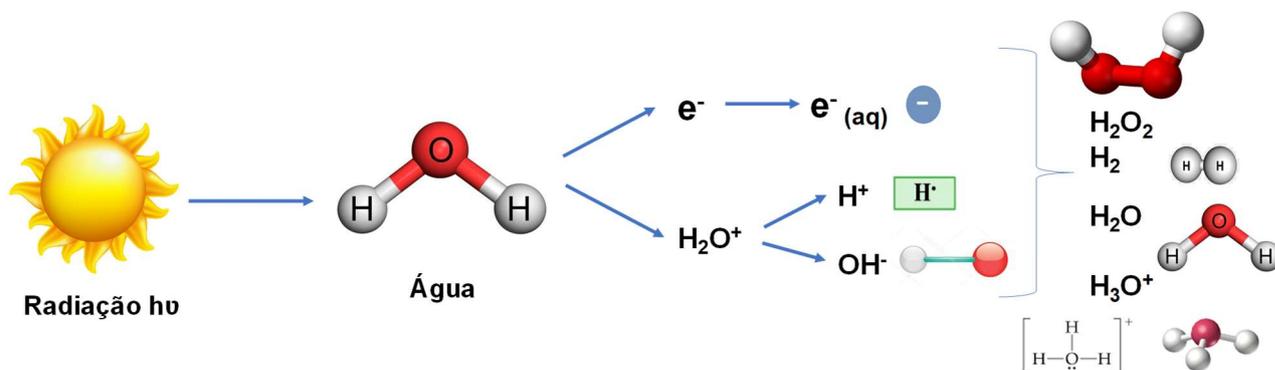
O gel polimérico é um material que foi desenvolvido devido seu baixo custo, fácil obtenção e altamente sensível a radiação, ou seja, tem suas propriedades físicas e químicas drasticamente alteradas pela radiação. Estes dosímetros registram exclusivamente a distribuição da dose de radiação em três dimensões (3D), vantagens específicas quando comparadas com dosímetros unidimensionais, como câmaras de íons, e dosímetros bidimensionais, como o filme. Estas vantagens são particularmente

significativas em situações de dosimetria em que os gradientes de dose são altos, como em radioterapia de intensidade modulada (IMRT) e radiocirurgia estereotática (DAVIES, 2006). Estes dosímetros 3D são radiologicamente equivalentes de tecidos moles com propriedades que podem ser modificadas, dependendo da aplicação (BALDOCK *et al.*, 2010).

O fundamento de um dosímetro de gel polimérico está na composição da matriz em que os monômeros estão dissolvidos, e após os dosímetros serem irradiados, os monômeros sofrem polimerização e reticulação que se manifestam na aparência de opacidade, estas reações estão diretamente relacionadas com a dose de radiação absorvida. O teor percentual de água dos dosímetros de gel é geralmente da ordem de 90% e com a irradiação, as moléculas de água são quebradas em vários radicais muito energéticos e íons altamente reativos durante um processo denominado "radiólise", tendo como produtos elétrons aquosos, também chamados de hidratados (e^-_{aq}), radicais hidroxila (OH^\cdot) e íons hidrônio (H_3O^+) (BALDOCK *et al.*, 2010). Na Figura 27 está apresentada os processos de radiólise da água, em que a ruptura inicial forma radicais e íons reativos.

As reações mais importantes a partir da radiólise são as de inicialização da polimerização, a de crescimento da cadeia polimérica e as reações de terminação. Nas reações o R representa os radicais que reagem com os monômeros, os coeficientes k representam a taxa de reação proporcional a dose absorvida. Os radicais produzidos iniciam a polimerização na ligação dupla do monômero pelo enfraquecimento da ligação π (CARTER *et al.*, 1997).

Figura 27- Processos da radiólise da água



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Nos dosímetros de gel polimérico, os radicais livres se ligam aos monômeros formando “monômeros radicais” ou também podem se ligar a polímeros já formados, formando “polímeros radicais”. E esses monômeros ou polímeros radicais continuam a reagir, propagando o aumento da cadeia polimérica até que ocorra um mecanismo que provoque a terminação da polimerização. Na terminação da polimerização pode ocorrer a combinação de dois radicais, tornando a molécula estável, ou através de desproporcionamento em que um hidrogênio ligado a um átomo de carbono do primeiro radical se transfere para um segundo radical. O elétron do carbono do primeiro radical que fazia ligação com o hidrogênio transferido fica desemparelhado e volta a formar uma ligação dupla com o carbono adjacente, que possui um elétron desemparelhado (CAMPBELL, 2015).

As características essenciais dos dosímetros 3D são (DE DEENE, 2004):

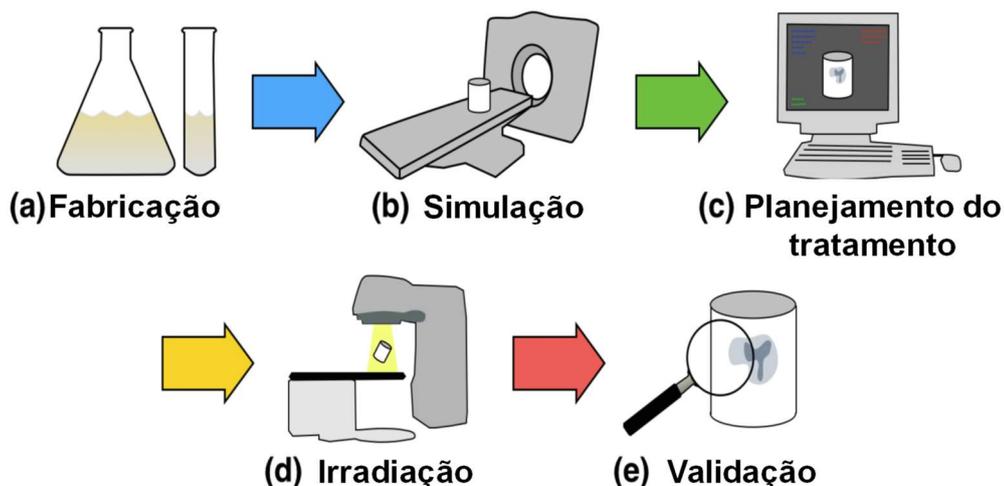
- a) Equivalência do tecido: O dosímetro deve absorver a radiação de forma semelhante à do tecido mole humano. Isto está relacionado com a densidade de elétrons do gel;
- b) Integridade espacial: A distribuição de dose capturada pelo dosímetro deve ser preservada por um longo tempo;
- c) Estabilidade temporal: A resposta da dose não deve mudar ao longo do tempo;
- d) Independência na temperatura durante a irradiação: A resposta da dose não deve variar muito com a temperatura durante a irradiação;
- e) Independência energética: Idealmente, a resposta da dose de irradiação do dosímetro 3D deve ser a mesma para diferentes tipos de irradiação e dentro do espectro energético dos feixes de irradiação.

A metodologia da dosimetria gel consiste em:

- (I) fabricar e acondicionar o gel polimérico;
- II) os objetos simuladores são irradiados;
- III) os objetos simuladores são submetidos a leitura por uma técnica de imagem e
- IV) as imagens são processadas para se determinar as doses tridimensionais (CAMPBELL, 2015, p.27, tradução nossa).

Na Figura 28 está representada cinco etapas principais para o trabalho de dosimetria 3D.

Figura 28- Cinco etapas principais para o trabalho de dosimetria 3D



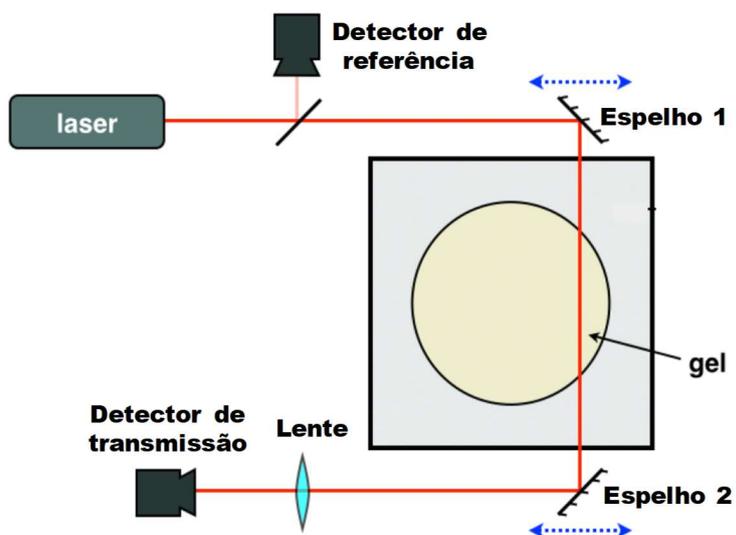
Fonte: CAMPBELL (2015, p. 28).

Podemos resumir a Figura 28 como:

- a) Primeiro o dosímetro é fabricado - dosímetros de gel são muitas vezes preparados em laboratório, no entanto alguns dosímetros, por exemplo, Fricke-gel já estão disponíveis comercialmente;
- b) Em segundo lugar, as varreduras da simulação do dosímetro são adquiridas usando um *scanner* de tomografia computadorizada (TC) de raios-x. Essas varreduras de simulação coletam informações sobre a densidade distribuições do dosímetro.
- c) Em seguida, o dosímetro é irradiado, e a distribuição da dose que foi realmente realizada dentro do dosímetro é avaliada. Em alguns casos, o dosímetro pode ser avaliado tanto antes quanto após a irradiação. Isso permite avaliações de pré-irradiação e pós-irradiação para ser contrastado com a intenção de apenas observar as mudanças que ocorreram no dosímetro devido à radiação;
- d) Em seguida, a distribuição da dose medida (conforme obtido pelo dosímetro e sua modalidade de imagem) será comparada a distribuição da dose esperada.

Na Figura 29, é mostrado um diagrama de *scanner* óptico em que um feixe de luz laser é transladado através do dosímetro movendo um par de espelhos.

Figura 29- Diagrama do scanner óptico



Fonte: CAMPBELL (2015, p.59).

Um fotodetector mede a intensidade do feixe transmitido, que é então comparado com a intensidade medida por um detector de referência. A partir da varredura de toda a amostra um mapa de intensidade da luz transmitida é gerado de tal forma que as regiões de baixa intensidade estão relacionadas a opacidade do material, isto é, a região em que se formou o polímero/gel ao receber radiação ionizante (CAMPBELL, 2015).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 ABSORÇÃO UV-VIS

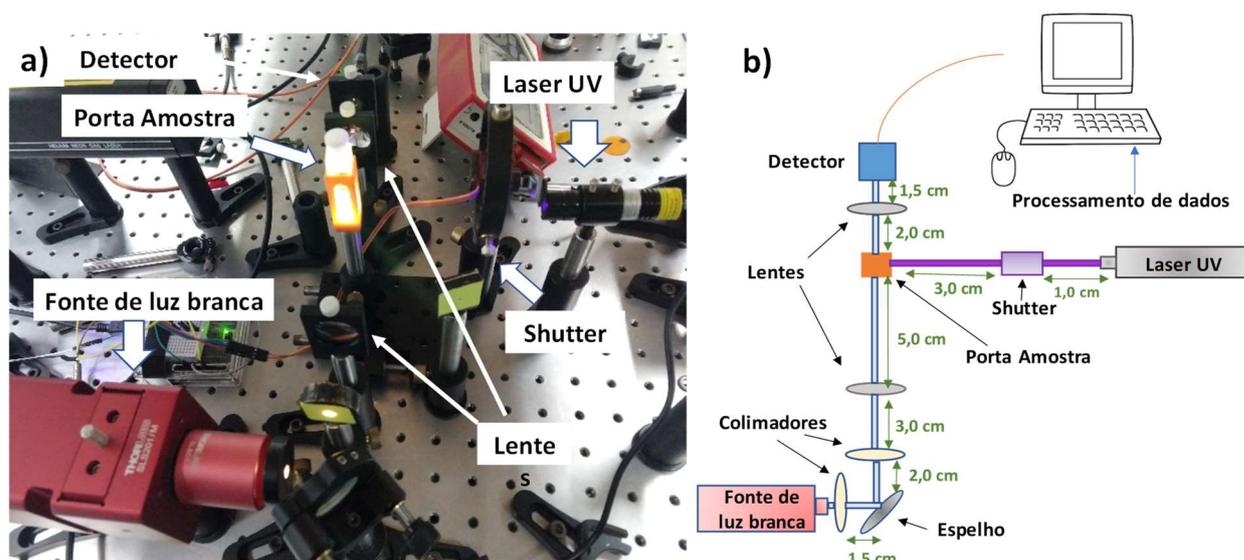
Todos os reagentes utilizados neste trabalho são da Sigma Aldrich e todos os experimentos realizados em ambiente escuro. As soluções de MEH-PPV dissolvido em clorofórmio (CHCl_3) foram preparadas nas concentrações de $2,94 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L e $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L. Uma alíquota de 500 μL foi colocada na cubeta de vidro com 1 cm de espessura e posicionada no aparato experimental ilustrado na Figura 30. É importante salientar que as cubetas possuem tampas para evitar a evaporação do solvente e, conseqüentemente, a mudança de concentração.

As soluções foram expostas a um laser de diodo com comprimento de onda de 405 nm. Este procedimento foi repetido para diferentes potências entre médias de 30 a 105 mW. Para modificar as potências foram utilizados filtros de densidade neutra e/ou vidros ópticos.

