



Universidade Federal de Pernambuco

Departamento de Energia Nuclear

Centro de Tecnologia e Geociências

Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**Efeitos da radiação gama no padrão de fraturas de gotas secas
de emulsões estireno-acrílicas**

Fabício Ramos da Silva

Orientador: Dr. Rômulo Pinto Tenório

Recife, 5 de dezembro de 2024

Fabício Ramos da Silva

**Efeitos da radiação gama no padrão de fraturas de gotas secas de emulsões
estireno-acrílicas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Centro de Tecnologia e Geociências.

Orientador: Dr. Rômulo Pinto Tenório

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Fabrício Ramos da.

Efeitos da radiação gama no padrão de fraturas de gotas secas de emulsões estireno-acrílicas / Fabrício Ramos da Silva. - Recife, 2024.

138f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Programa de Pós-Graduação em Geografia, 2024.

Orientação: Rômulo Pinto Tenório.

Inclui referências e apêndices.

1. Padrão de fraturas; 2. Radiação Gama; 3. Emulsão em Fase Aquosa; 4. Emulsão Estireno-Acrílica; 5. Coffe Ring; 6. Gotas Secas. I. Tenório, Rômulo Pinto. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

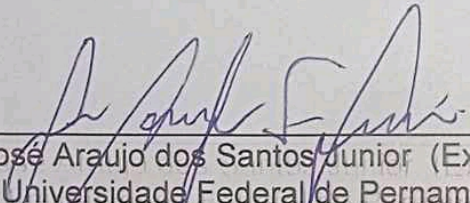
FABRÍCIO RAMOS DA SILVA

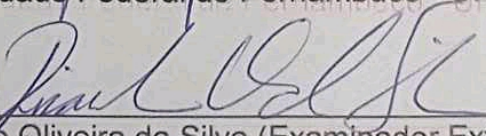
**EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NO PADRÃO DE FRATURAS DE GOTAS
SECAS DE EMULSÕES ESTIRENO-ACRÍLICAS**

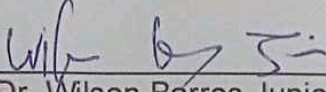
Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociência - CTG, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Indústria e Medicina.

Aprovado em: 19/09/2024

BANCA EXAMINADORA


Dr. José Araújo dos Santos Junior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE


Dr. Ricardo Oliveira da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE


Dr. Wilson Barros Junior (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradecer a Deus por me conceder força, sabedoria e perseverança ao longo de toda esta jornada. Sem essa sensação de bênçãos, a conclusão deste trabalho não teria sido possível.

Gostaria também gostaria de expressar minha mais profunda gratidão ao meu orientador, Rômulo Tenório, por sua orientação, paciência e suporte ao longo de todo o processo de elaboração desta dissertação. Sua expertise e dedicação foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Agradeço também à instituição CRCN-NE (Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste) por me proporcionar as condições necessárias para a realização desta pesquisa. O ambiente de apoio e os recursos oferecidos foram indispensáveis para o desenvolvimento do meu estudo.

À minha família, meu eterno agradecimento por todo o amor, suporte e incentivo. Vocês sempre acreditaram em mim e me deram a força necessária para superar os desafios e alcançar meus objetivos. Em especial, agradeço a minha vó, a minha irmã e minha tia, Antônia, Fabiola e Ana Alice, por serem meus pilares de sustentação e por sempre me inspirarem a dar o meu melhor.

Aos meus amigos, sou imensamente grato pelo companheirismo, pela compreensão e pelas palavras de encorajamento ao longo desta jornada. A amizade foi um alicerce fundamental nos momentos de dificuldade e uma fonte constante de alegria e motivação.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Cada palavra de incentivo, cada gesto de apoio e cada contribuição, por menor que tenha sido, fez uma grande diferença na concretização deste sonho.

Muito obrigado a todos.

*A persistência é o
menor caminho do êxito.*

Charles Chaplin

RESUMO

O estudo das suspensões coloidais tem atraído crescente interesse devido à complexidade das interações envolvidas e às suas diversas aplicações. Um fenômeno recorrente nessas suspensões é a formação de padrões de fraturas após a secagem de gotas, frequentemente associado ao efeito "coffee ring", em que as partículas se acumulam na borda da gota. Neste estudo, investigaram-se os efeitos da radiação gama em emulsões estireno-acrílicas submetidas a doses de 10 a 326 kGy, com foco nos padrões de fraturas resultantes. Foram avaliados parâmetros como a quantidade, o comprimento e os pontos de junção das fraturas, bem como a relação entre o comprimento da borda e o raio da gota seca. Para isso, utilizaram-se técnicas de processamento de imagem no software ImageJ, aplicadas a micrografias obtidas por microscopia óptica. Além disso, foram realizadas análises complementares por espectroscopia no infravermelho, espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial zeta- ζ . Os resultados mostraram que o aumento da dose de radiação gama reduziu a quantidade de fraturas, aumentou a ocorrência de fraturas mais longas, diminuiu a ramificação das fraturas e ampliou a largura da borda das gotas secas, quando comparado à amostra não irradiada. Esses achados indicam alterações na dinâmica de deposição das micelas na borda das gotas. Também foi observado que as alterações significativas no espectro de infravermelho ocorreram apenas na dose de 326 kGy, possivelmente devido ao efeito protetor das micelas. Além disso, a radiação gama aumentou a dispersão na distribuição de tamanhos das micelas nas emulsões e alterou a magnitude das cargas das partículas, sugerindo uma possível coalescência entre micelas. Esses resultados contribuem para o entendimento dos efeitos da radiação em emulsões poliméricas e oferecem novas perspectivas para investigações futuras sobre os padrões de fraturas em sistemas coloidais.

Palavras-chave: Padrão de fraturas, Radiação Gama, Emulsão em Fase Aquosa, Emulsão Estireno-Acrílica, *Coffe Ring*, Gotas Secas.

ABSTRACT

The study of colloidal suspensions has garnered increasing interest due to the complexity of their interactions and their diverse applications. A common phenomenon in suspensions is the formation of cracks patterns after droplet drying, often associated with the coffee ring effect, where particles accumulate at the droplet's edge. This study investigated the effects of gamma radiation on styrene-acrylic emulsions exposed to doses ranging from 10 to 326 kGy, focusing on the resulting cracks patterns. Parameters such as the quantity, length, and junction points of cracks, as well as the ratio of edge length to the radius of the dried droplet, were analyzed. Image crack were extracted from micrographs obtained using optical microscopy and processed with the ImageJ software. Additional characterizations included infrared spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), and zeta potential- ζ measurements. The results showed that increasing gamma radiation doses decreased the number of cracks, increased the occurrence of longer cracks, reduced crack branching, and widened the edges of the dried droplets compared to the non-irradiated sample. These findings indicate changes in the deposition dynamics of micelles at the droplet edges. Furthermore, significant changes in the infrared spectrum were observed only at a dose of 326 kGy, possibly due to the protective effect of the micelles. Gamma radiation also increased the size distribution dispersion of micelles in the emulsions and altered the magnitude of particle charges, suggesting potential micelle coalescence. These results enhance the understanding of the effects of radiation on polymeric emulsions and provide new perspectives for further investigations into cracks patterns in colloidal systems.

Keywords: Crack patterns, gamma radiation, water phase emulsion, styrene-acrylic emulsion, coffee ring, dry droplets.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema ilustrando a estrutura dos surfactantes e sua auto-organização em micelas, destacando os tipos de emulsões.	21
Figura 2	Esquema dos principais mecanismos de desestabilização de emulsões, como floculação, coalescência e <i>Ostwald ripening</i> , levando à separação de fases.	23
Figura 3	Imagem esquemática da polimerização em emulsão. A fase A representa o início do processo, a fase B representa o início da polimerização, a fase C representa o crescimento das partículas e a fase D finalização da polimerização. No esquema M = monômero; R = radicais gerados pelos iniciadores e RM = polímeros em crescimento.	24
Figura 4	Imagem esquemática dos principais fluxos capilares presentes na gota durante o processo de secagem.	26
Figura 5	Esquema ilustrando a formação do anel de partículas pelo efeito coffee ring: (a) fases de secagem da gota com a linha de contato fixada; (b) deposição de partículas (pontos pretos) na borda durante a secagem.	27
Figura 6	Depósitos de partículas com gota de diâmetros de 3 a 100 μm . Os diâmetro da esquerda para direita são: 3, 5, 10, 25, 50 e 100 μm . D_c representa o diâmetro limite para formação do <i>coffee ring</i>	28
Figura 7	Esquema de secagem de uma emulsão polimérica em diferentes tempos, vista superior. Umidade relativa de $55\% \pm 3\%$ e temperatura $24^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. (a) $t = 0$ s. (b) $t = 136$ s. (c) $t = 137$ s, iniciação das fraturas. (d) $t = 138$ s. (e) $t = 139$ s. (f) $t = 140$ s, finalização da propagação das partículas. Todas as imagens estão na mesma dimensão.	30

Figura 8	a) (A, B) Imagens de microscopia óptica da região do anel seco constituído de partícula de sílica coloidal de formato esférico. (C, D) Imagens de microscopia óptica da região do anel seco de elipsoides de hematita. b) (A, B) Padrão de fraturas de dispersão de sílicas em diferentes umidades relativas: 10% e 95%, respectivamente. (A', B') Imagens de microscopia de força atômica de dispersão de sílicas em diferentes umidades relativas: 10% e 95%, respectivamente.	31
Figura 9	a') Filmes de dispersões de albumina de soro bovino não irradiada (A) e irradiada nas doses de 0,2 (B), 2 (C) e 12 (D) kGy. b') Imagens de microscopia da borda da gota seca de dispersões de albumina com frações de volume de: (a) 0,05%, (b) 0,5% e (c) 5%. O gráfico (d) exibe o número de rachaduras em função da dose de radiação.	32
Figura 10	a) Imagens do padrão de fraturas de filmes secos do plasma sanguíneo obtidos a partir de microscopia óptica. A esquerda apresenta o padrão de fraturas do filme de um doador saudável. A direita apresenta o padrão de fraturas do filme de um doador com câncer. b) Imagens do padrão de fraturas de gotas secas do plasma sanguíneo de pacientes saudáveis (a) e pacientes com doenças gastrointestinais (c).....	33
Figura 11	Imagem de microscopia eletrônica de varredura das fibras de UHMWPE antes e após as modificações por radiação. (A, A') Polímero antes da modificação. (B, B') UHMWPE modificado por enxertia de Glicidil Metacrilato e Ácido Metacrílico. (C, C') UHMWPE modificado por enxertia de Glicidil Metacrilato e Ácido Metacrílico quaternizada com glicidiltrimetilamônio.....	34
Figura 12	Fonte adaptado: Gao et al. (2017)	34
Figura 13	Esquema da algumas possíveis interações de um radical formado a partir da radiólise da água com uma cadeia polimérica.....	36
Figura 14	Esquema de fluxograma da metodologia empregado no trabalho.	38
Figura 15	Esquema de equipamentos utilizados para a obtenção das imagens. A figura apresenta o microscópio trinocular acoplado com uma câmera CMOS Thorlabs via USB conectado com um computador.	40
Figura 16	Fonte: Próprio autor (2024).	40

Figura 17	Imagens de gotas da amostra controle após a secagem em ambiente controlado. As imagens foram obtidas à temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 3\%$. a) Imagem em RGB. b) Imagem após os três primeiros passos do pré-processamento (Conversão da imagem em escala de cinza (8-bit), aplicação de filtro para aumentar contraste e detalhes na imagem e aplicação de um filtro para normalização local do contraste). As imagens estão na mesma escala (1280x1024).	41
Figura 18	Imagens de gotas da amostra controle após a secagem em ambiente controlado. As imagens foram obtidas à temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 3\%$. a) Imagem após a etapa de binarização. b) Imagem após esqueletonização. As imagens estão na mesma escala (1280x1024).....	42
Figura 19	Imagens de gotas da amostra controle após a secagem em ambiente controlado. As imagens foram obtidas à temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 3\%$. a) Imagem com seleção da borda externa em vermelho. b) Imagem com seleção da borda interna em vermelho. As imagens estão na mesma dimensão (1280x1024).	43
Figura 20	Fonte: Próprio autor (2024).	43
Figura 21	Imagens de gotas da amostra controle após a secagem em ambiente controlado. As imagens foram obtidas à temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 3\%$. a) Imagem com seleção em vermelho da largura da borda. O inset mostra com detalhe a seleção. b) Imagem com seleção em vermelho do diâmetro da gota seca. As imagens estão na mesma dimensão (1280x1024).....	43
Figura 22	Secagem da gota da amostra controle em diferentes tempos, vista lateral com UR $55\% \pm 3\%$ e temperatura $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. (a) $t = 0$ s. (b) $t = 40$ s.(c) $t = 70$ s.(d) $t = 140$ s. Todas as imagens estão na mesma dimensão.	46

- Figura 23 Imagens de microscopia óptica mostrando a formação das fraturas na borda da gota seca. As imagens foram extraídas de um filme obtido com uma taxa de igual 11,5 frames/s. (a) Imagens adquirida imediatamente antes ao aparecimento das primeiras fraturas, em $t = 140$ s. (b) $t = 140,63$ s. A elipse mostra as fraturas na borda. (c) $t = 141,71$ s. (d) $t = 185,19$ s. A barra de escala mede $400\ \mu\text{m}$ 47
- Figura 24 a) Imagens da gota seca da emulsão estireno-acrílica, diluída à 2% em água ultrapura, obtidas após irradiação gama em diferentes doses. As doses são **b)** 50, **c)** 100, **d)** 250 e **e)** 326 kGy, respectivamente. A figura mostra as imagens completas das gotas secas e as respectivas ampliações. A amostra padrão (mostrada na letra **a**) é apresentada para fins de comparação. A barra de escala é igual a $400\ \mu\text{m}$ nas imagens completas e $100\ \mu\text{m}$ nas ampliações. b) Imagem por microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostrando a fratura numa amostra controle. A barra de escala é igual a $10\ \mu\text{m}$. c) Imagem por SEM mostrando a fratura numa amostra controle. A barra de escala é igual a $30\ \mu\text{m}$ 48
- Figura 25 a) Gráfico normalizado da quantidade de fraturas na borda da gota seca em função da dose de radiação gama. A quantidade de fraturas foi calculada em relação à área da borda da gota. Cada ponto representa a média de cinco medições, realizadas em gotas diferentes. No inset, é mostrada a decomposição do ajuste bi-exponencial aos dados. Na curva representada pela linha pontilhada vermelha o coeficiente de decaimento exponencial é igual a 6×10^{-2} , enquanto na linha pontilhada azul, o coeficiente de decaimento é igual 6×10^{-5} . A barra de erro representa o desvio padrão da média. b) Gráfico normalizado da razão entre a espessura da borda do depósito em relação ao raio da gota seca, para diferentes doses de radiação gama. Cada ponto representa a média de cinco medições, realizadas em gotas diferentes. A barra de erro representa o desvio padrão da média. O inset mostra a simulação da função $f(D) = \ln(D + b)^a$, para diferentes valores de b , os quais são mostrados na legenda para cada curva específica. 49

- Figura 26 Gráficos mostrando a distribuição do tamanho das fraturas, L_c , em função da dose de radiação gama. Os gráficos mostrados são para a amostra não-irradiada e nas doses 50, 100, 200 e 326 kGy. Cada gráfico foi feito com dados de 200 imagens diferentes. O comprimento das fraturas esta em unidades de μm . O inset mostra a ampliação para a região de $50 < L_c < 150\mu\text{m}$ 52
- Figura 27 Gráficos mostrando a distribuição dos pontos de junções de fraturas, J_p , que ocorrem entre três ou mais fraturas em função da dose de radiação gama. Os gráficos mostrados são para a amostra não-irradiada e nas doses 10, 20, 50, 100, 150, 175, 200, 250 e 326 kGy. O inset mostra a ampliação das distribuições para densidades de J_p abaixo de 0,08%. 53
- Figura 28 Espectro de infravermelho da gota seca, não-irradiada com raios gama. No inset são mostradas as estruturas químicas das moléculas de maior contribuição para o espectro de infravermelho: o copolímero estireno-acrílico ($\approx$ de 88%), o nonylphenol-25-ethoxylate ($\approx$ 4%) e o 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate ($\approx$ 2%). Os grupos funcionais de interesse foram marcados em azul, vermelho e verde, para facilitar a associação do tipo do grupo funcional com a região de absorção, os quais podem ser correlacionados com as regiões circuladas do espectro. Os acrônimos Ph e n-Butyl representam , respectivamente, grupo fenila e grupo n-butila. Os índices n , m , o e p representam a proporção de cada unidade monomérica na estrutura do copolímero. 55
- Figura 29 Espectro de infravermelho da gota seca, após irradiação da emulsão com radiação gama nas doses 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 e 326 kGy. No inset são mostradas as ampliações das regiões de interesse do espectro de infravermelho. 56

- Figura 30 a) Gráfico mostrando a distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos das partículas das emulsões (μm) em função da frequência de ocorrência (%). As distribuições são para as amostras controle, 50, 100, 250 e 326 kGy. O eixo x está na escala logarítmica. b) Gráfico mostrando a média do tamanho de partículas em função da dose de radiação gama. O gráfico mostrado são para a amostra não-irradiada e as doses de 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250 e 326 kGy. As médias foram obtidas a partir da média de três medições para cada amostra. 58
- Figura 31 Gráfico mostrando a média do potencial- ζ em função da dose de radiação gama. O gráfico mostrado são para a amostra não-irradiada e as amostras com doses de 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250 e 326 kGy. As medidas foram obtidas a partir da média de três medições para cada amostra. 60
- Figura 32 A figura apresenta um esquema ilustrado mostrando o efeito da radiação gama sobre o tamanho das micelas na emulsão estireno-acrílica e a formação das fraturas como resultado de instabilidades mecânicas. a) P_C = pressão capilar, b) r_C = raio do microcapilares, c) κ = permeabilidade da rede de microcanais. 62
- Figura 33 Gráfico normalizado da razão entre a espessura da borda do depósito em relação ao raio da gota seca, para diferentes frações de volume de 326 kGy. Cada ponto representa a média de cinco medições, realizadas em gotas diferentes. A barra de erro representa o desvio padrão da média. A legenda mostra a função linear $f(\phi) = a\phi + b$, onde ϕ é a fração de volume da amostra de 326 kGy. 63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivos	19
1.1.1	<u>Objetivo Geral</u>	19
1.1.2	<u>Objetivos Específicos</u>	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Considerações gerais sobre emulsões	20
2.2	Considerações sobre emulsões estireno-acrílica	23
2.3	Secagem de Gotas de Dispersões Coloidais	25
2.4	Efeito coffee ring	26
2.5	Padrões de fraturas	29
2.6	Radiação ionizante em sistemas poliméricos	32
2.6.1	Irradiação de polímeros em solução aquosa	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Materiais	38
3.2	Irradiação gama e preparação das amostras	39
3.3	Limpeza da superfície e secagem das gotas	39
3.4	Aquisição das imagens e análises	39
3.5	Microscopia eletrônica de varredura	44
3.6	Obtenção dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	44
3.7	Espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta	44
3.8	Manipulação dos dados experimentais	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	Padrão de fraturas e irradiação gama	46
4.2	Análise por infravermelho (FT-IR)	54
4.3	Tamanho de partícula e potencial zeta	59
5	CONCLUSÕES	64

REFERÊNCIAS	66
Apêndices	83
A MACRO ESQUELETONIZAÇÃO DE IMAGENS FIJI/IMAGEJ	84
B CÓDIGOS PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS	85
C TRABALHOS EM CONGRESSOS E ARTIGOS SUBMETIDOS	123

1 INTRODUÇÃO

Em ciência de materiais, o estudo das propriedades físico-químicas das suspensões coloidais ocupam uma posição de destaque, haja vista à complexidade dos fenômenos que apresentam e suas aplicações nas diversas áreas da ciência, tais como na biomedicina, na indústria alimentícia ou até mesmo nas tecnologias de impressão de tinta à jato (Hertaeg et al., 2021; Gao et al., 2024; Kim et al., 2006). Uma característica compartilhada por esses sistemas é que, quando uma gota de uma suspensão coloidal é depositada em uma superfície, forma-se um depósito heterogêneo após a secagem. Nesse processo, as partículas se acumulam na borda externa da gota devido à combinação da fixação da linha de contato e dos fluxos gerados pela evaporação. Esse fenômeno é conhecido como efeito coffee ring (Thampi and Basavaraj, 2023a; Giorgiutti-Dauphiné and Pauchard, 2018).

O efeito coffee ring está relacionado com a geração de fraturas na borda de gotas secas de suspensões coloidais, uma vez que durante o processo de evaporação tensões mecânicas se acumulam na borda devido a competição entre a dinâmica das partículas localizadas mais próximas a interface líquido-ar, induzida pela pressão capilar, e a dinâmica das partículas localizadas próximas a superfície do substrato. Essas tensões se acumulam no depósito de partículas, sendo liberadas através da formação das fraturas (Lama and Mondal, 2020; Li et al., 2016a). O estudo da dinâmica de formação dos padrões de fraturas tem sido fundamental para compreender melhor esse comportamento e para sua aplicação em diferentes áreas. Por exemplo, Bourrianne et al. (2021) mostraram o desenvolvimento e a propagação de diversas morfologias de fraturas em gotas secas de suspensões coloidais. Ainda, mostraram que a forma do depósito e o número de fraturas são determinadas pela fração de volume inicial da partícula. Em adição, em estudo realizado por Bou Zeid et al. (2013) foi relatado a influência da taxa de evaporação sobre o padrão de fraturas em gotas secas de sangue.

A formação dos padrões de fraturas em gotas secas de suspensões coloidais é influenciada por uma série de fatores e parâmetros que interagem de maneira complexa. Isso inclui alguns fatores físico-químicos que afetam a taxa de evaporação do solvente, tais como a temperatura do substrato e a umidade relativa (Li et al., 2016a; Zurbriggen et al., 2022). Podem também ser destacadas, as características das partículas coloidais como: tamanho, forma e carga superficial; as quais podem afetar a maneira como elas

se organizam durante a evaporação. Para ilustrar esse ponto, foi considerado o estudo realizado por Dugyala et al. (2016), que demonstrou que a morfologia das fraturas em filmes coloidais depende da forma das partículas que os compõem, bem como da microestrutura formada, e da organização das partículas na borda. Ainda em recente estudo, Kumar et al. (2023) examinaram o efeito da carga superficial da partícula na formação dos padrão de fraturas. Nesse trabalho, os autores concluíram que a carga superficial desempenha um papel importante na morfologia dos padrões de fraturas observados, uma vez que aparentemente há uma relação entre a carga e as características morfológicas tais como quantidade e largura das fraturas, e o espaçamento entre elas.

Esses estudos ressaltam como o processo de formação dos padrões de fraturas em suspensões coloidais é dependente de múltiplos fatores físico-químicos, onde a interferência de processos ou interações físicas podem provocar respostas diretas na formação desses padrões. Em particular, essa resposta tem sido utilizada na pesquisa biomédica, na busca de novas estratégias de diagnóstico para a detecção e associação à diferentes condições patológicas. Como exemplo, pode-se citar o trabalho realizado por Hamadeh et al. (2020). Nesse estudo, foram observados os padrões de fraturas em gotas secas de sangue de voluntários antes e depois de exercícios exaustivos. As alterações nos padrões foram analisadas utilizando técnicas de Machine Learning, permitindo distinguir as diferentes condições fisiológicas. Também, Bahmani et al. (2017) em seu trabalho mostraram que os padrões e a extensão das fraturas em gotas secas de sangue de pacientes com talassemia e icterícia neonatal, podem ser utilizadas como indicadores da presença dessas doenças. Em outro trabalho, Brutin et al. (2011) demonstraram em seus experimentos que pessoas anêmicas e hiperlipidêmicas apresentam um padrão de fraturas na gota seca de sangue distinto daqueles observados em pessoas saudáveis.

Os exemplos mostrados acima sugerem que padrões de fraturas podem ser considerados no desenvolvimento de novas formas de associação e medição de processos físicos ou químicos. Uma potencial aplicação seria na análise de padrões de fraturas no campo da proteção radiológica, especificamente na dosimetria. Estudos anteriores mostraram que a radiação gama pode alterar as propriedades físico-químicas de partículas coloidais (El-Bagory, 2007; de Oliveira et al., 2019; Naghavi et al., 2010). Tendo em vista que o processo de formação de fraturas depende das características das partículas coloidais na suspensão, é de se esperar que essas mudanças induzidas pela radiação gama possam ser

correlacionadas com parâmetros da dose irradiada. Diante dessas considerações, torna-se necessário questionar como a radiação gama pode impactar o padrão de fraturas, como as alterações podem ser mensuradas e correlacionadas com a dose de radiação aplicada, e como essas mudanças podem ser entendidas em função das características estruturais dos colóides. A compreensão dessas alterações podem fornecer informações valiosas sobre o comportamento de gotas sob irradiação ionizante, o que pode ser crucial para o desenvolvimento de estratégias eficazes de dosimetria, baseadas no reconhecimento de padrões de fraturas.

