

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA (UFU)
INSTITUTO DE FÍSICA (INFIS)

Luana Rodrigues de Oliveira

**INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO SOBRE A
FOTODEGRADAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS**

Uberlândia – MG

Janeiro/2023

Luana Rodrigues de Oliveira

**INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO SOBRE A
FOTODEGRADAÇÃO DE BLENAS POLIMÉRICAS**

Monografia apresentada como requisito para aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Bacharelado em Física Médica pela Universidade Federal de Uberlândia.

Área de concentração: Física Médica

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Tozoni

Uberlândia – MG

Janeiro/2023

Luana Rodrigues de Oliveira

**INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO SOBRE A
FOTODEGRADAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS**

*Trabalho de Conclusão de Curso
submetido à Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do grau de
Bacharel em Física Médica.*

Aprovado em __/__/__

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Roberto Tozoni

Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias

Prof. Dr. Lucio Pereira Neves

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Prof Dr José Roberto Tozoni, o professor que me concedeu a primeira oportunidade acadêmica através do projeto de iniciação científica e pela paciência, sempre, durante todo o tempo na realização deste trabalho.

Aos professores, em especial, Maurício Foschini, por me dar o incentivo que me fez permanecer no curso e chegar até aqui. Lúcio Pereira Neves, Ana Paula Perini e Diego Merigue pela atenção, aulas excelentes e todas as conversas durante o curso.

Aos amigos que fiz durante meu caminho na graduação, Adryelle do Nascimento Arantes, Estácio Paiva de Araújo, Kelly Cristina Alencar Nishida, Leonardo Levy e Bruno Pinheiro por todo o companheirismo, participação nas horas de estudos e nas demais fases mais importantes dessa fase acadêmica.

Agradeço meus pais e meu irmão por todo o investimento, confiança e acreditação na minha capacidade. Agradeço também a minha companheira Fabiana, pelo companheirismo em tempo integral e por confiar em mim, até quando eu mesma não confiei.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de estudar o fenômeno da fotodegradação de blendas poliméricas fotoluminescentes e a influência do comprimento de onda de excitação, a fim de avaliar a sua utilização como dosímetro de luz azul no tratamento fototerápico da icterícia neonatal.

A icterícia neonatal se caracteriza pela cor de pele e olhos amarelada causada pela hiperbilirrubinemia (concentração elevada de bilirrubina no sangue) e pode ser tratada por meio de fototerapia, que é uma modalidade na qual se usa luz azul como tratamento. Pouco mais da metade dos recém-nascidos apresentam icterícia visível já na primeira semana de vida.

Para a fabricação das blendas foi realizado uma mistura entre o polímero PMMA (poli metil metacrilato) e o polímero fotoluminescente poli [2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno] (MEH-PPV) com o solvente clorofórmio, seguida de uma deposição da solução resultante em placas de petri.

A escolha do dosímetro composto por blendas poliméricas fotoluminescentes se deve à sua flexibilidade mecânica, luminescência na região do espectro visível e fácil fabricação. Estas blendas possuem alta eficiência de emissão de luz e absorção de luz na faixa necessária para o tratamento da icterícia neonatal.

Palavra-chaves: Icterícia Neonatal; Polímeros fotoluminescentes; Dosímetro de luz azul.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the phenomenon of photodegradation of photoluminescent polymer blends and to evaluate their use as a blue light dosimeter in the phototherapeutic treatment of neonatal jaundice.

Neonatal jaundice is characterized by yellowish skin and eyes caused by hyperbilirubinemia (high concentration of bilirubin in the blood) and it can be treated through phototherapy, which is a modality in which blue light is used as a treatment. Just over half of newborns have visible jaundice in the first week of life.

To manufacture the blends, a mixture of PMMA polymer (poly methyl methacrylate) and photoluminescent polymer poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinylene] (MEH-PPV) with the solvent chloroform, followed by deposition of the resulting solution in petri dishes.

The choice of a dosimeter composed of photoluminescent polymeric blends is due to its mechanical flexibility, luminescence in the visible spectrum region and easy fabrication. These blends have high light emission efficiency and light absorption in the range necessary for the treatment of neonatal jaundice.

Keywords: Neonatal Jaundice; Photoluminescent Polymer; Blue Light Dosimeter.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	9
2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1 Icterícia Neonatal	11
2.2 Espectro azul	13
2.3 Detectores de radiação	13
2.3.1. Dosímetros termoluminescentes	14
2.3.2. Detectores semicondutores	15
2.4 Polímeros Conjugados e suas propriedades	16
2.4.1 Absorção Óptica	19
2.4.2. Fotoluminescência	21
2.4.3. Fotodegradação em Polímeros Conjugados	23
3.METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	24
3.1. Materiais Utilizados	25
3.2. Confeccção da amostra	25
3.3. Blenda Polimérica	26
3.4. Espectros de absorção óptica	26
3.5 Fotoluminescência	27
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Absorção óptica	28
4.2 Fotoluminescência	29
5. CONCLUSÕES	36
6. REFERÊNCIAS	37

1.INTRODUÇÃO

A icterícia ou hiperbilirrubinemia neonatal, conhecida popularmente como amarelão, é uma patologia muito recorrente entre os recém-nascidos [1]. Essa doença é causada pelo aumento de bilirrubina indireta no sangue e sua detecção depende principalmente de apresentação dos seguintes sintomas: pigmentação amarelada da pele (figura 1), sonolência, perda de apetite e, em concentrações maiores, até lesões cerebrais, podendo levar a óbito [2].

Figura 1 – Paciente apresentando características da patologia



Fonte: [54]

A escolha do tratamento depende do médico, da avaliação da causa da patologia e do nível de concentração de bilirrubina na corrente sanguínea, mas em geral é preferencialmente utilizada a fototerapia.

A fototerapia é uma modalidade de tratamento que utiliza a luz azul com um comprimento de onda que varia de 380 a 500 nanômetros, e sua função é a provocação de conversões fotoquímicas que converte a bilirrubina em produtos mais hidrossolúveis [1], o que permite a excreção de fotoprodutos pelo organismo, sem que isso provoque alterações no metabolismo. Além de simples, barato e eficaz, a fototerapia tem como principal variável a dose de irradiância. Os primeiros experimentos foram conduzidos no final da década de 70, no qual diversos autores sugeriram um valor de $4\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ para a dose de irradiância [1], sempre que a irradiância de um aparelho de fototerapia estiver abaixo de $4\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$, as lâmpadas

do tratamento devem ser trocadas [3].

A partir disso foram encontrados vários trabalhos publicados que demonstram uma irradiância média dos aparelhos de fototerapia muito abaixo da recomendada para o tratamento[4-8], desta forma a padronização e o monitoramento destas doses são necessárias para a garantia de um tratamento eficaz, tornando o uso de dosímetros uma ferramenta extremamente útil para quantificar a radiação que foi absorvida.

Figura 2 - Paciente em tratamento de fototerapia



Fonte: [54]

Para a construção de dosímetros que tem como finalidade auxiliar na fototerapia, polímeros conjugados têm se destacado, pois alguns protótipos/ensaios utilizando estes como camada ativa têm apresentado serem dispositivos promissores, com boa eficiência de emissão de luz e a vida útil longa [9-13]. Entretanto, a maior dificuldade de usar os polímeros conjugados como dosímetros é a ocorrência de uma associação macromolecular, que é um processo não desejado, visto que provoca a diminuição da eficiência da emissão de luz [14-19].

Com a ocorrência da fotodegradação nos polímeros conjugados, alterações nas estruturas químicas dos polímeros são observadas e, conseqüentemente, nas suas propriedades fotofísicas, gerando efeitos letais a respeito da eficiência do dispositivo [12,13, 20-24].

Contudo, essa alteração na estrutura do polímero e nas suas propriedades fotofísicas tem sido explorada na área de desenvolvimento de dosímetros. Dosímetros com base em soluções de polímeros conjugados, não são seguros para utilização

médica, devido ao uso de solventes orgânicos. Por conta da agregação macromolecular, os filmes baseados em polímeros conjugados apresentam baixa intensidade de emissão e é muito difícil obter um filme estruturado usando uma pequena quantidade de polímeros conjugados.

Outro problema na utilização dos polímeros conjugados como dosímetro de longa duração é sua rápida fotodegradação, o que torna o desenvolvimento de um dosímetro baseado em polímero conjugado um desafio[11,20-24].Uma forma de contornar este problema, é por meio da utilização de filmes baseados em polímeros conjugados [15].

O presente trabalho de conclusão de curso aborda a construção de um dosímetro de luz que utiliza uma blenda polimérica como camada sensível para detecção de luz. O trabalho está dividido da seguinte forma: 2. Fundamentação teórica, que apresenta a base teórica necessária para o estudo das propriedades físicas. 3. Metodologias, onde serão discutidos os métodos experimentais como a fabricação das blendas poliméricas e a configuração experimental para a aquisição dos espectros. 4. Resultados, serão apresentados e discutidos as análises dos espectros e da fotodegradação, bem como a influência de diferentes comprimentos de onda de excitação.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal a fabricação de blendas poliméricas e a partir disso, realizar um estudo sobre a influência do comprimento de onda de excitação sobre a fotodegradação de blendas poliméricas fotoluminescentes e, avaliar a utilização destas blendas como dosímetro de luz azul no tratamento fototerápico da icterícia neonatal.

2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Icterícia Neonatal

A icterícia neonatal, também conhecida por hiperbilirrubinemia neonatal é uma patologia que atinge uma média de 2/3 dos recém nascidos [25]. Sintomas que se associam à patologia são, por exemplo, mialgias, dor abdominal, febre, anorexia e óbito. A doença é caracterizada pelo acúmulo de bilirrubina no sangue, que é uma molécula representada pelo produto final da degradação da hemoglobina que resulta

na destruição das hemácias[26] e é definida como a concentração sérica de bilirrubina indireta maior do que 5mg/dL.

O estudo desta doença se iniciou em 1956 após a enfermeira inglesa, a Irmã J.Ward, que era a encarregada pelos cuidados dos bebês prematuros do Hospital Rochford General, na Inglaterra, mostrar a um grupo de pediatras um bebê recém nascido com aspectos da icterícia, com aparência amarelo-pálido, com exceção de uma área onde o amarelo era mais intenso do que no resto do corpo. Algumas semanas depois, no mesmo hospital, um frasco de sangue exposto à luz solar durante algumas horas apresentou que o nível de bilirrubina havia caído 10mg/dL, o que confirmou a ideia de que a luz pode afetar os níveis de bilirrubina[3].

A bilirrubina absorve, de acordo com a literatura, luz visível entre 400 e 500 nanômetros (nm), com um pico máximo ao redor de 460nm[27]. Desta forma, para que ocorra a interação da luz com a molécula, é utilizado um tipo de fonte que emite luz nesta faixa de comprimento de onda[27]. Um processo decorrente desta reação fotoquímica é a fotoisomerização que, uma vez irradiada, dá origem a um isômero geométrico e um isômero estrutural.

