



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 1003026-3 B1**



\* B R P I 1 0 0 3 0 2 6 B 1 \*

**(22) Data do Depósito: 06/08/2010**

**(45) Data de Concessão: 21/09/2021**

---

**(54) Título:** DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

**(51) Int.Cl.:** G01J 1/42; G01J 1/58.

**(52) CPC:** G01J 1/429; G01J 1/58.

**(73) Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

**(72) Inventor(es):** PETRUS D'AMORIM SANTA CRUZ OLIVEIRA.

**(57) Resumo:** DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA. Refere-se a presente invenção a um dispositivo formado pela impressão de substância sensível à exposição à radiação ultravioleta sobre um substrato qualquer, atuando como tinta funcional e que passa então a atuar como dosímetro de radiação ultravioleta (UV-A, UB-B ou UV-C). A impressão é feita utilizando-se impressora convencional, mas com a substância sensível à radiação UV no lugar da tinta, sobre papel, etiqueta adesiva, polímero, tecido ou outro substrato que imobilize a substância ativa utilizada. Após impresso com a substância ativa, o substrato, cortado em formato definido, passa a ser o dosímetro de UV, para monitoramento pessoal ou de ambiente, quando a substância utilizada como tinta for luminescente e a intensidade de luminescência emitida diminuir de forma bem comportada em função da dose de radiação UV recebida, como os complexos de lantanídeos ou outro que resulte em composto sensível à radiação UV, ou qualquer tipo de substância luminescente que evolua sob ação da radiação UV, dispersa em solvente para facilitar o uso no lugar da tinta da impressora, ou pura, ou também quando a tinta mudar de cor em função da dose de radiação UV recebida. Para avaliação da dose (...).

## **DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

### **Campo Técnico**

[001] Refere-se a presente invenção a um nanodispositivo molecular imprimível para dosimetria, que é um acumulador de dose seletivo à radiação ultravioleta (UV), invenção caracterizada por utilizar fótons gerados pelo material impresso no momento da aferição da dose, por estímulo posterior à exposição à radiação. O nanodispositivo é o próprio fluido funcional proposto, que pode ser aplicado sobre uma superfície que passará a acumular com efeito memória a dose de radiação ultravioleta recebida, permitindo então a dosimetria nas faixas de UV-A, UV-B ou UV-C, através de avaliação posterior de sua luminescência quando estimulado, para monitoramento pessoal ou de ambiente.

### **Fundamentos da invenção**

[002] Na nanotecnologia molecular, um material funcional pode passar a ser o próprio dispositivo quando as propriedades do material, associadas à escala nanométrica, resultem em propriedades exploráveis tecnologicamente que permitam o desempenho de funções especificamente atribuídas a esta propriedade. Desta forma, mais particularmente a invenção se refere à exploração da supressão bem comportada das propriedades fotônicas de complexos de lantanídeos imprimíveis, que funcionam como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL). Explora-se a perda gradual da eficiência do DMCL em função da dose de radiação UV recebida cumulativamente, podendo assim guardar com efeito memória informações da dose recebida de radiação UV anterior ao momento da inspeção.

[003] Mais especificamente a invenção refere-se a um dispositivo na forma de fluido imprimível contendo complexos luminescentes com um ou mais íons de