A caracterização foi realizada por meio de medidas de espectroscopia de absorção do ultravioleta-visível (UV-VIS), com um espectrofotômetro portátil UV-VIS *Thorlabs*. Foi desenvolvido um programa para permitir a análise dos gráficos de absorbância em função do comprimento de onda em tempo real. O aparato experimental é mostrado na Figura 30 (a). Como pode ser observada, uma fonte de luz branca halogêneo-tungstênio estabilizada com comprimento de onda entre 360-2600 nm foi utilizado como uma sonda para monitorar a absorção da amostra. Esta fonte de luz é colimada por um sistema de lentes na saída da lâmpada e passa por uma íris para diminuir o diâmetro do feixe de luz. Em seguida temos um porta amostra para cubeta de vidro de 1 cm de caminho óptico, confeccionado a partir de uma impressora 3D. O laser de diodo é usado para provocar a fotodegradação do polímero e está posicionado a 90° da luz branca. Uma *shutter* também foi usada para controlar o tempo de exposição da amostra a radiação e evitar que a fluorescência do polímero interferisse nos resultados, ela está posicionada em frente ao laser de diodo. Em seguida uma lente é usada para acoplar a luz transmitida em uma fibra óptica que está conectada a um espectrofotômetro portátil da *Thorlabs*. Os dados foram processados em um programa computacional específico para este trabalho. Um diagrama representativo é mostrado na Figura 30 (b), no qual pode observar em

detalhes os dispositivos ópticos usados bem como suas distâncias.

Figura 30- Aparato experimental para análise das absorções UV-VIS

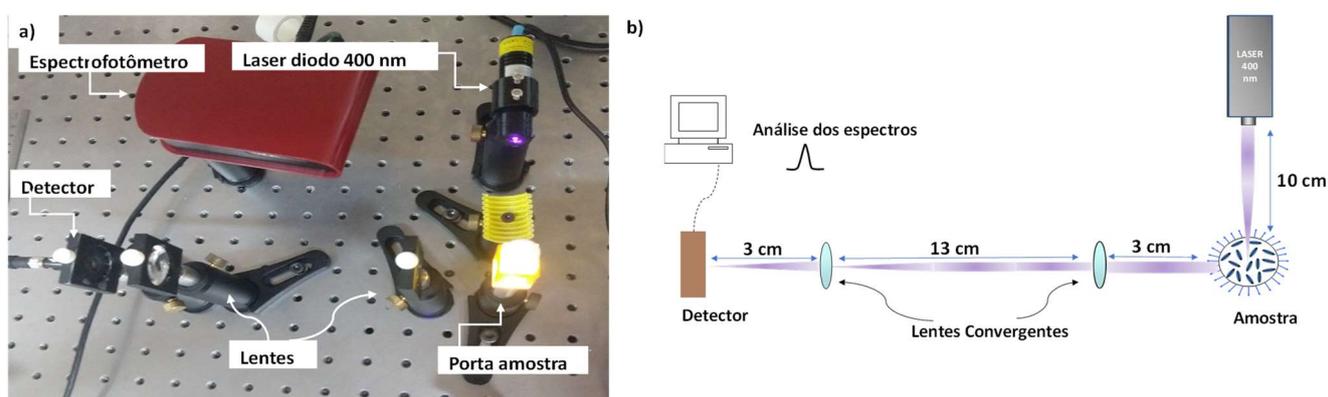


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

5.2 FLUORESCÊNCIA

Para as medidas de fluorescência, foi modificado o aparato experimental. Nesta etapa as medidas são coletadas em forma de L (fluorescência a 90 graus) como mostrado na Figura 31.

Figura 31– Aparato experimental para a fluorescência



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

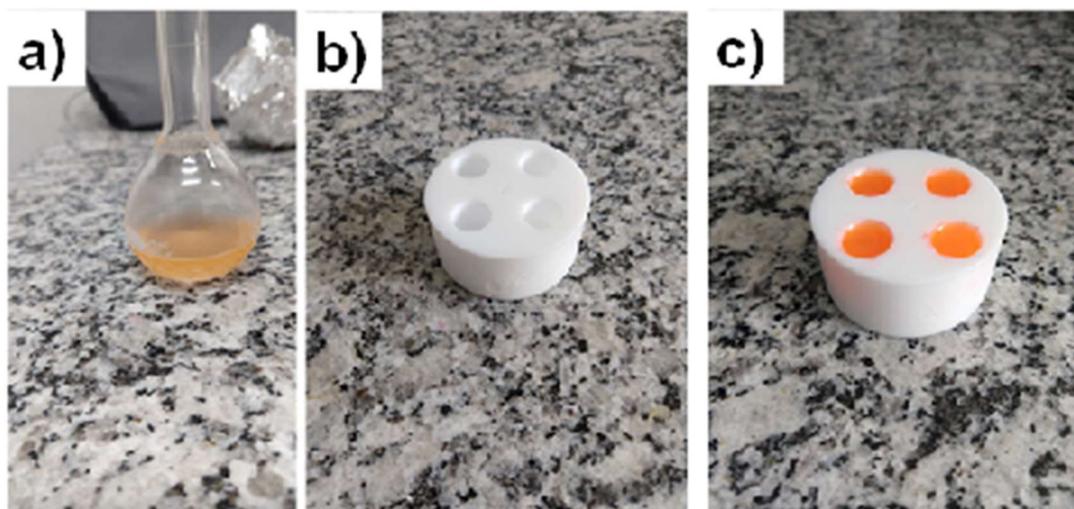
Como observado na Figura 31 (a), um laser de diodo de 405 nm incide na cubeta contendo o material a ser analisado. Duas lentes convergentes (com distância focal de 10 cm) são usadas como telescópio para capturar a imagem da emissão de

luz na cubeta e projetar sobre a fibra óptica que está acoplada a um espectrofotômetro. Os dados de sinais de fluorescência são coletados por um sistema de aquisição e através de um programa computacional específico para este trabalho converte em gráficos. Na Figura 31 (b) é mostrado um diagrama representativo da montagem experimental para as medidas de fluorescência em tempo real.

5.3 DOSIMETRIA 3D

Para a confecção do protótipo do dosímetro 3D foi necessário preparar soluções de 200 mg/mL de PVP, 400 mg/mL de PMMA e $1,87 \times 10^{-4}$ mol/L de MEH-PPV e todas estas soluções foram dissolvidas em clorofórmio. Ressalta-se que as soluções foram preparadas individualizadas e as soluções de PVP e PMMA foram mantidas sob agitação por um período de 1 hora para melhor dissolução do polímero. Após a preparação das três soluções, estas foram misturadas e após a dissolução total foram colocadas em moldes. A (Figura 32 (a)) apresenta a solução de PVP, PMMA e MEH-PPV, na (Figura 32 (b)) está o molde para o dosímetro e na (Figura 32 (c)) está o molde com a solução.

Figura 32– Solução e o molde para o dosímetro



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Legenda: a) Solução de PVP, PMMA e MEH-PPV

b) Molde

c) Molde com a solução para o protótipo de dosímetro

O molde foi acondicionado em um dessecador sob vácuo. Dentro do dessecador foi colocado sobre a sílica uma placa de Petri e neste algodão umedecido

em clorofórmio para que o ambiente fosse enriquecido com o solvente, conforme está representado na Figura 33. O molde foi mantido neste ambiente por duas semanas.

Figura 33- Ambiente para secagem do dosímetro

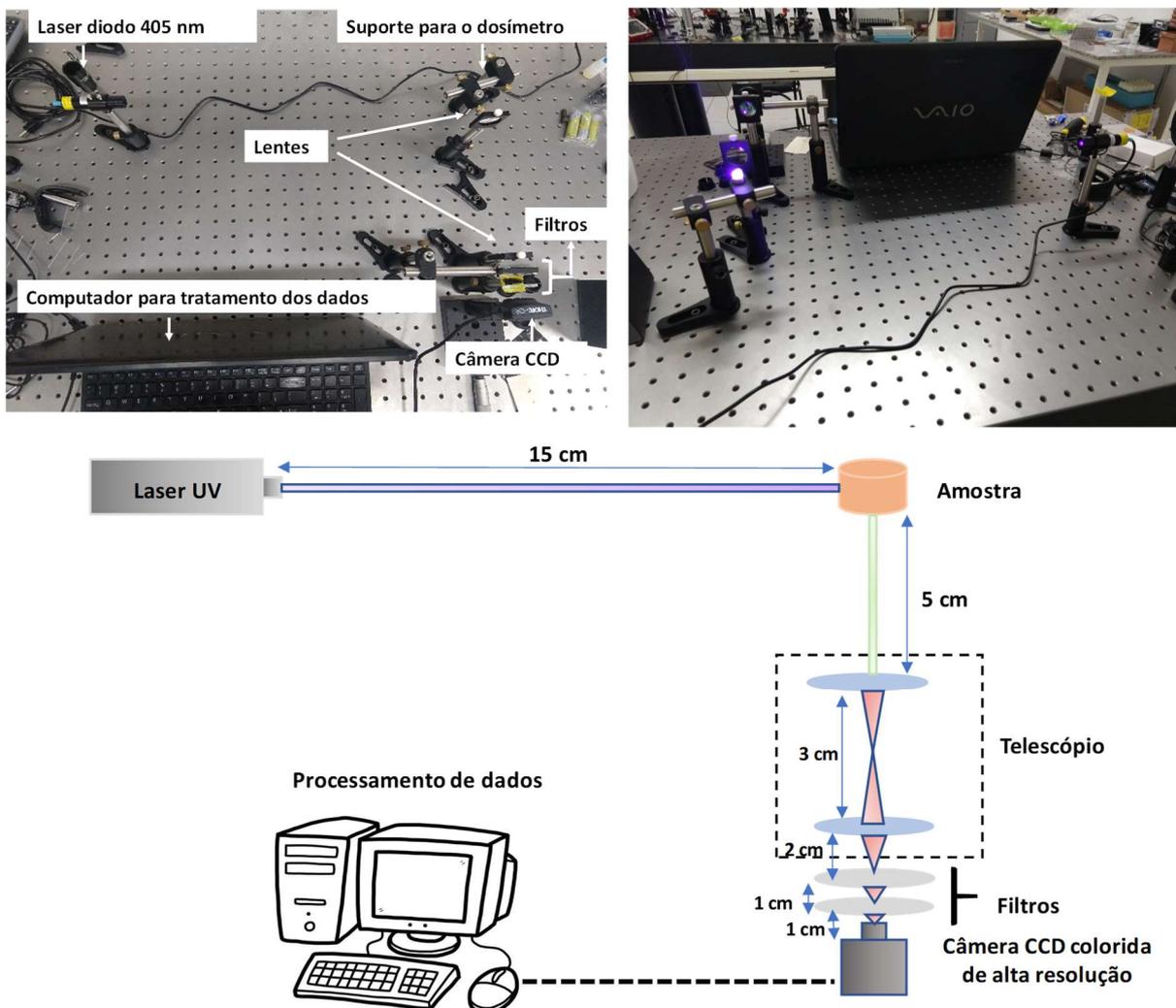


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Após o período de secagem, o molde foi colocado em um suporte conforme o aparato experimental esquematizado na Figura 34. Neste aparato óptico, um laser de diodo com comprimento de onda de 405 nm foi usado como feixe de excitação para causar a fotodegradação do MEH-PPV. Através de um telescópio e uma câmera CCD colorida de alta resolução foi capturado imagens a cada 30 segundos durante um período de três horas. A intensidade do feixe de radiação foi mantida constante durante o período de exposição. A partir deste conjunto de imagens foi construído um mapa de cor que indicou as regiões em que o dosímetro recebeu a maior parte da radiação. O método computacional usado foi o das diferenças generalizadas (DG).

Esta metodologia (DG) baseia-se em tratar a imagem obtida do dosímetro iluminado, identificando a intensidade luminosa de cada pixel que a compõe, sendo que essa intensidade é expressa por $I(x,y)$, em que (x,y) são as coordenadas do pixel na imagem.

Figura 34- Aparato experimental para a dosimetria



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

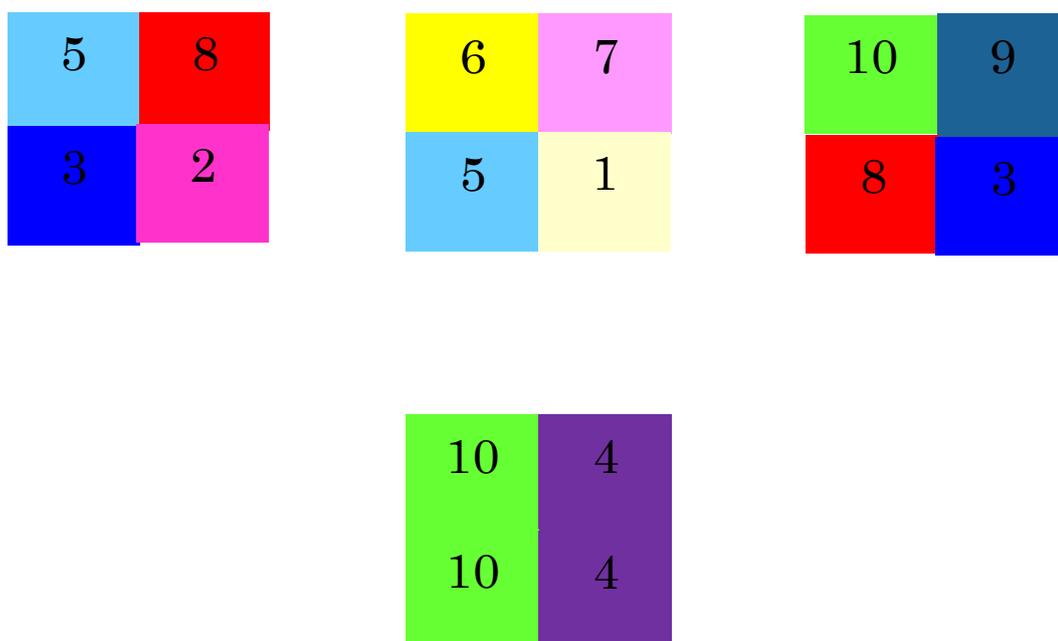
Com a soma de diferenças de intensidade dos pixels entre a primeira imagem e todas as subsequentes, e entre a segunda e todas as subsequentes (menos a primeira que já foi realizada) e assim progressivamente, resulta em uma nova imagem que irá representar as regiões em que houve as maiores modificações no material. Matematicamente, o método das diferenças generalizadas pode ser descrito pela Equação 3 (RAMÍREZ-MIQUET *et al.*, 2017).

$$I(x, y) = \sum_K^{N-L} \sum_L^{N-K} |I_k(x, y) - I_{K+L}(x, y)| \quad (3)$$

Em que K e L varrem todas as imagens e x e y todos os pixels. N é o número total de imagens.