Neste contexto, este estudo visa investigar os efeitos da radiação gama em uma emulsão estireno-acrílica, com doses variando de 10 a 326 kGy. A faixa de dose selecionada foi determinada com o objetivo de observar alterações no material, visto que na irradiação gama de compostos poliméricos frequentemente são necessárias altas doses para induzir alterações em sua estrutura (Naikwadi et al., 2022a). Além disso, com o advento de novos aceleradores de partículas para a produção de luz síncrotron de quarta e quinta geração, o desenvolvimento de novos materiais e estratégias de medição de altas doses de radiação ionizante se tornaram relevantes (Quero et al., 2018).

Os efeitos da radiação no padrão de fraturas na borda da gota seca foram avaliados, com especial atenção ao número de fraturas, ao comprimento das fraturas, aos pontos de junção entre as fraturas e à relação entre o comprimento da borda e o raio da gota seca. Ainda, foi realizada caracterização por espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencia zeta (potencial- ζ), visando compreender a natureza química das possíveis alterações desencadeadas pela radiação. Nossos resultados mostram que doses crescentes de radiação gama alteraram o padrão de fraturas observados. Os resultados mostraram uma diminuição na quantidade de fraturas, um aumento na relação borda/raio, um aumento no tamanho das fraturas e uma redução do número de junções no padrão. Observou-se também um efeito protetor das micelas contra radicais formados pela radiólise da água. Além disso, a aplicação da radiação gama levou a um aumento da dispersão dos tamanhos das partículas e a variação na magnitude das cargas superficiais das micelas, o que, coletivamente, indica a ocorrência de coalescência na emulsão.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar os efeitos da radiação gama na formação de padrões de fraturas em gotas secas de emulsões de estireno-acrílicas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar a quantidade e o comprimento das fraturas na borda de gotas secas de emulsão de estireno-acrílica irradiadas com diferentes doses de radiação gama.
- Avaliar a relação entre o comprimento da borda e o raio da gota seca antes e após a irradiação gama.
- Caracterizar as alterações na emulsão irradiada utilizando espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial zeta (potencial- ζ).
- Analisar a dinâmica de deposição das micelas relacionando-as aos processos que provocam as fraturas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações gerais sobre emulsões

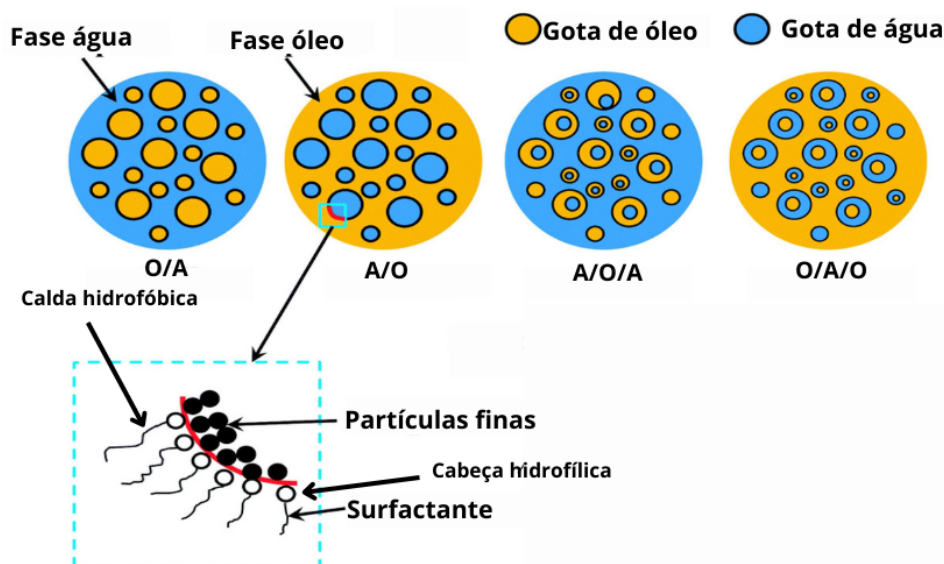
Uma emulsão pode ser definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis onde um deles (a fase dispersa) é distribuído na forma de pequenas gotículas dentro do outro (a fase contínua) (Bibette et al., 2002; Leal-Calderon et al., 2007). Elas apresentam aplicações em diversas áreas tecnológicas, tais como na área alimentícia (Tavernier et al., 2016; Chen et al., 2020; Jie and Chen, 2022), na área de cosméticos (Park et al., 2003; M. Eugenia Carlotti and Morel, 2005), nas ciências farmacêuticas (Khan et al., 2011; Kiss et al., 2011; Nehme et al., 2021), e na área de materiais (Barbetta and Cameron, 2004; Delgado et al., 2012). A formação de uma emulsão requer o emprego de energia mecânica para dispersar as gotículas da fase dispersa no meio e um agente emulsificante para estabilizar a mistura. Geralmente para essa estabilização, são utilizados surfactantes, cujas moléculas possuem uma parte hidrofílica (afinidade com a água) e uma parte hidrofóbica (afinidade com óleo), conferindo-lhes propriedades de redução da tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis (Rácz et al., 2017; Cao et al., 2021). Mas também, podem ser utilizados carboximetilcelulose (CMC) (McClements, 2007), argilas (SILVA et al., 2010), soro de leite (Damodaran, 2005), entre outros.

A estabilização através dos surfactantes ocorre por meio da formação de micelas, estruturas criadas com a adição do surfactante ao sistema (Leal-Calderon et al., 2007; Simjoo et al., 2013). Os surfactantes adsorvem na interface entre as gotículas de óleo e a fase aquosa, formando uma camada protetora que impede a coalescência das gotículas, ou seja, a fusão de gotículas menores em gotículas maiores (Cui et al., 2008). Essa camada reduz a energia superficial e proporciona uma barreira física e eletrostática contra a agregação das gotículas. A presença de micelas ao redor das gotículas de óleo contribui para a estabilização, dispersando as gotículas de maneira mais uniforme e prevenindo a separação das fases (McClements et al., 2007; Whitby and Wanless, 2016; Cui et al., 2008)..

As emulsões são classificadas de acordo com a natureza química da razão entre as fases dispersas e contínuas (Cui et al., 2008; ?). As duas principais são: as emulsões óleo-em-água (O/A) e as emulsões água-em-óleo (A/O) (?). As emulsões O/A podem ser encontradas na indústria de alimentos (Katoh et al., 1996; Ma et al., 2020), farmacêutica

(Kiss et al., 2011; Payet and Terentjev, 2008) e de cosméticos (SAGITANI et al., 1991; Krasodomska and Jungnickel, 2015). Já com relação as emulsões A/O, estas podem ser encontradas em tecnologias com aplicação na área petrolífera (Wang et al., 2021), e na produção de manteigas (Márquez et al., 2010; Norton and Fryer, 2012). Além desses dois tipos, a literatura reporta, com menos frequência, emulsões mais complexas, tais como as óleo-em-água-em-óleo (O/A/O) (Xie et al., 2024; Zijian Zhi and Bockstaele, 2023) e água-em-óleo-em-água (A/O/A) (Klojdová et al., 2019; Kumar et al., 2022), usadas em aplicações mais complexas como no encapsulamento de substâncias ativas dentro da fase aquosa interna, proporcionando uma liberação gradual e controlada do medicamento (Suñer et al., 2017; McClements, 2004) ou ainda na liberação controlada de sabores e aromas em alimentos, mantendo a frescura e prolongando a experiência gustativa (Dang et al., 2024; McClements, 2004). A Figura 1 apresenta a estrutura das emulsões e suas classificações. Ela ilustra a estrutura dos surfactantes e como estão dispersos na emulsão para formar micelas.

Figura 1: Esquema ilustrando a estrutura dos surfactantes e sua auto-organização em micelas, destacando os tipos de emulsões.



Fonte adaptada: Tian et al. (2022).

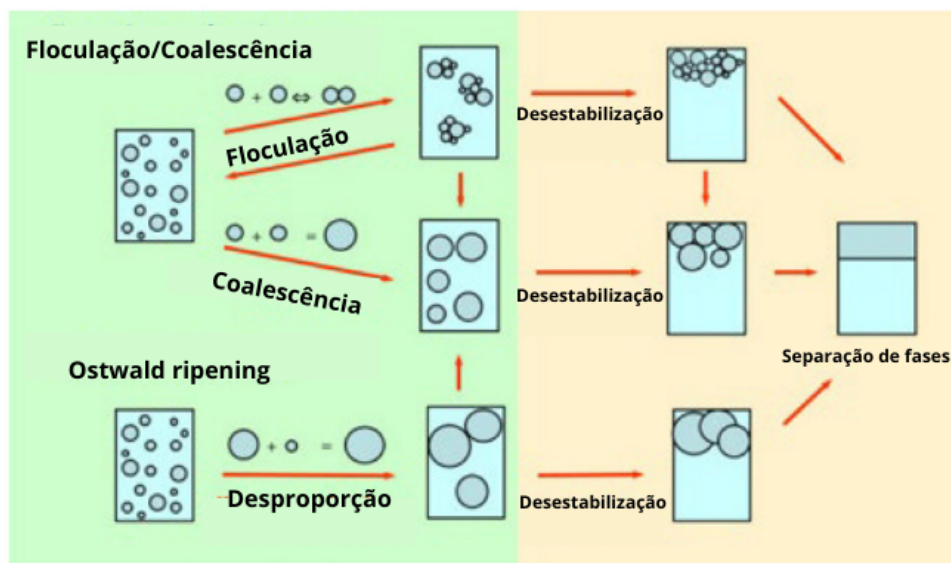
A estabilidade de uma emulsão refere-se à capacidade das gotículas dispersas de permanecerem uniformemente distribuídas sem se agregarem ou coalescerem ao longo do tempo. É importante salientar que diversos fatores podem afetar a estabilidade desse tipo

de sistema, como o tamanho das partículas presentes (Kori et al., 2021), a concentração de surfactantes (Cao et al., 2021) ou até mesmo a força iônica do meio (McClements, 2007; Manev et al., 1974). A manipulação desses fatores pode desencadear a perda da estabilidade da emulsão (Lovell and Schork, 2020; Bibette et al., 2002), o qual pode ocorrer por diversos mecanismos, entre eles: a floculação (Tadros, 2016), a coalescência (Feng, 2013) e *Ostwald ripening* (McClements, 2007).

A floculação ocorre quando gotas de uma fase dispersa se aproximam e formam agregados ou "flóculos" sem fundir suas interfaces. Esse processo é reversível, e os flóculos podem se redispersar com agitação. No entanto, flóculos grandes podem sedimentar ou flutuar, contribuindo para a separação das fases (JBM et al., 2013; Tadros, 2016). Já a coalescência é o processo pelo qual duas ou mais gotas de uma fase dispersa se fundem para formar uma gota maior, resultando na redução da área interfacial total (Villa et al., 2003). Este processo é irreversível e leva à separação completa das fases com o tempo, pois as gotas maiores são mais propensas a sedimentar ou flutuar (Feng, 2013). *Ostwald ripening* é um processo de desestabilização em que gotas menores se dissolvem e moléculas se redistribuem para gotas maiores, devido à diferença de solubilidade. Isso ocorre porque a pressão de Laplace é maior em gotas menores, fazendo com que moléculas migrem para reduzir a energia do sistema (Kabalnov et al., 1987). Este processo é particularmente importante em emulsões onde as gotas têm tamanhos variáveis e pode levar à formação de gotas grandes e instáveis (McClements, 2007; Kabalnov et al., 1987). A Figura 2 apresenta um esquema dos principais mecanismos de desestabilização de uma emulsão, que levam a separação de fases.

Estudos recentes têm explorado diversos fatores que influenciam a estabilidade das emulsões. Um trabalho conduzido por Cao et al. (2021) analisou a eficiência de diferentes surfactantes na estabilização de emulsões de óleo essencial, destacando como a estrutura molecular dos surfactantes impacta na estabilidade da emulsão. Já Gao et al. (2023) demonstraram que a redução do tamanho das gotículas em emulsões de óleo de peixe melhorou significativamente a estabilidade contra a coalescência. Além desses, Cao et al. (2023) investigaram a influência do pH na estabilidade de emulsões de proteína de soja, encontrando que a estabilidade era máxima em pH próximo ao ponto isoelétrico da proteína. Esses exemplos destacam a complexidade da estabilidade em emulsões e a variedade de abordagens possíveis, o que abre caminho para estudos que busquem

Figura 2: Esquema dos principais mecanismos de desestabilização de emulsões, como floculação, coalescência e *Ostwald ripening*, levando à separação de fases.



Fonte adaptada: Ravera et al. (2021).

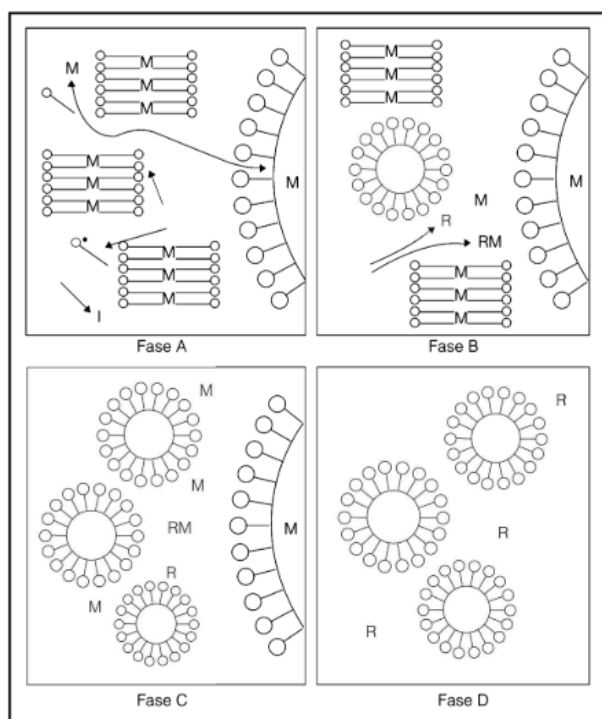
compreender melhor a influência de ações externas em emulsões.

2.2 Considerações sobre emulsões estireno-acrítica

A emulsão aquosa estireno-acrítica é um sistema no qual os copolímeros estão dispersos na fase aquosa. Essas emulsões têm sido amplamente estudadas e aplicadas em diversas áreas, incluindo revestimentos, adesivos, tintas e produtos farmacêuticos (Naser et al., 2018a; Barrios, 2017; Kowalonek and Suchocka-Gałaś, 2009), devido às suas propriedades únicas e versatilidade. A obtenção do copolímero ocorre por meio de um processo de polimerização por adição em fase aquosa, onde os monômeros de estireno e acrilato, geralmente de butila, são inicialmente emulsionados em água com a adição de um surfactante de cadeia longa (Distler, 2001). Em seguida, é adicionado o iniciador da reação, que normalmente é uma molécula capaz de produzir radicais ao sofrer um estímulo físico ou químico (El-Hoshoudy, 2018; Distler, 2001). O uso de radiação ionizante como forma de gerar radicais pode ser encontrado nos trabalhos de Yu et al. (2007); Naikwadi et al. (2022a). A formação dos radicais pelo iniciador desencadeia uma reação em cadeia, levando à formação de pequenas partículas de polímeros em escala coloidal (Barrios, 2017). Esta etapa é chamada de fase de propagação, durante a qual ocorre o crescimento da

cadeia polimérica dentro das micelas (El-Hoshoudy, 2018). Por fim, ocorre a etapa final da polimerização, na qual os monômeros são consumidos e a polimerização se completa. Nessa fase, a taxa de reação diminui gradualmente à medida que os monômeros são consumidos e a concentração de radicais livres diminui (Fazenda, 2005; Barrios, 2017). As partículas de polímero atingem seu tamanho e massa finais, e a polimerização é encerrada. A Figura 3 ilustra o esquema representativo de todas as etapas.

Figura 3: Imagem esquemática da polimerização em emulsão. A fase A representa o início do processo, a fase B representa o início da polimerização, a fase C representa o crescimento das partículas e a fase D finalização da polimerização. No esquema M = monômero; R = radicais gerados pelos iniciadores e RM = polímeros em crescimento.



Fonte: Fazenda (2005).

O copolímero estireno-acrílico combina as propriedades dos dois monômeros. Devido à sua versatilidade, baixo custo e fácil processamento, como destacado em diversos trabalhos publicados (Guo et al., 2015; Francisco-Vieira et al., 2019a; Wang and Wang, 2010), ele tem sido utilizado em várias aplicações. Entre essas aplicações estão a melhoria de pavimentos asfálticos, onde é usado como aditivo (Naser et al., 2018b), a fabricação de membranas de troca de prótons (PEM) para células de combustível (Francisco-Vieira et al., 2019a), o uso como filme adesivo em tintas e revestimentos (Fazenda, 2005; Barrios, 2017) e até mesmo como aditivo retardador de chamas em papel de filtro de ar (Jun et al.,

2022).

2.3 Secagem de Gotas de Dispersões Coloidais

A secagem de uma gota de dispersão coloidal é um fenômeno complexo que desempenha um papel fundamental em diversos campos da ciência e da indústria (Chen et al., 2016). Durante o processo de secagem de uma gota em configuração sésil, a dispersão das partículas ocorre através dos campos de fluxo, que são originados pelos fluxos de evaporação e desempenham um papel crucial na formação do depósito (Thampi and Basavaraj, 2023b). Os principais fluxos envolvidos nesse processo são os fluxos de Marangoni, o fluxo interfacial e o fluxo capilar (Lama and Mondal, 2020).

O fluxo Marangoni ocorre devido ao gradiente de tensão superficial ao longo da superfície de uma gota durante sua secagem (Tadmor, 2009; Xu et al., 2010). Esse gradiente pode ser induzido por variações de temperatura ou pela adição de solutos ativos na superfície, como polímeros ou surfactantes (Tadmor, 2009). O fluxo Marangoni é direcionado da região de menor tensão superficial para a de maior tensão superficial. No caso de uma gota sésil evaporando a temperatura constante, o gradiente de tensão superficial se desenvolve devido ao resfriamento diferencial ao longo da interface, originado pelo fluxo evaporativo não uniforme (Lama and Mondal, 2020). A temperatura no ápice da gota é menor que na linha de contato. A velocidade desse fluxo é dada por:

$$U_{\text{Ma}} = \frac{1}{32} \frac{\beta \theta(t)^2 \Delta T}{\eta} \quad (2.1)$$

onde: β (N/m² K) é o gradiente de tensão superficial, $\theta(t)$ (rad) é o ângulo de contato instantâneo da gota, η (Pa·s) é a viscosidade dinâmica do fluido, ΔT (K) é a diferença entre a temperatura máxima e mínima na gota.

O fluxo interfacial geralmente se inicia a partir da deformação de uma gota contendo partículas coloidais, induzida pela gravidade. Durante o processo de evaporação, as partículas se adsorvem na interface ar-líquido e ficam presas, exigindo alta energia para se desprenderem (Lama and Mondal, 2020; Parsa et al., 2018). Para minimizar a energia interfacial, a gota segue um caminho alternativo, movendo as partículas adsorvidas através da interface ar-líquido (Parsa et al., 2018). As partículas na interface tendem a se deslocar das regiões com maior curvatura superficial para aquelas com menor cur-

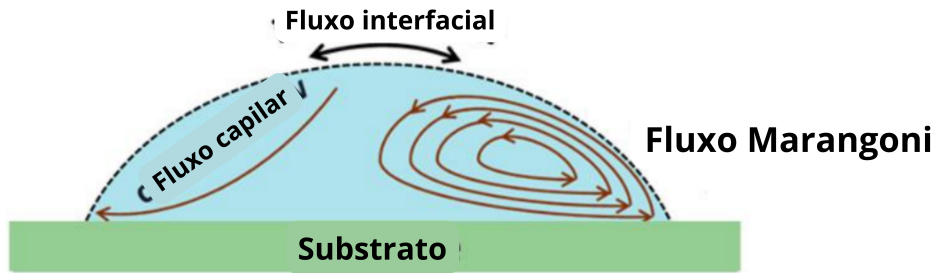
vatura, resultando na acumulação de partículas na borda da gota. A intensidade desse fluxo interfacial é determinada principalmente pela curvatura média da gota na interface ar-líquido (Lama and Mondal, 2020).

O fluxo capilar é um dos mais comuns fluxos presentes em gotas séssil. Sua origem é atribuída ao fluxo de evaporação não uniforme na superfície da gota, resultando em um depósito em formato de anel. O fluxo capilar gera um campo de fluxo radial para fora, transportando partículas para a borda da gota por advecção (Parsa et al., 2018; Lama and Mondal, 2020). A velocidade de migração das partículas devido ao fluxo capilar em qualquer posição radial r pode ser estimada pela expressão:

$$U_c \sim \frac{D^*}{\theta(t)\sqrt{R_d(R_d - r)}} \quad (2.2)$$

Onde: D^* (m^2/s) é a difusividade efetiva do fluido na gota, $\theta(t)$ (rad) é o ângulo de contato instantâneo, R_d (m) é o raio de contato da gota (Lama and Mondal, 2020). A Figura 4 apresenta esquematicamente a ação desses fluxos dentro de uma gota durante o processo de secagem.

Figura 4: Imagem esquemática dos principais fluxos capilares presentes na gota durante o processo de secagem.



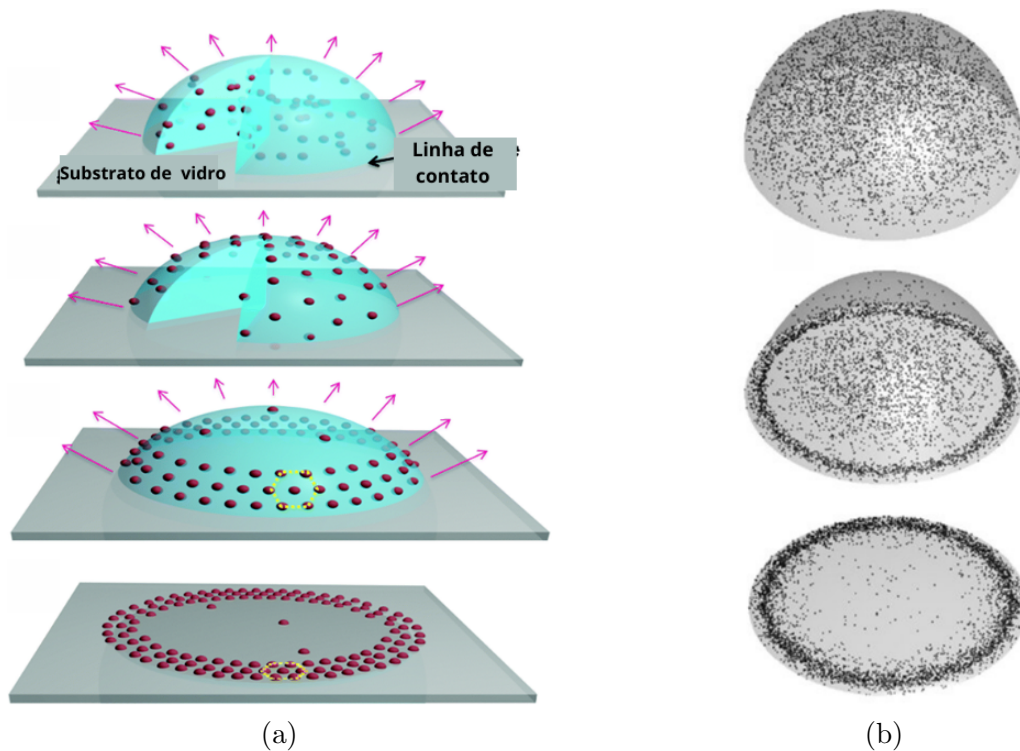
Fonte adaptado: Lama and Mondal (2020).

2.4 Efeito coffee ring

Como dito, esses fluxos arrastam as partículas em suspensão para a periferia da gota, resultando na formação de um anel de partículas após a completa evaporação do líquido gerando um fenômeno largamente estudado, chamado de efeito *coffee ring* (Parsa et al., 2018; Lama et al., 2017a; Li et al., 2016b). O fenômeno do *coffee ring* é um processo

importante em suspensões coloidais e tem sido estudado extensivamente devido às suas implicações em processos que envolvem a evaporação de superfícies, tais como, tintas de impressão (Friederich et al., 2013; Sun et al., 2015), nanoestruturas funcionais (Zou and Kim, 2014) ou até mesmo na fabricação de cristais coloidais (Park et al., 2006). A Figura 5 apresenta um esquema da formação do efeito *coffee ring*.

Figura 5: Esquema ilustrando a formação do anel de partículas pelo efeito coffee ring: (a) fases de secagem da gota com a linha de contato fixada; (b) deposição de partículas (pontos pretos) na borda durante a secagem.



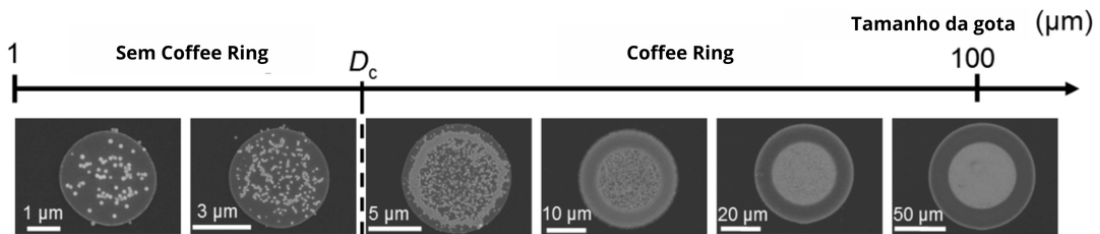
Fonte adaptado: Yang et al. (2020); M. et al. (2017).