Obtém-se também o processo de foto-oxidação, que consiste na oxidação de uma pequena parte da molécula ativa da bilirrubina, que leva a produção de complexos hidrossolúveis, conseqüentemente eliminados pela urina[3]. Dado que somente as moléculas de bilirrubina que estão mais próximas da superfície da pele sofrem estes processos, o tratamento exige longos períodos de exposição do recém nascido à luz do tratamento.

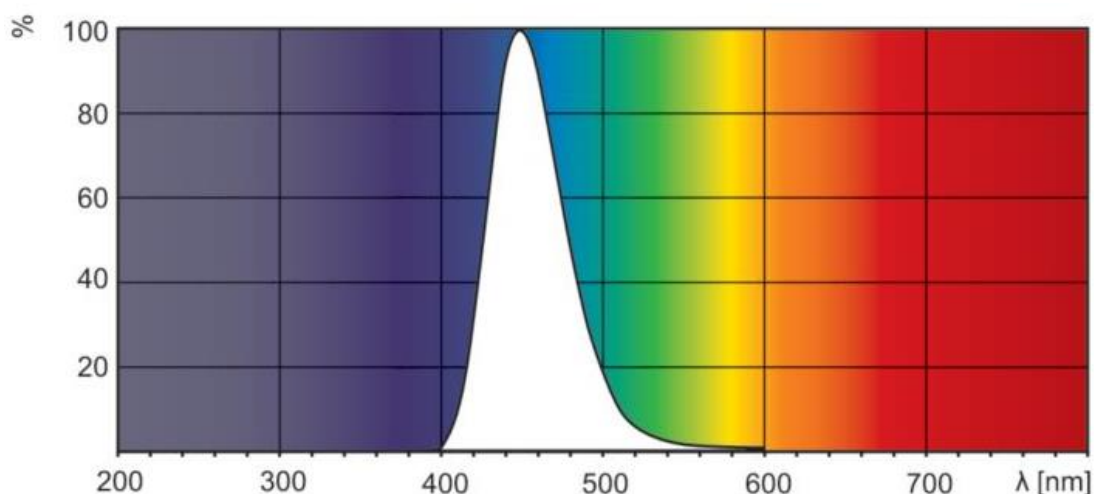
O objetivo principal do tratamento da hiperbilirrubinemia neonatal é a prevenção da impregnação cerebral pelo pigmento amarelo e suas complicações neurológicas graves. Com isso, a fototerapia é a modalidade de tratamento mais utilizada mundialmente no tratamento da hiperbilirrubinemia neonatal.[3]

Para que o tratamento da hiperbilirrubinemia, conhecido como fototerapia, seja eficaz, vários fatores devem ser levados em consideração: a superfície corporal exposta, a distância entre a fonte emissora de luz e o paciente (a irradiância é inversamente proporcional à distância), a concentração sérica de bilirrubina, o tipo de luz utilizada e a irradiância. A literatura sugere uma eficácia fortemente dependente da irradiância [3].

2.2 Espectro azul

A luz considerada efetiva para o tratamento da doença é aquela com comprimento de onda predominante no espectro azul e sua cor é dada pelo comprimento de onda. As lâmpadas fluorescentes usadas no dia a dia emitem luz num comprimento de onda de 300 a 700 nanômetros, com pouca quantidade no espectro de cor azul [3].

Figura 3 - Espectro de emissão da lâmpada utilizada na fototerapia



Fonte: [55].

As lâmpadas utilizadas na fototerapia convencional são mais eficazes do que as lâmpadas comerciais (luz branca), porém podem causar mal-estar nas pessoas que estão mais próximas. Com relação à quantidade de luz ultravioleta que as lâmpadas de fototerapia emitem, pode-se dizer que é mínima, devido ao fato de que ela é absorvida pelo vidro da lâmpada fluorescente[3].

2.3 Detectores de radiação

Os detectores de radiação são dispositivos capazes de indicar a presença de radiação, desde que sejam colocados em um meio com presença radioativa [28]. Para que seja possível obter uma resposta, a radiação que incide deve interagir com o sensor ou detector. Existem diversos processos pelos quais diferentes radiações podem interagir com o material fotossensível utilizado para medir ou indicar as características específicas dessas radiações. Entre eles, os mais utilizados são os que envolvem geração de cargas elétricas, emissão de luz, geração de calor e alterações da dinâmica de alguns processos químicos [29].

Geralmente, a arquitetura de um detector de radiação é constituído por uma camada ativa ou um elemento sensível à radiação que, ao receber uma determinada quantidade de radiação, irá alterar suas propriedades física e químicas, de tal forma que essa transformação dos efeitos pode ser avaliada como a grandeza de medição da radiação. Sua eficiência está associada ao tipo de energia da radiação, e o registro de cada radiação representa um sinal, que pode ser um buraco, um sinal de luz, ou qualquer outro sinal[29].

Os fatores que definem a escolha de um detector são: tipo da radiação, intervalo de tempo de interesse, precisão, exatidão, resolução, tipo de informação desejada, características operacionais e custo. Dentre os mais comuns, podem ser citados os detectores a gás, dosímetros termoluminescentes e os detectores semicondutores.

Os detectores a gás são, por exemplo, câmaras de ionização muito utilizadas para medidas de precisão. Todos os tipos de detectores a gás possuem um funcionamento baseado na ionização de um gás, geralmente inerte, e uma tensão aplicada entre os terminais que seja capaz de coletar as cargas provenientes da ionização causada pela radiação ionizante, ou os efeitos em casacata que podem ser gerados. O que convém a ser destacado neste trabalho são os detectores do tipo dosimétricos, pois são estes que dão uma estimativa de acúmulo relativo à irradiação, e serão abordados nos tópicos a seguir.

2.3.1. Dosímetros termoluminescentes

Um material termoluminescente possui volume sensível, e consiste de uma massa pequena de um material cristalino dielétrico, que contém ativadores convenientes. Os ativadores criam dois tipos de imperfeições na rede cristalina: as armadilhas eletrônicas, que capturam os portadores de cargas e os centros de luminescência.

Uma interação da radiação ionizante com os elétrons do material, cede energia aos elétrons através da ionização, e são presos pelas armadilhas eletrônicas. Caso o material seja submetido a um aquecimento, os elétrons presos são liberados, perdendo energia aos centros de luminescência.

A diferença de energia entre os dois níveis é emitida por meio de um fóton na

faixa da luz visível[29].

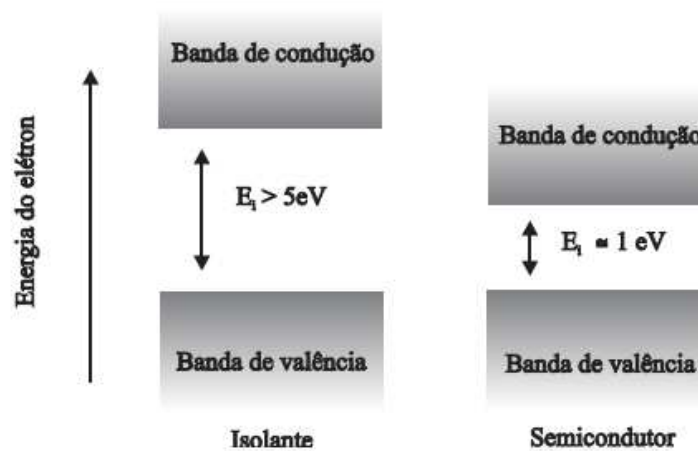
Para alguns materiais, as armadilhas se mostram resistentes à temperatura ambiente por um período de tempo relativamente longo. Isso quer dizer que a liberação desses elétrons e a emissão de luz irá ocorrer após um tratamento térmico.

O sinal luminoso pode ser proporcional à radiação incidente, o que sugere que esses materiais são bastante convenientes para serem utilizados como dosímetros.

2.3.2. Detectores semicondutores

Pode-se dizer, de uma maneira mais simplificada, que existem três bandas de energia em relação à condutividade elétrica: a mais baixa, onde os elétrons se encontram em um material não excitado; a de condução, onde os elétrons migram e a banda proibida, conhecida por ser a região onde os elétrons não são permitidos para popular. As regiões citadas estão apresentadas na figura 4.

Figura 4 - Estrutura de bandas em um material (E_i = energia do intervalo).



Fonte: [29].

A largura, em energia, da banda proibida é o que caracteriza os materiais entre isolantes, semicondutores e os condutores. Quando a largura é maior que 5 elétron-volts (eV), os elétrons possuem poucas chances de alcançar a banda de condução, desta forma o material oferece uma grande resistência à passagem de corrente. Neste caso, o material é denominado isolante. Mas, quando a largura da banda é pequena, a agitação térmica à temperatura faz com que os elétrons consigam chegar até a banda de condução. Sendo assim, o material é denominado condutor. Quando a energia da banda proibida não é nem grande, nem pequena, mas é possível fazer com que os elétrons alcancem a banda de condução e o material se comporte como

um condutor, denomina-se o material como semicondutor[29].

Se um material é excitado a uma energia adequada, os elétrons podem ser retirados da banda de valência e serem lançados à banda de condução. Porém, este elétron retirado provocará um desequilíbrio na carga da estrutura, que pode ser representado por um buraco com carga positiva [29].

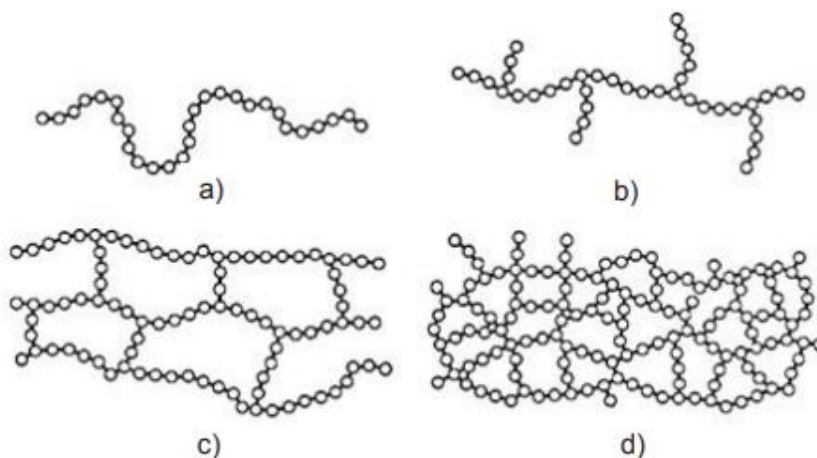
A passagem da radiação por um material com estrutura de bandas gera a criação de um número de pares elétrons-buracos [28] relativamente grande, e são coletados pelo campo aplicado ao material semicondutor. A energia média que é gasta para criar um par elétron-buraco é denominada energia de ionização, e é dependente do tipo de energia da radiação que incide. Esta é uma vantagem dos materiais semicondutores, a baixa energia que é necessária para criar um par elétron-buraco. O número elevado de pares criados proporciona mais duas vantagens a esses condutores semicondutores: diminui a flutuação estatística e diminui a influência do ruído eletrônico, o que leva a uma melhor relação sinal-ruído.