Para melhor entender este método, um diagrama da técnica está representado na Figura 35. Vamos imaginar três imagens contendo cada uma apenas 4 pixels (2x2). Os números representam a intensidade de cada pixel, em que um mapa de cor irá representar uma cor diferente.

Figura 35- Técnica das diferenças generalizadas (DG)



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Ao aplicarmos a Equação 3, temos os seguintes dados para a matriz DG:

$$DG(1,1) = |5 - 6| + |5 - 10| + |6 - 10| = 10 \quad (4)$$

$$DG(1,2) = |8 - 7| + |8 - 9| + |7 - 9| = 4 \quad (5)$$

$$DG(2,1) = |3 - 5| + |3 - 8| + |5 - 8| = 10 \quad (6)$$

$$DG(2,2) = |2 - 1| + |2 - 3| + |1 - 3| = 4 \quad (7)$$

Dessa forma, a técnica DG retorna uma nova imagem que irá representar os pixels que tiveram as maiores modificações. Dessa forma, é possível observar qualitativamente e quantitativamente as regiões do dosímetro que receberam as maiores dosagens de radiação.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas: a primeira com o estudo da cinética da fotodegradação do polímero MEH-PPV em diferentes intensidades de radiação UV e concentrações distintas e a segunda etapa foi o estudo da fotodegradação em um dosímetro 3D com base no polímero MEH-PPV.

A utilização da técnica absorção UV-VIS e fluorescência tem como objetivo a determinação da cinética de fotodegradação para compreensão dos mecanismos que regem este processo, uma vez que a intensidade das bandas pode ser correlacionada com concentração das espécies de interesse no meio reacional.

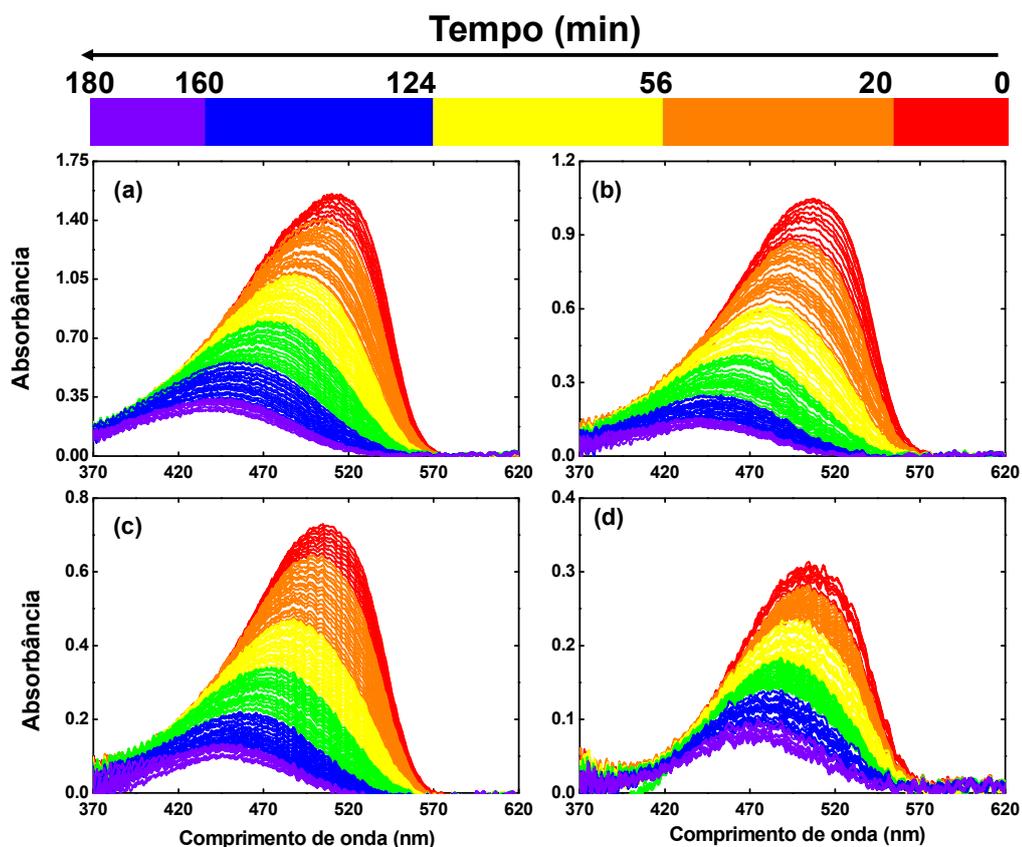
6.1 ESTUDO DA CINÉTICA DA FOTODEGRADAÇÃO

Nesta primeira etapa do projeto foi investigado a cinética de fotodegradação do MEH-PPV em solução de clorofórmio com foco em duas variáveis, são eles: potência do laser de excitação e a concentração do MEH-PPV.

A Figura 36 mostra os espectros de absorbância do MEH-PPV dissolvido em clorofórmio nas concentrações de $2,94 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L e $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L e com a potência do laser de excitação de 30,0 mW em um tempo total de 90 minutos com intervalos de 2 minutos

Na Figura 36, são claramente percebidas três alterações do espectro de absorção com o tempo de fotodegradação, são eles: (I) A banda de absorção da transição de mais baixa energia (transição $\pi \rightarrow \pi^*$) diminui de amplitude em função do tempo; (II) A banda de absorção desloca para menores comprimentos de onda (mais alta energia); (III) há um alargamento da banda de absorção. Todos estes três efeitos sugerem que há uma quebra na cadeia do polímero ocasionada pelo laser UV, embora ainda não se conheça completamente os mecanismos subjacentes relacionados a fotodegradação UV do MEH-PPV. Por exemplo, sistemas π -conjugados, como o MEH-PPV, tendem a se comportar analogamente ao exemplo do elétron livre em um poço de potencial infinito, pois, nesses sistemas a delocalização dos pares de elétrons é mais extensa do que em moléculas pequenas como o benzeno (ABBASZADEH *et al.*, 2019).

Figura 36- Absorbância do MEH-PPV em clorofórmio para a potência de 30,0 mW



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Legenda: a) Concentração de $2,94 \times 10^{-4}$ mol/L
 b) Concentração de $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L
 c) Concentração de $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L
 d) Concentração de $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L

As propriedades físicas e químicas dessas moléculas indicam que todas as ligações na cadeia conjugada são de caráter intermediário entre as ligações simples e duplas e que os elétrons π são livres para se moverem por todo o comprimento da cadeia conjugada. Como regra geral, quanto maior a cadeia conjugada, maior o comprimento de onda no qual absorve. O eteno (C_2H_4), por exemplo, possui apenas uma ligação dupla e absorve a 170 nm. O hexatrieno (C_6H_8) possui três ligações duplas alternadas e absorve a 265 nm, enquanto o MEH-PPV possui quatro ligações duplas alternadas e absorve a 490 nm. De acordo com a equação 8 a energia de um nível varia inversamente com o quadrado do comprimento da caixa. Assim, quanto maior a cadeia conjugada, mais próximos os níveis de energia serão e menos energia um fóton precisará para excitar um elétron. Naturalmente, quanto menor a energia de

um fóton, maior será o seu comprimento de onda (DAVIES, 2006). A solução para os níveis de energia neste modelo é dada por (SCHOOLPHYSICS, 2020):

$$\Delta E = \frac{(n_f^2 - n_i^2) h^2}{8mL^2} \quad (8)$$

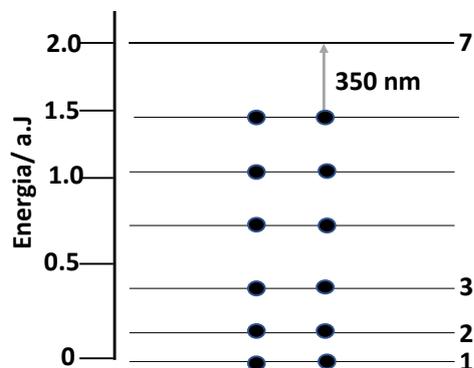
em que ΔE é a variação de energia, n são os níveis de energia, h é a constante de Planck, m é a massa do elétron e L é o comprimento da caixa.

As partículas, em um modelo de caixa, só podem mover-se para frente e para trás ao longo de uma linha reta com barreiras impenetráveis em ambas as extremidades. As paredes de uma caixa unidimensional podem ser visualizadas como regiões do espaço com uma energia potencial infinitamente grande. Por outro lado, o interior da caixa tem uma energia potencial constante, zero. Isso significa que nenhuma força age sobre a partícula dentro da caixa e elas podem mover-se livremente nessa região. No entanto, infinitamente grandes forças repelem a partícula se ela tocar as paredes da caixa, impedindo-a de escapar (PHYSICSOPENLAB, 2020).

Neste caso, os níveis de energia possíveis para o elétron são inversamente proporcionais ao quadrado do comprimento da caixa. Portanto, se o tamanho médio da cadeia do polímero é diminuído, os níveis de energia permitidos para a transição eletrônica do polímero tendem a sofrer um deslocamento para regiões de mais alta energia (menores comprimentos de onda) analogamente ao exemplo supracitado. Na Figura 37 está representado os níveis de energia dos elétrons π em um polímero conjugado a partir de um modelo de caixa unidimensional.

Concomitantemente, isto gera uma distribuição ainda mais acentuada de cromóforos com comprimentos de conjugação distintos, os quais absorvem em regiões diferentes do espectro eletromagnético (elétron em uma caixa), ocasionando um alargamento da banda de absorção. Além disso, a diminuição da absorbância é devido à diminuição da seção de choque de absorção (absortividade molar) para os polímeros com cadeias menores ou até mesmo, a degradação completa do material. Materiais com menor delocalização eletrônica (menores comprimentos de conjugação) tendem a absorver menos luz.

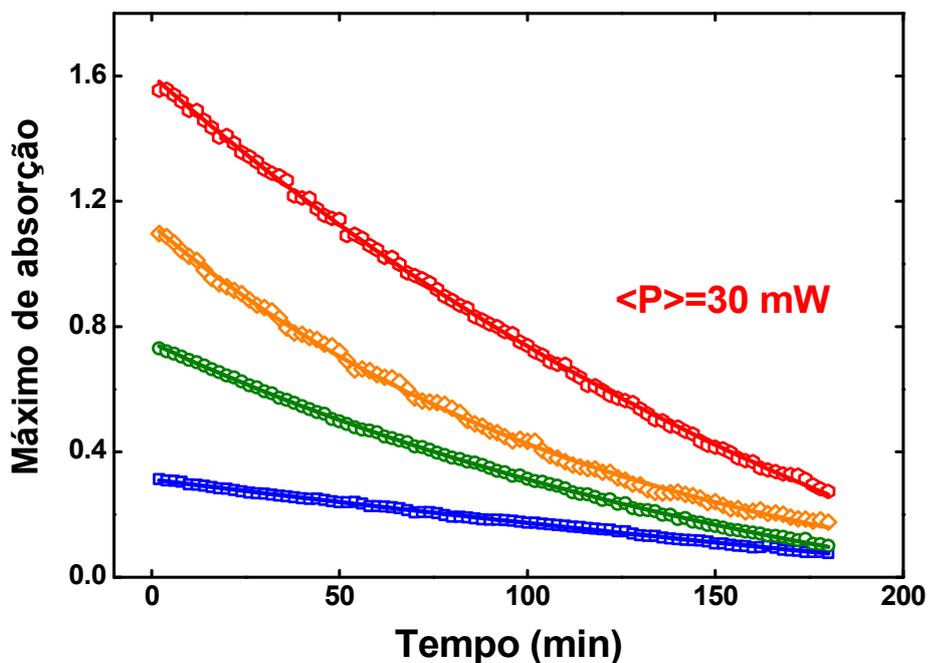
Figura 37- Níveis de energia dos elétrons π delocalizados em um polímero conjugado a partir da partícula em um modelo de caixa unidimensional. A seta mostra a transição eletrônica responsável por uma banda de transição a 350 nm



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Para verificar se a concentração de MEH-PPV altera a cinética de fotodegradação, na Figura 38 é mostrado a absorbância no pico da banda de absorção em função do tempo de excitação com uma potência média de 30 mW.