Todavia, para que esse fenômeno ocorra, é necessário que algumas condições estejam presentes no sistema (Mampallil and Eral, 2018). Uma dessas condições é a fixação da linha de contato da gota, que deve permanecer estável durante a evaporação; caso contrário, a deposição das partículas ocorrerá de maneira não uniforme (Frastia et al., 2011). Outra condição essencial é a taxa de evaporação, que deve ser maior na borda da gota do que no centro. Isso cria um fluxo de líquido do centro da gota para a periferia, necessário para reabastecer a perda de líquido na borda e manter a linha de contato fixa. Esse movimento convectivo também contribui para a maior taxa de evaporação na borda, pois mantém a borda constantemente abastecida com líquido, facilitando a evaporação contínua (Frastia et al., 2011; Mampallil and Eral, 2018; Lama et al., 2017a). Além disso,

a supressão do fluxo de Marangoni é essencial para a ocorrência do efeito *coffee ring*; caso contrário, esse fluxo pode transportar partículas de volta para o centro da gota, prevenindo a formação do anel (Parsa et al., 2018; Li et al., 2016b). Hu and Larson (2006) em seu trabalho verificaram que para a ocorrência do efeito *coffee ring*, além da fixação da linha de contato da gota, da aderência das partículas ao substrato e da alta taxa de evaporação próxima à borda da gota, é necessário também que o efeito Marangoni resultante do calor latente de evaporação seja suprimido. Para interfaces limpas, livres de surfactantes, o fluxo Marangoni inverte o fenômeno do efeito *coffee ring* e promove a deposição das partículas no centro da gota em vez da borda.

Shen et al. (2010) demonstraram que um processo de evaporação acelerado impede a formação bem-sucedida do efeito *coffee ring*, pois as partículas suspensas não dispõem de tempo suficiente para alcançarem e se depositarem na borda. O estudo demonstrou experimentalmente que há um limite mínimo de tamanho de gota necessário para a formação bem definida do fenômeno. Esse limite é determinado pela competição entre duas escalas de tempo físicas intrínsecas: a evaporação do líquido e o movimento difusivo das partículas dentro da gota. Para que o *coffee ring* se forme, é essencial que a linha de contato permaneça fixa e que a concentração de partículas esteja acima de um valor limiar, especificamente mais de 10^{10} partículas/mL. A Figura 6 apresenta o depósito de partículas variando o diâmetro da gota. É possível notar que nos diâmetros de 3 e 5 μm (primeira e segunda imagem da Figura 6) o efeito *coffee ring* foi suprimido, enquanto para os demais diâmetros existe a ocorrência.

Figura 6: Depósitos de partículas com gota de diâmetros de 3 a 100 μm . Os diâmetros da esquerda para direita são: 3, 5, 10, 25, 50 e 100 μm . D_c representa o diâmetro limite para formação do *coffee ring*



Fonte adaptado: Shen et al. (2010).

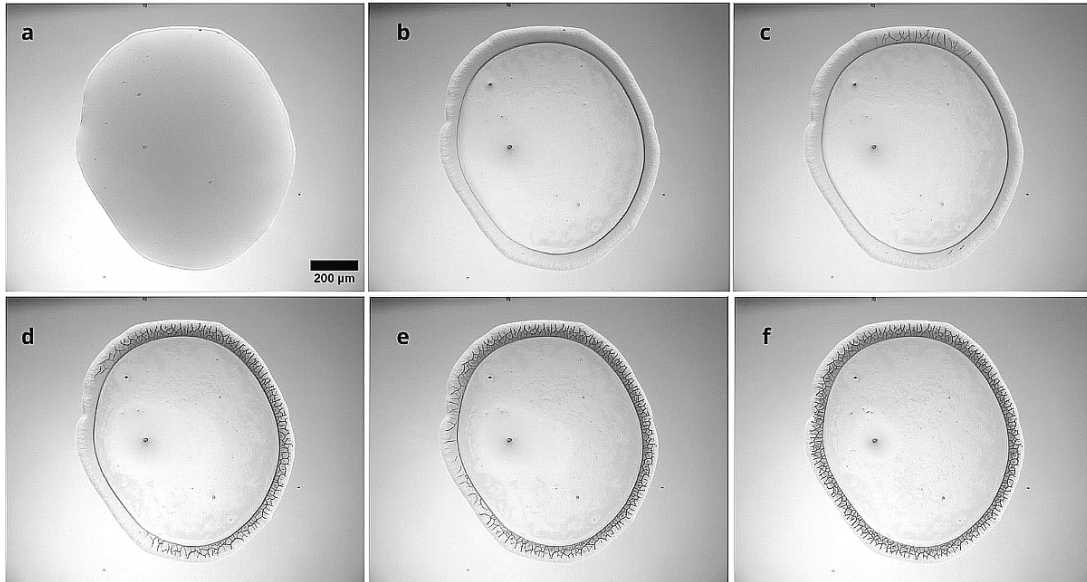
2.5 Padrões de fraturas

A complexa interação entre os diferentes fluxos e a ocorrência do efeito *coffee ring* durante a secagem de uma gota de dispersão coloidal está intimamente relacionada com a formação de padrões de fraturas (Li et al., 2016a; Pauchard et al., 1999). Durante o processo de deposição das partículas na borda da gota, a evaporação do solvente faz com que as partículas se aproximem e se empacotem, gerando tensões internas no depósito. Essas tensões podem exceder a resistência do material, levando à formação de fraturas (Hennessy et al., 2022; Li et al., 2016a). As fraturas formadas se propagam ao longo da borda da gota, como uma forma de minimizar a energia total do sistema, segundo o estudo de Griffith (1921) (Brace, 1960).

O processo de formação de fraturas em gotas de dispersão coloidal pode ser descrito em três principais etapas: nucleação, propagação e estabilização das fraturas (Parsa et al., 2018). Inicialmente, pequenas fissuras ou defeitos estruturais aparecem no depósito à medida que as tensões internas aumentam (Parsa et al., 2018). Com o avanço da secagem, essas fissuras começam a crescer e se conectar, formando padrões de fraturas maiores. Finalmente, o padrão de fraturas se estabiliza quando a secagem está quase completa e as tensões internas diminuem (Parsa et al., 2018). A Figura 7 apresenta a secagem de uma gota de uma dispersão de emulsão polimérica. É possível notar o surgimento das fraturas no quadro *c*, a sua propagação no quadro *d* e *e* e sua estabilização no quadro *f*.

A formação dos padrões associados ao intrincado processo de evaporação de uma gota de suspensão coloidal, pode variar conforme diversos fatores e parâmetros, tais como pH (Bhardwaj et al., 2010), umidade relativa (Bou Zeid et al., 2013), molhabilidade do substrato (Gelderblom et al., 2011), e concentração das partículas (Bourrianne et al., 2021), entre outros. No estudo de Dugyala et al. (2016), foi observada uma transição de padrões de fraturas radiais para padrões circulares ao alterar a forma das partículas de esferas para elipsóides. Esse comportamento indica que a anisotropia das partículas tem um papel significativo na formação dos padrões de fraturas. As partículas esféricas (Figura 8a (A,B)) tendem a formar padrões de fraturas radiais devido à distribuição uniforme das tensões ao longo do depósito. Por outro lado, partículas elipsoides (Figura 8a (C,D)), devido à sua forma anisotrópica, tendem a se alinhar e a formar estruturas ordenadas, o que resulta em padrões de fraturas circulares. A ordenação das partículas anisotrópicas influencia significativamente os padrões de fraturas mais do que a razão de

Figura 7: Esquema de secagem de uma emulsão polimérica em diferentes tempos, vista superior. Umidade relativa de $55\% \pm 3\%$ e temperatura $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. (a) $t = 0$ s. (b) $t = 136$ s. (c) $t = 137$ s, iniciação das fraturas. (d) $t = 138$ s. (e) $t = 139$ s. (f) $t = 140$ s, finalização da propagação das partículas. Todas as imagens estão na mesma dimensão.

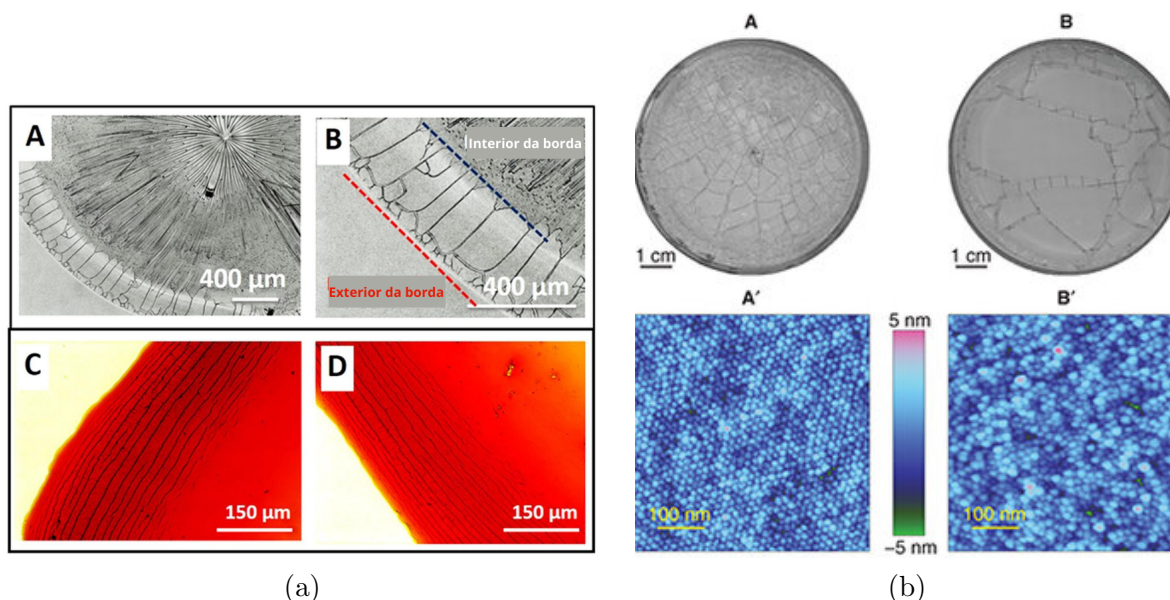


Fonte: Próprio autor (2024).

aspecto das partículas. Já Piroird et al. (2016) e Li et al. (2016b) demonstram que a variação da temperatura influencia a disposição das partículas ao longo da gota seca e que a alteração da umidade relativa modifica o padrão de fraturas em gotas de suspensão coloidal. Piroird et al. (2016) demonstraram que a taxa de evaporação durante a secagem de uma camada coloidal não apenas altera a cinética de secagem, mas também influencia o material seco final. Os autores alteraram a taxa de evaporação por meio da umidade relativa e verificaram que uma taxa de evaporação maior favorece arranjos mais ordenados e estruturas mais densas (Figura 8b). Li et al. (2016b) verificaram que a temperatura de evaporação de uma gota de dispersão coloidal de poliestireno altera a dinâmica de deposição das partículas na borda da gota. Os autores verificaram que aumento da temperatura gera uma distribuição não uniforme de partículas na superfície da gota seca, atribuído a supressão do efeito *coffee ring*.

Ainda em alguns estudos, foi demonstrado que a radiação ionizante gama também pode influenciar a formação de padrões de fraturas em dispersões de proteína. Glibitskiy et al. (2018) analisaram a formação de estruturas em zigue-zague na superfície de filmes de dispersões de albumina de soro bovino antes e depois da exposição à radiação gama (Figura

Figura 8: a) (A, B) Imagens de microscopia óptica da região do anel seco constituído de partícula de sílica coloidal de formato esférico. (C, D) Imagens de microscopia óptica da região do anel seco de elipsoides de hematita. b) (A, B) Padrão de fraturas de dispersão de sílicas em diferentes umidades relativas: 10% e 95%, respectivamente. (A', B') Imagens de microscopia de força atômica de dispersão de sílicas em diferentes umidades relativas: 10% e 95%, respectivamente.

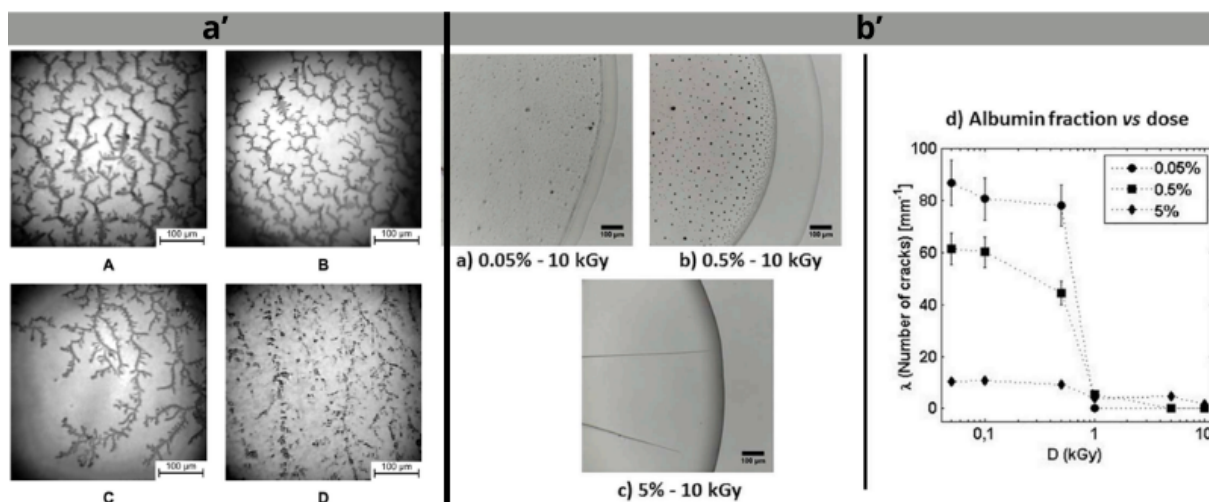


Fonte adaptado: Dugyala et al. (2016); Piroird et al. (2016).

9(a')). Eles observaram que a radiação causou alterações na estrutura da proteína, além de mudanças no tamanho das partículas devido à fragmentação e agregação da albumina. Essas alterações impediram a formação de estruturas em zigue-zague nos filmes. Por sua vez, de Oliveira et al. (2019) demonstraram que a radiação pode alterar a dinâmica da formação de fraturas em gotas secas de dispersões de albumina de soro bovino (Figura 9(b')). Eles verificaram que o aumento da dose de radiação diminuiu a quantidade de fraturas na borda da gota seca, devido às mudanças na estrutura da proteína.

A resposta a diversos fatores físico-químicos têm despertado o interesse de pesquisas que buscam associar a formação de padrões de fraturas em gotas secas com os estímulos aplicados, principalmente se tratando na área de diagnóstico clínicos (Bahmani et al., 2017; Brutin et al., 2011; Hamadeh et al., 2020). Rapis (2002) mostraram que a morfologia das fraturas em filmes de plasma sanguíneo de pacientes com câncer metastático difere significativamente da de pacientes saudáveis (Figura 10a). A pesquisa revelou diferenças distintas nas morfologias de secagem do plasma entre os grupos estudados. No grupo de doadores saudáveis, observou-se a divisão irregular em blocos de proteínas com violação

Figura 9: a') Filmes de dispersões de albumina de soro bovino não irradiada (A) e irradiada nas doses de 0,2 (B), 2 (C) e 12 (D) kGy. b') Imagens de microscopia da borda da gota seca de dispersões de albumina com frações de volume de: (a) 0,05%, (b) 0,5% e (c) 5%. O gráfico (d) exibe o número de rachaduras em função da dose de radiação.



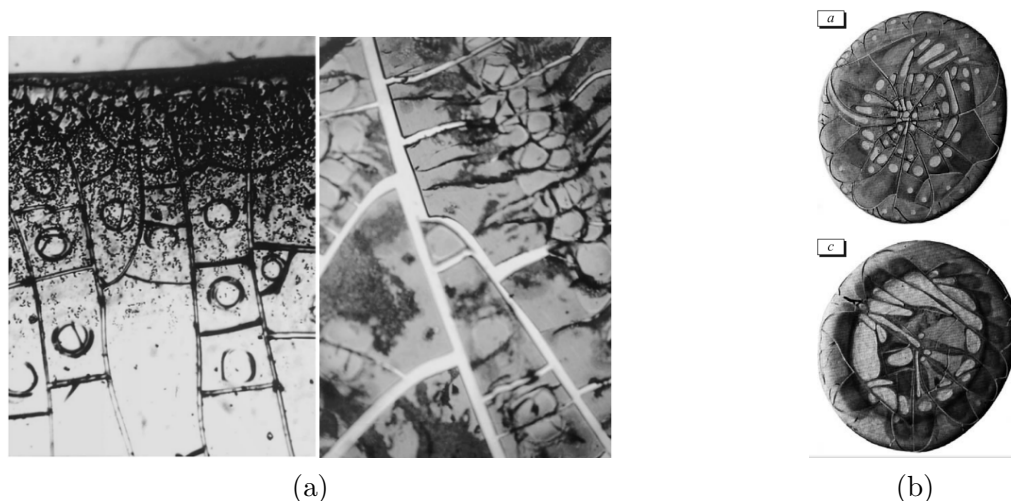
Fonte adaptado: Glibitskiy et al. (2018); de Oliveira et al. (2019).

de simetria e aumento dos núcleos celulares. Em contraste, no grupo de pacientes com câncer, foram identificados cristais cúbicos bem facetados e a coexistência de três estados proteicos. Shabalin and Shatokhina (2016) em seu trabalho também demonstraram que o padrão de fraturas de gotas de plasma de sangue de pacientes com doenças gastrointestinais se difere de pacientes saudáveis (Figura 10b). No estudo foi observado mudanças estruturais, tais como o aumento do número de fraturas que atingiram o centro, a simetria radial, integridade das unidades estruturais, entre outros. Em outro trabalho, Yakhno et al. (2015) apresentaram uma proposta rápida de detecção de doenças em bovinos a partir do padrão de fraturas gerados na secagem de gotas fluidos biológicos. Os autores utilizaram um dispositivo para comparar gotas de fluidos de bovinos saudáveis e doentes e apontaram para um possível desenvolvimento a partir do uso de redes neurais.

2.6 Radiação ionizante em sistemas poliméricos

A radiação ionizante é amplamente utilizada na indústria, com aplicações que vão desde dispositivos simples para medir espessura e detectar imperfeições na indústria siderúrgica até a esterilização de dispositivos médicos e a modificação de materiais (Sahani and Dixit, 2022; Buchalla et al., 1995; Kabanov et al., 2009). Instalações comerciais de

Figura 10: a) Imagens do padrão de fraturas de filmes secos do plasma sanguíneo obtidos a partir de microscopia óptica. A esquerda apresenta o padrão de fraturas do filme de um doador saudável. A direita apresenta o padrão de fraturas do filme de um doador com câncer. b) Imagens do padrão de fraturas de gotas secas do plasma sanguíneo de pacientes saudáveis (a) e pacientes com doenças gastrointestinais (c).



Fonte adaptado: Rapis (2002); Shabalin and Shatokhina (2016).

irradiação em larga escala operam em muitos países ao redor do mundo (Ashfaq et al., 2020).

Radiação ionizante é qualquer tipo de radiação (fótons ou feixes de partículas aceleradas) com energia suficiente para ionizar átomos e moléculas (Cooper et al., 1998; Ashfaq et al., 2020; Sun and Chmielewski, 2017). No processamento por radiação, são usados principalmente dois tipos de radiação: raios gama e feixes de elétrons. A maioria das instalações de irradiação gama em larga escala utiliza um isótopo radioativo de cobalto, o Cobalto-60 (Co^{60}), como fonte de raios gama (Sharma et al., 2007; Shafiq and Yasin, 2012; Kumar et al., 2012). Os raios gama emitidos pelo Co^{60} têm alta energia (energia média de 1,25 MeV), proporcionando alta profundidade de penetração na matéria, o que permite a irradiação de materiais a granel. Alternativamente, são usados feixes de elétrons (EB) gerados por aceleradores (Ashfaq et al., 2020).

Se tratando da irradiação gama, ela pode ser utilizada para modificar polímeros de várias maneiras, dependendo dos objetivos desejados. Alguns dos efeitos da irradiação gama nos polímeros incluem a reticulação (Hazarika et al., 2012; Tayel et al., 2015), degradação (Glibitskiy et al., 2018; Naikwadi et al., 2022a) ou modificações químicas específicas (Rouif, 2005). Essas alterações podem resultar em melhorias nas propriedades

mecânicas, estabilidade térmica, resistência química, entre outras propriedades, tornando os polímeros irradiados adequados para diversas aplicações (Rouif, 2005; Naikwadi et al., 2022a). A reticulação é um dos principais efeitos da irradiação gama em polímeros. Durante a exposição à radiação gama, os polímeros sofrem ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, resultando em uma rede tridimensional mais estável (Hazarika et al., 2012). Isso aumenta a rigidez e a resistência mecânica do polímero, bem como sua resistência a solventes e temperaturas elevadas, por exemplo, a reticulação do polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) aumenta significativamente sua estabilidade térmica (Gao et al., 2017). A Figura 12 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura das fibras de UHMWPE antes e após as modificações por radiação. Polímeros reticulados por irradiação gama são amplamente utilizados em aplicações que requerem alta resistência e durabilidade, como tubos, fios, cabos e materiais de isolamento (Kabanov et al., 2009; Ashfaq et al., 2020).

Figura 11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das fibras de UHMWPE antes e após as modificações por radiação. (A, A') Polímero antes da modificação. (B, B') UHMWPE modificado por enxertia de Glicidil Metacrilato e Ácido Metacrílico. (C, C') UHMWPE modificado por enxertia de Glicidil Metacrilato e Ácido Metacrílico quaternizada com glicidiltrimetilamônio.

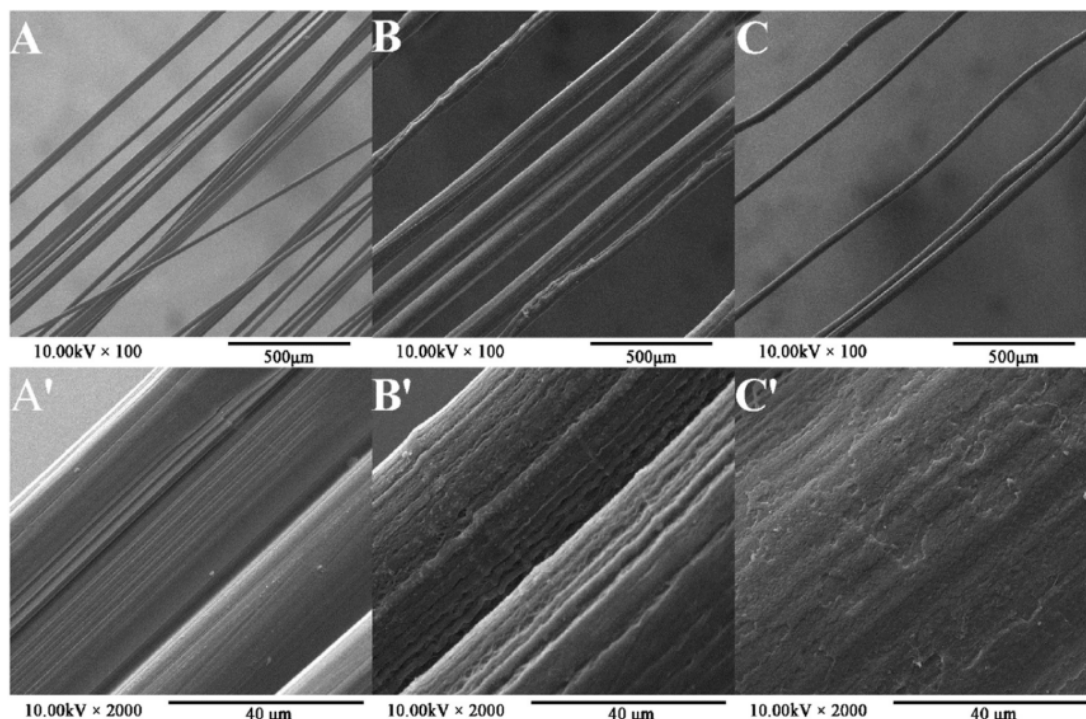


Figura 12: Fonte adaptado: Gao et al. (2017)

Além da reticulação, a irradiação gama também pode causar degradação nos polímeros. A radiação ionizante rompe as cadeias poliméricas, resultando em uma redução no peso molecular do polímero (Naikwadi et al., 2022a; von Sonntag, 2003). Essa degradação pode ser controlada para ajustar as propriedades do polímero de acordo com a aplicação desejada. Por exemplo, a degradação controlada pode ser utilizada para reduzir a viscosidade de polímeros, tornando-os mais adequados para processos de moldagem por injeção (Naikwadi et al., 2022a; Ashfaq et al., 2020). Além disso, a irradiação gama também pode induzir modificações químicas específicas nos polímeros. A radiação ionizante pode promover reações de polimerização, introdução de grupos funcionais ou alterações nas propriedades de superfície dos polímeros (Ashfaq et al., 2020; Clough, 2001; Albano et al., 2010). Essas modificações químicas podem melhorar a adesão, a compatibilidade com outros materiais e a funcionalidade dos polímeros em diversas aplicações, como revestimentos, embalagens e dispositivos médicos (Kabanov et al., 2009; Ashfaq et al., 2020).