lantanídeos como átomo central (tipicamente íons de Európio, Tértio ou Túlio) e ligantes - tipicamente BTFA, BTFA-Bipiridina (btfa-bipy), BTFA-Ortofenantrolina - ou outro que resulte em complexo que a ligação metal-ligante evolua sob ação da radiação UV, disperso em solventes para ajuste de propriedades como viscosidade e tensão superficial que permitam o seu uso no lugar da tinta de impressoras. Após impresso em superfície a ser exposta à radiação UV a ser monitorada, o material funciona como dispositivo acumulador de dose com efeito-memória, independente do leitor, o que reduz o custo para dosimetria pessoal. A dose recebida é acumulada, e pode ser inspecionada a qualquer momento após rápido pulso de estímulo (tipicamente por LED UV). O pulso de luminescência visível, tipicamente no vermelho emitido pelo íon Európio (III) ou verde pelo Tértio (III), pode ser medido por luxímetros comerciais que quantifiquem a intensidade de luminescência visível emitida, corrigida por curva de correlação com a dose para medidas quantitativas. Alternativamente, a observação visual pode ser utilizada para medidas semiquantitativas, que identificam valores fixos de doses máximas, em que a supressão da luminescência é total. A que a intensidade de radiação emitida é inversamente proporcional à dose da radiação UV recebida cumulativamente, já que os ligantes utilizados são afetados irreversivelmente pela radiação, até supressão total da luminescência.

### **Estado da Técnica**

[004] A incidência de câncer de pele vem crescendo descontroladamente segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), com o número de casos dobrando em menos de uma década. Um aumento de 2% na intensidade de radiação ultravioleta na superfície do planeta, devido à redução de 1% da camada de ozônio, leva a um aumento de 4% nos casos de câncer de pele em humanos, além de estimular a imunossupressão e outras doenças como a catarata ocular. A importância do monitoramento da dose acumulada de radiação UV, em particular em humanos, e também para controle de processos

nas indústrias e na área médica, tem levado ao desenvolvimento de novos dispositivos nos últimos anos, no entanto, limitações tecnológicas de processos já existentes e os custos envolvidos, resultam em pouca disponibilidade dos dosímetros de radiação UV, particularmente para dosimetria pessoal. A utilização de dosímetros pessoais constitui uma prática bem estabelecida em pessoas expostas a radiações ionizantes, mas, por falta de legislação específica e limitações nos dispositivos disponíveis, não se constata um monitoramento equivalente para a exposição à radiação ultravioleta, resultando nos índices citados.

[005] Os dispositivos imprimíveis desenvolvidos para dosimetria de radiação UV atualmente disponíveis utilizam cores-pigmento em materiais fotocromicos. Alguns são associados com sistemas cromóforos fotossensíveis e mesmo multicores, em que uma cor-pigmento é atenuada enquanto outros pigmentos são formados, mas sempre utilizando cores-pigmento – que são cores subtrativas, por serem formadas por absorção da luz incidente, sendo assim muito susceptíveis a alterações extrínsecas à dose de radiação UV, motivo pelo qual não são certificados com a confiabilidade necessária para dosimetria pessoal. Faz-se indispensável se distinguir essas cores-pigmento, utilizadas no estado da técnica, das cores-luz, que são produzidas por luminescência apenas no momento do estímulo, através de processos fotônicos, por emissão de fótons, que produzidos por dispositivo molecular conversor de luz imprimível, caracterizam a presente invenção.

[006] Outros dispositivos existentes para dosimetria UV são adaptações de dosímetros para radiações ionizantes, não sendo estritamente seletivos para a faixa de radiação ultravioleta, e, portanto, pouco recomendados, em particular para monitoramento pessoal, além da parte ativa ser sempre integrada à parte eletrônica de leitura da dose, com custos muitas vezes incompatíveis para uso em dosimetria pessoal.

## **Revelação da Invenção**

[007] A principal novidade da presente invenção é o fato de ser um dosímetro imprimível mais confiável por utilizar emissão de luz apenas no momento da leitura da dose de radiação UV acumulada, com sensibilidade regulável pela espessura do material impresso. Através de processos fotônicos de transferência de energia, ativados no momento da leitura da dose acumulada, funciona através do impedimento gradual, seletivo e irreversível dessa transferência de energia entre ligantes e um ou mais tipos de íons de lantanídeos em função da dose acumulada, não sendo afetado por fatores extrínsecos, e permitindo a leitura quantitativa dessa dose através da redução da emissão de fótons, tipicamente na região visível do espectro, no momento em que se deseja aferir a dose acumulada, pelo estímulo do sistema.