Figura 38- Absorbância da solução de MEH-PPV em função do tempo para as concentrações de $2,94 \times 10^{-4}$ mol/L (vermelho), $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L (laranja), $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L (verde) e $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L (azul) e potência média de 30 mW

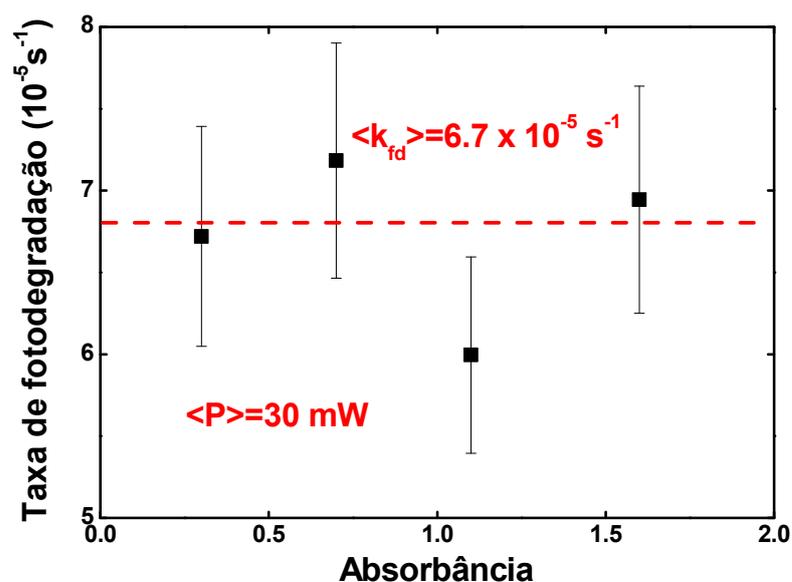


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

As linhas sólidas na Figura 38 mostram os ajustes obtidos usando o método dos mínimos quadrados. As curvas seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem do tipo $A=A_0e^{-kt}+B$, em que A_0 é a concentração inicial, k é o argumento da função exponencial associado com taxa de fotodegradação (s^{-1}) e B é um parâmetro livre do ajuste. Optamos por definir a taxa de fotodegradação (k_{fd}) como sendo o tempo necessário para que ocorresse a degradação completa do material ($A=0,0$), o qual nos leva a $k_{fd}=k/(\ln(B/A_0))$. A Figura 39 mostra os valores de k_{fd} obtidos para as amostras contendo diferentes concentrações. Como pode ser observado, o valor de k_{fd} é constante, isto é, independe da concentração e possui um valor médio de $6,7 \times 10^{-5} s^{-1}$.

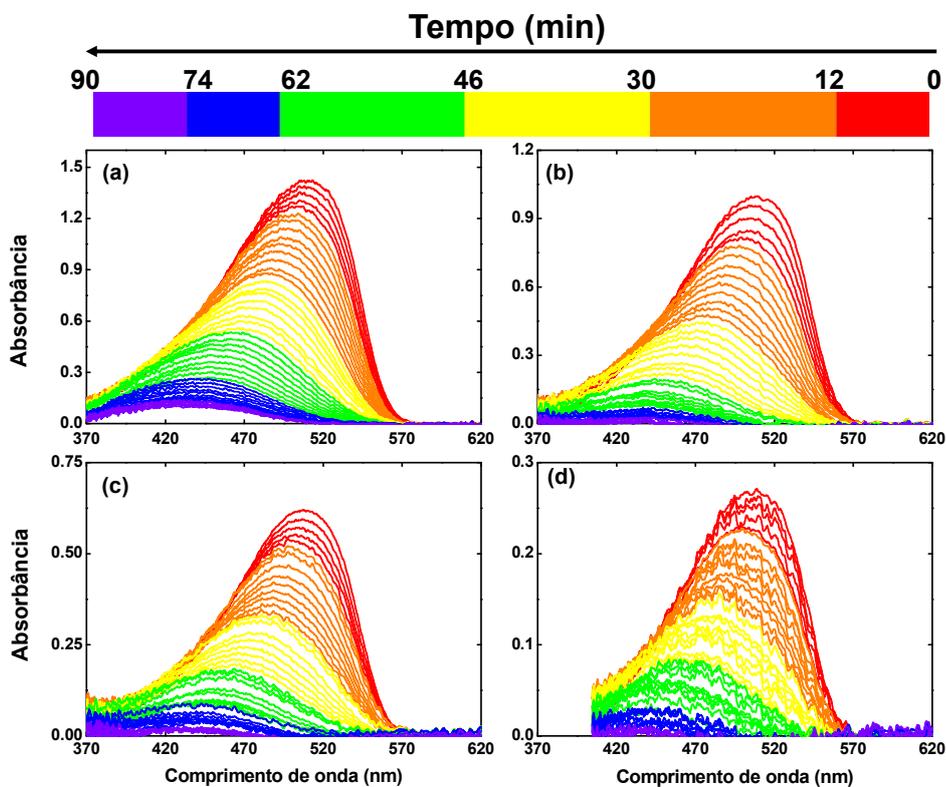
A Figura 40 mostra os espectros de absorção em função do tempo de fotodegradação para a potência média de 105 mW para quatro distintas concentrações $2,94 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L e $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L. É importante salientar que como a potência foi aumentada consideravelmente (3,5 vezes), o tempo de exposição à radiação foi reduzido de 180 minutos para 90 minutos. Os mesmos aspectos descritos para a potência de 30 mW também são observados com o aumento da potência. Contudo, as cinéticas de fotodegradação parecem ser alteradas como mostrado na Figura 41.

Figura 39- Taxa de fotodegradação em função da concentração para as amostras excitadas com uma potência média de 30 mW



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

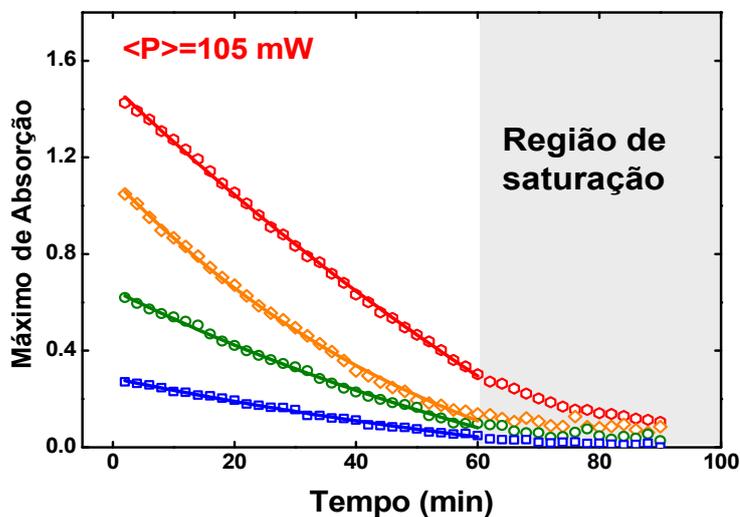
Figura 40- Espectros de absorção do MEH-PPV em clorofórmio em função do tempo de excitação para a potência de 105 mW



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Legenda: a) Concentração de $2,94 \times 10^{-4}$ mol/L
 b) Concentração de $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L
 c) Concentração de $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L
 d) Concentração de $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L

Figura 41- Absorbância da solução de MEH-PPV em função do tempo para as concentrações de $2,94 \times 10^{-4}$ mol/L (vermelho), $1,98 \times 10^{-4}$ mol/L (laranja), $1,20 \times 10^{-4}$ mol/L (verde) e $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L (azul) e potência média de 105 mW

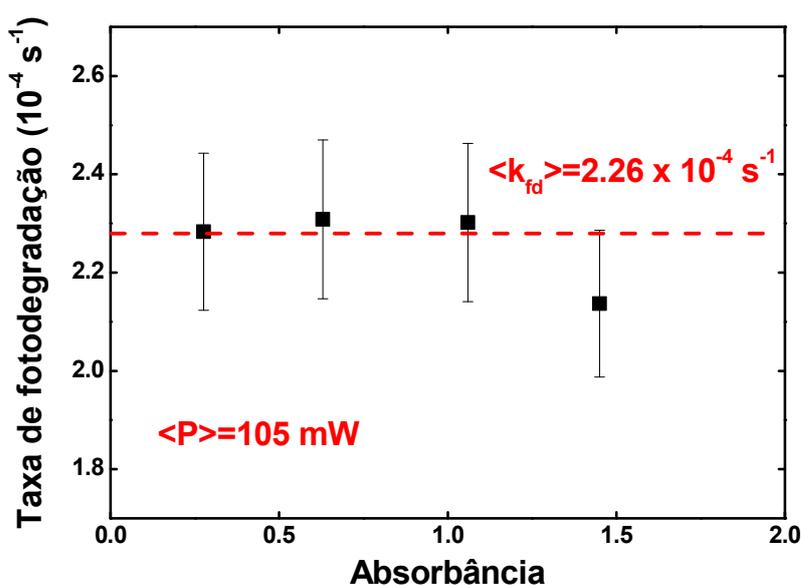


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Como era esperado, potências mais elevadas do laser de excitação tendem a aumentar a taxa de fotodegradação uma vez que há mais fótons disponíveis para interagir com os cromóforos. Além disso, observamos que após 60 minutos a cinética de fotodegradação tende a saturar para esta potência nas quatro concentrações investigadas. Este efeito está destacado em cinza na Figura 41. Neste caso, optamos por ajustar a curva apenas entre 0 e 60 minutos, região na qual a fotodegradação segue uma cinética de primeira ordem análogo aquele observado para a potência de 30 mW.

Através do ajuste de curva, a taxa de fotodegradação foi obtida e é mostrada em função da concentração na Figura 42. Novamente, uma relação constante foi observada entre k_{fd} e a concentração de MEH-PPV. Contudo, o valor médio da taxa aumentou de $6,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para $2,25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Um aumento de aproximadamente 335 %. Neste sentido, para quantificar a real influência da potência do laser sobre a taxa de fotodegradação é necessário criar uma Figura de Mérito de fotodegradação que iremos definir aqui como, $K_f^{FOM} = K_{fd}/\langle P \rangle$. Assim, obtemos: $K_f^{FOM}=2,15 \times 10^{-3} \text{ J}^{-1}$; e $K_f^{FOM}=2,20 \times 10^{-3} \text{ J}^{-1}$, respectivamente, para 30 mW e 105 mW. Valores praticamente iguais dentro do erro experimental. Portanto, a natureza da taxa efetiva de fotodegradação independe da concentração de MEH-PPV e da potência do laser.

Figura 42- Taxa de fotodegradação em função da concentração para as amostras excitadas com uma potência média do laser de excitação de 105 mW



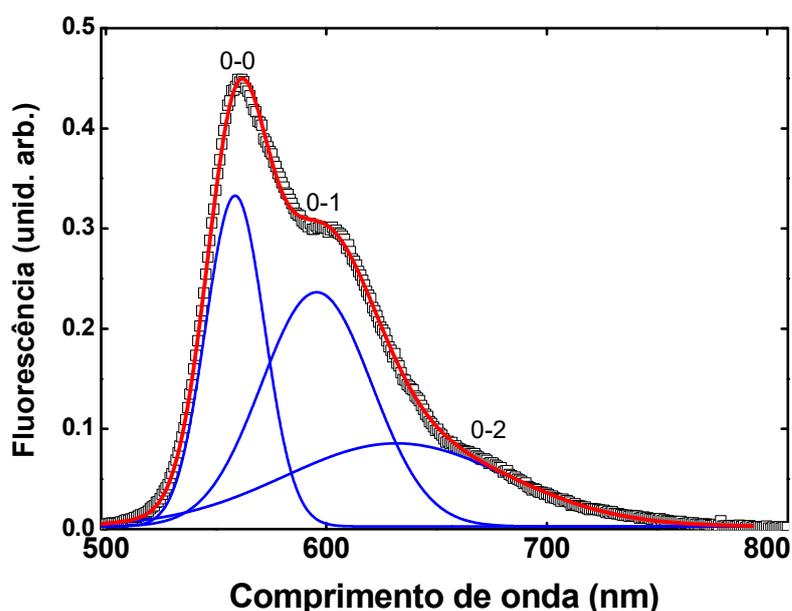
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

6.2 ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA

O estudo da espectroscopia de fluorescência foi utilizado por apresentar a vantagem da alta sensibilidade à vizinhança do fluoróforo decorrente do tempo que o composto permanece no estado excitado (ordem de 10^{-9} s) e também devido o espectro de fluorescência tem maior resolução do que o de absorção. Isso ocorre porque o fóton de emissão fluorescente carrega menos energia que o fóton de excitação, devido às possíveis perdas de energia nas transições dos estados vibracionais do estado eletrônico excitado, o que permite que os espectros de absorção e emissão sejam distinguidos. A emissão fluorescente costuma apresentar comprimentos de onda maiores (de menor energia) que os da radiação absorvida. Isso porque, imediatamente depois à absorção, os elétrons excitados na molécula já começam a declinar devido aos processos de decaimento não-radiativos. Aliás, a própria “eficiência” da fluorescência de uma molécula está condicionada a características estruturais e ambientais que possibilitem uma emissão de luz rápida o suficiente em relação às relaxações não- radioativas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A Figura 43 mostra o espectro de fluorescência para o MEH-PPV em solução de clorofórmio.