2.6.1 Irradiação de polímeros em solução aquosa

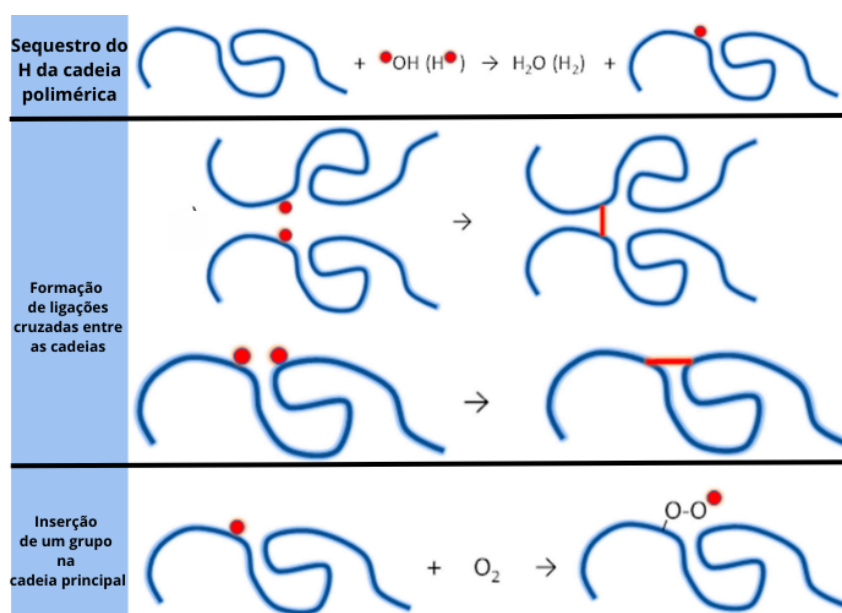
Ao descrever a interação da radiação ionizante com a matéria, são utilizados três parâmetros importantes: dose, taxa de dose e rendimento químico. A dose é a quantidade de energia absorvida por unidade de massa de matéria (em J/kg, chamada de gray - Gy na química da radiação) (Naikwadi et al., 2022a; Ashfaq et al., 2020). A taxa de dose é a dose por unidade de tempo (Gy/s) (Belloni and Spothheim-Maurizot, 2008). O rendimento químico (ou simplesmente rendimento) é o número de moles de produtos ou reagentes (moléculas, radicais, ligações cruzadas, etc.) produzidos ou consumidos por unidade de energia absorvida (mol/J). (Ashfaq et al., 2020; Matusiak et al., 2020).

Quando a radiação ionizante atinge um sistema contendo polímeros em água a fração de energia da radiação ionizante absorvida por um determinado componente do sistema irradiado é proporcional à sua densidade eletrônica, que pode ser bem estimada pela razão de peso (Ashfaq et al., 2020). Logo, se o polímero representar uma fração significativa em um sistema polímero/água, uma grande parte da energia será diretamente absorvida pelo polímero, gerando efeitos diretos já citados nos polímeros (Charlesby and Alexander, 1957; Ashfaq et al., 2020).

Em sistemas diluídos, onde o volume de água predomina na relação polímero/água,

os efeitos da radiólise são mais acentuados. A interação da radiação ionizante desencadeia reações em cascata na água em frações de nanossegundos, gerando radicais que reagem rapidamente (Charlesby and Alexander, 1957; Ashfaq et al., 2020). Na ausência de oxigênio, os principais radicais formados são as hidroxilas ($\text{HO}\cdot$) e o hidrogênio ($\text{H}\cdot$). Na presença de oxigênio, podem se formar radicais O_2 e $\text{O}\cdot$, que são extremamente reativos e podem atacar a cadeia polimérica, sequestrando hidrogênio. Com a remoção de átomos de hidrogênio, é gerado radicais livres ao longo da cadeia polimérica. Esses radicais podem interagir entre si, formando ligações cruzadas, gerando a reticulação, ou até mesmo a inserção de uma nova porção de um grupo na cadeia principal (Ashfaq et al., 2020; Matusiak et al., 2020; Naikwadi et al., 2022b). A Figura 13 ilustra esse processo de interação radicalar com a cadeia polimérica.

Figura 13: Esquema da algumas possíveis interações de um radical formado a partir da radiólise da água com uma cadeia polimérica.



Fonte adaptado: Ashfaq et al. (2020).

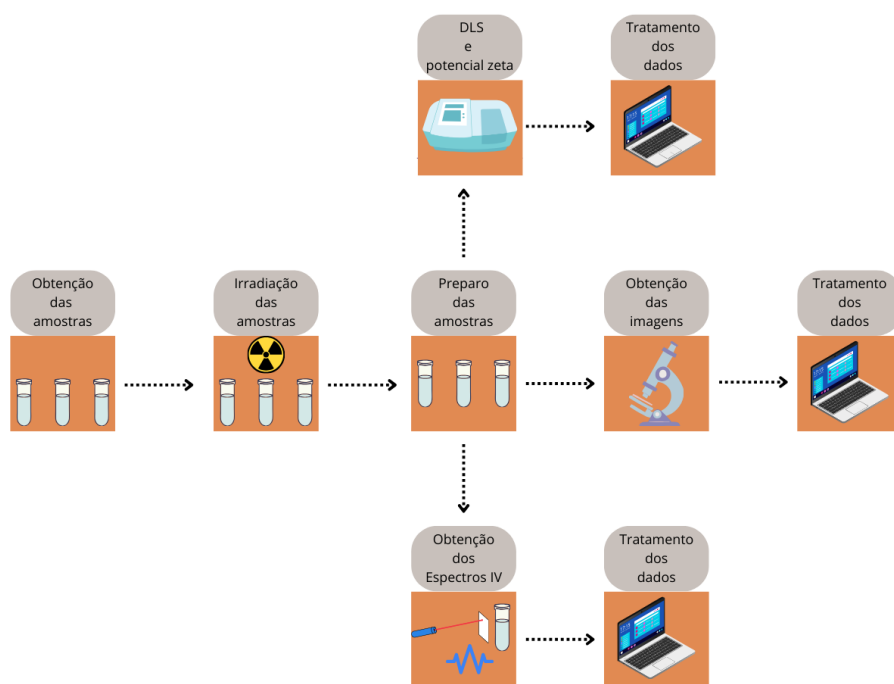
Diversos trabalhos foram reportados fazendo o uso desse efeito em sistemas poliméricos aquosos, por exemplo Sabharwal et al. (1999) em seu trabalho verificaram que o poli(éter metílico de vinil) em soluções aquosa sofre predominantemente reticulação ocasionada pela presença de radicais gerados pela hidrólise da água. Já A. Hebeish (1986) realizaram a copolimerização por enxerto de algodões parcialmente carboximetilados com estireno e ácido acrílico induzido por radiação gama. No estudo conduzido por Lattach

et al. (2013), foi realizada a síntese do poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) através da oxidação radiolítica do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) induzida por radiação gama. Os autores constataram que a síntese por radiólise gama permite uma deposição mais versátil dos polímeros em superfícies tanto condutoras quanto não condutoras, em comparação aos métodos eletroquímicos tradicionais. Ainda, no estudo de Charlesby and Alexander (1957), foi observado que em dispersões diluídas de polímeros vinílicos com concentrações abaixo de 0,3%, os efeitos predominantes da radiação gama são a degradação da cadeia polimérica. Entretanto, para concentrações mais elevadas, a reticulação torna-se o efeito predominante. Esses e outros trabalhos mostram como o uso da radiação pode ser empregada em estudos poliméricos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar a compreensão da metodologia utilizada nesta pesquisa, foi elaborado um fluxograma, apresentado na Figura 14, que ilustra de forma sequencial os principais passos do processo para a obtenção dos resultados.

Figura 14: Esquema de fluxograma da metodologia empregado no trabalho.



Fonte: Próprio autor (2024).

3.1 Materiais

A amostra empregada foi um copolímero estireno-acrílico polimerizado em fase aquosa obtida através da Resiq, Brasil. A composição química aproximada da emulsão é: 46,4% de água deionizada, 24,2% monômero de estireno, 21,3% de acrilato de butila, 1,0% de ácido acrílico, 0,7% de acrilamida, 2,4% de surfactante não-iônico nonil-fenol-(25)-etoxilado, 1,3% de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato e 1,8% de outros aditivos (solução de amônia, antiespumante à base de óleo mineral e viniltrimetoxissilano).

A emulsão apresenta estado físico líquido, de cor branca, viscosidade entre 5000-7000 cP e pH entre 8,0 à 10,0. A amostra foi irradiada e diluída tal como foi recebida.

3.2 Irradiação gama e preparação das amostras

Para a irradiação gama, a amostra foi homogeneizada em aparelho vortex-mix e distribuída em frascos de vidro transparente, fechados com tampas, cada um com um volume fixo de 5,0 ml, sendo dois frascos atribuídos para cada dose. Posteriormente, cada amostra foi submetida à radiação gama, utilizando cobalto-60 no irradiador GammaCell 220 Excel (GammaLab - UFPE, taxa de dose igual à 1,012 kGy/h), com doses que variaram de 10 a 326 kGy (10, 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 326 kGy). Após a etapa de irradiação, as amostras foram diluídas com água ultrapura (Option-Q 15 BP, Elga PureLab, condutividade = $0,03 \mu\text{S}/\text{cm}$) até uma concentração final de 2,0% p/v.

3.3 Limpeza da superfície e secagem das gotas

As lâminas de vidro foram submersas em uma solução de ácido clorídrico a 25% (v/v) e ácido nítrico a 20% (v/v) (proporção 1:1) por um período de 24 horas. Após isso, as lâminas foram lavadas com água destilada e secas com um pano de microfibras. Gotas das amostras diluídas à 2,0% p/v, com um volume de 0,2 μl foram cuidadosamente depositadas nas lâminas de vidro, utilizando uma micropipeta. Aproximadamente 200 gotas foram depositadas em cada lâmina e deixadas para evaporar em um ambiente com temperatura de $24^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $(55\% \pm 3\%)$ monitorada com um termo-higrômetro digital no modo interno por 2 horas até a realização das imagens.

3.4 Aquisição das imagens e análises

As imagens das gotas secas das amostras irradiadas e não irradiadas foram capturadas utilizando um microscópio trinocular (DI-136T, Digilab), equipado com uma câmera CMOS Thorlabs conectada via USB (UI-3240CP-C-HQ-TL), conforme poder ser observado na Figura 16. Ao todo foram analisadas cerca de 40 lâminas e adquiridas cerca de 200 imagens para cada amostra. As imagens, com resolução de 1280×1024 pixels, foram adquiridas através do aplicativo uEye Demo©, com a objetiva do microscópio ajustada para uma ampliação de 4x. Para o pré-processamento da imagens, foi desenvolvido uma

macroinstrução (macro) para compilação no FIJI/ImageJ (Schindelin et al., 2012) (verificar no apêndice A). O pré-processamento das imagens incluiu as seguintes etapas:

Figura 15: Esquema de equipamentos utilizados para a obtenção das imagens. A figura apresenta o microscópio trinocular acoplado com uma câmera CMOS Thorlabs via USB conectado com um computador.

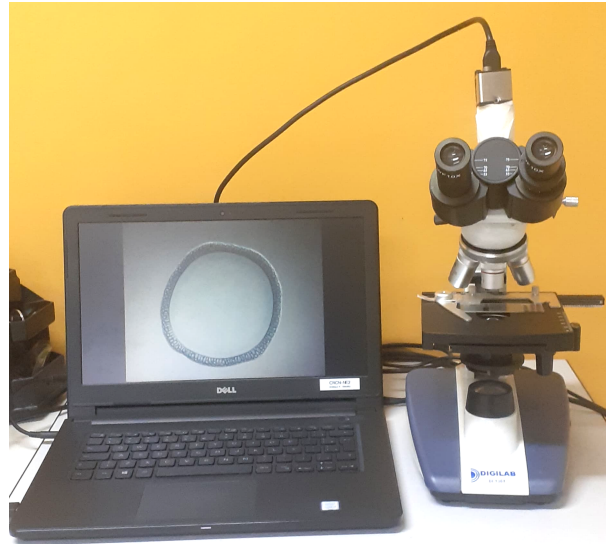
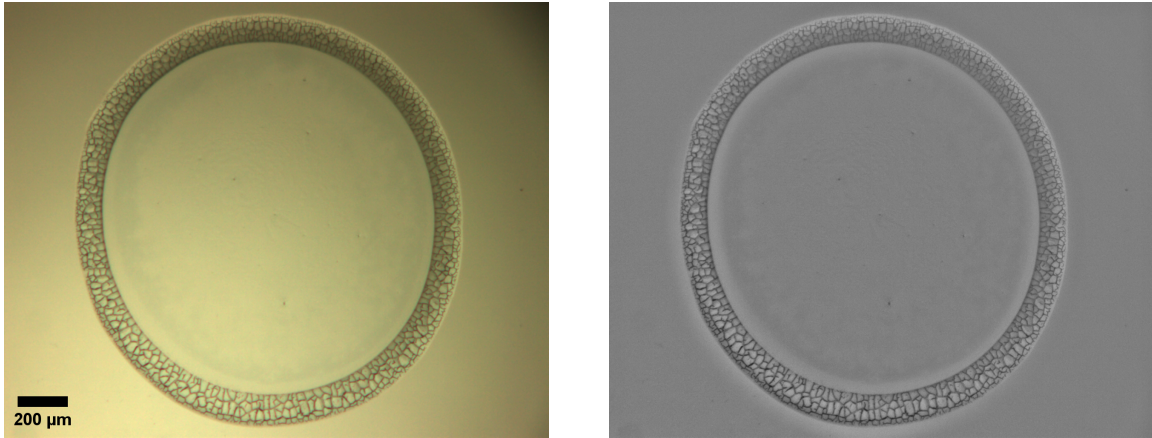


Figura 16: Fonte: Próprio autor (2024).

1. Conversão da imagem em escala de cinza (8-bit): as imagens originamente com valores de intensidade representadas por vermelho (R), verde(G) e azul(B) (RGB) foram convertidas para uma escala de cinza a partir de uma média ponderada desses 3 canais, segundo a seguinte fórmula: $Gray = 0,299R + 0,587G + 0,114B$, onde as constantes são derivadas dos padrões de cores do National Television System Committee (NTSC), que são amplamente adotados em aplicações de imagem (Pratt, 2013).
2. Aplicação de filtro para aumentar contraste e detalhes na imagem: foi aplicado um filtro de nitidez para realçar o contraste e acentuar os detalhes da imagem. Este filtro usa fatores de ponderação para substituir cada pixel por uma média ponderada da vizinhança.
3. Aplicação de um filtro para normalização local do contraste: esse algoritmo diminui a variabilidade de intensidade entre as diferentes partes da imagem a partir de um

valor limite. Na Figura 17 é possível observar como cada imagem ficou após essa etapa do processamento.

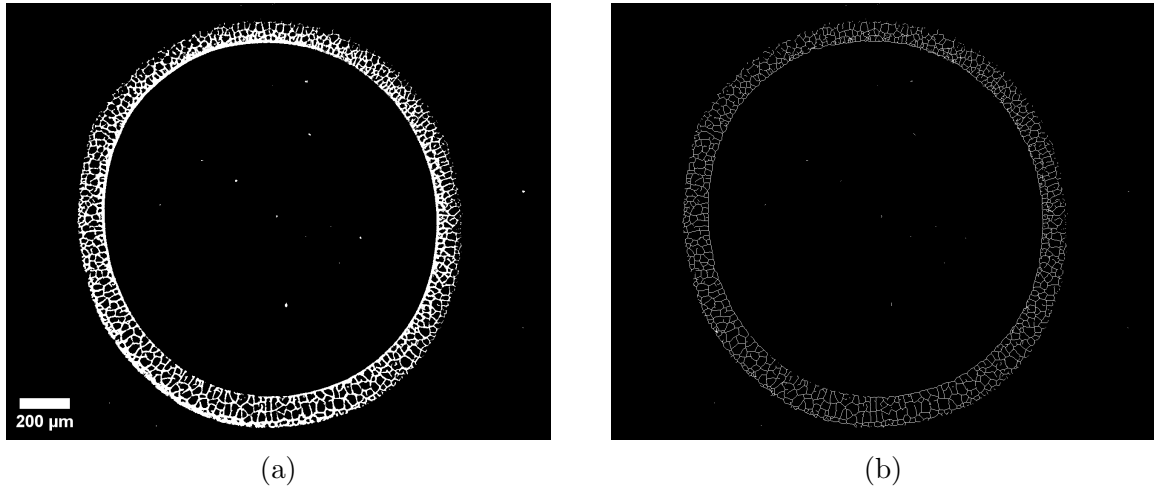
Figura 17: Imagens de gotas da amostra controle após a secagem em ambiente controlado. As imagens foram obtidas à temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 3\%$. a) Imagem em RGB. b) Imagem após os três primeiros passos do pré-processamento (Conversão da imagem em escala de cinza (8-bit), aplicação de filtro para aumentar contraste e detalhes na imagem e aplicação de um filtro para normalização local do contraste). As imagens estão na mesma escala (1280x1024).



Fonte: Próprio autor (2024).

4. Binarização: utilizando a função Make Binary, as imagens foram binarizadas. Este algoritmo utiliza um ponto de corte (*threshold*) para dividir a imagem em duas classes: o objeto de interesse e o fundo. Durante o processo, cada pixel da imagem original é comparado com o valor do ponto de corte. Se o valor do pixel for maior que o threshold, o pixel é classificado como pertencente ao objeto de interesse (representado como branco valor 1). Caso contrário, o pixel é classificado como parte do fundo (representado como preto valor 0).
5. Esqueletonização: esse algoritmo remove os pixels das bordas dos objetos da imagem binarizada, produzindo uma imagem que se assemelha a um esqueleto dos contornos. A Figura 18 mostra uma representação de como as imagens ficaram depois da etapa de binarização (Figura 18a) e esqueletonização (Figura 18b).
6. Extração das informações desejadas: a partir do plugin Analyze Skeleton (Arganda-Carreras et al., 2010), foram geradas tabelas contendo dados como o número (n_f) e a largura (μm) das fraturas e os pontos de junção para cada imagem.

Figura 18: Imagens de gotas da amostra controle após a secagem em ambiente controlado. As imagens foram obtidas à temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 3\%$. a) Imagem após a etapa de binarização. b) Imagem após esqueletonização. As imagens estão na mesma escala (1280x1024).



Fonte: Próprio autor (2024).

As medidas relacionadas ao raio da gota seca, bem como largura e área da borda, foram obtidas utilizando ferramentas de medição disponíveis no FIJI/ImageJ. Primeiramente, foi estabelecida uma relação entre os pixels das imagens e uma escala de medida métrica em mm , utilizando uma imagem capturada de uma régua de calibração de microscópio, obtida da mesma dimensão que as imagens das gotas.

Para calcular a área da borda foi desenvolvida uma técnica baseada no cálculo da área de uma coroa circular, no qual a área da coroa, neste caso a área da borda, pode ser obtida a partir da diferença entre a área dos dois círculos concêntricos. Para isso, com o auxílio do menu de seleção do aplicativo foi definida a região externa da borda dos depósitos e em seguida mensurada sua respectiva área (a_e) pelo programa (Figura 19a). Para obter a área do círculo interna foi selecionada a região interna da borda e mensurada sua área (a_i) conforme a Figura 19b. De posse dessas medidas, foi calculada a área da borda através da equação: $a_e - a_i = a_b$, onde a_b é a área da borda da gota seca (coroa circular). Com a área da borda calculada foi estabelecida a relação do número de fraturas das gotas secas pela área da borda (a_b) a partir da equação 3.1:

$$f_a = \frac{n_f}{(a_b)} \quad \left[\frac{1}{mm^2} \right] \quad (3.1)$$

Para calcular a largura da borda (W) e o raio da gota seca (R), utilizou-se a

Figura 19: Imagens de gotas da amostra controle após a secagem em ambiente controlado. As imagens foram obtidas à temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 3\%$. a) Imagem com seleção da borda externa em vermelho. b) Imagem com seleção da borda interna em vermelho. As imagens estão na mesma dimensão (1280x1024).

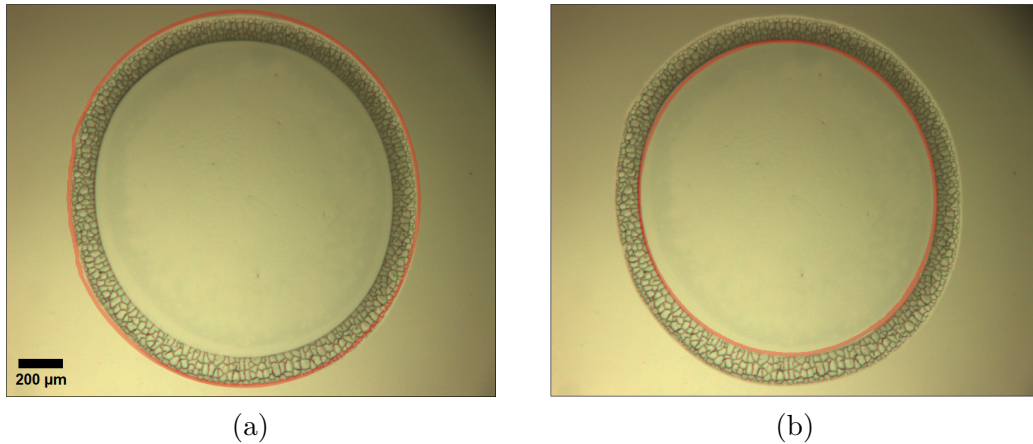
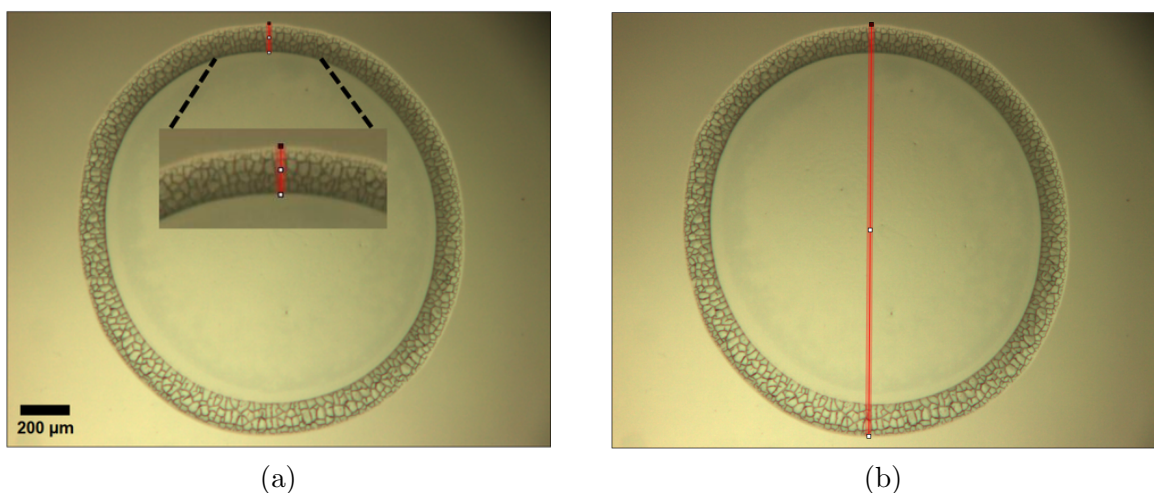


Figura 20: Fonte: Próprio autor (2024).

ferramenta de seleção do programa para traçar linhas que definissem a largura da borda e o diâmetro da gota. Em seguida, foram mensuradas, conforme pode ser observado na Figura 21. A partir dessas medições, a razão borda/raio (W/R) foi definida.

Figura 21: Imagens de gotas da amostra controle após a secagem em ambiente controlado. As imagens foram obtidas à temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 3\%$. a) Imagem com seleção em vermelho da largura da borda. O inset mostra com detalhe a seleção. b) Imagem com seleção em vermelho do diâmetro da gota seca. As imagens estão na mesma dimensão (1280x1024).



Fonte: Próprio autor (2024).

3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Para a obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM), foi utilizado o equipamento de bancada PhenomPure G6 da marca ThermoScientific. As gotas das amostras foram depositadas diretamente nos *stubs* e deixadas para secagem em ambiente com temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 5\%$ por 24 horas.

3.6 Obtenção dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para realizar a análise de infravermelho, aproximadamente 2,0 g de cada amostra não diluída foi depositada sobre uma superfície de suporte de silicone e deixada em um ambiente com temperatura de $27^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa (RH) de $57\% \pm 5\%$ para evaporação da água durante 5 dias. Ao final desse período, as amostras adquiriram uma forma de calota esférica, com uma espessura média mínima de 1,6 mm. Os espectros de infravermelho foram adquiridos através da técnica de refletância total atenuada (ATR ProOne accessory, com cristal de ZnSe e ângulo de incidência de 45° , área de contato circular de $4,9 \text{ mm}^2$) no espectrômetro FTIR-4600 da Jasco. As medições foram realizadas sobre superfície de silicone, na faixa de medição de $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, com uma velocidade de varredura de 2 mm/s e resolução de 4 cm^{-1} .