Quando se trata de blendas poliméricas com MEH-PPV, pode-se dizer que, devido ao fenômeno de fotodegradação, o MEH-PPV também pode ser usado como um dosímetro de luz azul. O funcionamento deste tipo de dosímetro se baseia nas alterações com relação à cor do polímero devido ao processo de fotodegradação[57]. Quando um dosímetro baseado em um polímero conjugado luminescente é exposto à radiação, ele é capaz de mostrar a intensidade da radiação incidente. O fenômeno de fotodegradação dos polímeros conjugados será discutido na seção seguinte.

2.4 Polímeros Conjugados e suas propriedades

Polímeros são moléculas com massa molar na ordem de 10^4 a 10^6 Daltons[31] (unidade de medida de massa que é utilizada para expressar a massa de partículas atômicas), e podem ser classificados através de suas estruturas lineares, ramificadas e reticuladas [31]. Quando se trata de estruturas lineares, os monômeros se ligam de forma linear, já nas estruturas ramificadas ocorre a existência de ramos laterais e estruturas reticuladas, ambas caracterizadas pela existência de ligações cruzadas. Um polímero denominado homopolímero quer dizer que ele é formado de apenas uma espécie de monômero, caso contrário a estrutura é denominada conforme a conformação de diferentes monômeros [32].

Figura 5 - Diferentes estruturas moleculares de polímeros. a) linear, b) ramificado, c) ligações cruzadas e d) polímero de rede.



Fonte: [33].

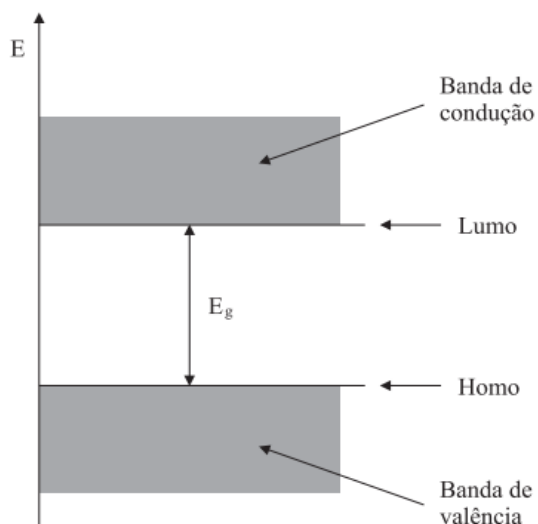
Dentre os polímeros mais conhecidos, podemos citar o Poliestireno, Nylon e o PVC com características dielétricas provenientes de ligações do tipo simples. Em 1977 foi possível a fabricação de um tipo de polímero com características diferentes das já conhecidas, o poliacetileno, o que deu origem a uma nova classe, os semicondutores orgânicos[34].

Essa nova classe de polímeros possuem características semicondutoras, denominada de polímeros conjugados e sua constituição apresenta um sistema de átomos de carbono ligados por alternâncias entre ligações do tipo duplas e ligações do tipo simples em uma cadeia.

Polímeros conjugados são compostos, basicamente, por átomos de Carbono e de Hidrogênio, porém é comum também encontrar outros elementos como Nitrogênio, Oxigênio, Flúor, Cloro, Iodo e Boro [36].

Quando um polímero conjugado apresenta uma cadeia longa, os orbitais ligantes e anti-ligante vão dar origem a bandas de energia, onde a primeira banda possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda banda possui todos os estados eletrônicos desocupados [37]. Essas bandas são chamadas de banda de valência e de condução, respectivamente. Os termos HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) também podem ser utilizados, e eles correspondem aos limites das bandas de valência e da banda de condução. Entre esses níveis existe uma diferença de energia, denominada lacuna de energia (*“gap”*) do semicondutor (E_g).

Figura 6 – Diagrama de energias de um material semiconductor. Os polímeros conjugados apresentam um “*gap*” de energia E_g que separa a banda de valência da banda de condução.



Fonte: [37].

Uma luz, de energia maior que E_g , ao incidir sobre um material semiconductor provocará a excitação dos elétrons gerando a remoção dos mesmos da banda de valência e serão promovidos à banda de condução, caracterizando a absorção do fóton [37]. Caso haja um estado desocupado, um elétron na banda de condução pode voltar à banda de valência, por meio de uma emissão de um fóton de energia igual a E_g . Quando se trata de polímeros conjugados, a energia E_g corresponde a fótons de luz visível, o que significa que os polímeros têm capacidade de absorver ou emitir luz visível. Um dosímetro baseado em materiais semicondutores orgânicos possui processos de transferência de carga e de energia desencadeados por meio da interação do material com os fótons [34].

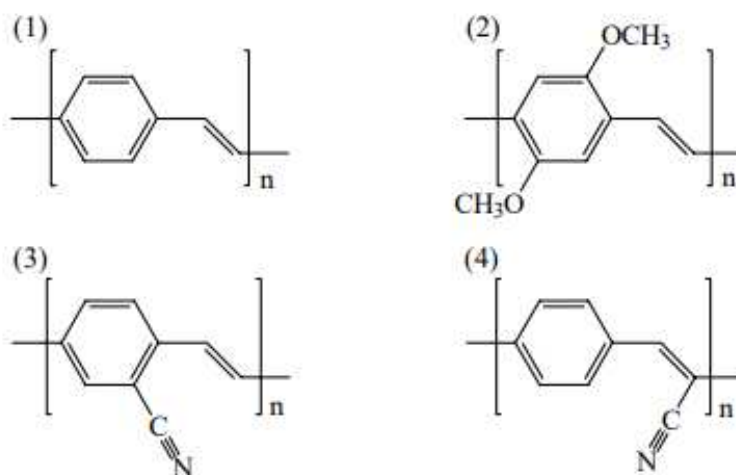
São produzidos de maneira mais simples, com um baixo custo, estruturas menos vulneráveis aos efeitos da presença de defeitos conformacionais e morfológicos. São estes fatores que oferecem a possibilidade de aplicação destes materiais como dosímetros de luz azul no tratamento de hiperbilirrubinemia [38]. Dito isto, é necessário que haja um conhecimento das propriedades dos polímeros escolhidos para a construção de um dosímetro.

Um polímero conjugado bastante estudado é o PPV [poli(p-fenileno vinileno)] [39] que apresenta uma emissão verde-amarelada [40]. Alguns polímeros que derivam do PPV, produzem emissão luminosa centrada em comprimentos de onda ligeiramente deslocados da observada no PPV[41], o que permite a construção de

dispositivos que emitem diferentes cores, devido a uma modificação química por meio da introdução dos grupos laterais. O comprimento de onda de emissão também pode ser modificado, através da modificação do comprimento da cadeia polimérica.

O PPV, apresenta dificuldades de processamento devido ao fato de não ser solúvel, dificultando a sua utilização direta na construção de dispositivos[37]. Para que isso seja contornado, pode-se acrescentar à cadeia do PPV grupos laterais de maneira a tornar o polímero derivado do PPV, como é o caso do MEH-PPV (poli(2-metoxi-5-2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno)) [37]. Outra maneira de se contornar a dificuldade de processamento é a produção de um precursor solúvel e a possibilidade de processamento por “casting” ou “spin-coating”, com a finalidade de produzir filmes finos.

Figura 7 – Estrutura molecular do PPV (1) e seus derivados: (2) poli (2,5-dimetoxi-para fenileno vinileno); (3) poli (2-ciano-para fenileno vinileno); (4) poli (8-ciano-para fenileno vinileno)



Fonte: [37].

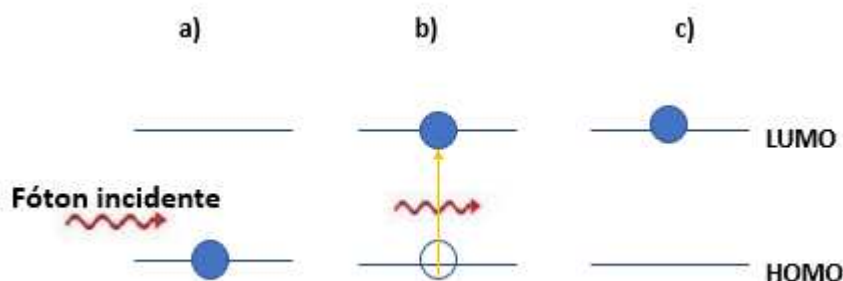
São várias as aplicações para os polímeros conjugados. São alguns exemplos de aplicações de polímeros conjugados[42,43]: fotocondutividade, conversão de energia solar, mostradores eletrocromáticos, dispositivos eletroluminescentes e materiais de lasers.

2.4.1 Absorção Óptica

Um semicondutor é iluminado por um feixe de radiação monocromática, e os fótons provenientes desse feixe podem interagir com as espécies absorventes do semicondutor, que nesse caso são os elétrons, estes sofrem uma excitação devido ao

processo de absorção de energia e como resultado disso o elétron irá sofrer uma transição eletrônica. Esse processo é denominado absorção óptica. Nos polímeros conjugados luminescentes essas espécies absorventes são chamadas de grupos cromóforos, apresentando uma absorção característica na região do ultravioleta (UV) ou do visível[44]. O fenômeno ocorre devido à uma interação de um fóton, que transfere sua energia a um elétron do HOMO que então é promovido para o LUMO, sem mudança de spin [34]. O fenômeno citado está apresentado na figura 8.

Figura 8 – Processo de interação de um fóton. A) estado fundamental do elétron; b) processo de absorção do fóton pelo elétron e c) elétron se apresenta no estado excitado.



Fonte: Adaptado de [52]

Estes processos envolvem transições eletrônicas e transições vibracionais e o espectro de absorção óptica dos polímeros conjugados é tipicamente alargado. Isso se deve ao fato da existência de um grande número de estados vibracionais e da contribuição de n distribuições de segmentos conjugados com comprimentos de cadeia diferentes [45].

Para cada comprimento de onda incidente a luz sofre uma redução na sua intensidade. A intensidade pode ser calculada fazendo uso da lei fundamental que governa a absorção de luz, a Lei de Lambert-Beer, que é uma relação entre a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por esta. De acordo com Beer, a intensidade da luz apresenta o mesmo comportamento de redução de intensidade à medida que a concentração de uma substância absorvente aumenta aritmeticamente[46].

Para cada comprimento de onda que incide ocorre uma redução em sua intensidade, dI , que é proporcional à intensidade incidente I e à espessura dx do material [55],

$$dI = -\alpha I dx \quad (1)$$

onde, α é o coeficiente de proporcionalidade.

