



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0302691-4 A**

(22) Data de Depósito: 28/08/2003
(43) Data de Publicação: 29/03/2005
(RPI 1786)



(51) Int. Cl.⁷.:
G01T 1/00
G01T 3/00
C08L 79/02

(54) Título: **BLENDA POLIMÉRICA CONDUTORA PARA MEDIDAS E MONITORAMENTO DE RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTAS E MÉDIAS DOSES**

(71) Depositante(s): Universidade Federal de Pernambuco (BR/PE)

(72) Inventor(es): Walter Mendes de Azevedo, Elmo Silvano de Araújo, Ana Paula Lima Pacheco

(57) Resumo: "BLENDA POLIMÉRICA CONDUTORA PARA MEDIDAS E MONITORAMENTO DE RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTAS E MÉDIAS DOSES". Rota de síntese para a produção de uma blenda polimérica condutora objetivando confecção de dispositivo para medir doses de radiação ionizante, caracterizado pela portabilidade e baixo custo, possibilitando utilização em: controle de processos, salas de esterilização hospitalar, irradiação de alimentos, monitoramento de centrais elou acidentes nucleares. O dispositivo utiliza blenda de filmes de espessura micrométrica ou milimétrica composta de polímero condutor e um poli (ácido acrílico) ou qualquer derivado deste, com característica de sofrerem alterações químicas e físicas quando expostos à radiação ionizante particularmente a radiação gama, raios X, partículas beta e nêutrons. Neste dispositivo, monitora-se a variação da resistência elétrica relativa da blenda, cuja resposta é diretamente proporcional à dose de radiação ionizante depositada no dispositivo, quantificando assim a dose à qual o material em estudo foi exposto, ou indicando quando atingida uma dosagem pré-determinada desta radiação. O monitoramento da dose é feito através da resistência elétrica que apresenta uma resposta linear na faixa de dose de 500 a 10.000 Gy. A avaliação da dose a qual o objeto estar sendo irradiado pode ser feito em tempo real e o efeito é acumulativo.

RELATORIO DESCRITIVO

“Blenda polimérica condutora para medidas e monitoramento de radiações ionizantes de altas e médias doses”

5

Refere-se a presente invenção ao desenvolvimento de uma nova rota de síntese, para a obtenção de uma blenda polimérica constituída de um polímero convencional e um polímero condutor. Esta nova rota permite a obtenção de filmes de blenda polimérica em qualquer superfície sólida, facilitando desse modo a confecção de dispositivos baseados nas propriedades físicas e químicas do polímero condutor. A parte ativa do dispositivo é composta da blenda polimérica, polímero condutor, polímero convencional, fabricado na forma de um filme de espessura micrométrica ou milimétrica, que tem suas propriedades físicas e químicas modificadas pela interação com a radiação ionizante. A quantificação da dose de radiação gama na faixa de médias e altas doses é feita através do monitoramento da variação das propriedades elétricas do dispositivo. A presente proposta refere-se ao desenvolvimento de rota de síntese para fabricação de um dispositivo versátil e portátil que poderá ser utilizado para medidas quantitativas. A quantificação é feita através da medida da variação da resistência elétrica da blenda polimérica irradiada com radiação ionizante, que é comparada com curva de calibração resistência *versus* dose..

25

Nos últimos anos a área das radiações ionizantes ganhou uma nova dimensão com o desenvolvimento de mecanismos de interação da radiação com a matéria, isto proporcionou que uma nova ciência dos

materiais pudesse ser desenvolvida. O que antes não passava de um estudo da degradação de materiais ao interagir com a radiação, hoje entendidos certos mecanismos, é possível propor novas rotas de síntese de determinados compostos usando a radiação como catalisador.

5 Embora possa ser contraditória, o uso da radiação ionizante vem ganhando bastantes adeptos em áreas como a de proteção ao meio ambiente, a qual combate ferozmente a poluição do nosso planeta. Para termos uma idéia dos tipos de poluição a qual pode ser combatida hoje com a radiação temos:

10 No ar, CO_2 , CO , NO_x , SO_2/SO_3 que resulta da combustão de combustíveis fósseis, etc.

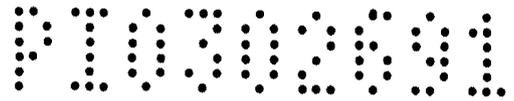
Poluentes na água, como compostos biologicamente resistentes, substâncias cloradas, resultantes de plantas farmacêuticas e de indústrias em geral.