[008] Uma das principais vantagens do dispositivo proposto consiste em aliar a versatilidade de ser imprimível, com o processo fotônico que permite só revelar a dose acumulada em momento oportuno, através de estímulo externo, conferindo maior confiabilidade e evitando dispersão do usuário, principalmente em ambiente industrial, podendo ser feita em lote, com único leitor, tipicamente um luxímetro, mas permitindo também inspeção visual de dose limite atingida, pela supressão total da luminescência inspecionada por estímulo externo, tipicamente pulso de LED UV, sendo a dose limite personalizável pela concentração ou número de camadas do material impresso, na forma de superfície imprimível versátil como dosímetro de radiação UV.

[009] Dos diversos dispositivos para dosimetria para radiação UV, dentre os imprimíveis, alguns utilizam processos fotocromicos, em que pigmentos são degradados pela radiação, outros utilizam processos mistos, com degradação de pigmentos fotocromicos e criação de pigmentos (cromogênicos), todos envolvendo absorção de luz incidente, que leva à maior vulnerabilidade a fatores extrínsecos à radiação UV. Nenhum desses dispositivos imprimíveis utiliza

processos fotônicos, em que os fótons são emitidos pelo material, como na presente invenção, que envolve impressão de material com mecanismo interno de transferência de energia entre ligantes e lantanídeos, conferindo a vantagem de serem mais protegidos de fatores extrínsecos e garantindo maior confiabilidade à dosimetria, aliada à versatilidade de uma superfície impressa ativa.

[010] Encontra-se na literatura, há décadas, uma grande variedade de complexos luminescentes de íons de lantanídeos, e há cerca de vinte anos, publicações em que o próprio inventor é coautor, complexos cuja luminescência se degrada em função da radiação UV recebida, no entanto, o uso de complexos de lantanídeos em fluidos para impressão de superfícies que funcionem como acumuladores de doses para dosimetria de radiação UV não é óbvio e não foi anteriormente proposto, já que o complexo é cristalizado na forma sólida, mas a sua impressão para atuar como superfície dosimétrica depende da preparação de fluido imprimível. O resultado de se aliar o complexo à impressão também não é óbvio com relação aos processos citados inicialmente, em que a dosimetria envolve cores-pigmento, portanto subtrativas, diferente dos propostos para impressão, que envolve cores-luz, portanto aditivas, com mecanismos divergentes, um com pigmentos, outro com fótons. Na presente invenção, os processos fotônicos podem atuar na dosimetria inclusive em um único e bem definido comprimento de onda, como o da transição  $^5D_0-^7F_2$  do íons  $\text{Eu}^{3+}$ , em torno de 612 nm (vermelho), para medições quantitativas por correlação com a dose acumulada, ou mesmo pela síntese aditiva com mais de uma transição eletrônica, com outros íons como o térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ) ou Túlio ( $\text{Tm}^{3+}$ ), com emissões no verde e no azul, para monitoramento de cores primárias na dosimetria.

[011] O estado da técnica existente não resolve o problema associado aos fatores extrínsecos à radiação UV que afetam a estabilidade de qualquer pigmento, como a própria radiação visível, que altera de forma já bem conhecida pigmentos utilizados em tecidos, obras de arte ou em qualquer suporte,

decorrente de fotodegradação que afeta grupamentos cromóforos. A presente invenção não utiliza grupos cromóforos como parte ativa para a dosimetria, tanto que os dispositivos impressos não apresentam cor, e sim transferência de energia intramolecular metal-ligante no interior do complexo, entre os ligantes, que funcionam como nanoantenas absorvedoras de radiação UV, e lantanídeos, que funcionam como emissores de radiação visível, após receber radiação captada pelas nanoantenas. O que confere a dosimetria UV é a alteração gradual e irreversível entre o íon lantanídeo e os ligantes em função da radiação UV, seletiva para a faixa espectral do UV.