Ao integrar ambos os lados da equação (1) e aplicar as propriedades logarítmicas, mostramos a equação (2).

$$I_f = I_i \cdot e^{-\alpha l} \quad (2)$$

A equação (2) é conhecida como a Lei de Lambert-Beer, que governa a absorção de luz por uma amostra. Expressa como:

$$I_f = I_i \cdot 10^{-\alpha l} \text{ ou então} \quad (3)$$
$$\log \left(\frac{I_f}{I_i} \right) = -\alpha l$$

onde, α é o coeficiente de absorção e l é a espessura do meio absorvente. E a absorbância é definida na equação (4).

$$A = \frac{1}{T} \quad (4)$$

onde a constante $T = I_f / I_i$ é denominada transmitância e $A = \alpha l$ é denominada absorbância da amostra.

2.4.2. Fotoluminescência

A absorção óptica segue por um processo de relaxação energética, onde o elétron tem sua energia perdida e, assim, retorna à banda de valência. Na relaxação também ocorrem processos onde a energia é perdida de forma não radiativa, o que faz com que a eficiência do polímero se reduza. Um outro processo, também considerado não radiativo, e muito rápido é a transferência de energia, podendo ser intra ou intermolecular. Este processo desempenha um papel indispensável na física dos polímeros conjugados.

Na ocorrência de uma excitação não térmica, a emissão de radiação resultante é chamada de luminescência. Quando se trata de absorção de luz, é chamada de fotoluminescência (PL), incluindo também a fluorescência e a fosforescência, dentro das suas particularidades.

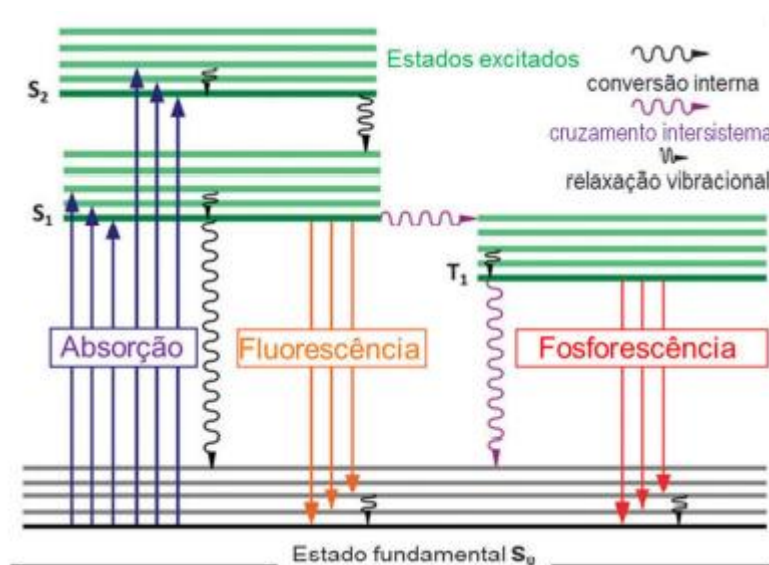
Ao observar um espectro de PL, nota-se estruturas vibrônicas, que são bandas devidas ao acoplamento entre os níveis vibracionais e os estados eletrônicos. Devido a uma distribuição não homogênea de comprimentos conjugados, nos polímeros

conjugados, em geral, as bandas não são resolvidas no espectro de absorção, e se apresentam como uma banda larga, o que faz com que os estados fundamental e excitado possuam uma distribuição de energias[47].

Na fotoluminescência as transições sempre ocorrem do nível vibracional mais baixo do estado excitado para os níveis vibracionais do estado fundamental. O que sugere que as bandas vibrônicas do espectro de emissão tendam a ser mais resolvidas do que no espectro de absorção.[47]

Os processos fotoluminescentes podem ser compreendidos através do diagrama de Jablonski [47].

Figura 9 - Diagrama de Jablonski mostrando processos fotofísicos básicos; S denota estados singleto, T tripleto; a conversão interna e o cruzamento intersistemas são processos não radiativos; cruzamentos intersistemas são acompanhados por uma mudança proibida no estado de spin.



Fonte: [56]

Estes processos intramoleculares envolvem o acoplamento entre os estados vibracionais da cadeia e os estados eletrônicos. Ao absorver um fóton, a molécula pode passar do estado singleto fundamental (S₀) para estados vibracionais mais altos (S₁) do primeiro estado singleto ou do segundo estado singleto excitado (S₂). Os processos de relaxação vibracional ocorrem rapidamente e a molécula passa a se encontrar no nível mais baixo do S₁, fazendo com que a molécula, ou retorne ao estado fundamental com a emissão de um fóton (fluorescência), ou sofra uma conversão de spin, passando do S₁ para o estado tripleto T₁ (fosforescência) [49].

Já os processos intermoleculares requerem uma dinâmica entre duas moléculas, e competem os processos de transferência de carga [50]. A localização de cargas característica de semicondutores orgânicos desencadeia um processo de

transporte entre estados vizinhos [51], denominado mecanismo Förster [34].

Este mecanismo de transferência de energia ocorre quando uma molécula, no estado excitado, transfere sua energia para uma outra molécula encontrada no estado fundamental, e ocorre para uma molécula vizinha de maior grau de conjugação, ou seja, com um menor gap de energia. [45].

Os processos de transferência de energia intramolecular e intermolecular contribuem para a diminuição da eficiência de emissão luminosa.

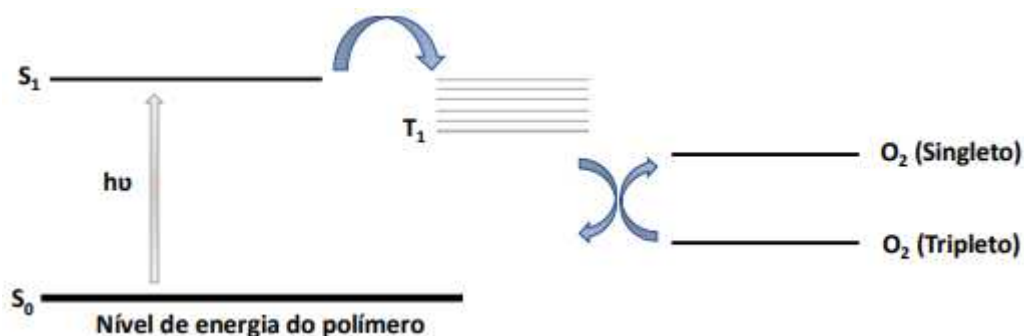
2.4.3. Fotodegradação em Polímeros Conjugados

A fotodegradação dos polímeros conjugados é um fator muito importante, pois altera a sua estrutura química e também a estrutura eletrônica. A fotodegradação é um processo fotoquímico que resulta na quebra da cadeia no grupo vinil dos derivados de PPV, com formação de grupos carbonila. Desta forma ocorre uma diminuição no comprimento de conjugação, o que altera o espectro de luminescência. Além do processo fotoquímico, também são contribuintes da degradação a formação de defeitos e de agregados moleculares [47].

O estudo dos fenômenos desencadeados pela interação fotoquímica é necessário para encontrar meios a fim de melhorar a estabilidade e efetividade do material. O oxigênio absorvido pelo material tende a ser excitado para o estado singleto sob transferência de energia. Essa transferência ocorre somente se alguns requisitos forem cumpridos. O estado tripleto T1 precisa ter uma energia ligeiramente maior que o estado singleto S1 do oxigênio, além disso, o estado tripleto T1 deve ter tempo de vida longo o bastante para que haja a probabilidade de transferência de energia [49].

A figura 10 representa o diagrama de energia da formação do oxigênio singleto.

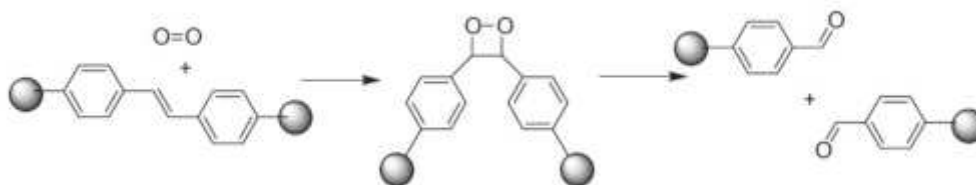
Figura 10 - Diagrama do nível de energia de um polímero e oxigênio



Fonte [57]

Acredita-se que o oxigênio singleto reage com os grupos vinileno do PPV [23] o que pode ocasionar o rompimento da ligação da cadeia, criando então os grupos carbonila [57]. O processo está representado na figura 11.

Figura 11 - Esquema representativo da quebra do ppv pelo oxigênio



Fonte [57]

3.METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O método de preparação das amostras consistiu na mistura dos polímeros (PMMA- Poli (metil metacrilato)) e o polímero fotoluminescente poli [2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno] (MEH-PPV) com o solvente clorofórmio, seguida da deposição da solução resultante em placas de petri, para a evaporação do solvente.

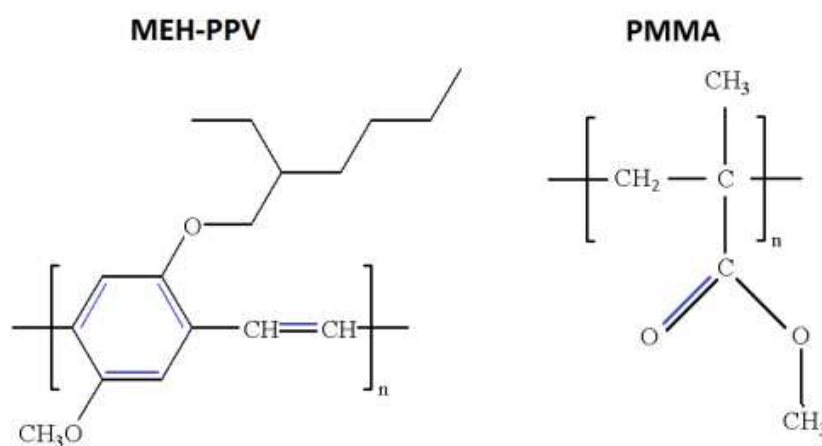
Para a parte de caracterização fotofísica das amostras, a obtenção se deu sob a utilização das seguintes técnicas ópticas: absorvância na região do UV-Vis e fotoluminescência no estado estacionário em função do tempo de irradiação em atmosfera ambiente (fotodegradação) em dois comprimentos de onda de excitação diferentes. Os espectros de absorção óptica foram obtidos com a utilização do

espectrofotômetro UV-VIS FEMTO 800 XI, e os espectros de fotoluminescência foram adquiridos utilizando o espectrofotômetro Ocean Optics USB2000.

3.1. Materiais Utilizados

Os polímeros utilizados estão ilustrados na figura 12.