3.7 Espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta

A partir das dispersões com concentração de 2,0% (w/v), foram retiradas alíquotas e diluídas com água ultrapura à concentrações de 0,002% (w/v). Para conduzir as análises, 0,5 ml das amostras foram analisadas no instrumento Litesizer DLS 500, operando a uma temperatura constante de 25°C . O equipamento possui um laser de diodo semi-condutor de 40 mW de potência, com comprimento de onda de 658 nm e foi utilizada a aproximação de *Smoluchowski* para o cálculo da mobilidade eletroforética na determinação do potencial- ζ . Cada amostra foi submetida a três medições consecutivas para assegurar a consistência dos resultados, com o número máximo de corridas estabelecidas em 60 para a determinação do raio hidrodinâmico e em 1000 para o potencial- ζ .

3.8 Manipulação dos dados experimentais

A manipulação dos dados experimentais desse trabalho foi realizada utilizando programação em linguagem Python. Para a criação e manipulação dos dados experimentais, foram empregadas várias bibliotecas importantes e amplamente utilizadas na comunidade científica e de análise de dados. Dentre elas, destacam-se NumPy, que foi utilizada para a criação e manipulação de arrays multidimensionais e operações matemáticas. A biblioteca Pandas, utilizada para carregar, limpar, transformar e analisar os dados experimentais, utilizando suas estruturas de dados, como DataFrames. A biblioteca Matplotlib foi empregada para a criação gráficos detalhados e personalizados, facilitando a interpretação dos resultados e a comunicação visual dos achados experimentais. A biblioteca SciPy foi utilizada especialmente para a execução de algoritmos de otimização, integração, e outras operações matemáticas avançadas necessárias para a criação dos gráficos. Todos os códigos para a criação dos gráficos podem ser encontrados no apêndice B.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para responder as questões levantadas na proposta desse trabalho, foi utilizado como modelo de suspensão coloidal a emulsão aquosa de estireno-acrílica, diluída à 2% em água ultrapura. Esse tipo de emulsão é empregada em diversas aplicações tecnológicas e de fácil manuseio. Trata-se de uma emulsão formada pela copolimerização de moléculas de estireno, acrilato de butila, acrilamida e ácido acrílico (ver proporções na seção de materiais e métodos). Sendo uma emulsão em fase aquosa, o copolímero estireno-acrílica é polimerizado dentro de micelas, as quais são formadas pela auto-organização do surfactante não-iônico nonil-fenol-(25)-etoxilado, utilizado na formulação da emulsão.

Nas subseções seguintes, os resultados serão apresentados na seguinte ordem: 4.1 o efeito da radiação gama sobre o padrão de fraturas na borda da gota seca; 4.2 a caracterização por espectroscopia por infravermelho das amostras irradiadas em diferentes doses, para verificar possíveis modificações após exposição a radiação gama e 4.3 o efeito da radiação gama sobre o tamanho das micelas e a estabilidade química da emulsão.

4.1 Padrão de fraturas e irradiação gama

Figura 22: Secagem da gota da amostra controle em diferentes tempos, vista lateral com UR $55\% \pm 3\%$ e temperatura $24^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. (a) $t = 0$ s. (b) $t = 40$ s. (c) $t = 70$ s. (d) $t = 140$ s. Todas as imagens estão na mesma dimensão.

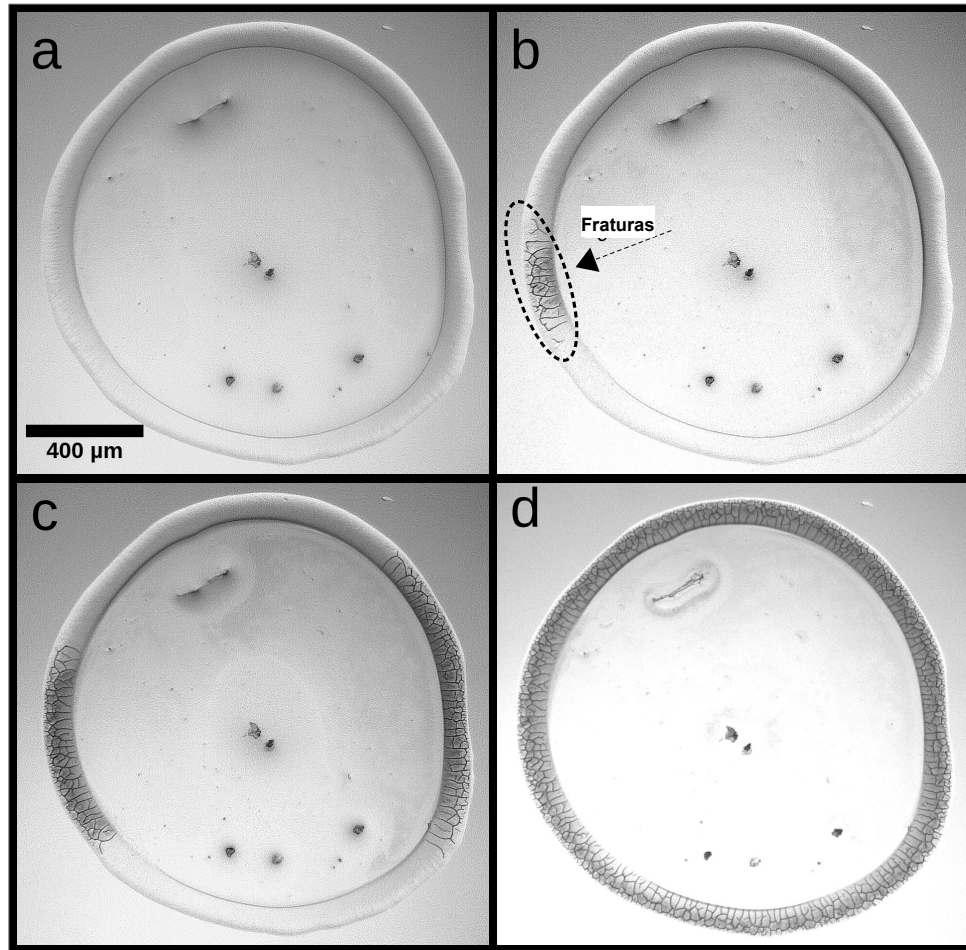


Fonte: Próprio autor (2024).

As gotas foram depositadas numa lâmina de vidro, observadas e fotografadas antes e após a secagem. Ao entrar em contato com a superfície as gotas assumiram um formato de calota esférica (Figura 22 (a)). Isso pode ser explicado devido ao comprimento do raio inicial obtido ($R_0 = 0,5 - 0,6\text{mm}$) ser bem inferior ao comprimento capilar ($k = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \cdot g}} = 2,7\text{mm}$) para uma gota de água, o que torna a atuação das forças que poderiam deformar as gotas desprezíveis (Shirtcliffe et al., 2019). A Figura 22 apresenta as fases de secagem de uma gota em diferentes tempos (t). Nela é possível notar que no $t = 140\text{s}$ ocorre a

formação de um anel de partículas, o fenômeno conhecido como efeito *coffee ring* (Lama et al., 2017a; Li et al., 2016b) e está intimamente relacionado com os padrões de fraturas.

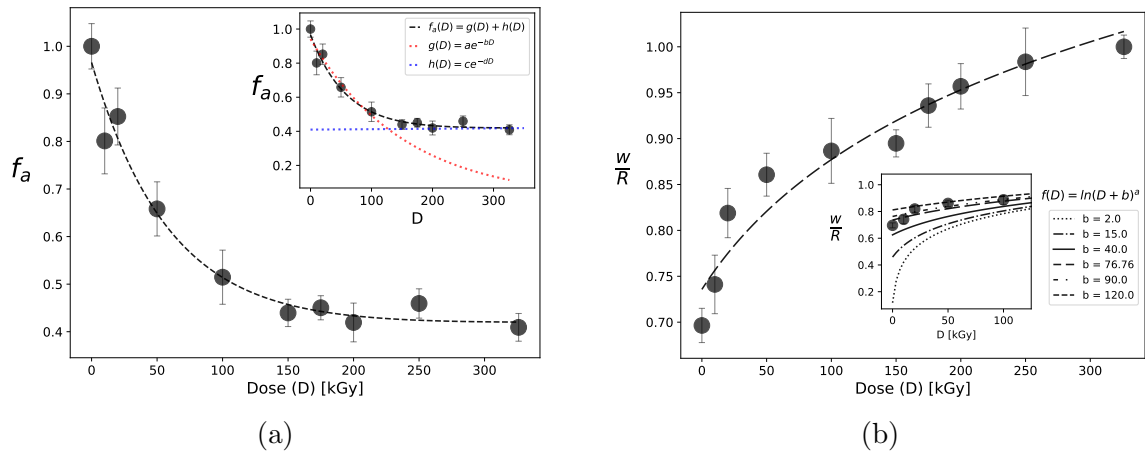
Figura 23: Imagens de microscopia óptica mostrando a formação das fraturas na borda da gota seca. As imagens foram extraídas de um filme obtido com uma taxa de igual 11,5 frames/s. (a) Imagens adquirida imediatamente antes ao aparecimento das primeiras fraturas, em $t = 140$ s. (b) $t = 140,63$ s. A elipse mostra as fraturas na borda. (c) $t = 141,71$ s. (d) $t = 185,19$ s. A barra de escala mede $400\ \mu\text{m}$.



Fonte: Próprio autor (2024).

A continuação do processo de evaporação, leva ao aparecimento de fraturas ao longo da borda da gota seca. A Figura 23 mostra uma sequência de imagens obtidas por microscopia óptica nos instantes de tempo imediatamente antes e após o aparecimento das primeiras fraturas (área circulada da Figura 23, letra (b)). A diferença de tempo entre as imagens *a* e *b* da Figura 23 é de 630 ms. Em t igual a 141,71 s, pode-se observar a propagação das fraturas ao longo da borda. A última imagem mostra o padrão de fraturas consolidado, obtida em $t \approx 185$ s, onde pode-se ver a borda completamente fraturada.

Figura 25: a) Gráfico normalizado da quantidade de fraturas na borda da gota seca em função da dose de radiação gama. A quantidade de fraturas foi calculada em relação à área da borda da gota. Cada ponto representa a média de cinco medições, realizadas em gotas diferentes. No inset, é mostrada a decomposição do ajuste bi-exponencial aos dados. Na curva representada pela linha pontilhada vermelha o coeficiente de decaimento exponencial é igual a 6×10^{-2} , enquanto na linha pontilhada azul, o coeficiente de decaimento é igual 6×10^{-5} . A barra de erro representa o desvio padrão da média. b) Gráfico normalizado da razão entre a espessura da borda do depósito em relação ao raio da gota seca, para diferentes doses de radiação gama. Cada ponto representa a média de cinco medições, realizadas em gotas diferentes. A barra de erro representa o desvio padrão da média. O inset mostra a simulação da função $f(D) = \ln(D + b)^a$, para diferentes valores de b , os quais são mostrados na legenda para cada curva específica.



Fonte: Próprio autor (2024).

fraturas na borda, o qual varia conforme a dose de radiação gama absorvida pela emulsão. As fraturas formam um padrão intrincado e se estendem ao longo de toda a borda. Pode-se ver também que a imagem da amostra controle apresenta a maior quantidade de fraturas. Com o aumento da dose de radiação gama, a quantidade de fraturas nas imagens diminui, atingindo o menor valor com a dose de 326 kGy. O padrão de fraturas observado é reprodutível e dependente das condições ambientais de umidade relativa e temperatura de evaporação, em concordância com outros trabalhos publicados anteriormente (Giorgiutti-Dauphiné and Pauchard, 2014; Lama et al., 2017b; Lama and Mondal, 2020). Essas imagens mostram que as fraturas se formam e se propagam a partir da ramificação nos pontos de junção que conectam as fraturas, formando um padrão interconectado. As Figura 24b e Figura 24c mostram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), focalizando as fraturas numa amostra não-irradiada. Pode-se verificar que as fraturas apresentam um espaçamento de $\approx 5 \mu\text{m}$, com contornos bem definidos.

A Figura 25a mostra a quantidade normalizada de fraturas (f_a) na borda da gota

seca, em função da dose de radiação gama. Para minimizar variações no valor de f_a devido a flutuações no tamanho da gota durante o processo de deposição na lâmina, a quantidade de fraturas foi calculada em relação à área da borda da gota, após completa secagem. Além disso, o gráfico foi normalizado para enfatizar a variação na quantidade de fraturas com o aumento da dose. Conforme verifica-se, o gráfico confirma a redução da quantidade de fraturas em função do aumento da dose de radiação gama. Entretanto, a quantidade de fraturas não decai mono-exponencialmente, o qual foi confirmado ao tentar ajustar os dados com uma função de decaimento exponencial. Na ausência de um modelo físico, quantitativo, que relacione as fraturas e a dose, os dados foram então ajustados com uma função não-linear bi-exponencial, conforme se vê na figura (ver inset na Figura 25a). O ajuste retornou valores aceitáveis para os parâmetros de R^2 , o qual ficou em 0,972, e resíduo igual a 0,01141. Dessa forma, assumindo que os dados se ajustam a função $f_a(D) = g(D) + h(D)$, com D sendo a dose de radiação gama, e em que $g(D)$ e $h(D)$ são duas funções exponenciais independentes do tipo ae^{-bD} , pode-se inferir que o comportamento de redução das fraturas com a dose não é mono-exponencial, e que existe uma mudança significativa na dinâmica de redução das fraturas a partir de ≈ 100 a 150 kGy. Em outras palavras, no que concerne à quantidade de fraturas, a formação segue padrões distintos para as doses antes e depois de 100 a 150 kGy. Entre zero e 100 kGy a dinâmica de formação das fraturas é mais sensível as variações nas doses de radiação gama. O coeficiente de decaimento exponencial nessa região é da ordem de $b \approx 10^{-2}$, enquanto de 150 a 326 kGy esse coeficiente é da ordem de $d \approx 10^{-5}$, uma diferença por um fator de 10^3 , e isso notadamente explica a maior variação da quantidade de fraturas observadas na faixa de dose abaixo de 100 kGy.

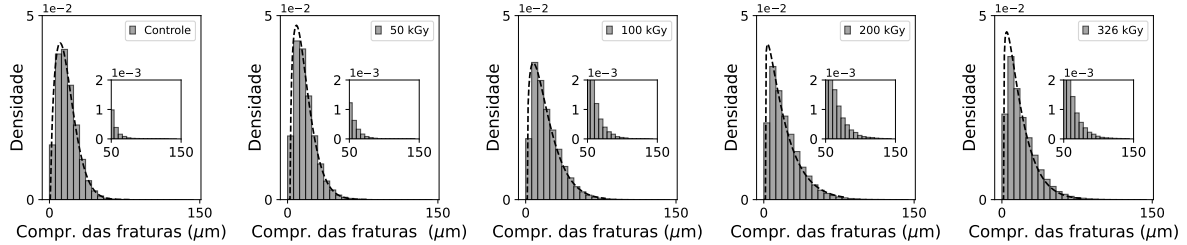
A partir da Figura 24a, é possível verificar um aumento na espessura da borda da gota seca com o aumento da dose de radiação gama. Visando quantificar esse aumento, foi calculada a razão entre a espessura da borda da gota seca pelo raio da gota ($\frac{W}{R}$, em que W é a espessura do depósito formado e R é o raio da gota) em função da dose de radiação gama. O objetivo desta análise é verificar a ocorrência de alterações nessa relação, o que pode ser um indicativo de modificações na dinâmica de deposição das micelas na borda da gota seca e do processo de gelificação da borda, devido a radiação gama. Durante o processo de secagem, vários processos físico-químicos ocorrem de forma combinada, tais como o efeito coffee ring, fluxos de Marangoni, interação partícula-partícula, transição sol-

gel, que resultam na formação, ao fim do processo de secagem, em um sólido poroelástico (Sobac and Brutin, 2011; Nakajima et al., 1981; Sögaard et al., 2023; Hamza et al., 2022). Logo, a relação $\frac{W}{R}$ depende dessa dinâmica complexa que governa a deposição do material em suspensão na borda da gota durante a secagem.

A Figura 25b mostra a evolução da relação $\frac{W}{R}$ em função da dose de radiação gama. Conforme pode-se verificar no gráfico, há um aumento mais pronunciado para doses abaixo de 150 kGy. Para valores de dose maiores, a variação em $\frac{W}{R}$ tende a um platô, sugerindo uma dose crítica (D_c) no qual valores acima não produzem mudanças drásticas na dinâmica de deposição. Essa mudança no comportamento da evolução de $\frac{W}{R}$ coincide com a região de dose em que foi observada a mudança na dinâmica da redução das fraturas na borda da gota seca em função da radiação gama, conforme apresentado anteriormente na Figura 25a. Neste gráfico os dados experimentais foram ajustados com uma função do tipo $f(D) = \ln(D + b)^a$. Nesta função, a constante a é um parâmetro de escala, enquanto o parâmetro b está relacionado com a curvatura do gráfico da função. Note que esta função cresce assintoticamente, ou seja, a partir de um determinado valor de D a taxa de variação de $f(D)$ é muito pequena.

No inset mostrado na Figura 25b, o comportamento da evolução desta função é avaliado para seis valores diferentes de b . Os gráficos mostram que a variação no valor de b é mais importante para o comportamento da função na região de dose abaixo de 150 kGy. Para valores de dose mais altos, é observado a convergência dos gráficos, independentemente do valor de b . Em outras palavras, b está relacionado com a taxa de variação de $\frac{W}{R}$, em relação a dose de radiação gama absorvida pelo material. Mais especificamente, ele pode ser interpretado como quão sensível é a alteração da dinâmica de deposição das micelas na borda da gota, durante a secagem, devido a irradiação gama, antes da dose crítica. Valores de b tendendo a zero significaria dizer que a dinâmica da deposição das partículas na borda do gota, durante a secagem, é muito sensível a pequenas variações na dose de radiação gama, antes de alcançar o valor de D_c . Para os dados experimentais, um valor de $b = 76,76$ retornou a curva que mais se ajustou aos dados ($R^2 = 0,931$ e resíduo $= 0,0063$). As curvas para valores de $b \ll 76,76$ mostram uma variação muito rápida na faixa de dose abaixo de 150 kGy. O resultado observado indica que existe uma alteração na dinâmica de deposição das micelas na borda da gota, cujo efeito é mais significativo para as amostras irradiadas com doses entre 0 - 150 kGy.

Figura 26: Gráficos mostrando a distribuição do tamanho das fraturas, L_c , em função da dose de radiação gama. Os gráficos mostrados são para a amostra não-irradiada e nas doses 50, 100, 200 e 326 kGy. Cada gráfico foi feito com dados de 200 imagens diferentes. O comprimento das fraturas esta em unidades de μm . O inset mostra a ampliação para a região de $50 < L_c < 150 \mu\text{m}$.



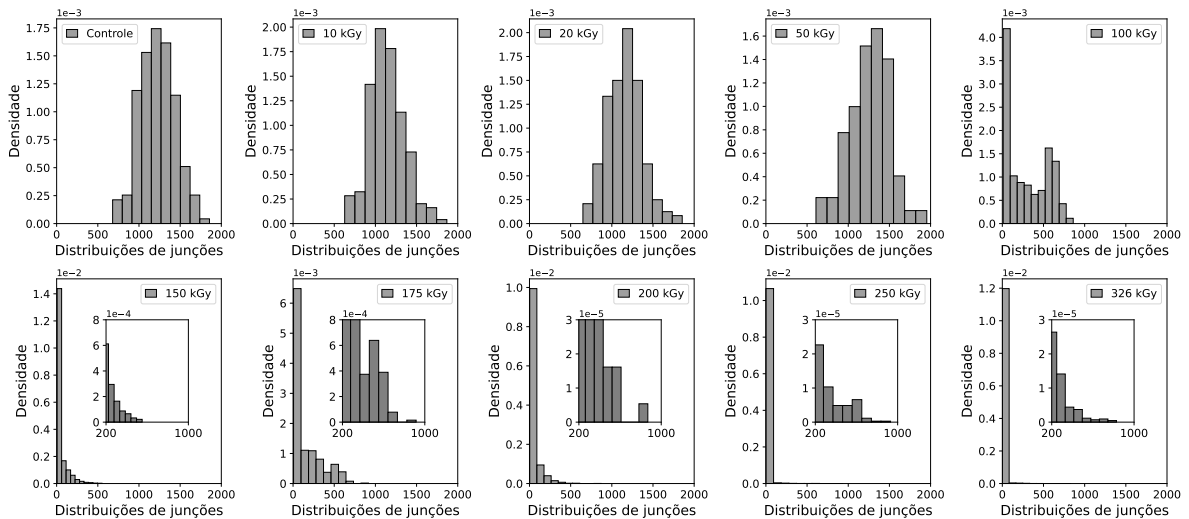
Fonte: Próprio autor (2024).

A Figura 26 mostra a distribuição do comprimento das fraturas (L_c , em μm) na borda da gota seca em função da dose de irradiação gama. Cada gráfico de distribuição foi obtido a partir de dados coletados de 200 imagens diferentes, para cada dose de radiação gama. As distribuições estão mostradas no modo densidade, o que significa que a soma de todos os componentes da distribuição é igual a 1, em todos os casos. A figura mostra a distribuição de L_c para a amostra não-irradiada, e nas doses 50, 100, 200 e 326 kGy. O comprimento é dado como o tamanho da fratura entre os pontos de junção. As distribuições foram ajustadas com uma função de densidade de probabilidade do tipo Weibull. Para todas as doses testadas, a distribuição mostra um pico de maior densidade para fraturas menores que $\approx 12 \mu\text{m}$. Na amostra não-irradiada, a maior densidade de L_c se concentra em $\approx 10 \mu\text{m}$. Com o aumento da dose de radiação gama, foi observado um deslocamento do pico para valores menores de L_c , chegando a $\approx 4,8 \mu\text{m}$ na amostra irradiada com 326 kGy. Em adição, com o aumento da dose observou-se o suavizamento do decaimento da função de distribuição a direita do pico, indicando um aumento na ocorrência fraturas maiores na borda da gota seca, em comparação com a amostra não irradiada. Os insets na Figura 26 mostram a distribuição de L_c no intervalo entre 50 - 150 μm , mostrando um aumento na densidade nesta região de tamanho de fraturas com o aumento da dose.

A Figura 27 mostra gráficos da distribuição do número de junções (J_p) nos padrões de fraturas em função da dose de radiação gama absorvida pelo material. Junções são os pontos que conectam duas ou mais fraturas. Cada distribuição foi feita com 200 imagens

diferentes para cada condição de dose de irradiação gama. Assim como na Figura 26, as distribuições estão mostradas no modo densidade. A distribuição da amostra controle segue uma função de densidade de probabilidade do tipo normal, com intervalo entre $\approx 800 - 2000$, e apresentando um pico máximo de em ≈ 1300 junções. Comportamentos semelhantes são observados nas distribuições para as amostras irradiadas com as doses 10, 20 e 50 kGy. A partir de 100 kGy, foi observado uma forte mudança na forma da distribuição, com um deslocamento do intervalo da quantidade de junções nessas amostras para a região entre 0 e ≈ 900 . Para as amostras nessa condição, a fração de fraturas isoladas, sem conexão com outras fraturas, aumenta, de modo que a distribuição de junções mostra um pico máximo no intervalo entre 0 - 85, e uma segunda região de máximo entre 500 - 670. A partir de 150 kGy em diante, o formato da distribuição muda novamente, indicando o aparecimento de muitas fraturas isoladas. Esse resultado mostra que não apenas ocorre a diminuição das fraturas nas amostras irradiadas, mas que também ocorre uma mudança na conectividade entre as fraturas, indicando uma diminuição na ramificação da fraturas durante o processo de formação.

Figura 27: Gráficos mostrando a distribuição dos pontos de junções de fraturas, J_p , que ocorrem entre três ou mais fraturas em função da dose de radiação gama. Os gráficos mostrados são para a amostra não-irradiada e nas doses 10, 20, 50, 100, 150, 175, 200, 250 e 326 kGy. O inset mostra a ampliação das distribuições para densidades de J_p abaixo de 0,08%.



Fonte: Próprio autor (2024).

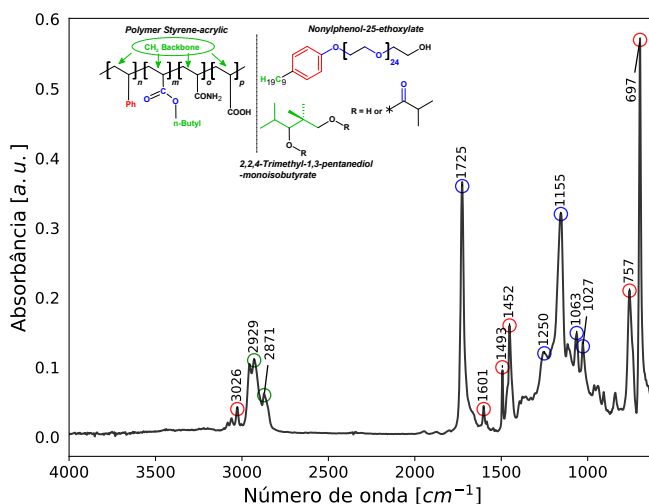
4.2 Análise por infravermelho (FT-IR)

Para investigar possíveis alterações na composição química da emulsão devido à radiação gama, foram conduzidas análises de infravermelho nas amostras irradiadas após a secagem. Tendo em vista que a análise por infravermelho revela a presença de grupos funcionais, esta técnica foi utilizada de forma qualitativa, através da comparação com o espectro de infravermelho de uma amostra não-irradiada. Ainda, vale ressaltar que o espectro representa a absorção de todas as moléculas presentes na emulsão após secagem, ponderada pela fração de cada constituinte. Sendo assim, é importante mencionar que o espectro será dominado pela contribuição da absorção dos grupos funcionais das moléculas presente em maior quantidade na emulsão. Neste sentido, é de se esperar que o espectro seja dominado pela contribuição da absorção dos grupos funcionais do copolímero estireno-acrílico, uma vez que o mesmo representa $\approx$ de 88% da composição química após a secagem da gota. Outras moléculas de interesse são o nonylphenol-25-ethoxylate (EO-25) ($\approx$ 4%) e o 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (TMPD-MIB) ($\approx$ 2%).