### **Melhor Maneira de Realizar a Invenção**

[012] Para uma dosimetria mais precisa da radiação UV, a superfície a ser impressa (papel, plástico, metal, tecido, vidro) poderá ser dividida em duas pequenas áreas, uma área a ser protegida da exposição à radiação UV, para ser usada como referência em medidas quantitativas, e outra área, exposta à radiação. Em impressoras de jato de tinta, por exemplo, essas áreas podem ser desenhadas no arquivo a ser impresso, como duas regiões adjacentes, dois quadrados ou dois círculos, por exemplo, de pequena dimensão, tipicamente em torno de 1 cm<sup>2</sup> para dosimetria em áreas pontuais, ou em qualquer dimensão, no caso de se pretender mapeamento de superfícies expostas. A impressão deverá ser feita com o fluido do material ativo, que é o próprio nanodispositivo fotônico para dosimetria.

[013] O fluido a ser utilizado como a tinta funcional, que é o próprio dispositivo, é preparado através da dispersão dos complexos de lantanídeos - para um único tipo de íon, tipicamente  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$  – em aditivos para ajuste da viscosidade e tensão superficial na faixa em que a impressora exigir (tipicamente impressora de jato de tinta com atuadores piezoelétricos), tipicamente etanol e um aditivo de maior viscosidade sem pigmentação, como o monoetilenoglicol (MEG). No caso deste complexo fotônico, tomado como exemplo, já pode ser obtido

comercialmente, ou sintetizado a partir da complexação do ligante btfa (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona), que atua como principal antena, com cloreto de európio (III), adicionando-se em seguida o ligante bipyridina (bipy), que atua para completar a esfera de coordenação e impedir interferências externas no processo fotônico, protegendo-o de interações com moléculas de água, por exemplo. O complexo, na forma de pó policristalino, é inicialmente disperso em etanol (tipicamente 5 a 10 g/L) e em seguida a viscosidade regulada tipicamente na proporção em volume de 10 a 20 Etanol/MEG para impressoras de jato de tinta com atuadores piezoelétricos, em volume total para preencher um cartucho não utilizado previamente com tinta. Para impressoras de materiais, tipo DMP ou similar, recomenda-se utilizar cartuchos descartáveis.

[014] Utilizando-se tipicamente papel como substrato, e um arquivo digital com o desenho de dois pequenos quadrados, tipicamente de 1 cm<sup>2</sup>, ou círculos como molde, imprime-se o dispositivo variando-se o número de camadas impressas (tipicamente de 5 a 20 camadas), em que o número de camadas dará a faixa máxima de dose a ser medida. Devem ser feitas curvas de calibração de intensidade de luminescência no visível em função da dose de radiação exposta, para cada dispositivo com sensibilidade definida pelo número de camadas impressa, para escolha do dispositivo apropriado a cada aplicação. A curva pode ser feita com simples luxímetro, ou para medida mais precisa, com radiômetro ou mesmo espectrômetro, protegendo-se o dispositivo da luz e o expondo à faixa de radiação UV de interesse.

[015] Para uso do dispositivo, a leitura da dose acumulada quando desejada, é feita através de um pulso rápido de excitação, tipicamente entre 360 e 380 nm para o complexo utilizado como exemplo, em tempo suficiente para medida da luminescência, tipicamente menor que 1 segundo, nas mesmas condições de que foi feita a curva de calibração, tipicamente com luxímetro, para dispositivos ainda muito luminescentes depois de exposto, ou com radiômetros ou espectrômetros, para medidas mais precisas, após forte redução de

luminescência, ou mesmo com leitores de luminescência desenvolvidos para este sistema. Para medidas mais precisas, a medida da dose acumulada pode ser feita por comparação entre a luminescência da parte exposta do substrato com a luminescência da parte não-exposta, comparando-se a medida relativa com valores associados a cada dose, através de calibração prévia. A medida relativa pode ser convertida em dose (unidades de  $J/cm^2$ , por exemplo).