Figura 12 - Estrutura química do MEH-PPV e do PMMA



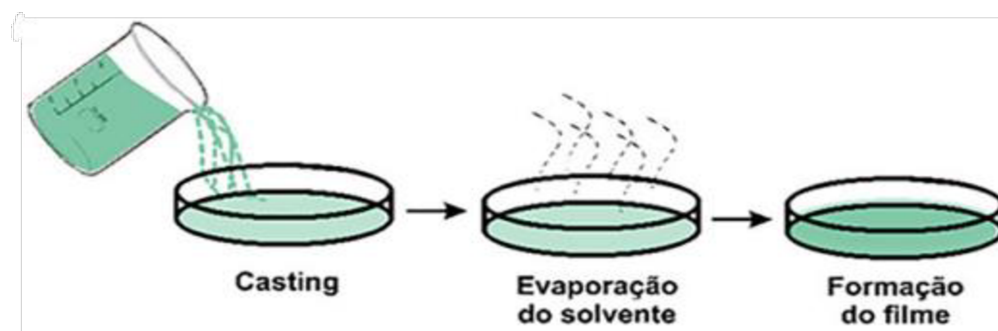
Fonte: [52]

O polímero PMMA utilizado foi adquirido da Scientific Polymer Products Inc., com um peso molecular de 350.000g/mol. Já o polímero fotoluminescente MEH-PPV e o clorofórmio (CHCl₃) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

3.2. Confeção da amostra

Para a confecção da amostra foram utilizadas técnicas onde os polímeros são misturados por agitação mecânica, sonificação, e de evaporação do solvente. Para a obtenção das blendas foi utilizado o método de casting, que é o método de deposição da mistura sobre substratos de vidro.

Figura 13 - Método casting.



Fonte: Modificado de [53].

Após a evaporação do solvente, se obtém uma mistura sólida dos componentes poliméricos, ou seja, um filme de espessura fina.

3.3. Blenda Polimérica

A preparação da blenda polimérica se deu da seguinte forma: uma adição de 20ml de clorofórmio em 175mg do polímero PMMA. A amostra, depois de ser devidamente preparada, passou por três ciclos de agitação mecânica, com uma duração de 2 minutos em cada ciclo.

Após esse procedimento, foi separado e adicionado 400 μ L de MEH-PPV à amostra. Na sequência, a amostra passou por mais três ciclos de agitação mecânica e também por mais três ciclos de sonificação, ambos os processos com duração de 4 minutos.

A amostra preparada foi depositada em uma placa petri e deixada em uma estufa ao abrigo da luz para a evaporação do solvente, por um período de sete dias. O filme já seco, após o processo de evaporação do solvente foi separado para análise.

3.4. Espectros de absorção óptica

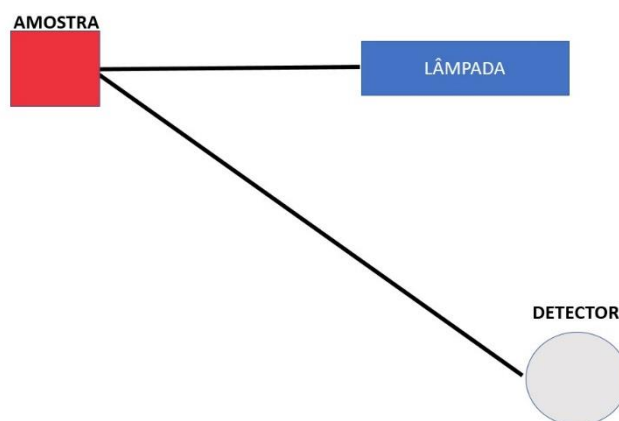
Para a obtenção dos espectros de absorção óptica foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS FEMTO 800XI. O equipamento compõe duas fontes de radiação, uma lâmpada de tungstênio (Visível, 380-780nm), uma lâmpada de deutério (UV, 190-380nm), instrumentos de feixe simples e duplos compondo a parte óptica, um compartimento para amostra e um detector. O equipamento compreende uma região de comprimento de onda entre 190 e 1100nm para efetuar as medidas de

absorbância.

3.5 Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência (PL) foram adquiridos utilizando o espectrofotômetro *Ocean Optics* USB2000. Os espectros de fotoluminescência das blendas foram obtidos utilizando-se três tipos de excitação diferentes: lâmpada de mercúrio de baixa pressão, que é capaz de emitir luz na faixa do comprimento de onda da luz azul (400-540nm), lâmpada esta utilizada em incubadoras para o tratamento da icterícia neonatal (Philips TL 20W/52), e também, com o uso de um monocromador, os comprimentos de onda 475 e 510nm. No caso da lâmpada, a blenda foi posicionada a uma distância de 38cm de distância da amostra.

Figura 14 - Configuração experimental utilizada para a aquisição dos espectros de fotoluminescência versus tempo de exposição à excitação da luz azul



Fonte: Autora

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a amostra final obtida, e após a realização de todos os processos citados, alguns comportamentos foram observados e serão discutidos nesta seção.

Figura 15- Amostra da blenda de PMMA/MEH-PPV, com concentração de 400 μ L



Fonte: Autora

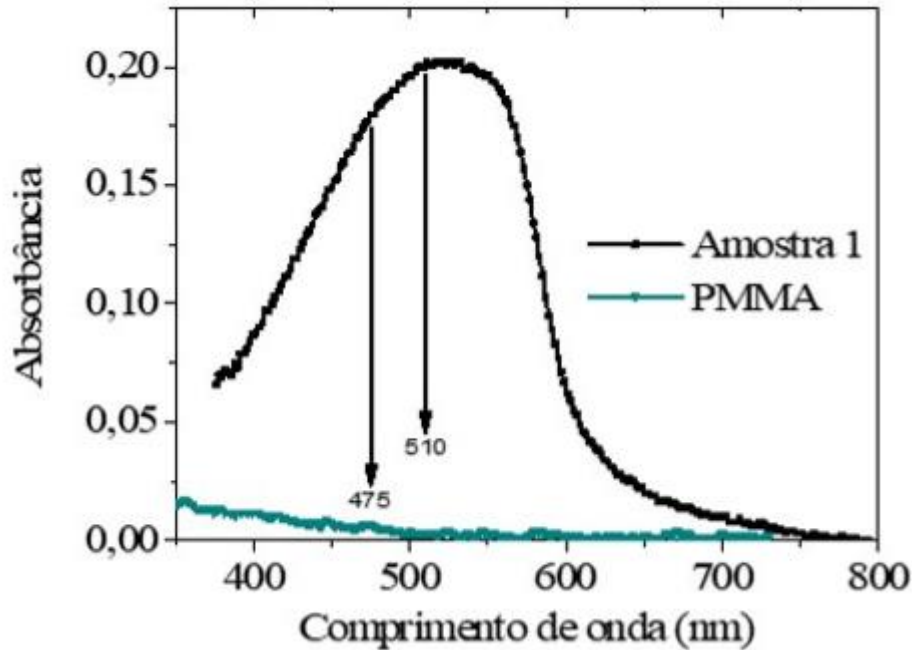
Pela figura é possível observar a área que sofreu o processo de fotodegradação, pela região sem coloração, e também a área que não foi fotodegradada, devido ao fato de não ter passado pelo processo de irradiação.

O fator a ser estudado neste trabalho foi a influência do comprimento de onda de excitação sobre o fenômeno de fotodegradação das blendas poliméricas fotoluminescentes. O fator motivacional para este estudo foi o fato da curva de fotodegradação, no caso de irradiação com a lâmpada, apresentar um decaimento multi-exponencial, com tempos de decaimento longos.

4.1 Absorção óptica

A figura 16 mostra o espectro de absorção da blenda de PMMA/MEH-PPV com concentração de 400 μ L (chamada de amostra 1) e o espectro de absorção do filme de PMMA, que foi o polímero usado como matriz.

Figura 16 – Espectro de absorção da blenda de PMMA/MEH-PPV (amostra 1) e espectro de absorção do filme de PMMA. Também estão indicados na figura os dois comprimentos de onda de excitação utilizados.



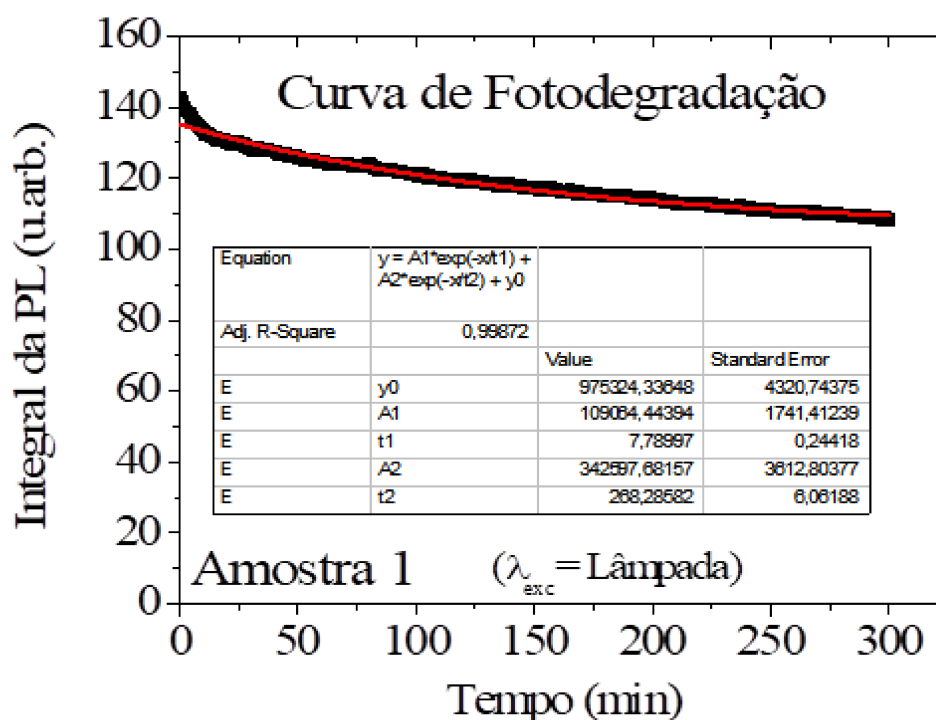
Fonte: Autora

Na figura acima é possível notar que o espectro de absorção da blenda é semelhante ao espectro de absorção do MEH-PPV e independente da matriz de PMMA. Nota-se também que todo o espectro de emissão da lâmpada, já observado na figura 3, está contido dentro da região do espectro de absorção da blenda.

4.2 Fotoluminescência

Os comportamentos fotofísicos e fotoquímicos estão demonstrados nas figuras a seguir, por meio das curvas de fotodegradação e dos espectros de fotoluminescência em função do tempo de exposição da blenda PMMA/MEH-PPV, para os comprimentos de onda de excitação da lâmpada, de 475nm e 510nm, respectivamente.