Figura 43- Fotoluminescência do MEH-PPV em clorofórmio – Decomposição Gaussiana para definir as posições espectrais dos modos vibracionais

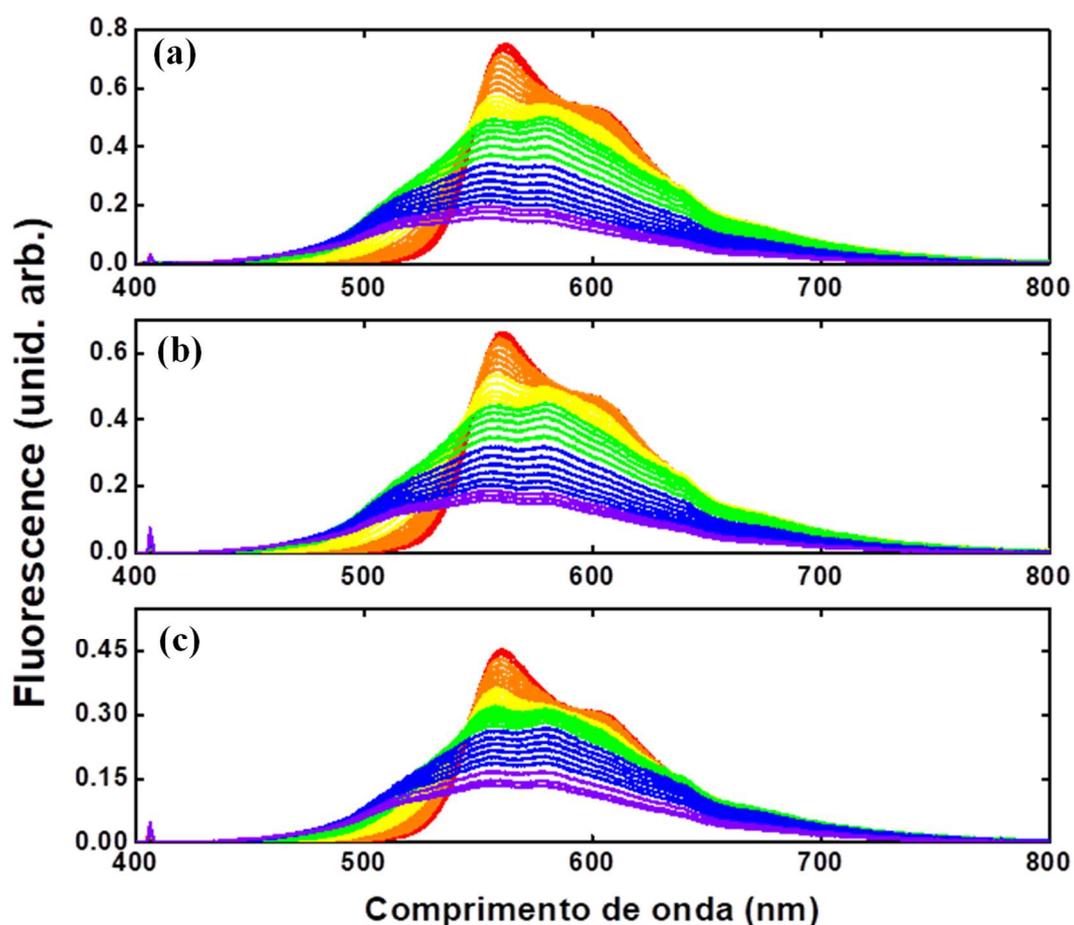


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Como já mencionado, o MEH-PPV possui uma estrutura vibracional associado aos modos de estiramento da ligação C-C. Utilizando-se o método de decomposição Gaussiana, as posições espectrais dos modos vibracionais 0-0, 0-1, 0-2 foram determinadas como sendo 558 nm, 596 nm e 635 nm. Portanto, a separação de energia entre estes 3 modos são de aproximadamente 140 meV o qual está associado ao modo de estiramento do C-C.

Na Figura 44 são mostrados os espectros de fluorescência para três diferentes concentrações do MEH-PPV em função do tempo de fotodegradação. Para as diferentes concentrações, resultados semelhantes foram obtidos.

Figura 44- Fluorescência do MEH-PPV em clorofórmio na potência de 105,0 mW



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Legenda: a) Concentração de $1,87 \times 10^{-4}$ mol/L

b) Concentração de $1,52 \times 10^{-4}$ mol/L

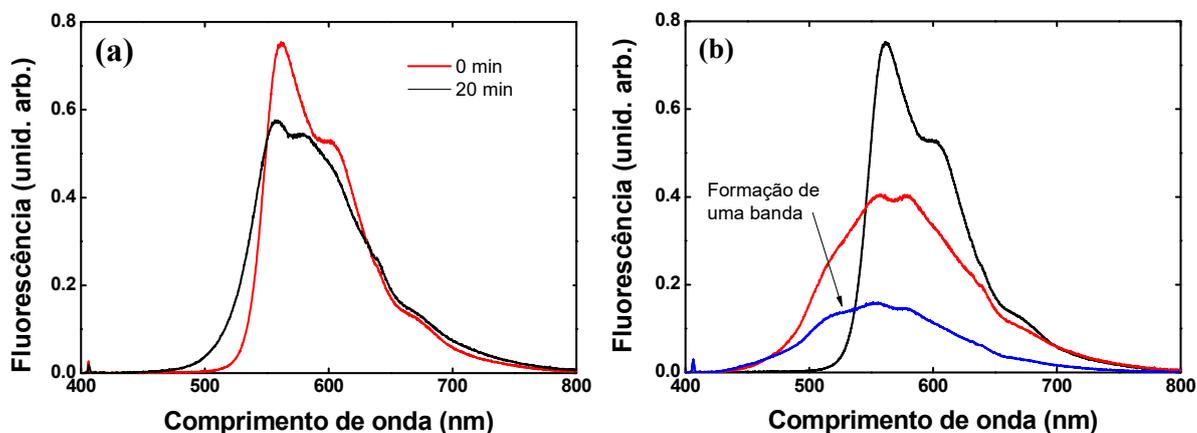
c) Concentração de $1,06 \times 10^{-4}$ mol/L

Os modos vibracionais 0-0 e 0-2 diminuem ao longo do processo de fotodegradação e é observado um ligeiro deslocamento espectral de 561 nm para 557 nm para o modo 0-0 enquanto para o modo 0-2 é difícil mensurar.

Por outro lado, no modo 0-1 inicialmente há uma diminuição na amplitude durante os 20 primeiros minutos e logo após há um deslocamento para a região do azul (de 600 nm para 580 nm) concomitantemente com um aumento suave na amplitude desse modo vibracional.

A Figura 49 (a) ilustra estes aspectos. Outro importante aspecto a destacar é que após certo tempo de irradiação com UV (>30 min) há a formação de uma nova banda na estrutura vibrônica do MEH-PPV centrada em 519 nm. O surgimento desta banda pode estar associado com um processo de epoxidação da cadeia polimérica do MEH-PPV que leva à quebra das conjugações π e como consequência a diminuição do comprimento da conjugação como mostrado na Figura 4 (KHOSHKHOO *et al.*, 2013) e discutido por Khoshkhoo *et al.* (2013, p.4022).

Figura 45- Bandas vibrônicas nos primeiros 20 minutos de irradiação UV e após mais de 30 minutos de irradiação UV



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

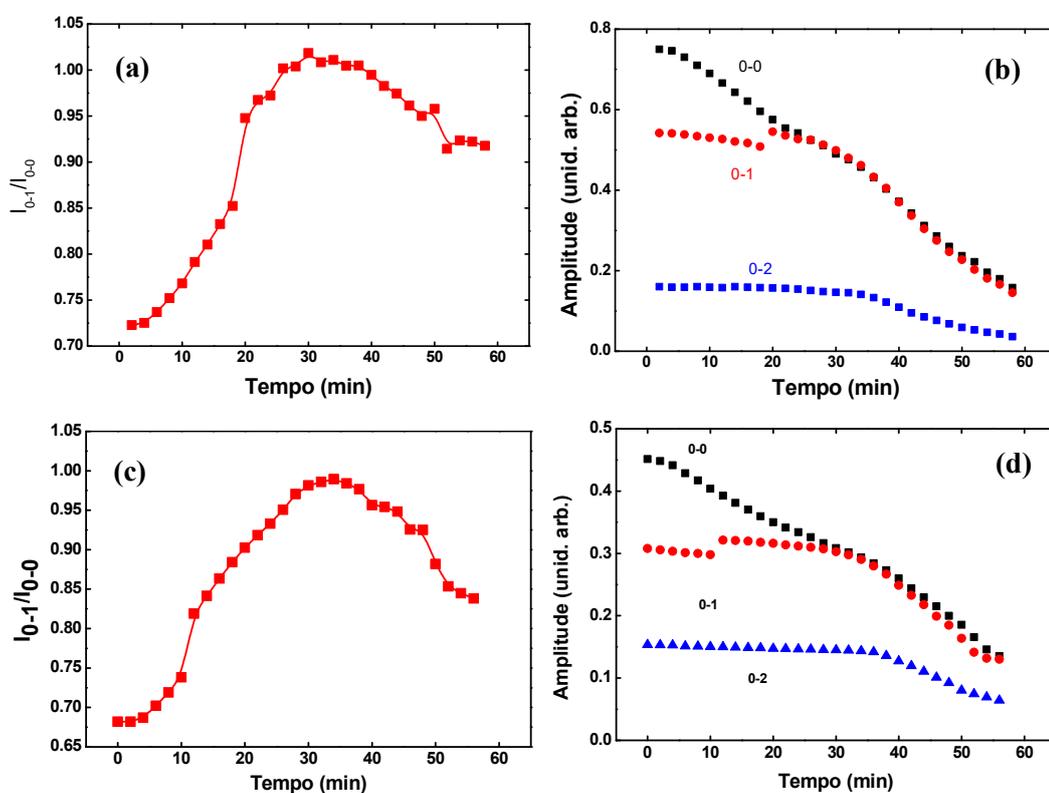
Legenda: a) Diminuição da amplitude da fluorescência nos primeiros 20 minutos
b) Formação de uma nova banda vibrônica

Assim, para melhor entender os mecanismos da fotodegradação do MEH-PPV em clorofórmio sob irradiação UV, na Figura 46 (a) e (c) são mostrados a intensidade do pico dos modos vibracionais do espectro de fluorescência em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV na concentração de $1,87 \times 10^{-4}$ mol/L e $1,06 \times 10^{-4}$ mol/L, respectivamente. Além disso, é conhecido da literatura (KHOSHKHOO *et al.*, 2013) que a razão entre as amplitudes dos modos vibracionais

I_{0-1}/I_{0-0} é uma medida indireta da desordem estrutural do polímero em solução. Esta desordem altera o comprimento de conjugação efetivo do polímero. Os gráficos de I_{0-1}/I_{0-0} em função do tempo de fotodegradação são mostrados na Figura 46 (b) e (d).

Como pode ser visto na Figura 46 (b) ($1,86 \times 10^{-4}$ mol/L), o fator I_{0-1}/I_{0-0} aumenta de 0,72 para 1,02 em trinta minutos e logo em seguida começa a diminuir atingindo o valor de 0,92. Observe que, neste caso, a desordem aumenta e depois diminui. Na Figura 46 (d), é mostrado a intensidade do pico dos modos vibracionais do espectro de fluorescência em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV na concentração de $1,06 \times 10^{-4}$ mol/L. O fator I_{0-1}/I_{0-0} aumenta de 0,68 para 1,00 em aproximadamente trinta e oito minutos e logo em seguida diminui atingindo o valor de 0,83. Observa-se que para ocorrer o máximo de desordem estrutural foi necessário um tempo maior, indicando que a concentração tem um papel importante neste processo.

Figura 46- Razão entre as amplitudes dos modos vibracionais 0-1 e 0-0 em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV e a intensidade dos modos vibracionais (0-0, 0-1 e 0-2) do espectro de fluorescência em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV



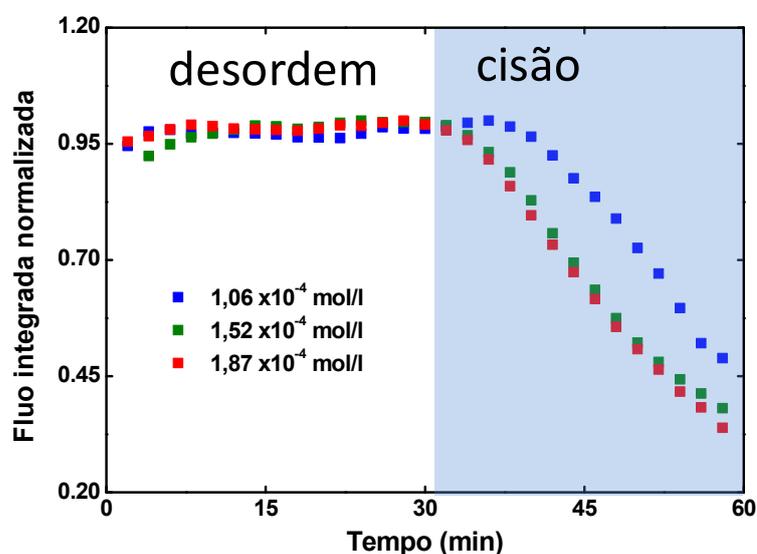
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

- Legenda: a) Razão entre as amplitudes dos modos vibracionais 0-1 e 0-0 em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV na concentração de $1,87 \times 10^{-4}$ mol/L
- b) intensidade dos modos vibracionais (0-0, 0-1 e 0-2) do espectro de fluorescência em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV na concentração de $1,87 \times 10^{-4}$ mol/L
- c) Razão entre as amplitudes dos modos vibracionais 0-1 e 0-0 em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV na concentração de $1,06 \times 10^{-4}$ mol/L
- d) intensidade dos modos vibracionais (0-0, 0-1 e 0-2) do espectro de fluorescência em função do tempo de fotodegradação para a solução de MEH-PPV na concentração de $1,06 \times 10^{-4}$ mol/L

Se somarmos a estes dados o fato de que após 30 minutos há a formação de uma banda em 519 nm como mostrada na Figura 46 (b) devido a epoxidação, isso nos leva a seguinte conclusão: os modos vibracionais do MEH-PPV são fortemente afetados pela radiação UV causando uma grande desordem no sistema molecular. Esta desordem atinge um valor máximo em torno de 30 minutos (para a maior concentração) gerando uma modificação estrutural no MEH-PPV de tal forma que o comprimento de conjugação efetivo do polímero diminui consideravelmente. Esta é a causa principal da diminuição da absorção e fluorescência do MEH-PPV quando irradiado com radiação UV (KHOSHKHOO *et al.*, 2013; RAN *et al.*, 2012).

Para corroborar a nossa explicação do processo de fotodegradação do MEH-PPV em solução de clorofórmio, na Figura 47 é ilustrado a fluorescência integrada normalizada da Figura 48 em função do tempo de excitação.