A Figura 28 mostra o espectro de infravermelho da amostra não-irradiada, na faixa de número de onda que contém as absorções dos grupos funcionais mais significativos. O gráfico está plotado em absorbância em função do número de onda, logo os picos de absorção observados no espectro representam absorções máximas associadas aos grupos característicos. Conforme evidenciado na Figura 28, na região de baixo número de onda são observadas as bandas características de anéis aromáticos, referentes as ligações C-H, com picos em 697, 757 e 839 cm^{-1} (Silverstein et al., 2005). Além desses, pode-se observar também os picos em 1452, 1493, 1601 e 3026 cm^{-1} , os quais podem ser atribuídos às funções C=C e C-H do anel aromático (Silverstein et al., 2005).

Na região compreendida entre 1000 e 1300 cm^{-1} , os picos podem ser atribuídos tanto as deformações C-O dos ésteres presentes no copolímero e no TMPD-MIB, gerados pelas vibrações assimétricas acopladas do tipo: O-C-C e C-C(=O)-O, bem como a deformação axial assimétrica C-O-C de grupos éteres alifáticos, os quais podem ser observados na estrutura química do surfactante EO-25 (Pavia et al., 2015). O pico intenso 1725 cm^{-1} pode ser atribuído ao grupo funcional C=O, presente na estrutura química das moléculas mostradas (Pavia et al., 2015). São observados ainda dois picos situados em 2871 e 2929 cm^{-1} , os quais podem ser atribuídos aos grupamentos metileno ($-\text{CH}_2$) e metila ($-\text{CH}_3$), respectivamente (Silverstein et al., 2005). Os picos de absorção des-

Figura 28: Espectro de infravermelho da gota seca, não-irradiada com raios gama. No inset são mostradas as estruturas químicas das moléculas de maior contribuição para o espectro de infravermelho: o copolímero estireno-acrílico ($\approx$ de 88%), o nonylphenol-25-ethoxylate ($\approx$ 4%) e o 2,2,4-trimethyl-1,3-pentenediol monoisobutyrate ($\approx$ 2%). Os grupos funcionais de interesse foram marcados em azul, vermelho e verde, para facilitar a associação do tipo do grupo funcional com a região de absorção, os quais podem ser correlacionados com as regiões circuladas do espectro. Os acrônimos Ph e n-Butyl representam , respectivamente, grupo fenila e grupo n-butila. Os índices n , m , o e p representam a proporção de cada unidade monomérica na estrutura do copolímero.

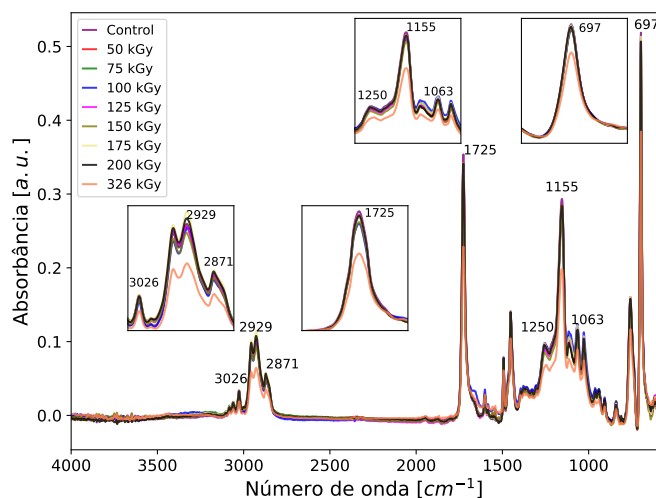


Fonte: Próprio autor (2024).

tacados no espectro podem indicar a presença de segmentos de poliestireno (PS) e de poliacrilato de butila (PBA), presentes na estrutura do composto, quando comparado com a atribuição química em espectros de outros trabalhos (Naser et al., 2018b; Hu et al., 2015; Francisco-Vieira et al., 2019b). Por outro lado, não foram identificados picos associados aos grupos específicos dos monômeros de acrilamida ($-\text{CONH}_2$) e ácido acrílico ($-\text{COOH}$). Isso pode ser explicado pela baixa proporção relativa desses monômeros para a composição do química do copolímero, que é de 1,45% para a acrilamida e de 2,24% para o ácido acrílico.

Quando comparamos o espectro da amostra não-irradiada com os espectros obtidos das amostras irradiadas, em diferentes doses, observamos que não ocorreram mudanças visíveis, em todas as regiões do espectro. A Figura 29 apresenta os espectros das amostras previamente irradiadas nas doses de 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 e 326 kGy. Apenas na dose de 326 kGy é que foi possível observar uma redução na absorção de alguns picos característicos dos grupamentos metila, metileno, carbonila de ésteres e no grupamento fenila.

Figura 29: Espectro de infravermelho da gota seca, após irradiação da emulsão com radiação gama nas doses 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 e 326 kGy. No inset são mostradas as ampliações das regiões de interesse do espectro de infravermelho.



Fonte: Próprio autor (2024).

Essa diminuição na absorção para esses picos sugere uma possível quebra das ligações químicas associadas com esses grupamentos na cadeia polimérica por ocasião da irradiação. Em outras palavras, apenas a partir de 326 kGy a fração de moléculas do copolímero alteradas pela radiação gama se torna relevante, do ponto de vista da quantidade, para que seja possível observar alterações no espectro de infravermelho. Abaixo desse valor, não é possível observar mudanças uma vez que o espectro fica dominado pela contribuição da fração não alterada pela irradiação gama.

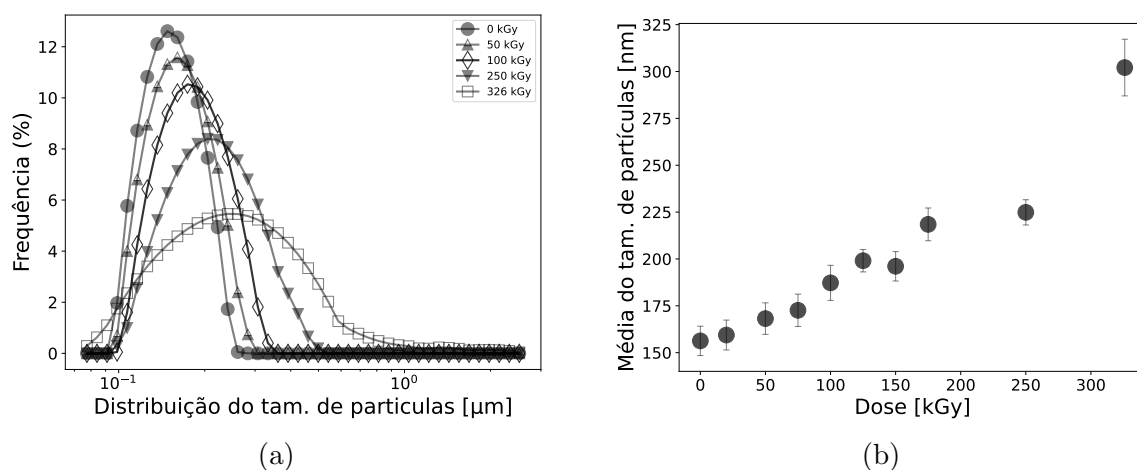
Para interpretar o resultado observado no espectro de infravermelho, é necessário considerar a distribuição de massa dos principais componentes da emulsão durante a irradiação gama; nesse caso, as moléculas de água (aproximadamente 46%, p/p), os monômeros que compõem o polímero (aproximadamente 47%, p/p) e os surfactantes (aproximadamente 2%, p/p); e a susceptibilidade da emulsão aos efeitos diretos e indiretos da radiação gama. O copolímero estireno-acrílico na emulsão está localizado dentro das micelas, as quais estão estabilizadas pelo surfactante EO-25, localizadas na superfície micelar. O grupamento polar do surfactante está em contato com a fase aquosa da emulsão, enquanto a parte apolar está direcionada para dentro da micela, em contato com o copolímero. Na aproximação de emulsões diluídas ($\frac{[\text{polímero}]}{[\text{água}]} \ll 1$), a maior probabilidade de interação dos fótons gama seria com a fase aquosa da emulsão, devido à maior quantidade de água na formulação. Nesse caso, os produtos gerados a partir da radiólise da água

desempenhariam um papel crucial no efeito final da exposição à radiação gama (Ashfaq et al., 2020; Sun and Chmielewski, 2017). Entretanto, na formulação da emulsão utilizada neste trabalho, a fração total de monômeros utilizada na polimerização do copolímero é de aproximadamente 47% da massa total da emulsão. Nesse caso, a quantidade de polímero se torna relevante e a aproximação dos efeitos da radiação gama em meios diluídos não mais se aplica. Segundo Ashfaq et al. (2020), a quantidade de energia de radiação gama depositada no polímero se torna relevante quando a relação de massa $\frac{[\text{polímero}]}{[\text{água}]}$ é suficientemente alta.

Sendo assim, tanto os efeitos diretos quanto indiretos da radiação gama sobre o material devem ser considerados na interpretação do resultado por espectrometria de infravermelho. Os efeitos diretos podem provocar quebra de ligações e reticulação da rede polimérica (Porubská, 2016). No caso dos efeitos indiretos, de todas as espécies geradas pela radiólise da água, os radicais $\text{H}\cdot$ e $\text{HO}\cdot$ são os mais importantes do ponto de vista de provocar possíveis alterações estruturais (Von Sonntag et al., 1981; El-Bagory, 2007). Esses radicais possuem um tempo de vida da ordem de nanossegundos, conforme reportados em outros trabalhos (Hrycay and Bandiera, 2015; SIES, 1993; Hutchinson, 1957). Assumindo que os radicais formados se distribuem no meio por um processo do tipo random walk, o seu deslocamento médio após formação no meio, considerando o tempo de vida, pode ser estimado aplicando a expressão $\langle l \rangle = \sqrt{6D_c\tau}$ (Berg, 1993), em que $\langle l \rangle$ é o deslocamento médio (nm), D_c é o coeficiente de difusão (cm^2/s) e τ (ns) é o tempo de vida dos radicais formados. Assumindo que D_c é da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Hutchinson, 1957), obtém-se um valor de $\approx 3.4 \text{ nm}$ para o deslocamento médio dos radicais formados. Fazendo uso de dados tabelados de comprimentos e ângulos das ligações químicas C-C, C-H, C=C e C-O (Orpen et al., 1994), o comprimento linear de cada molécula do surfactante EO-25, que envolve as micelas, foi estimado como sendo da ordem de $\approx 10 \text{ nm}$. Essa distância é muito maior que o deslocamento médio estimado para os radicais formados pelo efeito indireto da radiação gama, e dessa forma os radicais não conseguiriam alcançar o interior das micelas para reagir com o copolímero. Em outras palavras, a maior parte dos radicais formados pela radiólise da água reagem especificamente entre si, no local de formação, ou com a porção mais externa dos surfactantes, podendo alterar a estabilidade da emulsão. Conclusão semelhante foi reportada por Valdés-Díaz et al. (2007) ao investigar os efeitos da radiação gama sobre o surfactante nonylphenol-9.5-ethoxylate

(EO-9.5). Segundo os autores, o arranjo da parte polar do surfactante limita o acesso dos radicais formados ao interior da micela. Note que o surfactante utilizado aqui neste trabalho é cerca de 2.5 vezes maior que no trabalho de Valdés-Díaz et al. (2007), uma vez que aqui o valor de n na porção n -ethoxylate é igual a 25. Em outras palavras, o efeito protetor seria muito mais significativo, tendo em vista a maior distância entre a parte polar em interação com as moléculas de água e a parte apolar, onde se localiza o copolímero. Em outro trabalho, El-Bagory (2007) relataram o efeito protetor exercido por surfactantes catiônicos, aniônicos e não iônicos frente a radiação gama em micelas contendo cortisone. Como a contribuição dos surfactantes para o espectro de infravermelho é muito pequena, devido a concentração deste na emulsão, o resultado do espectro de infravermelho fica dominado pela contribuição das vibrações do copolímero estireno-acrílico. A ausência de alterações no espectro de infravermelho até 326 kGy confirmam o efeito protetor das micelas sobre o copolímero.

Figura 30: a) Gráfico mostrando a distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos das partículas das emulsões (μm) em função da frequência de ocorrência (%). As distribuições são para as amostras controle, 50, 100, 250 e 326 kGy. O eixo x está na escala logarítmica. b) Gráfico mostrando a média do tamanho de partículas em função da dose de radiação gama. O gráfico mostrado são para a amostra não-irradiada e as doses de 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250 e 326 kGy. As médias foram obtidas a partir da média de três medições para cada amostra.



Fonte: Próprio autor (2024).

4.3 Tamanho de partícula e potencial zeta

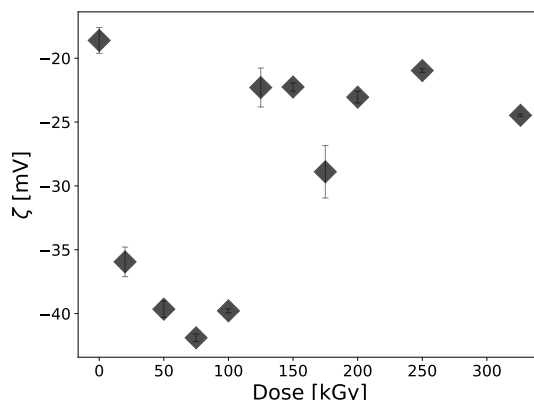
A fim de investigar possíveis alterações no tamanho das micelas e o impacto da radiação na distribuição de cargas das mesmas, foram realizadas análises de DLS e potencial- ζ nas amostras diluídas a 0,002% (p/v). A Figura 30a mostra a distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos da amostra não-irradiada e das amostras irradiadas com 50, 100, 250 e 326 kGy. Nota-se que a distribuição do tamanho das partículas na amostra não-irradiada apresenta uma dispersão de tamanhos estreita quando comparada as demais, no entanto, com o aumento da dose de radiação, a variância da distribuição aumenta, tornando-a mais larga. Em outros termos, a medida que a dose de radiação aumenta a distribuição do diâmetro hidrodinâmico das micelas presentes nas emulsões torna-se mais dispersa, abrangendo tanto valores menores quanto valores maiores de tamanhos.

Ainda na Figura 30a, é possível notar um deslocamento do valor médio do tamanho das partículas, que aumenta à medida que a dose de radiação cresce, movendo-se para a direita na distribuição. Isso pode ser melhor verificado na Figura 30b, que apresenta o gráfico da média do tamanho de partículas para a amostra não-irradiada e as amostras de 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250 e 326 kGy. Nele, é possível notar que o valor médio do tamanho das partículas apresenta um crescimento com o aumento da dose, partindo de ≈ 160 nm, na amostra controle, indo até ≈ 300 nm na amostra de 326 kGy.

Para uma compreensão mais aprofundada do comportamento observado nas Figura 30a e Figura 30b, se faz necessário analisar os resultados apresentados na Figura 31, a qual mostra a média das medições do potencial- ζ para a amostra não irradiada e para as amostras irradiadas com doses de 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250 e 326 kGy. Neste gráfico os valores do potencial- ζ são dados em mV. Quanto mais distante de zero mV, maior é a estabilidade da suspensão. No gráfico, observa-se que o valor absoluto do potencial- ζ aumenta cerca de 23.0 mV, da amostra controle até a dose de 75 kGy ($|\zeta_{75kGy} - \zeta_{control}| = 23.0$ mV). Entre as doses de 100 e 125 kGy, o potencial- ζ volta a diminuir, alcançando o valor de -23.0 mV, e esse valor permanece aproximadamente sem alterações até a dose de 326 kGy.

Os resultados observados na Figura 31, em conjunto com os das Figura 30a e Figura 30b, sugerem uma possível coalescência entre as micelas nas emulsões entre 100 e 150 kGy, possivelmente causada por alterações nas moléculas do surfactante utilizado, o que leva a redução da estabilidade da emulsão. A alteração no potencial- ζ observada na Figura 31

Figura 31: Gráfico mostrando a média do potencial- ζ em função da dose de radiação gama. O gráfico mostrado são para a amostra não-irradiada e as amostras com doses de 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250 e 326 kGy. As medidas foram obtidas a partir da média de três medições para cada amostra.



Fonte: Próprio autor (2024).

indica que a magnitude das cargas ao redor das micelas varia com a dose de radiação gama aplicada, e isso pode ter um impacto na estabilização da emulsão. Trabalhos anteriores já relataram o efeito da radiação gama sobre surfactantes, e reportaram a diminuição da capacidade de estabilizar as micelas (Rácz et al., 2017; Valdés-Díaz et al., 2007). Em última análise, a redução na estabilidade resulta na coalescência, e conseqüentemente, no aumento do tamanho das micelas (Jin et al., 2021).

Além disso, a maior dispersão observada nas distribuições de tamanho de partículas (Figura 30a) pode ser entendida pela variabilidade na resposta das micelas ao campo de radiação. Tendo em vista a natureza probabilística da interação dos fótons gama com os constituintes da emulsão, é de se esperar que as alterações nas micelas sejam também variadas. Em outros termos, à medida que a dose de radiação aumenta, existe uma maior probabilidade de que algumas micelas sejam alteradas de maneira a formar micelas de tamanho menores, enquanto outras se agreguem devido a coalescência. Todo esse processo ocorrendo ao mesmo tempo. Como resultado, a distribuição de tamanho das partículas torna-se mais ampla e diversificada, refletindo essa mistura de micelas menores e maiores.

Esses resultados ajudam a compreender as observações feitas nos experimentos sobre o efeito da radiação gama na formação dos padrões de fraturas na borda das gotas secas analisadas neste trabalho. A maior dispersão na distribuição do tamanho das micelas

influencia diretamente a dinâmica de secagem e o agrupamento de partículas durante o processo de evaporação. Partículas com tamanhos distintos podem se separar e se auto-organizar na borda do depósito conforme seus tamanhos, como descrito por (Tak-Sing et al., 2011). Durante essa auto-organização na borda do depósito, o empacotamento das micelas para formar uma estrutura densa, dependerá da distribuição dos tamanhos das micelas presentes. Logo, a depender da dinâmica desse empacotamento, o depósito consistirá de uma rede de micelas mais densamente agrupadas, em que a fração do volume de espaço não ocupado pelas micelas será menor, em comparação com um depósito menos denso, formado por micelas maiores, com mais espaço entre elas.

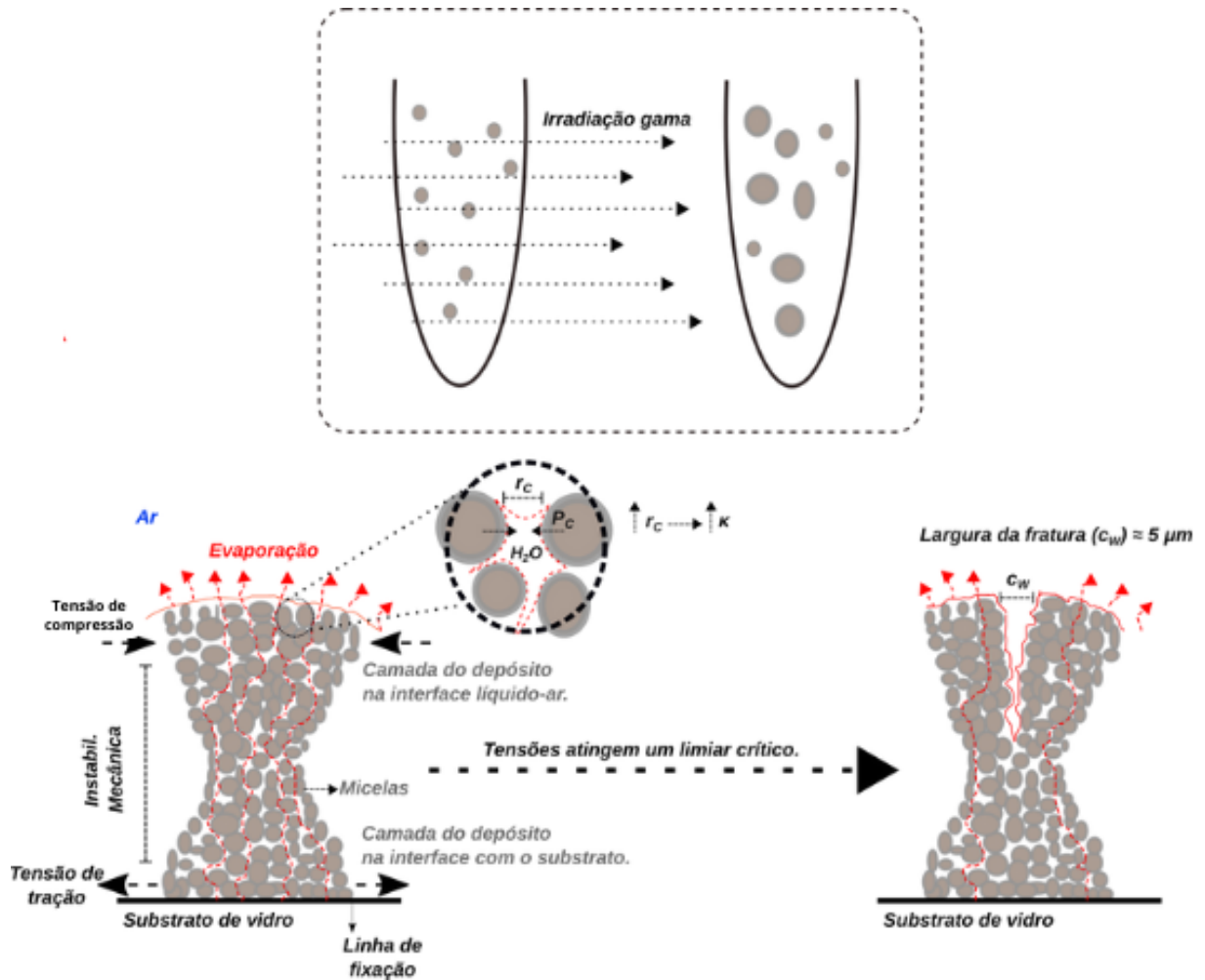
A formação dessa microestrutura gera microcanais que conectam a rede de micelas formada na borda da gota seca, influenciando a permeabilidade (κ) do depósito a evaporação da água (Hennessy et al., 2022). Esses microcanais desempenham um papel importante na geração das fraturas, já que a dimensão dos mesmos está relacionada com a pressão capilar (P_c) através da relação $P_c = \frac{2\gamma}{r_c}$, em que γ é a tensão interfacial entre as micelas e a água, e r_c é o raio do poro (Kumar et al., 2023). Conforme a evaporação progride e a fração de volume das partículas (Φ) aumenta, a gota da emulsão passa por uma transição sol-gel, formando um material poroelástico (Sobac and Brutin, 2011; Nakajima et al., 1981).

Nesse estágio, a pressão capilar tem um papel importante pois ela induz uma contração na rede de micelas formada no depósito, afim de manter o processo de evaporação e a minimização da energia do sistema. Essa contração puxa a água residual que ainda existe dentro do depósito para a região de interface do material com o ar. Ocorre que, com a contínua secagem, a contribuição das camadas mais internas do depósito que não contraem, devido a interação com o substrato de vidro e a linha de fixação localizada no ponto triplo da interface ar-água-substrato, começa a ser importante para o balanço de forças que governam a dinâmica de deposição das micelas na borda. Inicia-se uma disputa entre a parte da rede de micelas que contrai, criando uma tensão de compressão, e a parte que esta fixa no substrato, que gera uma tensão de tração, de modo que tensões oriundas dessa instabilidade mecânica são criadas (Lama and Mondal, 2020; Hennessy et al., 2022). Quando essas tensões atingem um nível crítico, o sistema não mais consegue suportar a energia associada a essas tensões e então o sistema começa a fraturar, como uma forma de liberar a energia acumulada. Note que as fraturas formadas favorecem a

evaporação da água residual uma vez que o espaço gerado pelas fraturas tem uma largura de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$ (ver Figura 24b), muito maior que o diâmetro esperado para os microcapilares. Sendo assim, o padrão de fraturas para emulsões com maior distribuição de tamanhos de partículas tendem a apresentar uma menor quantidade de fraturas na borda da gota seca, quando comparadas a aquelas com menor distribuição de tamanhos. O esquema apresentado na Figura 32 ilustra os processos físico-químicos descritos acima.