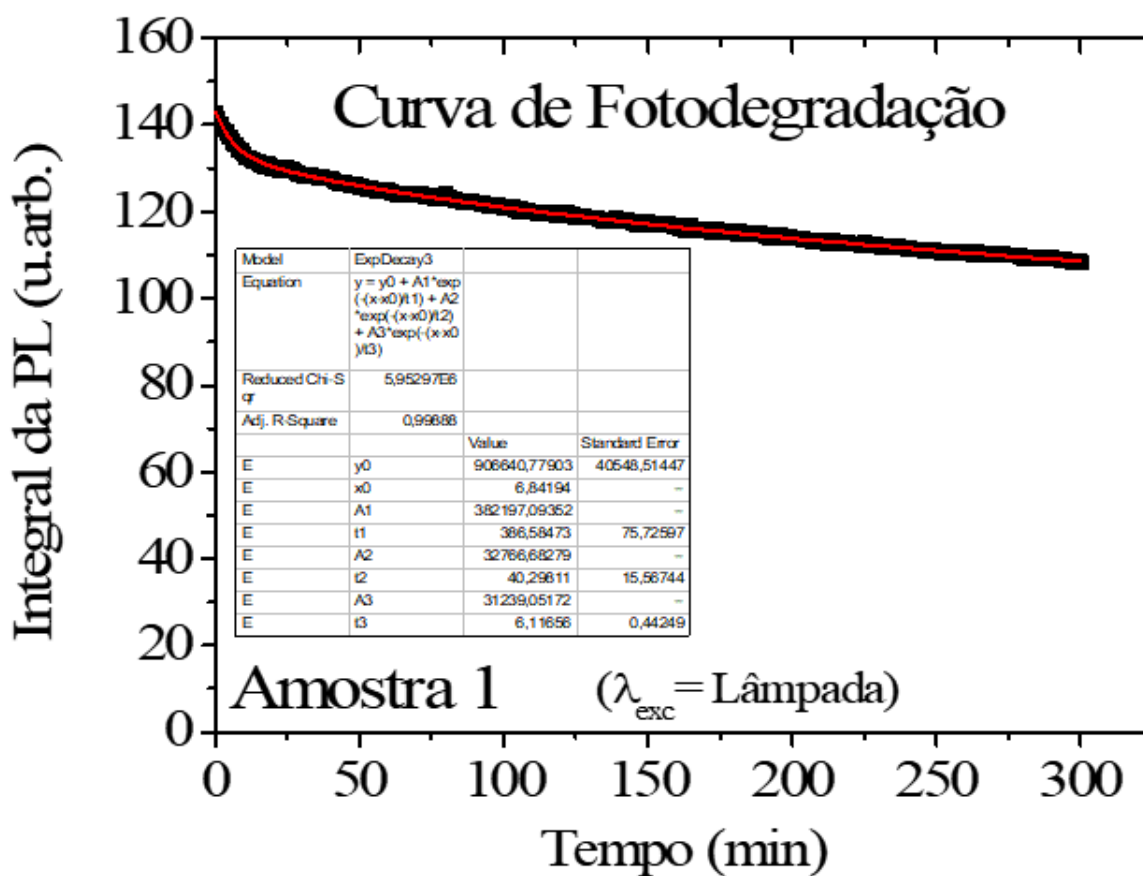
Figura 17 - Integral da fotoluminescência em função do tempo de exposição à irradiação e a curva de ajuste (bi-exponencial), para o caso de excitação com a lâmpada



Fonte: Autora

Na figura 17 a curva de fotodegradação, para o caso de excitação com a lâmpada, foi ajustada com uma função bi-exponencial com $t1 \cong 7,78$ min e $t2 \cong 268,28$ min. Nota-se que esta função não se ajusta perfeitamente à curva de fotodegradação. Os tempos de decaimento sugerem um rápido decaimento no tempo $t1$ e um decaimento mais lento em $t2$.

Figura 18 - Integral da fotoluminescência em função do tempo de exposição à irradiação e a curva de ajuste (tri-exponencial), para o caso de excitação com a lâmpada.

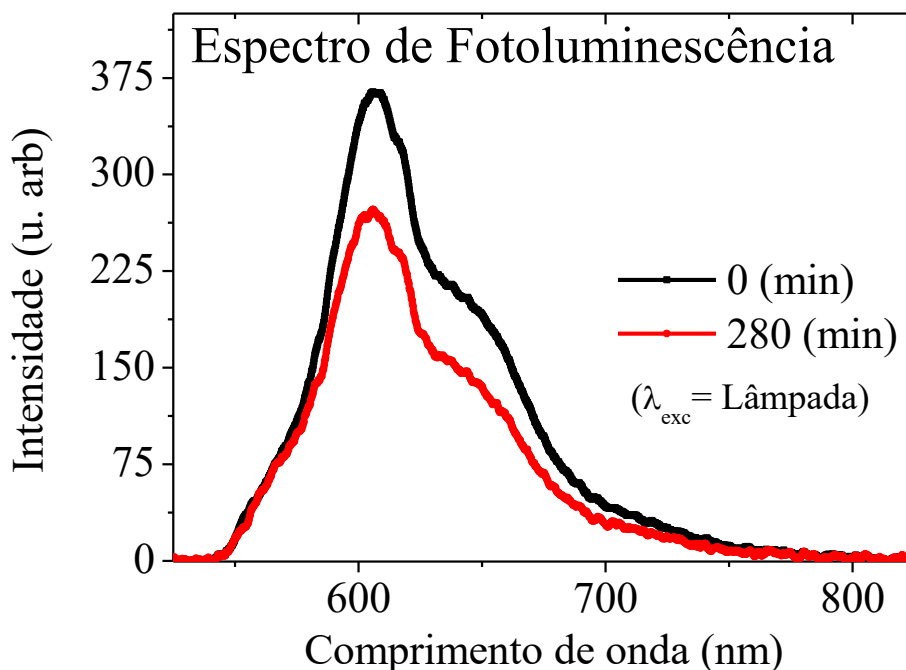


Fonte: Autora

Na figura 18 a curva de fotodegradação, para o caso de excitação com a lâmpada, foi ajustada com uma função tri-exponencial, com $t_1 \cong 366,58\text{min}$, $t_2 \cong 40,30\text{min}$ e $t_3 \cong 6,12\text{min}$. Nota-se que esta função se ajusta perfeitamente à curva de fotodegradação.

A figura 19 apresenta o espectro de fotoluminescência no comprimento de onda de excitação da lâmpada, analisadas no tempo 0min e em 280min de excitação, para o caso de excitação com a lâmpada.

Figura 19 - Espectro de fotoluminescência da blenda polimérica obtido nos tempos de irradiação 0min e 280min, para o caso de excitação com a lâmpada.

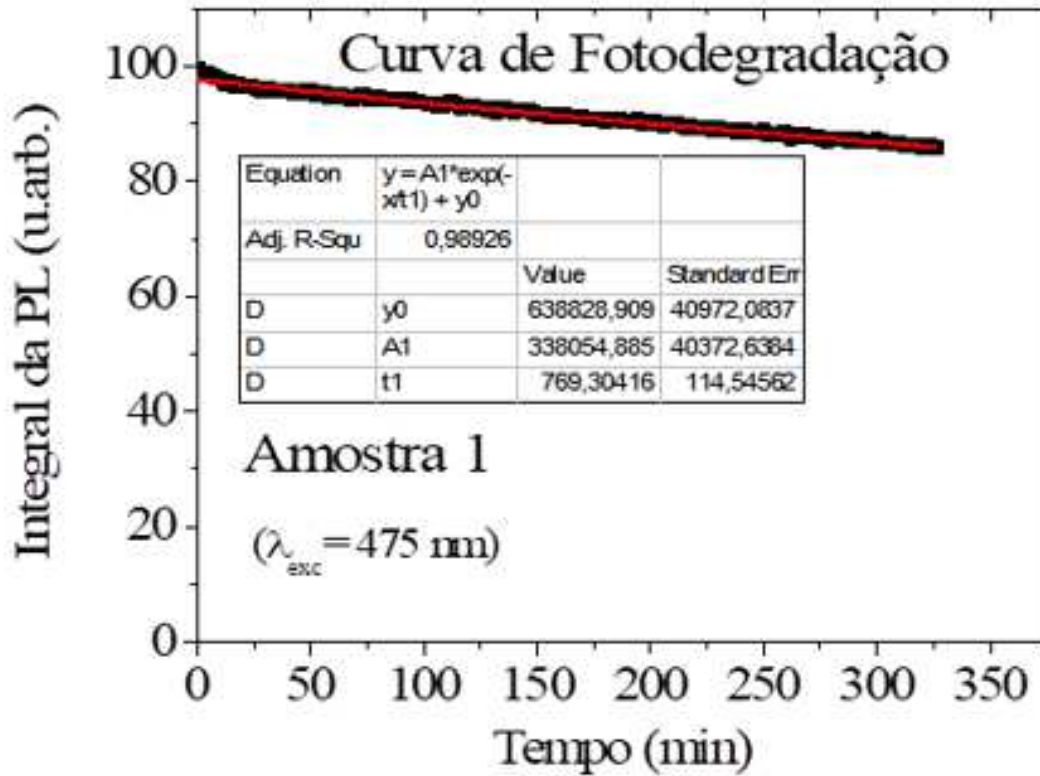


Fonte: Autora

Ao analisar a figura 19 é possível notar a queda na intensidade do espectro de fotoluminescência em função do tempo irradiação, confirmando a ocorrência do processo de fotodegradação, com um comprimento de onda na faixa necessária para o tratamento fototerápico da icterícia neonatal.

Com o intuito de se compreender a razão para o decaimento multi exponencial das curvas de fotodegradação foram realizadas medidas em função do comprimento de onda. Nas figuras 20 e 21, estão representadas as curvas de fotodegradação da amostra1 irradiada com os comprimentos de onda de 475nm e 510nm, respectivamente.

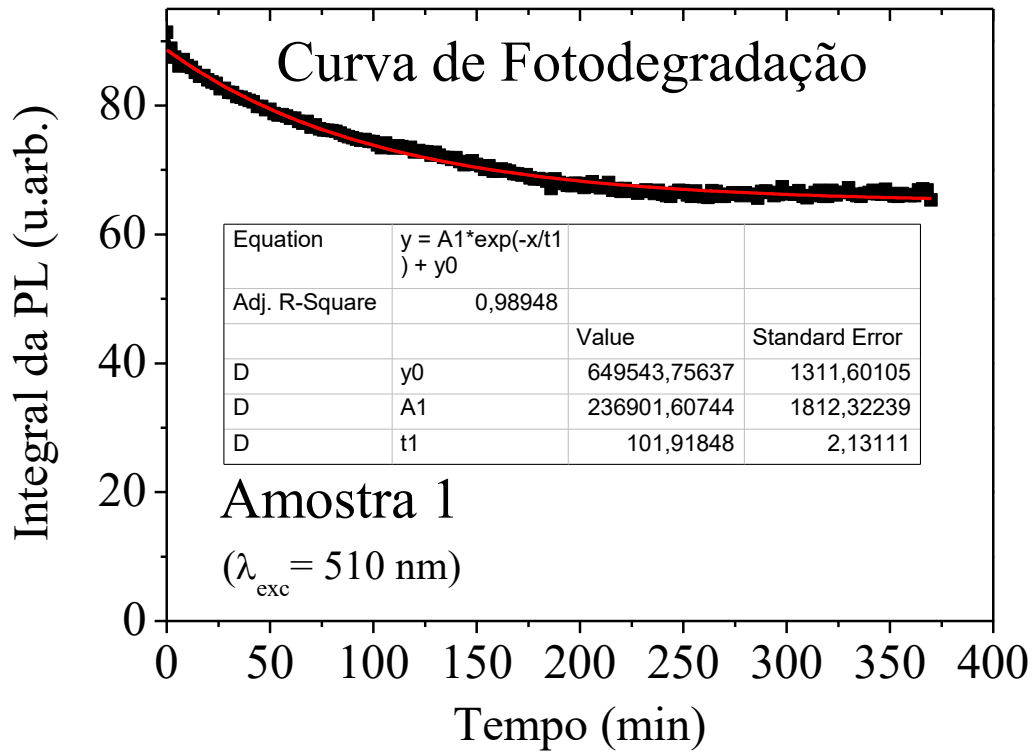
Figura 20 - Integral do espectro de fotoluminescência em função do tempo de exposição à irradiação e a curva de ajuste (mono exponencial). Comprimento de onda de excitação igual a 475nm.