15 No solo, com a contaminação por várias substâncias químicas, originárias de plantas químicas, indústrias e de aplicação de pesticidas, tanto no campo como em nossas casas.

Com relação ao desenvolvimento de novas tecnologias limpas baseadas na química das radiações temos a polimerização e

20 modificação de plásticos à temperatura ambiente, produção de vários materiais de alta qualidade tais como compósitos de madeira/polímero, isolamento de fios e cabos elétricos, confecção de tubos e filmes que não encolhem com o calor, cura de pigmentos contendo pequeníssimas

25 devido à pequena perda de solvente, esterilização de materiais cirúrgicos, farmacêuticos e cosméticos, produção de implantes artificiais

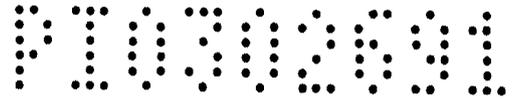


com superfícies biologicamente amigas, tratamento de alimentos com radiação (desinfecção e destruição de microorganismos patogênicos, aumento de tempo de estocagem, atraso na maturação, inibição de crescimento e desinfecção de grãos.) Por último podemos dizer que um dos métodos mais eficazes de se combater alguns tipos de câncer no início de seu desenvolvimento é utilizando a radiação gama.

Com o exposto acima nos deparamos com um problema fundamental que é o do conhecimento detalhado das intensidades das fontes usadas para cada um desses processos, quer seja na utilização em uma indústria, quer para o tratamento de água ou principalmente para utilização em pacientes, e principalmente é necessário quantificar a dose a qual cada um desses processos foi submetido. Isto nos remete a uma área bastante evoluída em nossos dias, que é a área de desenvolvimento de detectores e dosímetros de radiação ionizante. Com relação aos detectores temos que nos últimos anos vem sendo desenvolvidas novas técnicas e materiais cada vez mais eficientes para a detecção tanto qualitativa quanto quantitativa. Entre vários exemplos de novos detectores destacamos, os detectores semicondutores, detectores cintiladores detectores fotodiodos, tubo foto multiplicador híbrido, processadores de pulsos, fósforos com memória, e câmara de gás contendo micro linhas cintiladores líquidos. Para cada problema específico temos um dispositivo apropriado acima para o monitoramento da radiação. Os polímeros orgânicos condutores, por outro lado, são caracterizados pela presença de uma conjugação π estendida, na sua cadeia principal e por propriedades específicas, tais como: baixas energias de transições óticas, baixos potenciais de ionização, altas

afinidades eletrônicas. Portanto, eles são mais facilmente oxidados e reduzidos do que os polímeros convencionais. Estes materiais são sintetizados pela polimerização, via acoplamento oxidativo, de um monômero em solução, contendo, geralmente, anéis aromáticos ou ligações múltiplas carbono-carbono. O processo de polimerização pode ser químico ou eletroquímico, e o nível de condutividade destes materiais, situa-se na faixa de 10^{+2} a 10^{-11} S.cm⁻¹. Além disso, estes materiais combinam as características dos plásticos com as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos metais ou semicondutores e se apresentam como um material alternativo para substituir os semicondutores inorgânicos na eletrônica, devido a sua diversidade e facilidade de síntese, preparação de filmes finos a partir de uma solução do polímero por “spin coating” ou “deep coating”, e principalmente devido ao seu baixo custo. As propriedades mecânicas (flexibilidade, resistência e elasticidade) destes materiais permitem a sua utilização na fabricação de novos dispositivos eletrônicos formado completamente de material plástico. Além disto, apresentam propriedades eletrocromicas, e suas propriedades luminescentes são comparáveis ou superiores às dos semicondutores inorgânicos, possibilitando assim a sua utilização na fabricação LEDs, na fabricação de dispositivos de junção, diodos Schottky e FETs .