A distribuição de tamanhos também impacta a relação $\frac{W}{R}$. Gotas secas de emulsões contendo micelas com uma ampla variação de tamanhos resultam em bordas mais largas devido a essa auto-organização, e isso ajuda a entender o aumento no valor da relação

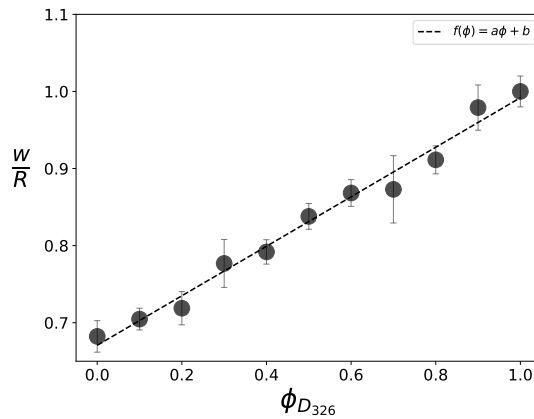
Figura 32: A figura apresenta um esquema ilustrado mostrando o efeito da radiação gama sobre o tamanho das micelas na emulsão estireno-acrílica e a formação das fraturas como resultado de instabilidades mecânicas. a) P_C = pressão capilar, b) r_C = raio do microcapilares, c) κ = permeabilidade da rede de microcanais.



Fonte: Próprio autor (2024).

$\frac{W}{R}$, como relatado na seção 4.1. O gráfico mostrado na Figura 33 apresenta a variação da razão $\frac{W}{R}$ em função da composição de uma emulsão preparada pela mistura entre uma amostra não-irradiada (ϕ_{D_0}), e uma amostra irradiada com 326 kGy ($\phi_{D_{326}}$). Em outras palavras, sendo $\phi_f = \phi_{D_0} + \phi_{D_{326}}$, em que ϕ_f é o volume final após a mistura, e adicionando a restrição de $\phi_f = 1,0$ em todas as amostras preparadas, a figura mostra como a razão $\frac{W}{R}$ varia com o aumento da proporção da fração de volume da amostra irradiada com 326 kGy. Essas duas amostras foram escolhidas por apresentarem a maior diferença na variação da dispersão dos tamanhos. O gráfico mostra um comportamento linear na relação $\frac{W}{R}$ com o aumento da fração de volume da amostra irradiada a 326 kGy. Note que esse comportamento linear é diferente daquele mostrado na Figura 25b. Isso pode ser explicado porque neste caso as amostras foram preparadas através de um processo de diluição linear, em que a fração de volume das duas amostras, ϕ_{D_0} e $\phi_{D_{326}}$, com suas respectivas distribuições de tamanho já definidas, foram variadas de forma controlada visando a preparação da composição do volume final. A radiação gama, por outro lado, produz um efeito não-linear devido à sua natureza de interação probabilística. Esse resultado confirma que o processo de auto-organização das micelas durante o processo de secagem é dependente da distribuição de tamanhos da micela, impactando a formação de fraturas e a espessura da borda da gota após a secagem.

Figura 33: Gráfico normalizado da razão entre a espessura da borda do depósito em relação ao raio da gota seca, para diferentes frações de volume de 326 kGy. Cada ponto representa a média de cinco medições, realizadas em gotas diferentes. A barra de erro representa o desvio padrão da média. A legenda mostra a função linear $f(\phi) = a\phi + b$, onde ϕ é a fração de volume da amostra de 326 kGy.



Fonte: Próprio autor (2024).

5 CONCLUSÕES

Este estudo examinou os efeitos da radiação gama sobre uma emulsão aquosa estireno-acrílica, observando mudanças no padrão de fraturas da gota seca. A análise revelou que o aumento da dose de radiação gama reduziu a quantidade de fraturas na borda da gota e provocou o aumento da espessura da borda após a secagem. O resultado da diminuição das fraturas em função da dose de radiação gama foi ajustado com uma função biexponencial, o qual revelou uma mudança na dinâmica de redução das fratura a partir de 100 a 150 kG. Essa faixa de dose também se mostrou relevante na análise do aumento da espessura da borda, uma vez que houve uma redução significativa na taxa de variação da razão $\frac{W}{R}$ nessa região.

Os resultados também mostraram que doses crescentes de radiação gama levam a um aumento na ocorrência de fraturas maiores, com comprimento da ordem de tamanho da espessura da borda. Além disso, houve uma redução na quantidade de junções entre as fraturas, notadamente a partir de 150 kGy, indicando uma redução na ramificação do padrão de fraturas.

A análise por espectrometria de infravermelho revelou mudanças significativas apenas a partir de 326 kGy, onde se observou uma redução na absorção dos picos associados a grupos funcionais dos grupamentos metila, metileno, carbonila de ésteres e no grupamento fenila, indicando a degradação de ligações químicas no copolímero. Esse resultado evidencia um efeito protetor das micelas, pelo qual os radicais formados pela radiólise da água, devido ao efeito indireto da radiação gama, não conseguem alcançar o interior das micelas para interagir com o copolímero estireno-acrílica, sendo capturados pela parte polar dos surfactantes. Portanto, os efeitos diretos são os principais responsáveis pelas alterações observadas.

Os resultados das medições realizadas para inferir sobre o potencial- ζ e o tamanho das micelas mostraram comportamentos interessantes com o aumento da dose de radiação gama. Tanto o valor médio quanto as distribuições de tamanho aumentaram com o aumento da dose. Os resultados do potencial- ζ mostraram que a partir de 100 kGy, a emulsão perde estabilidade, o que pode levar a efeitos de coalescência entre as micelas. As modificações nos padrões de fraturas foram interpretadas a luz dos resultados do potencial- ζ e tamanho das micelas. Foi examinada a relação entre o tamanho das micelas

e a formação da microestrutura na borda da gota seca durante a evaporação da água, e a influência dessa microestrutura sobre os processos que levam a instabilidade mecânica do depósito. Micelas menores formam depósitos mais densos, o que prejudica a permeabilidade à evaporação da água. Instabilidades mecânicas surgem a partir da disputa entre as tensões de compressão e tração que ocorrem no depósito, que fratura para liberar a energia acumulada. Micelas maiores produzidas pela interação com a radiação alteram a dinâmica de empacotamento, melhorando a permeabilidade à evaporação e aliviando as tensões formadoras de fraturas. O resultado é a diminuição das fraturas após secagem da gota.

Este estudo contribui para a compreensão dos efeitos da radiação gama em emulsões em fase aquosa de polímeros. Os resultados trazem novas evidências experimentais sobre a dinâmica de deposição das micelas em gotas secas e aborda a questão da estabilidade de emulsões em fase aquosa frente a radiação gama. Os resultados reportados mostram uma relação entre o padrão de fratura e a dose absorvida, o qual pode ser aproveitada, em trabalhos futuros, utilizando técnicas de aprendizado de máquina aplicada ao reconhecimento de padrões para o desenvolvimento de novas abordagens na dosimetria de altas doses de radiação gama.

REFERÊNCIAS

- A. Hebeish, A. H. Zahran, A.R.A.M.E., 1986. Modification of partially carboxymethylated cotton via crafting with acrylic acid and styrene using gamma radiation. Wiley 32, 6237–6257. doi:10.1002/app.1986.070320808.
- Albano, C., Perera, R., Silva, P., 2010. Effects of gamma radiation in polymer blends, in composites with micro and nano fillers and in functionalized polyolefins. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 30, 3–27. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:56370668>.
- Arganda-Carreras, I., Fernández-González, R., Muñoz-Barrutia, A., Ortiz-De-Solorzano, C., 2010. 3d reconstruction of histological sections: Application to mammary gland tissue. Microscopy research and technique 73, 1019–1029. doi:10.1002/jemt.20829.
- Ashfaq, A., Clochard, M.C., Coqueret, X., Dispenza, C., Driscoll, M.S., Ulański, P., Al-Sheikhly, M., 2020. Polymerization reactions and modifications of polymers by ionizing radiation. Polymers 12. doi:10.3390/polym12122877.
- Bahmani, L., Neysari, M., Maleki, M., 2017. The study of drying and pattern formation of whole human blood drops and the effect of thalassaemia and neonatal jaundice on the patterns. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 513, 66–75. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.065>.
- Barbetta, A., Cameron, N.R., 2004. Morphology and surface area of emulsion-derived (polyhipe) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Span 80 as surfactant. Macromolecules 37, 3188–3201. doi:<https://doi.org/10.1021/ma0359436>.
- Barrios, S., 2017. Manual descomplicado de tecnologia de tintas: um guia rápido e prático para formulação de tintas e emulsões .
- Belloni, J, M.M.D.T., Spotheim-Maurizot, M., 2008. Radiation chemistry from basics to applications in material and life sciences.

- Berg, H., 1993. Random Walks in Biology. Princeton paperbacks, Princeton University Press. URL: <https://books.google.com.br/books?id=DjdgXGLoJY8C>.
- Bhardwaj, R., Fang, X., Somasundaran, P., Attinger, D., 2010. Self-assembly of colloidal particles from evaporating droplets: role of dlvo interactions and proposition of a phase diagram. *Langmuir* 26, 7833–7842. doi:10.1021/la9047227.
- Bibette, J., Leal-Calderon, F., Schmitt, V., Poulin, P., 2002. Emulsion science: Basic principles. An overview. Springer. doi:10.1007/3-540-70820-0.
- Bou Zeid, W., Vicente, J., Brutin, D., 2013. Influence of evaporation rate on cracks' formation of a drying drop of whole blood. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 432, 139–146. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.044>.
- Bourrianne, P., Lilin, P., Sintès, G., Nîrca, T., McKinley, G.H., Bischofberger, I., 2021. Crack morphologies in drying suspension drops. *Soft Matter* 17, 8832–8837. doi:10.1039/D1SM00832C.
- Brace, W., 1960. An extension of the griffith theory of fracture to rocks. *Journal of Geophysical Research* 65, 3477–3480.
- Brutin, D., SOBAC, B., LOQUET, B., SAMPOL, J., 2011. Pattern formation in drying drops of blood. *Journal of Fluid Mechanics* 667, 85–95. doi:10.1017/S0022112010005070.
- Buchalla, R., Schüttler, C., Bögl, K., 1995. Radiation sterilization of medical devices. effects of ionizing radiation on ultra-high molecular-weight polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry* 46, 579–585. doi:[https://doi.org/10.1016/0969-806X\(95\)00222-J](https://doi.org/10.1016/0969-806X(95)00222-J). proceedings of the 29th International Meeting on Radiation Processing.
- Cao, G., Du, T., Bai, Y., Yang, T., Zuo, J., 2021. Effects of surfactant molecular structure on the stability of water in oil emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 196, 107695. doi:<https://doi.org/10.1016/j.petro1.2020.107695>.
- Cao, J., Tong, X., Cheng, J., Peng, Z., Yang, S., Cao, X., Wang, M., Wu, H., Wang, H., Jiang, L., 2023. Impact of ph on the interaction between soy whey protein and gum

- arabic at oil–water interface: Structural, emulsifying, and rheological properties. *Food Hydrocolloids* 139, 108584. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108584>.
- Charlesby, A., Alexander, P., 1957. Effect of x-rays and γ -rays on synthetic polymers in aqueous solution. *J. Polym. Sci* 23, 355–375. doi:<https://doi-org.ez16.periodicos.capes.gov.br/10.1002/pol.1957.1202310331>.
- Chen, L., Ao, F., Ge, X., Shen, W., 2020. Food-grade pickering emulsions: Preparation, stabilization and applications. *Molecules* 25.
- Chen, R., Zhang, L., Zang, D., Shen, W., 2016. Wetting and drying of colloidal droplets: Physics and pattern formation, in: Rahman, M.M., Asiri, A.M. (Eds.), *Advances in Colloid Science*. IntechOpen, Rijeka. chapter 1. doi:10.5772/65301.
- Clough, R., 2001. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 185, 8–33. doi:[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00966-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00966-1).
- Cooper, W.J., Curry, R.D., O’Shea, K.E., 1998. *Environmental applications of ionizing radiation*. John Wiley & Sons.
- Cui, X., Mao, S., Liu, M., Yuan, H., Du, Y., 2008. Mechanism of surfactant micelle formation. *Langmuir* 24, 10771–10775. doi:<https://doi.org/10.1021/la801705y>.
- Damodaran, S., 2005. Protein stabilization of emulsions and foams. *Journal of Food Science* 70, R54–R66. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb07150.x>.
- Dang, Y.T., Tran, H., Kha, T.C., 2024. Encapsulation of w/o/w acerola emulsion by spray drying: Optimization, release kinetics, and storage stability. *Foods* 13. doi:10.3390/foods13101463.
- Delgado, M., Lázaro, A., Mazo, J., Zalba, B., 2012. Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: Materials, heat transfer studies and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 253–273. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.152>.

- Distler, D., 2001. Emulsion polymerization. encyclopedia of materials: Science and Technology , 2769–2774doi:<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72143>.
- Dugyala, V.R., Lama, H., Satapathy, D.K., 2016. Role of particle shape anisotropy on crack formation in drying of colloidal suspension. Scientific Reports 6. doi:10.1038/srep30708.
- El-Bagory, I., 2007. Protective effect of scavengers and surfactants on gamma irradiated cortisone acetate aqueous solutions. Journal of Drug Delivery Science and Technology 17, 437–442. doi:[https://doi.org/10.1016/S1773-2247\(07\)50085-7](https://doi.org/10.1016/S1773-2247(07)50085-7).
- El-Hoshoudy, A.N.M.B., 2018. Emulsion polymerization mechanism. Recent research in polymerization , 1doi:<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72143>.
- Fazenda, J.M., 2005. Tintas e vernizes: ciência e tecnologia. Edgard Blücher.
- Feng, H., 2013. Understanding and manipulating coalescence in dense emulsions. Wageningen University and Research.
- Francisco-Vieira, L., Benavides, R., Cuara-Diaz, E., Morales-Acosta, D., 2019a. Styrene-co-butyl acrylate copolymers with potential application as membranes in pem fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 44, 12492–12499. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.181>.
- Francisco-Vieira, L., Benavides, R., Cuara-Diaz, E., Morales-Acosta, D., 2019b. Styrene-co-butyl acrylate copolymers with potential application as membranes in pem fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 44, 12492–12499. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.181>.
- Frastia, L., Archer, A.J., Thiele, U., 2011. Dynamical model for the formation of patterned deposits at receding contact lines. Physical review letters 106, 077801. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.077801>.
- Friederich, A., Binder, J.R., Bauer, W., 2013. Rheological control of the coffee stain effect for inkjet printing of ceramics. Journal of the American Ceramic Society 96, 2093–2099. doi:<https://doi.org/10.1111/jace.12385>.

- Gao, Q., Hua, J., Li, R., Xing, Z., Pang, L., Zhang, M., Xu, L., Wu, G., 2017. Radiation-induced graft polymerization for the preparation of a highly efficient uhmwpe fibrous adsorbent for cr(vi) removal. *Radiation Physics and Chemistry* 130, 92–102. doi:<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.08.004>.
- Gao, Y., Liu, R., Liang, H., 2024. Food hydrocolloids: Structure, properties, and applications. doi:<https://doi.org/10.3390/foods13071077>.
- Gao, Z., Ji, Z., Wang, L., Deng, Q., Quek, S.Y., Liu, L., Dong, X., 2023. Improvement of oxidative stability of fish oil-in-water emulsions through partitioning of sesamol at the interface. *Foods* 12. doi:10.3390/foods12061287.
- Gelderblom, H., Marín, A.G., Nair, H., van Houselt, A., Lefferts, L., Snoeijer, J.H., Lohse, D., 2011. How water droplets evaporate on a superhydrophobic substrate. *Phys. Rev. E* 83, 026306. doi:10.1103/PhysRevE.83.026306.
- Giorgiutti-Dauphiné, F., Pauchard, L., 2018. Drying drops: Drying drops containing solutes: From hydrodynamical to mechanical instabilities. *The European Physical Journal E* 41, 1–15. doi:10.1140/epje/i2018-11639-2.
- Giorgiutti-Dauphiné, F., Pauchard, L., 2014. Elapsed time for crack formation during drying. *The European Physical Journal E* 37. doi:10.1140/epje/i2014-14039-8.
- Glibitskiy, D.M., Gorobchenko, O.A., Nikolov, O.T., Cheipesh, T.A., Roshal, A.D., Zibarov, A.M., Shestopalova, A.V., Semenov, M.A., Glibitskiy, G.M., 2018. Effect of gamma-irradiation of bovine serum albumin solution on the formation of zigzag film textures. *Radiation Physics and Chemistry* 144, 231–237. doi:<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.08.019>.
- Guo, Y., Gao, X., Luo, Y., 2015. Mechanical properties of gradient copolymers of styrene and n-butyl acrylate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 53, 860–868. doi:10.1002/polb.23709.
- Hamadeh, L., Imran, S., Bencsik, M., Sharpe, G., Johnson, M., Fairhurst, D., 2020. Machine learning analysis for quantitative discrimination of dried blood droplets. *Scientific Reports* 10. doi:10.1038/s41598-020-59847-x.

- Hamza, A., Shamlooh, M., Hussein, I.A., Nasser, M.S., Onawole, A.T., Magzoub, M., Salehi, S., 2022. Impact of aluminium acetate particles size on the gelation kinetics of polyacrylamide-based gels: Rheological and molecular simulation study. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 100, 1169–1177. doi:<https://doi.org/10.1002/cjce.24152>.
- Hazarika, J., Nath, C., Kumar, A., 2012. 160mev ni12+ ion irradiation effects on the dielectric properties of polyaniline nanotubes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 288, 74–80. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.06.026>.
- Hennesy, M.G., Craster, R.V., Matar, O.K., 2022. Drying-induced stresses in poroelastic drops on rigid substrates. *Phys. Rev. E* 105, 054602. doi:10.1103/PhysRevE.105.054602.
- Hertaeg, M.J., Tabor, R.F., Routh, A.F., Garnier, G., 2021. Pattern formation in drying blood drops. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 379, 20200391. doi:<https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0391>.
- Hrycay, E.G., Bandiera, S.M., 2015. Chapter two - involvement of cytochrome p450 in reactive oxygen species formation and cancer, in: Hardwick, J.P. (Ed.), *Cytochrome P450 Function and Pharmacological Roles in Inflammation and Cancer*. Academic Press. volume 74 of *Advances in Pharmacology*, pp. 35–84. doi:<https://doi.org/10.1016/bs.apha.2015.03.003>.
- Hu, H., Larson, R.G., 2006. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 7090–7094. doi:<https://doi.org/10.1021/jp0609232>.
- Hu, X., Tang, Y., Yang, Z., Pei, Q., Hu, Z., Zhang, J., Guo, D., Zhang, N., 2015. In situ synthesis of styrene-acrylic emulsion in the presence of caco3 nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 10, 1033–1042.
- Hutchinson, F., 1957. The distance that a radical formed by ionizing radiation can diffuse in a yeast cell. *Radiation Research* 7, 473–83. doi:<https://doi.org/10.2307/3570395>.
- JBM, D.R., van Nieuwenhuijzen Neleke, H., LF, G.M., Harry, G., et al., 2013. Protein

- concentration and protein-exposed hydrophobicity as dominant parameters determining the flocculation of protein-stabilized oil-in-water emulsions doi:10.1021/1a401314a.
- Jie, Y., Chen, F., 2022. Progress in the application of food-grade emulsions. *Foods* 11.
- Jin, Y., Liu, D., Hu, J., 2021. Effect of surfactant molecular structure on emulsion stability investigated by interfacial dilatational rheology. *Polymers* 13. doi:10.3390/polym13071127.
- Jun, Y., Jin, Y., Lele, S., Guilong, X., Zhaohui, L., 2022. Preparation, structure and application of styrene-acrylic emulsion/modified ammonium polyphosphate in flame retardant air filter paper. *Journal of Industrial Textiles* 51, 7223S–7238S. doi:10.1177/15280837211066629.
- Kabalnov, A., Pertzov, A., Shchukin, E., 1987. Ostwald ripening in emulsions: I. direct observations of ostwald ripening in emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 118, 590–597. doi:[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90492-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90492-9).
- Kabanov, V.Y., Feldman, V., Ershov, B., Polikarpov, A., Kiryukhin, D., Apel', P.Y., 2009. Radiation chemistry of polymers. *High Energy Chemistry* 43, 1–18. doi:10.1134/S0018143909010019.
- Katoh, R., Asano, Y., Furuya, A., Sotoyama, K., Tomita, M., 1996. Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system. *Journal of Membrane Science* 113, 131–135. doi:[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00227-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00227-8). seventh international symposium on synthetic membranes in science and industry.
- Khan, B.A., Akhtar, N., Khan, H.M.S., Waseem, K., Mahmood, T., Rasul, A., Iqbal, M., Khan, H., 2011. Basics of pharmaceutical emulsions: A review. *African journal of pharmacy and pharmacology* 5, 2715–2725. doi:10.5897/AJPP11.698.
- Kim, D., Jeong, S., Park, B., Moon, J., 2006. Direct writing of silver conductive patterns: Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions. *Applied Physics Letters - APPL PHYS LETT* 89. doi:10.1063/1.2424671.
- Kiss, N., Brenn, G., Pucher, H., Wieser, J., Scheler, S., Jennewein, H., Suzzi, D., Khinast, J., 2011. Formation of o/w emulsions by static mixers for pharmaceutical applications.

- Chemical Engineering Science 66, 5084–5094. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.06.065>.
- Klojdová, I., Štětina, J., Horáčková, Š., 2019. W/o/w multiple emulsions as the functional component of dairy products. Chemical Engineering & Technology 42, 715–727. doi:<https://doi.org/10.1002/ceat.201800586>.
- Kori, A., Mahesar, S., Sherazi, S., Khatri, U., Laghari, Z., Panhwar, T., 2021. Effect of process parameters on emulsion stability and droplet size of pomegranate oil-in-water. Grasas y Aceites 72, e410. doi:[10.3989/gya.0219201](https://doi.org/10.3989/gya.0219201).
- Kowalonek, J., Suchocka-Gałaś, K., 2009. Surface properties of ionomers based on styrene-b-acrylic acid copolymers obtained by copolymerization in emulsion. Applied Surface Science 255, 9159–9165. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.124>.
- Krasodomska, O., Jungnickel, C., 2015. Viability of fruit seed oil o/w emulsions in personal care products. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 481, 468–475. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.022>.
- Kumar, A., Kaur, R., Kumar, V., Kumar, S., Gehlot, R., Aggarwal, P., 2022. New insights into water-in-oil-in-water (w/o/w) double emulsions: Properties, fabrication, instability mechanism, and food applications. Trends in Food Science Technology 128, 22–37. doi:<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.07.016>.
- Kumar, S., Basavaraj, M.G., Satapathy, D.K., 2023. Effect of colloidal surface charge on desiccation cracks. Langmuir 39, 10249–10258. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01326>.
- Kumar, V., Ali, Y., Sonkawade, R., Dhaliwal, A., 2012. Effect of gamma irradiation on the properties of plastic bottle sheet. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 287, 10–14. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.07.007>.
- Lama, H., Basavaraj, M.G., Satapathy, D.K., 2017a. Tailoring crack morphology in coffee-ring deposits via substrate heating. Soft matter 13 32, 5445–5452. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:24150598>.

- Lama, H., Basavaraj, M.G., Satapathy, D.K., 2017b. Tailoring crack morphology in coffee-ring deposits via substrate heating. *Soft Matter* 13, 5445–5452. doi:[10.1039/C7SM00567A](https://doi.org/10.1039/C7SM00567A).
- Lama, H., Mondal, R., 2020. The physics of drying of colloidal dispersion: Pattern formation and desiccation cracks. arXiv: Soft Condensed Matter doi:<https://doi.org/10.48550/arXiv.2011.14029>.
- Lattach, Y., Deniset-Besseau, A., Guigner, J.M., Remita, S., 2013. Radiation chemistry as an alternative way for the synthesis of pedot conducting polymers under “soft” conditions. *Radiation Physics and Chemistry* 82, 44–53. doi:<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.09.009>.
- Leal-Calderon, F., Schmitt, V., Bibette, J., 2007. Emulsion science: basic principles. Springer Science & Business Media.
- Li, Y., Yang, Q., Li, M., Song, Y., 2016a. Rate-dependent interface capture beyond the coffee-ring effect. *Scientific Reports* 6, 27963. doi:[10.1038/srep27963](https://doi.org/10.1038/srep27963).
- Li, Y., Yang, Q., Li, M., Song, Y., 2016b. Rate-dependent interface capture beyond the coffee-ring effect. *Scientific Reports* 6. doi:<https://doi.org/10.1038/srep24628>.
- Lovell, P.A., Schork, F.J., 2020. Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules* 21, 4396–4441. doi:[10.1021/acs.biomac.0c00769](https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769). PMID: 32543173.
- M., M., Madivala Gurappa, B., Satapathy, D.K., 2017. Loosely packed monolayer coffee stains in dried drops of soft colloids. *Nanoscale* 9. doi:[10.1039/C7NR06732A](https://doi.org/10.1039/C7NR06732A).
- M. Eugenia Carlotti, M. Gallarate, S.S.E.U., Morel, S., 2005. W/o/w multiple emulsions for dermatological and cosmetic use, obtained with ethylene oxide free emulsifiers. *Journal of Dispersion Science and Technology* 26, 183–192. doi:[10.1081/DIS-200045584](https://doi.org/10.1081/DIS-200045584), arXiv:<https://doi.org/10.1081/DIS-200045584>.
- Ma, W., Wang, J., Wu, D., Chen, H., Wu, C., Du, M., 2020. The mechanism of improved thermal stability of protein-enriched o/w emulsions by soy protein particles. *Food & function* 11, 1385–1396. doi:<https://doi.org/10.1039/C9F002270H>.