Figura 47- Intensidade da fluorescência integrada normalizada para as três diferentes concentrações em função do tempo de excitação



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

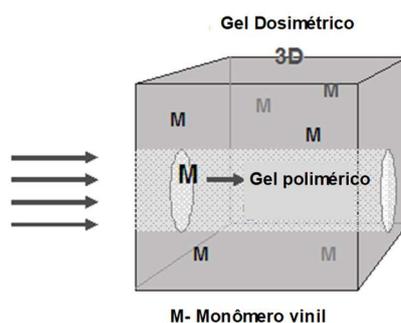
Como pode ser observado na Figura 51, nos primeiros 30 minutos de excitação ($\langle P \rangle = 105 \text{ mW}$) o sinal integrado da fluorescência é praticamente constante para as três diferentes concentrações. Este é um resultado interessante porque apesar do sinal integrado não diminuir, a absorção do material diminui consideravelmente como pode ser visto na Figura 40. Após 30 minutos o sinal integrado da fluorescência do MEH-PPV começa a ter uma diminuição drástica. Mais especificamente a uma taxa de $2,27 \text{ \%}/\text{min}$, isto é, em apenas 20 minutos, 53 % de todo o sinal de fluorescência integrado é suprimido. Além disso, assim como mostrado anteriormente para a concentração menor, a cisão ocorre para um tempo maior. Portanto, estes resultados indicam que durante os primeiros 30 minutos ocorre um grande aumento da desordem estrutural do polímero em solução que deve estar associado com a epoxidação que acaba culminando na cisão da cadeia polimérica o que diminui drasticamente sua fotoluminescência.

6.3 ESTUDO DA DOSIMETRIA 3D

Nesta etapa o objetivo foi a construção de um protótipo capaz de verificar a dosagem de radiação UV recebida no material. Foi utilizado o PMMA e o PVP misturados para melhorar a deposição, pois, quando foram usados isolados, observou-se que devido a volatilidade do clorofórmio, a parte superior evaporava e formava um filme fino que impedia a evaporação do solvente residual. O material possui sensibilidade a luminosidade e foi acondicionado em papel alumínio e guardado em ambiente escuro.

Na Figura 48 é ilustrado a polimerização que deve ocorrer com o dosímetro 3D quando irradiado. Na região de incidência da radiação observa-se uma área esbranquiçada que será proporcional ao valor da dose recebida.

Figura 48- Protótipo do dosímetro 3D quando irradiado

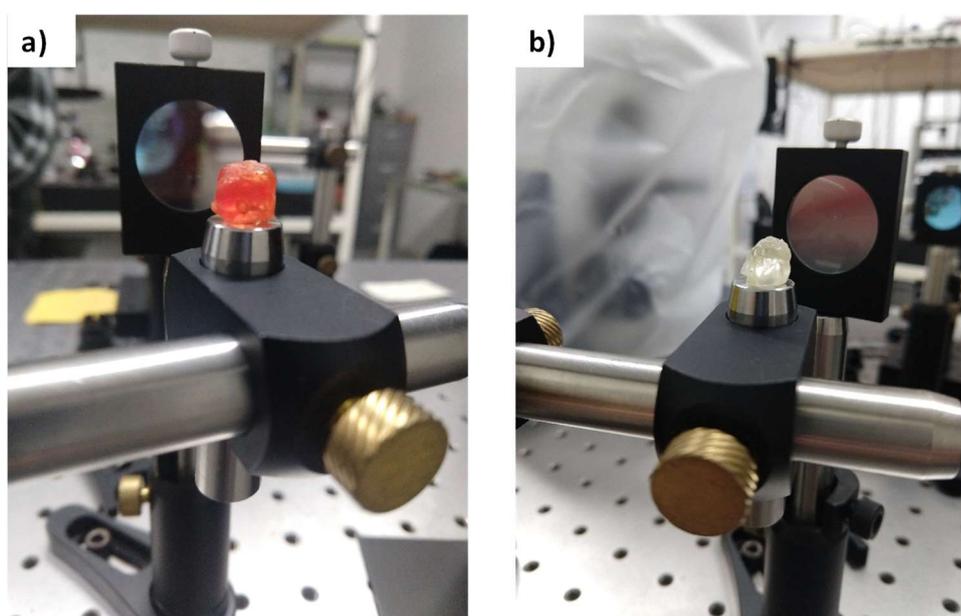


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Para quantificar a dose de radiação através da fotodegradação ao longo do volume do material, o dosímetro foi colocado em um suporte e irradiado por um laser UV, uma câmera digital CCD foi colocada a 90° para capturar as imagens por um período de 03 horas, filtros foram utilizados para não saturar as imagens capturadas pela câmera. Foram capturadas um conjunto de 360 imagens.

Na Figura 49 observa-se a transição de cor do dosímetro (uma das medidas realizadas) que variou do vermelho para incolor após 03 horas de exposição à radiação UV, confirmando a resposta óptica do dosímetro pela mudança de cor. Ressalta-se o uso de uma lente divergente para ampliar o feixe do laser.

Figura 49- Dosímetro antes e após a exposição UV



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

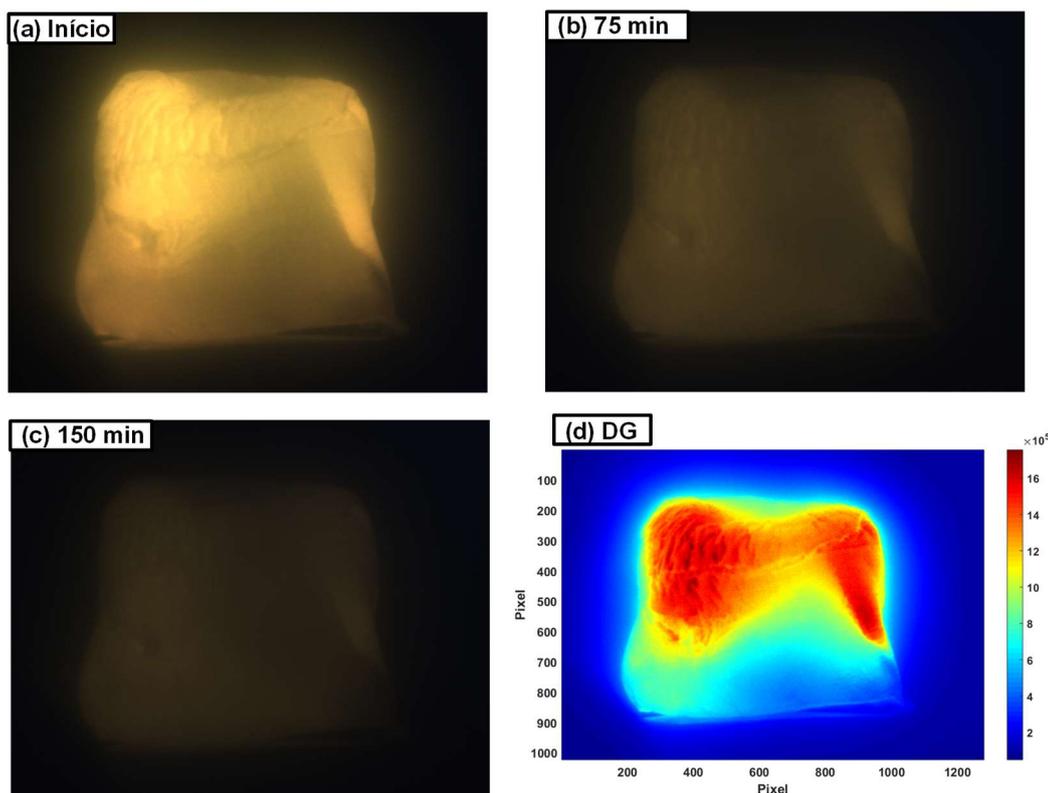
Legenda: a) Dosímetro antes da irradiação

b) Dosímetro após irradiado, utilizando uma lente divergente para ampliar o feixe

Foram realizadas várias medidas em diferentes condições de exposição. Por exemplo, em uma das medidas foi usada uma lente divergente para aumentar o tamanho do feixe laser que interage com o dosímetro. A Figura 50 resume os resultados para a amostra em que se usou a lente divergente e que possuía uma pequena concentração de MEH-PPV. Na Figura 50 (a) temos a imagem da fluorescência do dosímetro ao iniciar a excitação ($t=0$ s). Na Figura 50 (b) e (c) é possível observar as imagens para os tempos de 75 minutos e 150 minutos, respectivamente. Nestas imagens observamos claramente que a fluorescência do

dosímetro diminui drasticamente ao longo do tempo. Contudo, é muito difícil precisar em quais regiões ao longo do material ocorreu a maior degradação. Para tanto, foi utilizado o método das diferenças generalizadas. A Figura 50 (d) mostra o resultado para um total de 300 imagens capturadas de 30 em 30 segundos.

Figura 50– Imagem da fluorescência do dosímetro em diferentes tempos e imagem obtida a partir do método DG



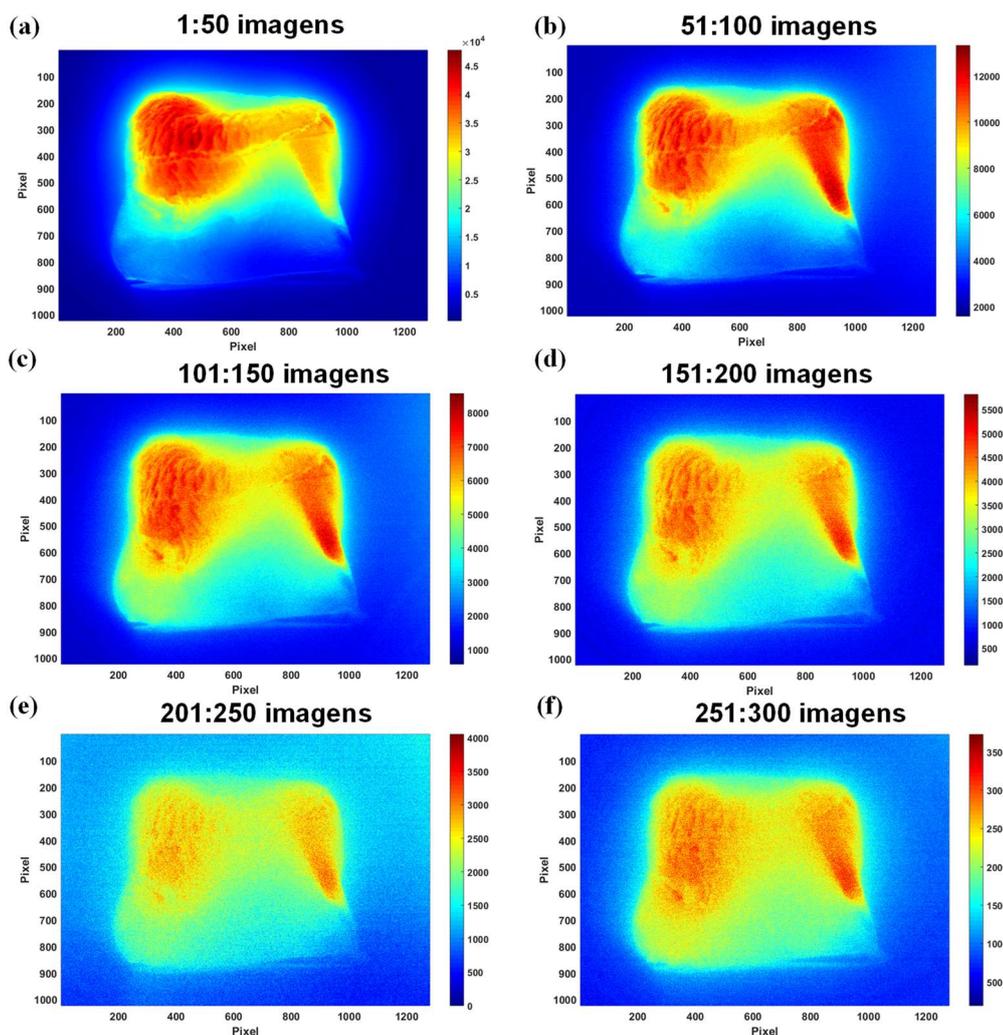
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Legenda: a) Imagem da fluorescência do dosímetro no início da irradiação
 b) Imagem para tempo de 75 minutos após a irradiação
 c) Imagens para tempo de 150 minutos após a irradiação
 d) Imagem obtida a partir do método DG, a cor em vermelho ilustra a região que maior sofreu a degradação

O método de diferença generalizada é um processo capaz de estimar a distribuição de atividades relacionadas a mudanças de padrão. Utiliza a subtração, em tempo real, de uma imagem inicial pelas próximas adquiridas no decorrer de um tempo. Nas regiões que houve pouca absorção da dose de radiação UV aparece pixels azuis e as regiões de alta absorção de dose de radiação UV os pixels aparecem vermelhos. Todas as subtrações executadas no cálculo são somadas as anteriores, fazendo com que se consiga uma média em relação a todas as imagens adquiridas, ou seja, há um comparativo da imagem com todas as imagens consecutivas.

Além disso, é possível visualizar ao longo do tempo como se deu a fotodegradação. Para tanto, podemos comparar as imagens DG em pacotes. Isto é, dividir as 300 imagens em 6 pacotes de 50 imagens. A Figura 51 mostra estas imagens.