Entre os polímeros condutores a polianilina tem se destacado, em parte devido às suas propriedades elétricas poderem ser reversivelmente controladas pela mudança do estado de oxidação da cadeia principal ou pela protonação dos átomos de nitrogênio imina da



cadeia polimérica. Além disso a forma condutora da polianilina apresenta uma excelente estabilidade térmica e ambiental.

5 Outro aspecto importante é que as propriedades elétricas dos polímeros condutores podem ser alteradas pela interação com radiações ionizantes (Walter Mendes de Azevedo e Elmo Silvano de Araújo “Processo de preparação de filmes finos poliméricos de polianilina em substrato não condutor mecanicamente estável, usando oxidante no estado sólido, emprego como dosímetro para radiação ionizante de altas e baixas energias”. Patente PI 9705883-1). A radiação ionizante ao
10 interagir com estes materiais modifica a sua condutividade pela produção de defeitos, com energia suficiente para se mover ao longo da cadeia do polímero. Sendo assim, estes polímeros apresentam um elevado potencial para aplicação em dosimetria. A variação da condutividade é função da taxa de radiação absorvida pelo material e
15 pode ser utilizada como parâmetro para medir a dose de radiação, desde que sejam feitas calibrações apropriadas .

Na literatura, existem poucos trabalhos sobre o efeito da radiação ionizante nas propriedades físicas e químicas da polianilina e sua aplicação em dosimetria. Sobre o efeito da radiação ionizante na
20 condutividade da polianilina, pouco se discute sobre os mecanismos relacionados com a interação da radiação com a superfície do polímero. Recentemente propomos um mecanismo para explicar estes efeitos (Azevedo, W. M , Lima A P, e de Araújo E. S., “Radiation effects on the oxidation states of conducting polymeric films Radiation Protection dosimetry”, v.84, n.1, p.77-81, 1999), onde sugerimos o uso da
25 polileucoesmeraldina como sendo o estado de oxidação mais apropriado

para ser utilizado em dosimetria.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO:

A presente invenção refere-se ao desenvolvimento de um novo
5 processo para sintetizar polímeros condutores e blendas poliméricas de
polímeros condutores auto suportados em qualquer superfície sólida.
Como também a produção de dispositivos poliméricos baseados nestas
blendas, para ser utilizado como sensor de radiações ionizantes. O
processo de síntese consiste primeiro da formação de uma mistura
10 bastante viscosa, que é constituída de um polímero acrílico, que pode
ser poli (acido acrílico) ou qualquer derivado desde e um oxidante
sólido, que pode ser oxido de manganês, cloreto de ferro, dicromato de
potássio etc. A mistura física destes duas substâncias forma uma
mistura bastante viscosa e de fácil impregnação em qualquer superfície.
15 Dependendo da espessura do filme, o qual pretende-se sintetizar, a
mistura pode ser mais ou menos viscosa. Após a secagem do filme
sobre a superfície obtemos um filme bastante homogêneo sobre a
superfície, como mostra a figura 1A, onde preparamos um suporte de
acrílico previamente com quatro eletrodos de grafite para ser
20 impregnado com a mistura acima. A próxima etapa consiste da reação
química entre o filme polimérico dopado com o oxidante com uma
solução de cloreto de anilina, ou de outro monômero tais como tiofeno,
pirrol etc. O suporte é colocado em um recipiente com a solução de
cloreto de anilina e a reação procede por aproximadamente 4 horas. O
25 tempo depende da espessura do filme e do tempo de endurecimento da
mistura. Após a reação e a lavagem com bastante água para retirada de

impurezas da superfície do filme, temos uma blenda encima do suporte constituído de um filme de polianilina e do polímero acrílico como mostra a figura 1B. Desta forma simples e rápida é fabricado o dispositivo que após secagem, pode ser utilizado como sensor para radiação. A

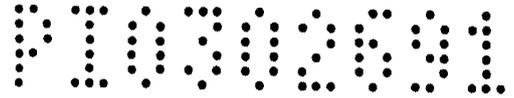
5 resistêcia inicial dos filmes fabricados é de aproximadamente 24 Ω /cm. O processo de monitoramento dos efeitos da radiação são quantificados através da medida em tempo real da variação da resistêcia elétrica do compósito em função da dose. Desde que a resistêcia do polímero varia de forma direta com a radiação incidente, é possível, após

10 estabelecida uma curva de calibração determinar a dose de radiação a qual o dispositivo foi exposto.