Fonte: Autora

É possível notar, através da curva de fotodegradação da amostra, na figura 20, que a blenda de PMMA/MEH-PPV, com o comprimento de onda de excitação igual a 475nm, apresentou um tempo de decaimento lento ($t1 = 769,3 \text{ min}$).

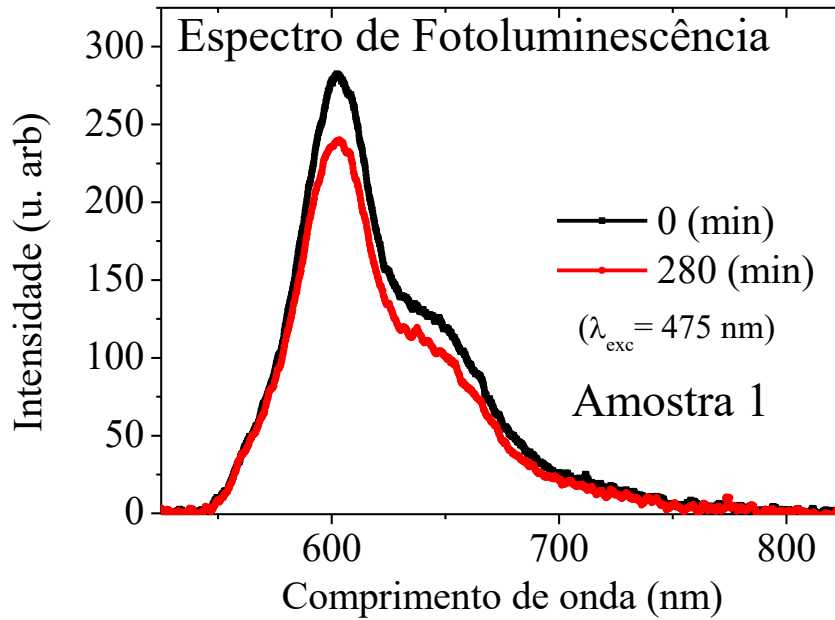
Figura 21 - Integral do espectro de fotoluminescência em função do tempo de exposição à irradiação e a curva de ajuste (exponencial). Comprimento de onda de excitação igual a 510nm



É possível notar, através da curva de fotodegradação da amostra 1, na figura 21, que a blenda de PMMA/MEH-PPV, com o comprimento de onda de excitação igual a 510nm, apresentou um tempo de decaimento mais rápido ($t1 = 101,9 \text{ min}$).

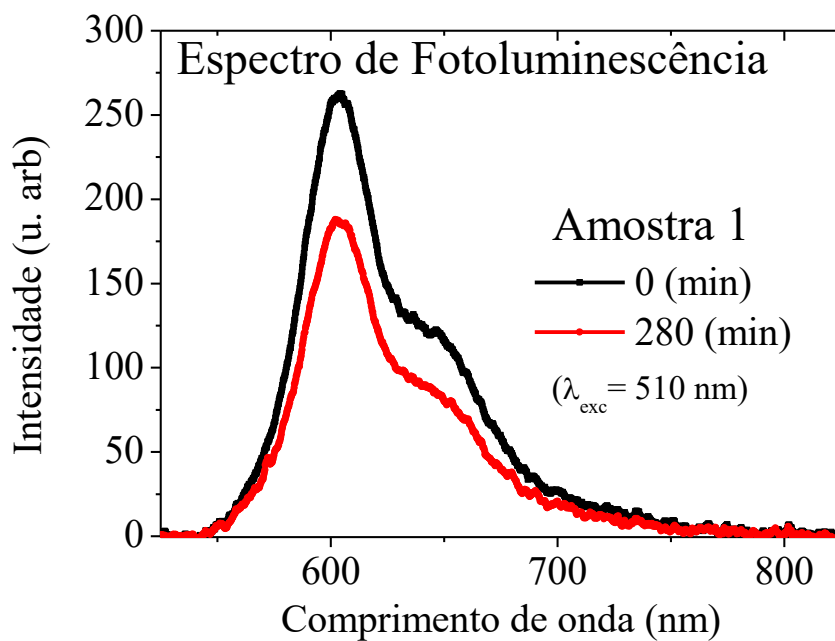
As figuras 22 e 23 apresentam os espectros de fotoluminescência no comprimento de onda de excitação de 475 e 510nm, respectivamente, obtidas nos intervalos de tempo de 0min e 280min de irradiação.

Figura 22 - Espectros de fotoluminescência blenda polimérica obtidos nos tempos de irradiação 0min e 280min, comprimento de onda de excitação igual a 475nm.



Fonte: Autora

Figura 23 - Espectros de fotoluminescência das blendas poliméricas obtidos nos tempos de irradiação 0min e 280min, comprimento de onda de excitação igual a 510nm.



Fonte: Autora

Comparando-se os espectros de fotoluminescência das figuras 22 e 23 observa-se que o processo de fotodegradação da blenda ocorre para os dois comprimentos de onda, o que difere um caso do outro é o valor da diferença de intensidade entre os espectros em função do tempo, isto é, os efeitos de fotodegradação são mais pronunciados para o caso do comprimento de excitação de 510nm.

5. CONCLUSÕES

Observou-se que a formação da blenda além de fornecer um suporte mecânico para o MEH-PPV, diminui o tempo de fotodegradação do MEH-PPV. Os resultados de fotodegradação das blendas de PMMA/MEH-PPV observadas neste trabalho, sugerem que a blenda pode ser usada como um dosímetro de luz azul de longa duração, e como o solvente é quase todo eliminado durante o processo de evaporação do solvente, a utilização da blenda ao invés da solução de MEH-PPV como dosímetro diminui a possibilidade da criança ser submetida a uma substância química nociva a sua saúde. Por fim, a grande diferença entre tempos de decaimento observados nas curvas de fotodegradação em função do comprimento de onda de excitação mostra a forte influência do comprimento de onda de excitação sobre os fenômenos de fotodegradação da blenda polimérica fotoluminescente e é, provavelmente, o principal fator responsável pelos diversos tempos de decaimento da curva de fotodegradação da blenda quando irradiada com a lâmpada.

6. REFERÊNCIAS

- [1] DE CARVALHO, M. **Tratamento da icterícia neonatal**. J Pediatría (Rio de Janeiro) 2001; 77(Suppl1):571-80.
- [2] Fundamentação Teórica: Icterícia neonatal. Caso complexo 1 – Danrley. Universidade aberta do SUS, UNIFESP. Disponível em <https://www.unasus.unifesp.br/biblioteca_virtual/esf/1/casos_complexos/Danrley/Complexo_01_Danrley_Ictericia.pdf> Acesso em: 23 de dezembro de 2022.
- [3] COLVERO, A. P., COLVERO, M. O., FIORI, R. M. **Modulus of Teaching: Phototherapy**. Scientia Medica, Porto Alegre: PUCRS, v. 15, n. 2, abr./jun. 2005. Disponível em <<https://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/scientiamedica/article/download/1550/1153>> Acesso em: 15 de novembro de 2022.
- [4] FERREIRA, A. L. C.; NASCIMENTO, R. M. do, VERISSIMO, R. C. S. S. **Irradiância dos aparelhos de fototerapia nas maternidades de Maceió**. Rev. Latino-Am. Enfermagem [online]. 2009, vol.17, n.5, pp.695-700.
- [5] SCHIMITBERGER, T. **Avaliação de dosímetro orgânico inteligente para aplicação em radioterapia**. 2011. 126p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- [6] DE CARVALHO, M., LOPES, J. M. A. **Fototerapia nos hospitais públicos do Rio de Janeiro**. J Pediatr (Rio J) 1991; 67:157-62. 24.
- [7] ARCAS, R. M., WAGNER, N, H. C. V., REIS, M.E. **Avaliação da eficácia da fototerapia convencional versus alta irradiância**. Resumos do XV Congresso Brasileiro de Perinatologia, XII Reunião de Enfermagem Perinatal.1996 novembro, Belo Horizonte, p.112.
- [8] FACHINI, F. P., CALIL, S. J., HERMINI, A. H. **Eficácia dos aparelhos de fototerapia em uso na cidade de Campinas e sugestões para melhorar seu rendimento**. Resumos do XII Congresso Brasileiro, VI Congresso Latino-Americano, IX Reunião Brasileira de Enfermagem Perinatal.1990 novembro 24-29; Rio de Janeiro. p.13. 23.
- [9] YU, G., HEEGER, A. J. **The Physics of Semiconductors**. Vol. 1 (Eds.: M. Schlegler, R. Zimmerman), World Scientific, Singapore. 1996.
- [10] HIDE, F., GARCIA, M.A., SCHWARTZ, B.J., HEEGER, A.J. **New developments in the photonic applications of conjugated polymers**. Acc. Chem. Res.1997, 30(10), 430– 436.
- [11] LECLERCK, M. **Polyfluorenes: twenty years of progress**. J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2001, 39(17), 2867–2873.
- [12] SILVA, H. S., NOGUEIRA, S. L., MANZOLI, J. E., NETO, N. M. B., MARLETTA, A., SEREINSPIRAU, F., LÈRE-Porte, J.P., LOIS, S., SILVA, R. A. **Controlling Band gap Energy and Multivibronic Modes of a Poly(2,5-thiophene-1,4-dialkoxyphenylene) Derivative by Gamma Photons**. The Journal of Physical Chemistry. A, 115, 8288-8294. 2011.
- [13] FERREIRA, G. R., NOWACKI, B., MAGALHÃES, A., AZEVEDO, E. R., DE SÁ, E. L., AKCELRUD, L., BIANCHI, R. F. **Controlling photo-oxidation processes of a**

polyfluorene derivative: The effect of additives and mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 146, 212-217. 2014.

[14] HUSER, T., YAN, M. **Aggregation quenching in thin films of MEH-PPV studied by near-field scanning optical microscopy and spectroscopy.** *Synthetic Metals*, 116, 333-337. 2001.