Figura 51– Método DG aplicado para a mesma imagem na Figura 50, mas em 6 pacotes de 50 imagens

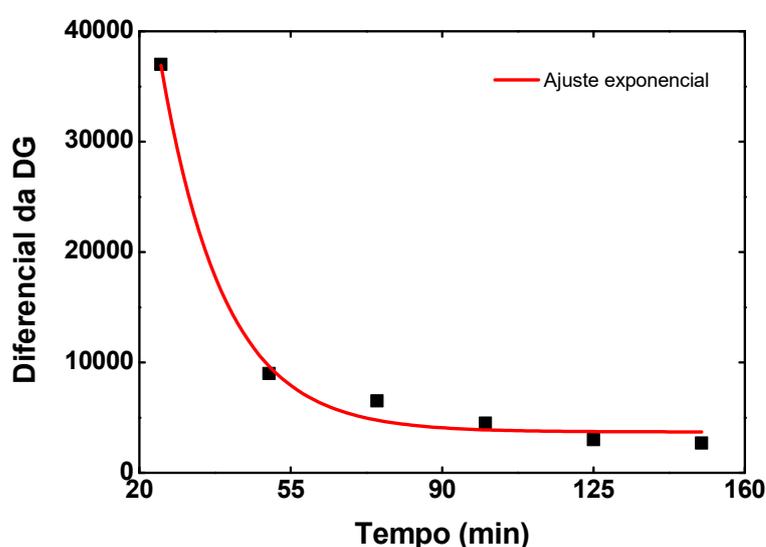


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Na Figura 51 (a) temos os dosímetros nos primeiros 25 minutos em que a câmera havia capturado 50 imagens. Na Figura 51 (b) são as alterações da imagem 51 com as próximas 100 imagens. Na figura 51 (c) compara a imagem 101 com as próximas 150 e a Figura 51 (d) compara a imagem 151 com as próximas 200, Figura 51 (d) compara a imagem 201 com as próximas 250, e a Figura 51 (e) compara a imagem 251 com as próximas 300. Observa-se que com o decorrer do tempo a

amplitude do sinal DG diminui (valores da barra de cor). Isto ocorre, porque inicialmente há uma grande degradação do material (primeiras 50 imagens) e esta taxa de degradação diminui ao longo do tempo porque parte do material já sofreu grande fotodegradação. Para enfatizar este aspecto, na Figura 52 é mostrado a diferencial da DG para cada imagem na Figura 51. A diferencial é apenas o valor máximo da DG subtraído do valor da DG correspondente a cor azul mais escura, pois esta é uma região da imagem original correspondente a cor preta.

Figura 52– Diferencial da DG para as imagens da Figura 51 em função do tempo



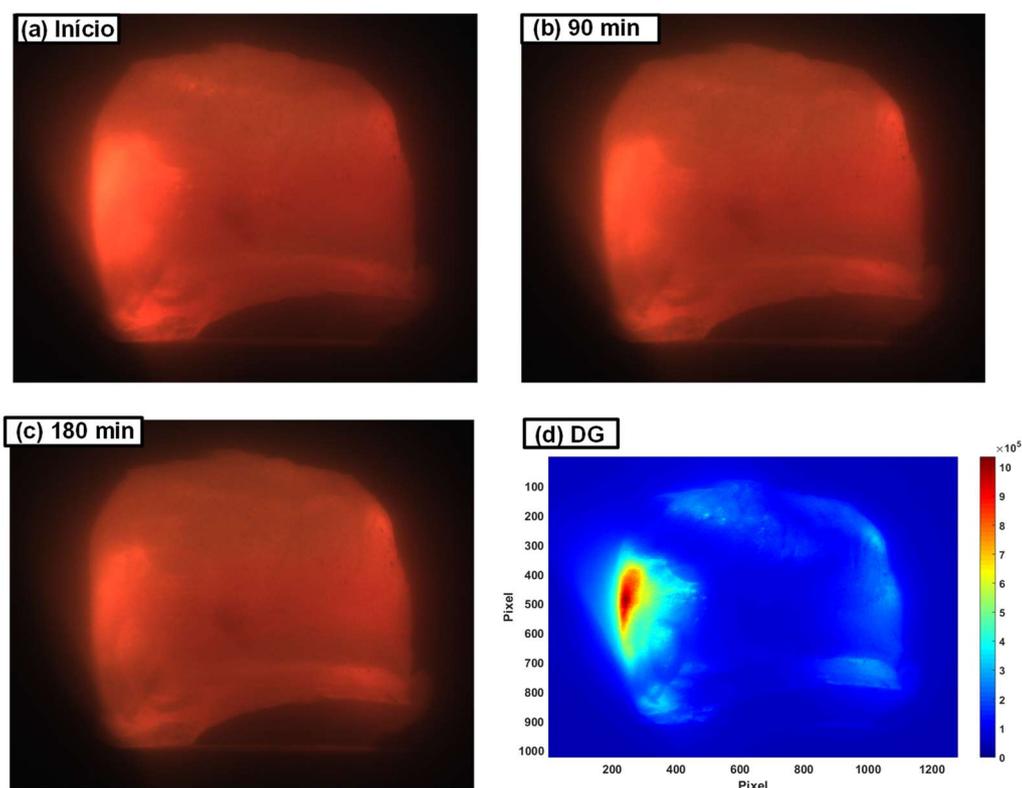
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Como pode ser observado na Figura 52, a amplitude do sinal DG diminui ao longo do tempo de forma exponencial. Análogo, a cinética de fotodegradação observado na primeira parte deste projeto. Portanto, este método permite uma descrição visual de fácil interpretação e ao mesmo tempo é possível extrair dados quantitativos para a análise de dosimetria 3D.

Como dito anteriormente, foram realizadas várias medidas em diferentes moldes. Na Figura 53 é mostrado um novo molde de dosímetro, mas com uma concentração muito maior. Além disso, a exposição da luz UV ao dosímetro foi modificada removendo a lente divergente. Ao contrário do primeiro molde mostrado, a fluorescência está mais concentrada na parte frontal do molde e a luz pouco propaga no material devido à sua alta concentração de MEH-PPV que pode ser notada pela coloração bem avermelhada. Observa-se que após 3 horas de irradiação, há ainda

uma fluorescência intensa sendo irradiada do molde, o que dificulta ainda mais uma descrição tanto qualitativa quanto quantitativa do dosímetro. Contudo, ao aplicamos o método DG temos em detalhes a região em que realmente o molde teve uma maior degradação que é a região frontal. O interessante destacar aqui é que ao mudar as características do molde e da irradiação, o método DG foi capaz de retornar um mapa completamente diferente das condições descritas no primeiro molde, ou seja, o método é altamente sensível as variações diminutas da degradação do dosímetro, apontando exatamente as regiões que foram mais expostas a radiação durante o procedimento experimental.

Figura 53- Imagem do dosímetro no tempo 0, após 90 minutos de irradiação e após 180 minutos de irradiação. Em seguida o mapa de cor com as alterações totais do dosímetro após 3 horas de exposição à radiação UV



FONTE: Elaborada pela autora (2020).

Observa-se que os resultados mais satisfatórios são obtidos quando se usa a lente divergente, para que o feixe do laser “migre” por todo o material.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi o estudo da cinética de fotodegradação do MEH-PPV em solução de clorofórmio e também foi proposto um método óptico para monitoramento da dosagem de radiação recebida por um dosímetro 3D.

Para o estudo cinético investigamos a influência da concentração e da potência do laser de excitação sobre a taxa de fotodegradação (variação da absorbância em função do tempo de excitação do laser). Para todas as concentrações e potências utilizadas observou-se que a fotodegradação do MEH-PPV segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. O valor médio da taxa de fotodegradação foi de $k_{fd} = 6,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para a potência de 30 mW e $k_{fd} = 2,25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para a potência de 105 mW. Como observado, a taxa aumenta com a potência do laser uma vez que há mais fótons para interagir com os cromóforos. Portanto, para avaliar a real influência da potência do laser criou-se uma figura de mérito: $K_f^{FOM} = K_{fd}/\langle P \rangle$, obtendo os valores de: $K_f^{FOM} = 2,15 \times 10^{-3} \text{ J}^{-1}$ e $K_f^{FOM} = 2,20 \times 10^{-3} \text{ J}^{-1}$, respectivamente, para 30 mW e 105 mW. Portanto, no estudo cinético da fotodegradação do MEH-PPV os parâmetros avaliados, concentração do polímero e potência do laser de excitação, não influenciaram na taxa da cinética de fotodegradação.

Ainda durante as medidas de fotodegradação foram observados três principais alterações nos espectros de absorção: i) diminuição da amplitude; ii) deslocamento para menores comprimentos de onda e iii) alargamento da banda. Estes efeitos indicam, mas não confirmam a cisão na cadeia polimérica. Neste contexto, foram realizadas medidas em tempo real da fluorescência em função do tempo de fotoexcitação. No estudo da fluorescência, observou-se que os modos vibracionais do MEH-PPV são fortemente afetados pela radiação UV causando uma grande desordem no sistema molecular (quantificados através da razão entre os modos vibracionais 0-0 e 0-1). Essa desordem atinge um máximo em aproximadamente 30 minutos gerando uma modificação estrutural no MEH-PPV que diminui o comprimento da conjugação efetiva. Este resultado associado ao surgimento de uma banda em 519 nm após exatamente 30 minutos sugere que esta desordem está associada ao processo de epoxidação, descrito na literatura, que leva posteriormente a cisão na cadeia polimérica. Os resultados ainda mostram que durante os primeiros 30 minutos a fluorescência integrada do MEH-PPV não sofre grandes modificações e após este tempo há uma variação abrupta, indicando que houve a cisão da cadeia polimérica.

Com relação ao desenvolvimento do método óptico baseado em imagem fluorescente em conjunto com o método das DG permitiu a quantificação da dosagem recebida por um material volumétrico. Tanto do ponto qualitativo através da visualização de uma imagem em mapa de cor, quanto também quantitativo através do sinal da DG. Por exemplo, uma cinética de fotodegradação do MEH-PPV em estado sólido (dosímetro) similar a aquela observada em solução foi obtida através do método DG. Os resultados são promissores do uso desta tecnologia para a quantificação de dosímetros ópticos 3D.

8 PERSPECTIVAS

- ❖ Utilização de técnicas de caracterização como FTIR, espectrômetro de massa para ratificar o mecanismo de cisão da cadeia polimérica;
- ❖ Estudo de outras concentrações para confecção do dosímetro;
- ❖ Variação de parâmetros, no estudo de fotodegradação do dosímetro, como intensidade e geometria do feixe de laser de excitação;
- ❖ Estudo de microscopia confocal do dosímetro antes da irradiação, a fim de localizar tridimensionalmente a emissão do dosímetro.

REFERÊNCIAS

- ABBASZADEH, D. *et al.* Electron trapping in conjugated polymers. **Chemistry of Materials**, v. 31, p. 6380-6386, 2019.
- A-LEVEL-CHEMISTRY. [2020]. Disponível em: <https://a-levelchemistry.co.uk/notes/aromatic-compounds/>. Acesso em: 18jan.2020.
- ALLEN, N.S. Sunlight Induced Degradation of *Polymers*. **Engineering Plastics**, v. 8, p. 247-86, 1995.
- ATKINS, P. **Físico-Química – Fundamentos**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8. ed. New York: W. H. Freeman, 2006.
- ATREYA, M. *et al.* Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-p-(phenylene vinylene) [MEH-PPV]. **Polymer degradation and stability**, v. 65, p. 287-296, 1999.
- AUSTERLITZ, C. *et al.* The Use of Fricke Dosimetry for Low Energy X-Rays. **Brazilian Archives of biology and technology**, v. 49, Special, p. 17-23, 2006.
- AZMER, M. I.; AHMAD, Z.; SULAIMAN, K. MEH-PPV:PVP composite microstructures by an electrospinning technique: Structural and optical properties. **Materials Letters**, v. 150, p. 73-75, 2015.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**. São Paulo, v. 41, n. 03, p. 326-339, 2018.
- BALDOCK, C. *et al.* Polymer gel dosimetry. **Physics in Medicine & Biology**, v. 55, n. 5, p. R1, 2010.
- BÄSSLER, H.; SCHWEITZER, B. Site selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, p. 173-182, 1999.
- BLOOR, D. Electrical Conductivity. **Comprehensive Polymer Science and Supplements**, v. 02, p. 687-705, 1989.
- BRAATHEN, C. PER. **Química Geral**. 2. ed. Viçosa: Edições CRQ-MG, 2009.
- BRAMICH, D. M. A new algorithm for difference image analysis. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters**, v. 386, p.77-81, 2008.

BROWN, A. R. *et al.* Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement. **Applied Physics Letters**, v. 61, n.23, p. 2793-2795, 1992.

CAMPBELL, I. H.; CRONE, B. K. Quantum-Dot/ organic semiconductor composites for radiation detection. **Advanced Materials**, v. 18, p. 77-79, 2006.

CAMPBELL, Warren Gerard. **Readout of Polymer gel dosimeters using a prototype fan-beam optical computed tomography scanner**. 2015. Tese (Doutorado em Filosofia, Departamento de Física e Astronomia)- University of Victoria, Victoria BC, Canadá, 2015.

CARLSSON, D. J.; WILES, D. M. The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes. **Journal of Macromolecular Science**, Part C: Polymer Reviews, v. 14, p. 65-106, 2006.

CARTER, S. A. *et al.* Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 16, p. 2067-2069, 1997.

CASELLI, N. *et al.* Near-field speckle imaging of light localization in disordered photonic systems. **Applied Physics Letters**, v. 110, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4976747>

CEBERG, S. *et al.* Modelling the dynamic dose response of an nMAG polymer gel dosimeter. **Physics in Medicine & Biology**, v. 57, p. 4845-4853, 2012.

CHAN, W. C. W. *et al.* Luminescent *quantum dots* for multiplexed biological detection and imaging. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 13, p. 40-46, 2002.

CHMYROV, A. **Photo-induced dark states in fluorescence spectroscopy – investigations & applications**. Tese (Doutorado em Física)- Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2010.

CHOCHOS, C. L.; CHOULIS, S. A. How the structural deviation on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1326-1414, 2011.

COLLISON, C. J. *et al.* Conformational Effects on the Photophysics of Conjugated Polymers: A Two Species Model for MEH-PPV Spectroscopy and Dynamics. **Macromolecules**, v. 34, p. 2346-2352, 2001.

CONNORS, K. **Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution**. New York: VCH, 1990.

CRONE, B. *et al.* Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors. **Nature**, v. 403, p. 521-523, 2000.

DAVIES, J. **The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: An Introduction**. 6. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

DE DEENE, Y. *et al.* Validation of mr-based polymer gel dosimetry as a preclinical three-dimensional verification tool in conformal radiotherapy. **Magnetic Resonance in Medicine**, v. 43, n. 1, p. 116–125, 2000.