O dispositivo é composto de filme de espessura micrométrica ou mili métrica de polianilina polímero acrílico, produzido por uma nova técnica de fabricação, que pode ser depositado em substrato qualquer

15 que pode ser vidro, metal, polímero convencional, semicondutor, dielétrico, etc., como mostra a figura 1B. Na figura 2 é mostrado a curva de resposta da resistêcia elétrica do compósito em função da dose, onde o dispositivo foi exposto a radiação gama proveniente de uma fonte de cobalto 60, e os resultados foram adquiridos em tempo real.

20 Com os resultados da figura 2 podemos concluir que a resposta do dispositivo pode ser utilizada como parâmetros dosimétricos na região de dose entre 500 a 10.000 Gy.



REIVINDICAÇÕES

“Blenda polimérica condutora para medidas e monitoramento de radiações ionizantes de altas e médias doses”

5

1- Reivindicamos o processo de fabricação inédito de blendas ou compósito polimérico constituídos de polímero condutor e polímero acrílico usando oxidante sólido como dopagem em polímero orgânico para confecção de blenda polimérica.

10

2- Também reivindicamos a preparação de compósitos ou blendas poliméricas utilizando-se a metodologia descrita segundo reivindicação 1, para a confecção de blendas nas quais sejam utilizados polímeros ácidos acrílicos ou quaisquer de seus derivados para a confecção de suportes para posterior polimerização de polímeros condutores.

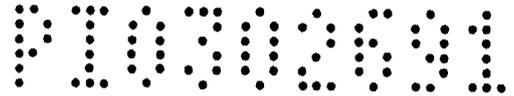
15

3- Também reivindicamos a preparação de blendas poliméricas utilizando-se a metodologia descrita segundo reivindicação 1, para a confecção de blendas compostos de polímeros ácidos acrílicos (ou seus derivados) mais polianilina, polipirrol, politiofeno ou quaisquer outro polímero condutor que possa ser polimerizado pelo método

20

4- Também reivindicamos a preparação de blendas poliméricas utilizando-se a metodologia descrita segundo reivindicação 1, para a confecção de blendas nas quais sejam utilizados polímeros outros que não acrílicos tais como poli (vinil álcool), poli (cloreto de vinila), ou qualquer outro polímero que possa servir de suporte para impregnação

25



do oxidante quer seja sólido ou aquoso para confecção das blendas e dispositivos.

5- Também reivindicamos a preparação de blendas poliméricas utilizando-se a metodologia descrita segundo reivindicação 1, para a confecção de blendas nas quais sejam utilizados oxidantes sólidos ou líquidos tais como óxido de manganês, cloreto de ferro, permanganato de potássio, dicromato ou cromato de potássio, ou qualquer outro oxidante que possa ser impregnado na matriz polimérica.

10

6- Segundo reivindicação 1, reivindicamos a utilização da blanda polimérica para medir quantitativamente a dosagem de radiação ionizante (raios gamma, radiação beta, nêutrons e raios X), a qual um objeto ou indivíduo for exposto, através da monitoração da resistência elétrica do dispositivo.

15

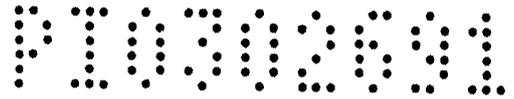
7- Segundo reivindicação 1, caracterizado por utilizar blendas ou compósitos de polímero condutor ou filmes desses compostos para inspeção de dosimetria em tempo real.

20

8- Segundo reivindicação 1, caracterizado por permitir o uso de filmes com condições previamente definidas, por exemplo, espessura, pH, ou estado de oxidação, de forma que as variações da resistência elétrica possa ser previamente pré-estabelecidos após determinada dose de radiação, não sendo necessário uma medida comparativa.

25

9- Segundo a reivindicação 1, caracterizado por utilizar filmes poliméricos que sofrem alterações de suas propriedades elétricas



através da interação com a radiação, para ser utilizados em irradiadores de alimentos, esterilização de artefatos cirúrgicos hospitalares, ou centrais nucleares.