[15] TOZONI, J. R., GUIMARÃES, F. E. G., ATVARIS, T. D. Z., NOWACKI, B., AKCELRUD, L., BONAGAMBA, T. J. **De-aggregation of polyfluorene derivative by blending with a series of poly(alkyl methacrylate)s with varying sidegroup sizes.** *Eur. Polym. J.*, 45(8), 2467–2477. 2009.

[16] SPANO, F. C., SILVA, C. **H- and J- Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors.** *Annu. Rev. phys. Chem.*, 65, 477-500. 2014.

[17] CHOU, H.L., HSU, S.Y., WEI, P.K. **Light emission in phase separated conjugated and non-conjugated polymer blends.** *Polymer*, 46(13), 4967–4970. 2005.

[18] MIRZOV, O., SCHEBLYKIN, I.G. **Photoluminescence spectra of a conjugated polymer: from films and solutions to single molecules.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(47), 5569–5576. 2006.

[19] LIN, H., HANIA, R. P., BLOEM, R., MIRZOV, O., THOMSSON, D., SCHEBLYKIN, I. G. **Single chain versus single aggregate spectroscopy of conjugated polymers. Where is the border?** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 11770–11777. 2010.

[20] YAN, M., ROTHBERG, L. J., PAPADIMITRAKOPOULOS, F., GALVIN, M. E. AND MILLER T. M. **Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence,** *Phys. Rev. Lett.*, 73, 744. 1994.

[21] ATREYA, M., LI, S., KANG, E. T., NEOH, K. G., MA, Z. H., TAN, K. L., HUANG, W. **Stability studies of Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] [MEH-PPV].** *Polymer Degradation and Stability*, 65, 287-296. 1999.

[22] YU, J., HU, D., BARBARA, P. F. **Unmasking Electronic Energy transfer of Conjugated polymers by Suppression of O₂ Quenching.** *Science*, 289, 1327-1330. 2000.

[23] JORGENSEN, M., NORRMAN, K., KREBS, F. C. **Stability/degradation of polymer solar cells.** *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 686-714. 2008.

[24] PALACIOS-LIDON, E., ESCASAIN, E., LOPEZ-ELVIRA, E., BARO, A. M., COLCHERO, J. **Photobleaching of MEH-PPV thin films: correlation between optical properties and nonoyscale surface photovoltage.** *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 117, 15-21. 2013.

[25] RAMOS, J. L. A. **Icterícia do recém-nascido: aspectos atuais.** *Revista da Faculdade de Ciências Médicas de Sorocaba.* ISSN eletrônico 1984-4840, [S.l.], v. 4, n. 1-2, p. 17-30, maio 2007. ISSN 1984-4840. Disponível em: <<https://revistas.pucsp.br/index.php/RFCMS/article/view/91>>. Acesso em 20 de novembro de 2022.

[26] MARILYN J. HOCKENBERRY, WILSON e WINKELSTEIN. **Manual Clínico de Enfermagem Pediátrica** 8ª edição, 2006.

[27] DE CARVALHO M, Lopes JMA. **Fototerapia nos hospitais públicos do Rio de Janeiro**. J Pediatr (Rio J) 1991; 67:157-62. 24.

[28] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Detectores de Radiação**. 2000. (IAEA-TECDOC-1162). Disponível em :<
<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/45/073/45073471.pdf>>
Acesso em: 7 de novembro de 2022.

[29] TAUHATA, L.; SALATI, I.P.A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A.R.; **Radioproteção e Dosimetria: fundamentos**. 10. rev. Rio de Janeiro, R.J.: 2014. Disponível em:
<http://www.ird.gov.br/divulga/divulga1.htm>. Acesso em: 10 novembro de 2022.

[30] PONTES, A. N. **Técnicas Experimentais: Detectores de Radiação**. 24/01/2010. Apresentação em slides. Disponível em: <
<https://profpc.com.br/Qu%C3%ADmica%20Nuclear%20x%20F%C3%ADsica%20Nuclear/F%C3%ADsica%20Nuclear/detectores%20radiacao.pdf>> Acesso em: 26 dezembro de 2022.

[31] MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: E. Blücher, 1999. 191 p.

[32] ARAÚJO, E. P. **Estudo de blendas poliméricas com aplicações em células eletroquímicas emissoras de luz (LEC)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

[33] GROOVER, M. **Fundamentos de manufatura moderna: 207 materiais, procesos y sistemas**. Primeira edição. ed. Pearson - Prentice Hall, 1997.

[34] SILVA, M. A. T. da. **Propriedades ópticas de filmes finos de meh-ppv preparados por “spin-coating” em diferentes velocidades de rotação**. Semina: Ciências Exatas e da Terra, Londrina, v. 29, n. 1, p. 15-38, jan./jun. 2008.

[35] ALVES. M. P. A. S. **Síntese e caracterização de Blendas de PVC/POLITIOFENO**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. PE. 97p. 2015

[36] VALADARES, M. **Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Dezembro de 2008. Disponível em <<http://hdl.handle.net/1843/ESCZ-7N3GZN>>.

[37] HÜMMELGEN, I. A., ROMAN, L. S., LIMA, J. R. **Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores**. Polímeros [online]. 1998, v. 8, n. 3, pp. 55-63. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000300008>> Acessado 30 dezembro 2022.

[38] DE VASCONCELOS, K. B., BIANCHI, R. F. **Polímeros Luminescentes como Sensores de Radiação não Ionizante: Aplicação em Fototerapia Neonatal**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 4, p. 325-328, 2007.

[39] BRADLEY, D. D. C - J. **Percursor-route poly(phenylenevinylene): polymer characterisation and control of eletronic properties**. Journal of Physics. D: Applied Physics. Vol. 20, nº 11, p 20. (1987).

- [40] HEROLD; M.; GMEINER, J. E SCHWOERER, M. **Preparation of light emitting diodes on flexible substrates: Elimination reaction of poly(p-phenylene vinylene) at moderate temperatures.** Acta Polymerica. Vol 45, p.392-395 (1994).
- [41] BRÉDAS, J. L. E HEEGER, A. J. **Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly (paraphenylene vinylene) and poly(praphenylene).** Chemical Physics Letters, vol 217, p.507-512 (1994).
- [42] J. J. BENSON-SMITH, J. WILSON, C. DYER-SMITH, K. MOURI, S. YAMAGUCHI, H. MURATA E J. NELSON. **Long-lived exciplex formation and delayed exciton emission in Bulk Heterojunction blends of silole derivative and polyfluorene copolymer: the role morphology on exciplex formation and charge separation.** Journal of Physics. Chem B, p. 113 (2009).
- [43] C. YIN, T. K. M. KUMBEC, D. HEHERA e H.-H. HÖRHOLDD. **Solar Material and Solar Cells**, p. 411, 2007.
- [44] ARAÚJO, E. R. **Validação de método espectrofotométrico UV-VIS e espectrofluorimétrico para determinação de corante vermelho de origem biotecnológica associado a nanocarreadores** – Araraquara, 2019 dissertação de mestrado. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/181060/araujo_er_me_arafcf_in_t.pdf?sequence=3>. Acesso em: 10 de outubro de 2022.
- [45] MENEZES, D.B. **Estudo das propriedades estruturais e fotofísicas de blendas poliméricas base grupos metacrilato/fluoreno.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- [46] MENDES, Marcus Fabiano de Almeida. **Espectrofotometria: Conceito da lei de lambert-beer.** Conceito da lei de Lambert-Beer. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/leo/site_espec/bibliografia.html>. Acesso em: 21 dez. 2022.
- [47] FALEIROS, M. M. **Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados.** Tese de mestrado na UFSCar. 2007. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-23032007-081053/publico/disser_Faleiros.pdf>. Acesso em 15 de outubro de 2022.
- [48] HARRIS, D.C. **Symmetry and spectroscopy: na introduction to vibrational and electronic spectroscopy.** 1948. Disponível em: <[https://www.chemistry.uoc.gr/lapkin/Harris%20D.,%20Bertolucci%20M.%20-%20Symmetry%20and%20Spectroscopy%20\(1978,%20Dover\).pdf](https://www.chemistry.uoc.gr/lapkin/Harris%20D.,%20Bertolucci%20M.%20-%20Symmetry%20and%20Spectroscopy%20(1978,%20Dover).pdf)>. Acesso em: 9 de novembro de 2022.
- [49] SOUZA, Cabrini Ferraz de. **DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE PICOXISTROBINA E PIRACLOSTROBINA POR CROMATOLOGRAFIA ELETROCINÉTICA CAPILAR MICELAR E DE ENROFLOXACINA POR FOSFORIMETRIA EM TEMPERATURA AMBIENTE.** 2008. 172 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Cap. 4. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/13068/13068_5.PDF>. Acesso em: 16 dez. 2022.
- [50] LUNA, J. A. G. **Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base de semicondutores orgânicos utilizando a ressonância magnética detectada**

eletricamente [doi:10.11606/T.59.2009.tde-16102009-154941]. Ribeirão Preto : Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2009. Tese de Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia.

[51] COELHO, I. J. S. **Injeção e transporte de portadores em dispositivos optoeletrônicos orgânicos e inorgânicos**. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Engenharia Elétrica, 2005.

[52] ARANTES, A. N. **Estudo da fotodegradação de blendas poliméricas fotoluminescentes para o desenvolvimento de dosímetros de luz azul**. Trabalho de conclusão de curso de Graduação em Física Médica de Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

[53] BERNARDO, P.M, PASCHOALIN, T.R, SANTOS, D.M, BILATTO, S., FARINAS, C.S, CORREA, D.S, OLIVEIRA Jr, O.N e MATTOSO, LH.C. **Processamento e aplicação de biomateriais poliméricos: avanços recentes e perspectivas**. Química Nova, São Carlos, vol. 44, No.10, p 1311-1327, Junho, 2021. Disponível em: <<http://static.sites.sbg.org.br/quimicanova.sbg.org.br/pdf/RV2021-0079.pdf>>

[54] DAMASCENO, Sandramara. **Icterícia neonatal: quando se preocupar com o amarelo?** 2022. Disponível em: <<https://noeh.com.br/ictericia-neonatal-ou-amarelo/>> Acesso em: 30 novembro de 2022.

[55] SIGNIFY HOLDING (org.). **Philips Lighting - Médicas UVA TL/TL-D**. 2022. Disponível em: <https://www.lighting.philips.pt/api/assets/v1/file/PhilipsLighting/content/fp928003505203-pss-pt_pt/928003505203_EU.pt_PT.PROF.FP.pdf> Acesso em: 08 janeiro de 2023.

[56] MARTINS, V.; RONCONI, C. M.; **Redes de Coordenação: Planejamento, Síntese, Tipologia e Propriedades Fotofísicas**. Revista Virtual de Química, v. 9, n. 3, p. 1318-1341, 2017.

[57] RAICOSKI, Michelle Leifeld. **Cinética de fotodegradação do polímero MEH-PPV por espectroscopia uv-visível em tempo real – aplicação em dosimetria 3D**. 2020. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2020.