[016] Além de permitir a determinação quantitativa da dose de radiação recebida e acumulada, o mesmo sistema pode permitir a detecção de um ponto limite fixo de dose, de radiação UV, atingido quando da supressão total da luminescência do dispositivo, quando inspecionado pelo rápido pulso de excitação, para fins de controle de processos industriais ou prevenção de superexposição individual.

[017] A presente invenção constitui num sistema de baixo custo e de fácil utilização para o uso em massa de dosímetros de uso pessoal para grupos que necessitem de monitoramento, sem necessidade de equipamento específico pelo usuário, havendo necessidade apenas da substituição de cartuchos de tinta de impressoras pelo cartucho do dosímetro imprimível. A leitura da dose pode ser feita utilizando leitores de luminescência comerciais calibrados para tal para uso coletivo em determinados locais, ou leitores dedicados, podendo esta leitura também ser terceirizada.

## REIVINDICAÇÕES

1. DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA caracterizado por ser um nanodispositivo molecular constituído de complexo de lantanídeo disperso em solventes escolhidos em função da técnica de impressão, que por usar mecanismo fotônico é menos afetado por fatores extrínsecos, e permite regulagem da faixa de sensibilidade pela espessura do material impresso, onde os ligantes do complexo funcionam como nanoantenas para captar radiação ultravioleta, e um íon central fornece a informação da dose acumulada quando estimulado no momento da leitura, mensurável pela quantificação de luz emitida pela transferência de energia intramolecular ligante-lantanídeo, afetada gradativa e irreversivelmente pela dose acumulada, que é lida por um luxímetro através de curva de correlação.

2. DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar complexos contendo ligantes cuja atuação como nanoantena absorvedora de radiação UV seja gradativamente comprometida em função da dose de radiação UV acumulada, tipicamente ligantes fluorados simples, como BTFA.

3. DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por poder utilizar complexos com mais de um ligante, como BTFA-bipiridina, ou BTFA-ortofenantrolina, sendo o primeiro, responsável pelo acúmulo da dose pela inativação gradativa do efeito antena, e o segundo para completar a esfera de coordenação do complexo, blindando o dispositivo molecular contra maiores interferências externas.

4. DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como íon central do complexo um único tipo de íon lantanídeo em emissão visível na forma trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ), tipicamente  $\text{Eu}^{3+}$ , para leitura quantitativa por monitoramento posterior à exposição, por luxímetros ou radiômetros, sob curto

pulso de radiação de excitação no momento da leitura, tipicamente também na faixa do UV.

5. DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, de acordo com as reivindicações 1 e 4, caracterizado por poder utilizar mais de um íon lantanídeo para inspeção visual semiquantitativa por síntese aditiva de luz.

6. DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por poder ter a composição ajustada através de solventes escolhidos em função do tipo de impressão utilizada, desde que não possuam pigmentos, sendo utilizados tipicamente etanol para dispersão inicial do complexo fotônico, e monoetilenoglicol (MEG) para ajuste de viscosidade, tipicamente nas concentrações de 5 a 10 g/L do complexo policristalino em etanol, e a proporção em volume típica de 10 a 20 Etanol/MEG, para uso em impressoras *inkjet* com atuadores piezoelétricos.

7. DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, de acordo com as reivindicações 1 e 6, caracterizado por poder ser aplicado em substratos variados, tipicamente papel, têxteis ou polímeros, em número de camadas que definem a faixa de sensibilidade do dispositivo, para uma concentração fixa do complexo no fluido, havendo assim a flexibilidade de ajuste em função do tipo de uso do dispositivo.

8. DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, de acordo com as reivindicações de 1, 6 e 7, caracterizado por permitir análise visual de acúmulo de doses máximas atingidas, preestabelecidas pela espessura ou número de camadas do dispositivo impresso, através supressão total da luminescência no limite determinado.

9. DOSÍMETRO IMPRIMÍVEL PARA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por permitir dosimetria mais precisa a partir da análise comparada da redução da intensidade de luminescência de uma área exposta do dispositivo em relação a uma área de referência, protegida da radiação.