5 10- Segundo reivindicação 1, caracterizado por acumular doses de forma ininterrupta, sem uso de eletricidade ou qualquer fonte de energia.

11- Caracterizado por permitir medidas dosimétricas em diferentes escalas de sensibilidade reguladas pelas características do filme que
10 pode ser ajustada através da concentração iônica, espessura, pH, ou estado de oxidação do polímero.

12- Segundo a reivindicação 1, caracterizado por utilizar filmes
15 poliméricos de polímero condutor que tenha a sua resistência elétrica e conseqüentemente a sua condutividade modificada pela radiação ionizante preparados por deep-coating, evaporação, decantação, spin-on, sol-gel, ou técnicas equivalentes, para a parte ativa do dosímetro.

P1030201

DESENHOS

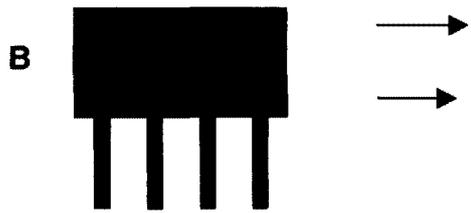
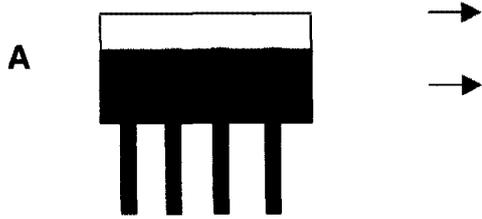


Figura 1

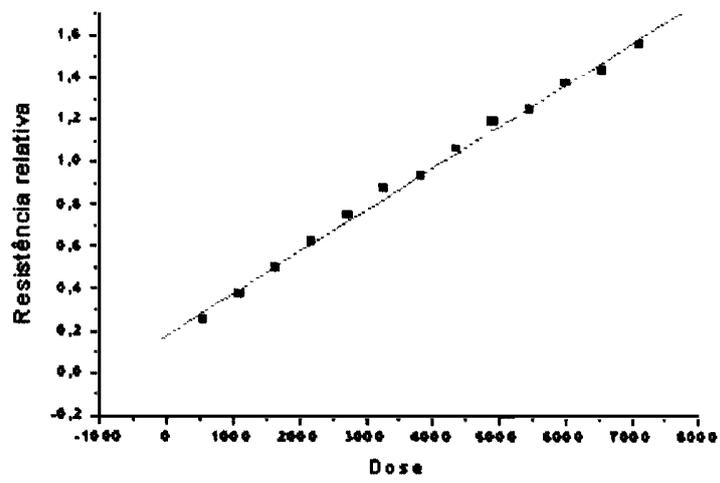
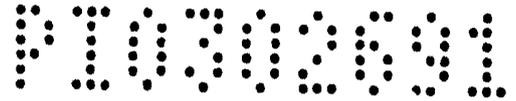


Figura 2



RESUMO

“Blenda polimérica condutora para medidas e monitoramento de radiações ionizantes de altas e médias doses”

5 Rota de síntese para a produção de uma blenda polimérica condutora objetivando confecção de dispositivo para medir doses de radiação ionizante, caracterizado pela portabilidade e baixo custo, possibilitando utilização em: controle de processos, salas de esterilização hospitalar, irradiação de alimentos, monitoramento de
10 centrais e/ou acidentes nucleares. O dispositivo utiliza blenda de filmes de espessura micrométrica ou milimétrica composta de polímero condutor e um poli (ácido acrílico) ou qualquer derivado deste, com característica de sofrerem alterações químicas e físicas quando
15 expostos à radiação ionizante particularmente a radiação gama, raios X, partículas beta e nêutrons. Neste dispositivo, monitora-se a variação da resistência elétrica relativa da blenda, cuja resposta é diretamente proporcional à dose de radiação ionizante depositada no dispositivo, quantificando assim a dose à qual o material em estudo foi exposto, ou
20 indicando quando atingida uma dosagem pré-determinada desta radiação. O monitoramento da dose é feito através da resistência elétrica que apresenta uma resposta linear na faixa de dose de 500 a 10.000 Gy. A avaliação da dose a qual o objeto estar sendo irradiado pode ser feito em tempo real e o efeito é acumulativo.