DE DEENE, Y. Essential characteristics of polymer gel dosimeters. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 03, n. 1, p. 34-57, 2004.

DE DEENE Y. *et al.* Three-dimensional dosimetry using polymer gel and magnetic resonance imaging applied to the verification of conformal radiation therapy in head-and-neck cancer. **Radiotherapy and Oncology**, v. 48, p.283-290, 1998. Disponível em: <http://web.science.mq.edu.au/~dyves/research/dosim.html>. Acesso em: 25 nov. 2019.

DIAS, J. R. *et al.* Preliminary analysis of N-vinylpyrrolidone based polymer gel dosimeter. **Polímeros**, v. 28, n.05, 2018.

DYKSTRA, Tienneke E. **Photophysics of Conjugated Polymers**. 2008. Tese (Doutorado em Filosofia, Departamento de Química)- Universidade de Toronto, Toronto, Canadá, 2008.

ELECTRONICSWEEKLY. [2019]. Disponível em: <https://www.electronicweek.com/news/research-news/device-rd/1mm-thick-polymer-braille-display-is-bendable-2005-12/>. Acesso em: 26nov. 2019.

ESPENSON, J.H. **Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

FACCHETTI, A. π conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 733-758, 2011.

FERREIRA, G. R. *et al.* Desenvolvimento de dispositivo “inteligente” para monitoramento da radiação em fototerapia neonatal. **Revista Médica de Minas Gerais**, v. 20, n. 02, p. 198-202, 2010.

FRIEND, R. H. *et al.* Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. **Solid State Communications**, v.102, p. 249-258, 1997.

FURUTA, T. *et al.* Comparison between Monte Carlo simulation and measurement with a 3D polymer gel dosimeter for dose distributions in biological samples. **Physics in Medicine & Biology**, v. 60, p.6531-6546, 2015.

GEARBRAIN. [2019]. Disponível em: <https://www.gearbrain.com/royole-flexible-display-ifa-2018-260069499-2.html>. Acesso em: 26nov.2019.

GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B. D. Application of conducting polymers to biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 17, p. 345-359, 2002.

GOCONQR. [2020]. Disponível em: https://www.goconqr.com/p/451767-structure-of-benzene-notes/note_page/36266. Acesso em: 28fev.2020.

GUILBAULT, G.G. **Practical Fluorescence**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1990.

HAGLER, T.W.; PAKBAZ, K.; HEEGER, A. J. Polarized-electroabsorption spectroscopy of a soluble derivative of poly(p-phenylenevinylene) oriented by gel processing in polyethylene: Polarization anisotropy, the off-axis dipole moment, and excited-state delocalization. **Physical Review B**, v. 49, n. 16, p. 10968-10975, 1994.

HAMAD, D.; MEHRVA, M.; DHIB, R. Kinetic modeling of photodegradation of water-soluble polymers in batch photochemical reactor. **Intech Open**, 2019.

HARRISON, N.T. *et al.* Site-selective fluorescence studies of poly *p*-phenylene vinylene and its derivatives. **Physical Review B**, v. 53, n. 23, p. 15815-15822, 1996.

HEEGER, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. **Review of Modern Physics**, v. 73, p.681-699, 2001.

HEUN, S. *et al.* Conformational effects in poly(p-phenylene vinylene)s revealed by low temperature site- selective fluorescence. **Journal of Physics: Condensed Materials**, v. 5, p. 247-260, 1993.

HILDNER, R. **Investigation of the Photophysical Properties of π -Conjugated Polymers. A Study by Non-Linear, Time-Resolved, and Single-Molecule Spectroscopy**. 2008. Tese- Universität Bayreuth, Doutorado em Ciências Naturais, 2008.

HU, D.; YU, J.; BARBARA, P. F. Single-Molecule Spectroscopy of the Conjugated Polymer MEH-PPV. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 6936-6937, 1999.

INTANIWET, A. *et al.* Achieving a stable time response in polymeric radiation sensors under charge injection by X-rays. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 06, p. 1692-1699, 2010.

INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS (ICRU). Options for Characterizing Energy Deposition. **Journal of the ICRU**, v. 11, n.02, Report 86, 2011.

JIRASEK, A.; HILTS, M.; MCAULEY, K. B. Polymer gel dosimeters with enhanced sensitivity for use in X-ray CT Polymer gel dosimetry. **Physics in Medicine & Biology**, v. 55, n.18, p. 5269-5281, 2010.

JONES, A. R. The Application of some direct current properties of silicon junction detectors to Y-ray dosimetry. **Physics in Medicine & Biology**, v. 08, n. 04, p.451-459, 1963.

JORGENSEN, M.; NORRMAN, K.; KREBS, F. C. Stability/degradation of Polymer solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p.686-714, 2008.

JUNG, Y. W. *et al.* Ellipsometric study on the optical property of UV exposed MEH-PPV polymer film. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 651-654, 2010.

KIM, D. Y.; GREY, J. K.; BARBARA, P. F. A detailed single molecule spectroscopy study of the vibronic states and energy transfer pathways of the conjugated polymer MEH-PPV. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 336-345, 2006.

KHOSHKHOO, M. S. *et al.* Contribution of chromophores with different numbers of repeat units to overall emission of MEH-PPV: Na experimental and simulation study. **Polymer**, n. 54, p. 4017-4029, 2013.

KÖHLER, A.; BÄSSLER, H. **Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction**. Wiley-VCH, 2015.

KOZICKI, M. How do monomeric components of a polymer gel dosimeter respond to ionising radiation: A steady-state radiolysis towards preparation of a 3D polymer gel dosimeter. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, p. 1419-1436, 2011.

LIDLER, K.J. **Chemical Kinetics**. 3^a ed., Harper and Row, 1987.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence**. 3. ed. US: Springer, 2006.

LAMPERT, Z. E. *et al.* Controlling Morphology and Chain Aggregation in semiconducting Conjugated Polymers: The Role of Solvent on Optical Gain in MEHPPV. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 16, p. 12835-12841, 2012.

LEE, K. W. *et al.* Photoluminescence study of the proton-irradiated MEH-PPV conjugated polymer. **Journal Korean Physical Society**, v. 47, p. 130-132, 2005.

LEENER, C. D. *et al.* Modeling the Dynamics of Chromophores in Conjugated Polymers: The Case of Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyl)oxy 1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 1311-1322, 2009.

LÓPEZ, P.O.; RAJAN, G.; PODGORSK, E.B. **General Shielding Calculations, Radiation Oncology Physics: A handbook for teachers and students**. Cap. 16, Viena, IAEA, 2005.

LOUIS, B. *et al.* Light and oxygen induce chain scission of conjugated polymers in solution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 1829-1837, 2018.

LOW, D. The importance of 3D dosimetry. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 573, 2015.

ISA, N. M. *et al.* Optical properties of conjugated polymer: review of its change mechanism for ionizing sensor. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 12, 2017.

MARTINS, V.; RONCONI, C. M. Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties. **Revista Virtual de Química**, v. 09, p. 1318-1341, 2017.

MCNEILL, R. *et al.* Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. **Australian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1056-1075, 1963.

MELO, C. A. S. **Desenvolvimento dos conceitos básicos para dosimetria aplicação em terapia fotodinâmica**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada)- Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2003.

MILAD, R. *et al.* Effective conjugation in conjugated polymers with strongly twisted backbones: a case study on fluorinated MEH-PPV. **Journal of Materials Chemistry C**, n. 28, 2016.

MILWARD, J. D. *et al.* Extracting structural information from MEH-PPV optical spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v. 149, 2018.

NANOWERK. [2019]. Disponível em: <https://www.nanowerk.com/nanotechnology-in-displays.php>. Acesso em: 26nov.2019.

NASR, A. T. *et al.* Mathematical modelling of response of polymer gel dosimeters to brachytherapy radiation. **Journal of Physics: Conference Series** 250, 2010.

NIMITH, K. M.; SATYANARAVAN, M. N.; UMESH, G. Enhancement in fluorescence quantum yield of MEH-PPV:BT blends for polymer light emitting diode applications. **Optical Materials**, v. 80, p. 143-148, 2018.

O'NEILL, L. *et al.* Kinetic Studies of the Photo-Degradation of Poly Arylene Vinylenes. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 2217-2223, 2012.

ONODA, M, *et al.* Electrical, Optical, and Magnetic-Properties of Poly(2,5-Diethoxy-Para-Phenylene Vinylene). **Phys. Rev. B**, v. 42, p. 11826-11832, 1990.

OSTI, N. C. *et al.* Side chain dynamics in semiconducting polymer MEH-PPV. **Journal of Applied Polymer Science**, 136,47394. doi: 10.1002/app.47275, 2019.

OULAMARA, A.; TRIBILLON, G.; DUVERNOY, J. Biological activity measurement on botanical specimen surfaces using a temporal decorrelation effect of laser speckle. **Journal of Modern Optics**, London, v. 36, n. 2, p.165-179, 1989.

OZIMOVA, A. E.; BRUEVICH, V. V.; PARASCHUK, D. Y. Measurement of the photobleaching kinetics of semiconducting polymer films by the pump – probe method. **Quantum Electronics**, v. 41, p. 1069- 1072, 2011.

PADMANABAN, G.; RAMAKRISHNAN, S. Conjugation Length Control in Soluble Poly [2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene](MEHPPV): Synthesis, Optical Properties, and Energy Transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 2244-2251, 2000.

PEIERLS, R. E. **Quantum Theory of solids**. Oxford Classics Series. Oxford University Press, 2001.

PHYSICSTOPENLAB. [2020]. Disponível em: <http://physicsopenlab.org/2015/11/20/quantum-dots-a-true-particle-in-a-box-system>. Acesso em: 04fev.2020.

POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic processes in organic crystals and polymers**. Oxford: Oxford Science Publications, p. 1328, 1999

RABEK, J. F. **Polymer Photodegradation**. Mechanisms and Experimental Methods. First edition. London: Chapman and Hall, 1995.

RAMÍREZ-MIQUET, E.E. *et al.* Digital imaging information technology for biospeckle activity assessment relative to bacteria and parasites. **Lasers in Medical Science**, v. 32, p. 1375-1386, 2017.

RAN, C. *et al.* Study on Photoluminescence Quenching and Photostability Enhancement of MEH-PPV by Reduced Graphene Oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 23053-23060, 2012.

SASABE, H.; KIDO, J. Development of high performance OLEDs for general lighting. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 9, p. 1699-1707, 2013.

SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J. **Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging: from single molecules to ensembles**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

SAUR, G.; KRÜGER, W. Change detection in UAV video mosaics combining a feature based approach and extended image differencing. *In*: THE INTERNATIONAL ARCHIVES OF THE PHOTOGRAMMETRY, REMOTE SENSING AND SPATIAL INFORMATION SCIENCES (ISPRS Congress), 23, 2016, Praga, República Tcheca. **Anais [...]**. Praga, República Tcheca, 2016. p. 557-562. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/c440/515efad2f35690792e48796de1a8fbc8e7b7.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2019.

SCHOOLPHYSICS. [2020]. Disponível em: http://www.schoolphysics.co.uk/age16-19/Quantum%20physics/text/Electrons_in_a_box/index.html. Acesso em: 04fev. 2020.

SCHURZ, J. ; ZIPPER, P.; LENZ, J. Structural Studies on Polymers as Prerequisites for Degradation. **Journal of Macromolecular Science Part A**, v. 30, p. 603-619, 1993.

SCURLOCK, R. D. *et al.* Singlet Oxygen as a Reactive Intermediate in the Photodegradation of an Electroluminescent Polymer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 10194-10202, 1995.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SNEDDEN, E. W. *et al.* Fluorescence vibronic analysis in a ladder-type conjugated Polymer. **Chemical Physics Letters**, v. 472, p. 80-84, 2009.

SOBOTKA, P. *et al.* Optical Scanner for 3D Radiotherapy Polymer Gel Dosimetry. **ACTA PHYSICA POLONICA A**, v. 122, n. 05, p. 969-974, 2012.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

STOKES, G. On the change in Refrangibility of Light. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, v. 142, p. 463-562, 1852.

TANG, C.W.; VANSLYKE, S.A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, p. 913-915, 1987.

TAUHATA, L. *et al.* **Radioproteção e dosimetria: Fundamentos**. 10^a Revisão, Rio de Janeiro: IRP/CNEN, 2014.

TIAN, Y. *et al.* Improving photo-stability of conjugated polymer MEH-PPV embedded in solid matrices by purification of the matrix Polymer. **Chemical Physics Letters**, v. 599, p. 142-145, 2014.

TILLEY, A.J. *et al.* Synthesis and Fluorescence Characterization of MEHPPV Oligomers. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 76, p. 3372-3380, 2011.

TRAIIPHOL, R. *et al.* Spectroscopic Study of photophysical change in collapsed coils of conjugated polymers: effects of solvent and temperature. **Macromolecules**, v. 39, p.1165-1172, 2007.

TRETIK, S. *et al.* Excitons and Peierls Distortion in Conjugated Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 07, n. 01, p. 86-92, 2007.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

YOUSIF, E.; RAGHAD, H. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. **Springerplus**, v. 2, p. 398, 2013.

WIKI. [2019]. Disponível em: http://photonicswiki.org/index.php?title=Absorption_and_Emission. Acesso em: 26 nov. 2019.

WIKIPEDIA. [2020]. Disponível em: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyacétyle>. Acesso em: 04fev. 2020.

WIKIPEDIA 2. [2020]. Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Franck%E2%80%993Condon_principle. Acesso em: 04fev. 2020.

ZIFF, R. M; MCGRADY, E. D. Kinetics of Polymer degradation. **Macromolecules**, v. 19, n.10, p. 2513-2519, 1986.