- Mampallil, D., Eral, H.B., 2018. A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect. *Advances in Colloid and Interface Science* 252, 38–54. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.008>.
- Manev, E., Scheludko, A., Exerowa, D., 1974. Effect of surfactant concentration on the critical thicknesses of liquid films. *Colloid and Polymer Science* 252, 586–593. doi:<https://doi.org/10.1007/BF01558157>.
- Matusiak, M., Kadlubowski, S., Rosiak, J.M., 2020. Nanogels synthesized by radiation-induced intramolecular crosslinking of water-soluble polymers. *Radiation Physics and Chemistry* 169, 108099. doi:[10.1016/j.radphyschem.2018.12.019](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.12.019).
- McClements, D.J., 2004. *Food emulsions: principles, practices, and techniques*. CRC press. doi:<https://doi.org/10.1201/9781420039436>.
- McClements, D.J., 2007. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Critical reviews in food science and nutrition* 47, 611–649. doi:[10.1080/10408390701289292](https://doi.org/10.1080/10408390701289292).
- McClements, D.J., Decker, E.A., Weiss, d.J., 2007. Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. *Journal of food science* 72, R109–R124. doi:[10.1111/j.1750-3841.2007.00507.x](https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00507.x).
- Márquez, A.L., Medrano, A., Panizzolo, L.A., Wagner, J.R., 2010. Effect of calcium salts and surfactant concentration on the stability of water-in-oil (w/o) emulsions prepared with polyglycerol polyricinoleate. *Journal of Colloid and Interface Science* 341, 101–108. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.020>.
- Naghavi, K., Saion, E., Rezaee, K., Yunus, W.M.M., 2010. Influence of dose on particle size of colloidal silver nanoparticles synthesized by gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry* 79, 1203–1208. doi:<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.07.009>.
- Naikwadi, A., Sharma, B., Bhatt, D.K., Mahanwar, P., 2022a. Gamma radiation processed polymeric materials for high performance applications: A review. *Frontiers in Chemistry* 10. doi:[10.3389/fchem.2022.837111](https://doi.org/10.3389/fchem.2022.837111).

- Naikwadi, A.T., Sharma, B.K., Bhatt, K.D., Mahanwar, P.A., 2022b. Gamma radiation processed polymeric materials for high performance applications: A review. *Frontiers in Chemistry* 10, 837111.
- Nakajima, N., Isner, J.D., Harrell, E.R., Daniels, C.A., 1981. Dependence of gelation and fusion behavior of poly(vinyl chloride) plastisols upon particle size and size distribution. *Polymer Journal* 13, 955–965. doi:10.1295/polymj.13.955.
- Naser, A., Abd El-Wahab, H., Abd El-Fattah, M., Mostafa, A., Sakr, A., 2018a. Preparation and characterization of modified reclaimed asphalt by using styrene – butyl acrylate nanoemulsion copolymer. *Egyptian Journal of Chemistry* 61, 269–280. doi:10.21608/ejchem.2018.2956.1245.
- Naser, A., Abd El-Wahab, H., Abd El-Fattah, M., Mostafa, A., Sakr, A., 2018b. Preparation and characterization of modified reclaimed asphalt by using styrene – butyl acrylate nanoemulsion copolymer. *Egyptian Journal of Chemistry* 61, 269–280. doi:10.21608/ejchem.2018.2956.1245.
- Nehme, R., Blel, W., Montillet, A., Bellettre, J., Marchal, L., 2021. Production of oil in water emulsions in microchannels at high throughput: Evaluation of emulsions in view of cosmetic, nutraceutical or pharmaceutical applications. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 161, 108301. doi:https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108301.
- Norton, J., Fryer, P., 2012. Investigation of changes in formulation and processing parameters on the physical properties of cocoa butter emulsions. *Journal of Food Engineering* 113, 329–336. doi:https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.05.025.
- de Oliveira, R.C., Benevides, C.A., Rodrigues, G.C., Tenório, R.P., 2019. Thermal denaturation and γ -irradiation effects on the crack patterns of bovine serum albumin (bsa) dry droplets. *Colloid and Interface Science Communications* 28, 15–19. doi:https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.11.003.
- Orpen, A.G., Brammer, L., Allen, F.H., Kennard, O., Watson, D.G., Taylor, R., 1994. Appendix A: Typical Interatomic Distances in Organic Compounds and Organometallic Compounds and Coordination Complexes of the d- and f-block metals. John

- Wiley & Sons. chapter Appendix A. pp. 752–858. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527616091.app1>.
- Park, C.I., Cho, W.G., Lee, S.J., 2003. Emulsion stability of cosmetic creams based on water-in-oil high internal phase emulsions. *Korea-Australia Rheology Journal* 15, 125–130.
- Park, J., Moon, J., Shin, H., Wang, D., Park, M., 2006. Direct-write fabrication of colloidal photonic crystal microarrays by ink-jet printing. *Journal of colloid and interface science* 298, 713–719. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.031>.
- Parsa, M., Harmand, S., Sefiane, K., 2018. Mechanisms of pattern formation from dried sessile drops. *Advances in Colloid and Interface Science* 254, 22–47. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.007>.
- Pauchard, L., Parisse, F., Allain, C., 1999. Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation. *Phys. Rev. E* 59, 3737–3740. doi:10.1103/PhysRevE.59.3737.
- Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., Vyvyan, J., 2015. *Introduction to spectroscopy/* Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James R. Vyvyan.
- Payet, L., Terentjev, E.M., 2008. Emulsification and stabilization mechanisms of o/w emulsions in the presence of chitosan. *Langmuir* 24, 12247–12252. doi:<https://doi.org/10.1021/la8019217>.
- Piroird, K., Lazarus, V., Gauthier, G., Lesaine, A., Bonamy, D., Rountree, C.L., 2016. Role of evaporation rate on the particle organization and crack patterns obtained by drying a colloidal layer. *Europhysics Letters* 113, 38002. doi:10.1209/0295-5075/113/38002.
- Porubská, M., 2016. Radiation effects in polyamides. *Radiation Effects in Materials* 11, 2340–2360. doi:10.5772/62464.
- Pratt, W.K., 2013. *Introduction to digital image processing*. CRC press.
- Quero, G., Vaiano, P., Fienga, F., Giaquinto, M., Di Meo, V., Gorine, G., Casolaro, P., Campajola, L., Breglio, G., Crescitelli, A., Esposito, E., Ricciardi, A., Cutolo, A.,

- Ravotti, F., Buontempo, S., Consales, M., Cusano, A., 2018. A novel lab-on-fiber radiation dosimeter for ultra-high dose monitoring. *Scientific Reports* , 17841doi:10.1038/s41598-018-35581-3.
- Rapis, E., 2002. A change in the physical state of a nonequilibrium blood plasma protein film in patients with carcinoma. *Technical Physics* 47, 510–512. doi:<https://doi.org/10.1134/1.1470608>.
- Ravera, F., Dziza, K., Santini, E., Cristofolini, L., Liggieri, L., 2021. Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. *Advances in Colloid and Interface Science* 288, 102344. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102344>.
- Rouif, S., 2005. Radiation cross-linked polymers: Recent developments and new applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 236, 68–72. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.252>. ionizing Radiation Polymers.
- Rácz, G., Csay, T., Takács, E., Wojnarovits, L., 2017. Degradation of triton x-100 surfactant/lipid regulator systems by ionizing radiation in water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314. doi:10.1007/s10967-017-5490-9.
- Sabharwal, S., Mohan, H., Bhardwaj, Y., Majali, A., 1999. Radiation induced crosslinking of poly(vinyl methylether) in aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry* 54, 643–653. doi:[https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00299-0](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00299-0).
- SAGITANI, H., NABETA, K., NAGAI, M., 1991. A new preparing method for fine o/w emulsions by d phase emulsification and their application to cosmetic industry. *Journal of Japan Oil Chemists' Society* 40, 988–994. doi:<https://doi.org/10.5650/jos1956.40.988>.
- Sahani, R., Dixit, A., 2022. A comprehensive review on zinc oxide bulk and nano-structured materials for ionizing radiation detection and measurement applications. *Materials Science in Semiconductor Processing* 151, 107040. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107040>.
- Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J.Y., White, D.J., Hartenstein,

- V., Eliceiri, K.W., Tomançak, P., Cardona, A., 2012. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods* 9, 676–682. doi:10.1038/nmeth.2019.
- Shabalin, V., Shatokhina, S., 2016. Evaluation of serum reaction to low-intensity laser exposure by its solid phase structure. *Bulletin of experimental biology and medicine* 161, 841. doi:10.1007/s10517-016-3525-9.
- Shafiq, M., Yasin, T., 2012. Effect of gamma irradiation on linear low density polyethylene/magnesium hydroxide/sepiolite composite. *Radiation Physics and Chemistry* 81, 52–56. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X11003264>, doi:<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.09.009>.
- Sharma, T., Aggarwal, S., Kumar, S., Mittal, V., Kalsi, P., Manchanda, V., 2007. Effect of gamma irradiation on the optical properties of cr-39 polymer. *Journal of materials science* 42, 1127–1130. doi:10.1007/s10853-006-0516-7.
- Shen, X., Ho, C.M., , T.S., 2010. Minimal size of coffee ring structure. *The Journal of Physical Chemistry B* 114, 5269–5274. doi:<https://doi.org/10.1021/jp912190v>.
- Shirtcliffe, N., Comanns, P., Hamlett, C., Roach, P., Atherton, S., 2019. 5.11 - the effect of roughness geometry on superhydrophobicity and related phenomena, in: Andrews, D.L., Lipson, R.H., Nann, T. (Eds.), *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology* (Second Edition). second edition ed.. Academic Press, Oxford, pp. 291–308. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10465-5>.
- SIES, H., 1993. Strategies of antioxidant defense. *European Journal of Biochemistry* 215, 213–219. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1993.tb18025.x>.
- SILVA, J.A.d., et al., 2010. Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água. .
- Silverstein, R., Webster, F., Kiemle, D., 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th Edition. Wiley.
- Simjoo, M., Rezaei, T., Andrianov, A., Zitha, P., 2013. Foam stability in the presence of oil: effect of surfactant concentration and oil type. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 438, 148–158. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.062>.

- Sobac, B., Brutin, D., 2011. Structural and evaporative evolutions in desiccating sessile drops of blood. *Phys. Rev. E* 84, 011603. doi:[10.1103/PhysRevE.84.011603](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.011603).
- Sun, J., Bao, B., He, M., Zhou, H., Song, Y., 2015. Recent advances in controlling the depositing morphologies of inkjet droplets. *ACS applied materials & interfaces* 7, 28086–28099. doi:<https://doi.org/10.1021/acsami.5b07006>.
- Sun, Y., Chmielewski, A., 2017. Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing. Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
- Suñer, J., Calpena, A.C., Clares, B., Cañadas, C., Halbaut, L., 2017. Development of clotrimazole multiple w/o/w emulsions as vehicles for drug delivery: effects of additives on emulsion stability. *AAPS PharmSciTech* 18, 539–550. doi:<https://doi.org/10.1208/s12249-016-0529-8>.
- Sögaard, C., Hagström, M., Abbas, Z., 2023. Temperature and particle-size effects on the formation of silica gels from silica sols. *Silicon* 15, 3441–3451. doi:[10.1007/s12633-022-02270-w](https://doi.org/10.1007/s12633-022-02270-w).
- Tadmor, R., 2009. Marangoni flow revisited. *Journal of Colloid and Interface Science* 332, 451–454. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.047>.
- Tadros, T.F., 2016. 9. Flocculation of emulsions. De Gruyter, Berlin, Boston. pp. 113–128. doi:[doi:10.1515/9783110452242-010](https://doi.org/10.1515/9783110452242-010).
- Tak-Sing, Chen, T.H., Shen, X., Ho, C.M., 2011. Nanochromatography driven by the coffee ring effect. *Analytical Chemistry* 83, 1871–1873. doi:[10.1021/ac102963x](https://doi.org/10.1021/ac102963x).
- Tavernier, I., Wijaya, W., Van der Meeren, P., Dewettinck, K., Patel, A.R., 2016. Food-grade particles for emulsion stabilization. *Trends in Food Science Technology* 50, 159–174. doi:<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.01.023>.
- Tayel, A., Zaki, M., El Basaty, A., Hegazy, T.M., 2015. Modifications induced by gamma irradiation to makrofol polymer nuclear track detector. *Journal of Advanced Research* 6, 219–224. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.01.005>.
- Thampi, S.P., Basavaraj, M.G., 2023a. Drying drops of colloidal dispersions. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 14, 53–83. doi:[10.1146/annurev-chembioeng-101121-085056](https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-101121-085056). PMID: 36917813.

- Thampi, S.P., Basavaraj, M.G., 2023b. Drying drops of colloidal dispersions. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 14, 53–83. doi:10.1146/annurev-chembioeng-101121-085056. PMID: 36917813.
- Tian, Y., Zhou, J., He, C., He, L., Li, X., Sui, H., 2022. The formation, stabilization and separation of oil–water emulsions: A review. *Processes* 10. doi:10.3390/pr10040738.
- Valdés-Díaz, G., Rodríguez-Calvo, S., Pérez-Gramatges, A., Rapado-Paneque, M., Fernandez-Lima, F., Ponciano, C., da Silveira, E., 2007. Effects of gamma radiation on phase behaviour and critical micelle concentration of triton x-100 aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 311, 253–261. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.081.
- Villa, C.H., Lawson, L.B., Li, Y., Papadopoulos, K.D., 2003. Internal coalescence as a mechanism of instability in water-in-oil-in-water double-emulsion globules. *Langmuir* 19, 244–249. doi:https://doi-org.ez16.periodicos.capes.gov.br/10.1021/la026324d.
- von Sonntag, C., 2003. Free-radical-induced chain scission and cross-linking of polymers in aqueous solution—an overview. *Radiation Physics and Chemistry* 67, 353–359. doi:https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00066-5. 10th Tihany Symposium on Radiation Chemistry.
- Von Sonntag, C., Hagen, U., Schön-Bopp, A., Schulte-Frohlinde, D., 1981. Radiation-induced strand breaks in dna: Chemical and enzymatic analysis of end groups and mechanistic aspects, in: Lett, J.T., Adler, H. (Eds.), *Advances in Radiation Biology*. Elsevier. volume 9 of *Advances in Radiation Biology*, pp. 109–142. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-035409-2.50009-6.
- Wang, D., Yang, D., Huang, C., Huang, Y., Yang, D., Zhang, H., Liu, Q., Tang, T., El-Din, M.G., Kemppi, T., et al., 2021. Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review. *Fuel* 286, 119390. doi:10.1088/1757-899X/702/1/012060.
- Wang, R., Wang, P., 2010. Function of styrene-acrylic ester copolymer latex in cement mortar. *Materials and Structures* 43, 443–451. doi:https://doi.org/10.1617/s11527-009-9501-3.

- Whitby, C.P., Wanless, E.J., 2016. Controlling pickering emulsion destabilisation: A route to fabricating new materials by phase inversion. *Materials* 9. doi:10.3390/ma9080626.
- Xie, F., Fang, Y., Liu, X., Cong, X., Luo, Y., Zhou, J., ud Din, Z., Cheng, S., Cai, J., 2024. Transformation of w/o/w emulsions and o/w/o emulsions for co-loading selenium-enriched peptide and vitamin e: Design and characteristics. *Journal of Food Engineering* 360, 111702. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2023.111702>.
- Xu, X., Luo, J., Guo, D., 2010. Criterion for reversal of thermal marangoni flow in drying drops. *Langmuir* 26, 1918–1922. doi:<https://doi.org/10.1021/la902666r>.
- Yakhno, T.A., Sanin, A.A., Ilyazov, R.G., Vildanova, G.V., Khamzin, R.A., Astascheva, N.P., Markovsky, M.G., Bashirov, V.D., Yakhno, V.G., 2015. Drying drop technology as a possible tool for detection leukemia and tuberculosis in cattle. *Journal of Biomedical Science and Engineering* 8, 1–23. doi:10.4236/jbise.2015.81001.
- Yang, J., Kim, H., Lee, C., Kim, S., Wang, J., Yoon, S., Park, J., Kim, J., 2020. Phase-field modeling and computer simulation of the coffee-ring effect. *Theoretical and Computational Fluid Dynamics* 34. doi:10.1007/s00162-020-00544-w.
- Yu, H., Peng, J., Zhai, M., Li, J., Wei, G., Qiao, J., 2007. Radiation-induced copolymerization of styrene/n-butyl acrylate in the presence of ultra-fine powdered styrene-butadiene rubber. *Radiation Physics and Chemistry* 76, 1736–1740. doi:<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.02.087>.
- Zijian Zhi, Rui Liu, W.W.K.D., Bockstaele, F.V., 2023. Recent progress in oil-in-water-in-oil (o/w/o) double emulsions. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 63, 6196–6207. doi:10.1080/10408398.2022.2029346. PMID: 35081829.
- Zou, J., Kim, F., 2014. Diffusion driven layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets into porous three-dimensional macrostructures. *Nature communications* 5, 5254. doi:<https://doi.org/10.1038/ncomms6254>.
- Zurbriggen, L., Baumgartner, S., Schaub, N., Kokornaczyk, M.O., 2022. Influence of temperature and relative humidity on patterns formed in dried plasma and serum droplets. *Colloid and Interface Science Communications* 49, 100645. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100645>.

Apêndices

A MACRO ESQUELETONIZAÇÃO DE IMAGENS FIJI/IMAGEJ

```
1  setBatchMode(true);
2  input = "";
3  output = "";
4  function action(input, output, filename) {
5      open(input + filename);
6          // Converte a imagem para 8-bits
7      run("8-bit");
8      run("Sharpen");
9      run("Normalize Local Contrast", "block_radius_x=40
        block_radius_y=40 standard_deviations=3 center");
10     run("Make Binary");
11     run("Skeletonize");
12     run("Analyze Skeleton (2D/3D)", "prune=none show");
13     name = filename + ".csv";
14     saveAs("Results_brach_information", output+name);
15     setBatchMode(false); // Correcao: definindo o modo de lote
        como falso
16     close();
17 }
18 list = getFileList(input);
19 for (i = 0; i < list.length; i++){
20     action(input, output, list[i]);
21 }
22 setBatchMode(false);
23 close("*");
```

B CÓDIGOS PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS

B.1 Quantidade de fraturas na borda da gota seca em função da dose de radiação gama (Figura 25a)

```

1 import pandas as pd
2 import numpy as np
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 from matplotlib.ticker import FuncFormatter
5 import matplotlib.ticker as ticker
6 from matplotlib.ticker import ScalarFormatter
7 from scipy.optimize import curve_fit
8 import math
9 from mpl_toolkits.axes_grid1.inset_locator import inset_axes
10 plan = '/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Rede_Neural/
    Redimensionamento/Algori_image-16-03/Tabelas fraturas/
    Fraturas_doses.xlsx'
11 df = pd.read_excel(plan)
12 x = np.array(df['Dose'])
13 x1 = [0,10,20,50,100]
14 x1=np.array(x1)
15 x2 = [100,150,175,200,250,326]
16 x2=np.array(x2)
17 y1 = np.array(df['Norma/are'])
18 z1 = np.array(df['Desv/are'])
19 y11 = y1[0:5:1]
20 y22 = y1[4:10:1]
21 def fit_function(x, a, b, c, d):
22     return a*np.exp(-b*x)+c*np.exp(-d*x)
23 def fit_function1(x, e, f):
24     return e*np.exp(-f*x)
25 def fit_function2(x, i, j):
26     return i*np.exp(-j*x)
27 params, covariance = curve_fit(fit_function, x, y1)

```

```

28 a, b, c, d = params
29 params1, covariance1 = curve_fit(fit_function1, x1, y11)
30 e, f = params1
31 params2, covariance2 = curve_fit(fit_function2, x2, y22)
32 i, j = params2
33 a, b, c, d = (0.41, -0.00006, 0.556, 0.017)
34 t=np.linspace(0,350,10)
35 t1=np.linspace(150,350,10)
36 g = a*np.exp(-b*t)
37 w = c*np.exp(-d*t)
38 h = g+w
39 fig2, ax2 = plt.subplots(figsize=(8, 6))
40 ax2.plot(x, y1, 'o', color='black', markersize=15, alpha = 0.7)
41 x_values = np.linspace(0, 326, 100)
42 y_values = fit_function(x_values, a,b,c,d)
43 x_values1 = np.linspace(0, 326, 100)
44 y_values1 = fit_function1(x_values1, e, f)
45 x_values2 = np.linspace(100, 326, 50)
46 y_values2 = fit_function2(x_values2, i, j)
47 ax2.plot(x_values, y_values, '--', label= r'$f_a(D) = g(D) + h(D)$', color='black', alpha = 0.9)
48 ax2.errorbar(x, y1, yerr=z1, fmt='none', ecolor='k', capsize=3,
               capthick=1, elinewidth=1, alpha=0.5)
49 def add_inset(ax, data, x_limits, y_limits):
50     axin = inset_axes(ax, width="50%", height="50%", loc='upper
51         right')
52     axin.plot(x, y1, 'o', color='black', markersize=8, alpha =
53         0.7)
54     axin.errorbar(x, y1, yerr=z1, fmt='none', ecolor='k', capsize
55         =3, capthick=1, elinewidth=1, alpha=0.5)
56     axin.plot(x_values, y_values, '--', label= r'$f_a(D) = g(D) +
57         h(D)$', color='black', alpha = 0.9)
58     axin.plot(x_values1, y_values1, ':',color='red', alpha = 0.7,
59         linewidth=2, label = r'$ g(D) = ae^{-bD}$')

```

```

55     axin.plot(t, g, ':', color='blue', alpha = 0.7, linewidth=2,
               label = r'$ h(D) = ce^{-dD}$')
56     axin.tick_params(axis='both', labelsz=12)
57     axin.legend(loc='best', fontsize=10, handlelength=1.0)
58     axin.set_xlabel('D', fontsize=15)
59     axin.set_ylabel('$ f_a $', fontsize=25, rotation = 0,
               labelpad = 10)
60     return axin
61 insets_data = [x,y1]
62 insets_x_limits = [(-20, 340,100)]
63 insets_y_limits = [(0, 1.1)]
64 for ax, data, x_limits, y_limits in zip([ax2],
65                                         insets_data,
66                                         insets_x_limits,
67                                         insets_y_limits):
68     add_inset(ax, data, x_limits, y_limits)
69 ax2.set_xlabel('Dose (D) [kGy]', fontsize=15)
70 ax2.set_ylabel('$ f_a $', fontsize=25, rotation = 0, labelpad =
    20)
71 ax2.tick_params(axis='x', labelsz=12)
72 ax2.tick_params(axis='y', labelsz=12)
73 # Calculo do R^2
74 y_pred1 = fit_function(x,a,b,c,d)
75 residuals1 = y1 - y_pred1
76 total_residual1 = np.sum(residuals1**2)
77 y1_mean = np.mean(y1) # Media dos valores observados
78 SS_tot1 = np.sum((y1 - y1_mean)**2)
79 SS_res1 = np.sum(residuals1**2)
80 R_squared1 = 1 - (SS_res1 / SS_tot1)
81 print(f"Coeficiente de Determinacao R^2: {R_squared1:.3f}")
82 print(f"Residuo Total: {total_residual1}")
83 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Artigo_Radiation/Imagens/Crack_dose.pdf', format='pdf',
    bbox_inches='tight')

```

```

82 plt.tight_layout()
83 plt.show()

```

B.2 Razão entre a espessura da borda do depósito em relação ao raio da gota seca para diferentes doses de radiação gama (Figura 25b)

```

1  import numpy as np
2  from numpy import *
3  import matplotlib.pyplot as plt
4  import matplotlib.ticker as ticker
5  from matplotlib import style
6  import pandas as pd
7  import math
8  from scipy.optimize import curve_fit
9  plan = '/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Branches/W_R.
    xlsx'
10 df = pd.read_excel(plan)
11 x = np.array(df['Dose'])
12 y = np.array(df['W/R'])
13 z = np.array(df['Desv(W/R)'])
14 y_n = (y/np.max(y))
15 z_n = (z/y)*y_n
16 def fit_function(x, a,b):
17     return ((a*np.log(x+b)))
18 params, covariance = curve_fit(fit_function, x, y_n)
19 a,b = params
20 e=2.0
21 f=15.0
22 g=40.0
23 h=90.0
24 i=120.0
25 x_values = np.linspace(0, 326, 100)
26 y_values = fit_function(x_values, a,b)
27 y_values0 = fit_function(x_values, a,e)

```



```

28 y_values1 = fit_function(x_values, a,f)
29 y_values2 = fit_function(x_values, a,g)
30 y_values3 = fit_function(x_values, a,h)
31 y_values4 = fit_function(x_values, a,i)
32 plt.figure(figsize=(8, 6))
33 plt.plot(x, y_n, 'o', color='black', markersize=15, alpha = 0.7)
34 plt.errorbar(x, y_n, yerr=z_n, fmt='none', ecolor='k', capsize=3,
               capthick=1, elinewidth=1, alpha=0.5)
35 plt.text(0.81, 0.47, r'$f(D) = \ln(D+b)^a$', fontsize=12, ha='
               center', va='center', transform=plt.gcf().transFigure)
36 plt.xlabel('Dose (D) [kGy]', fontsize = 15)
37 plt.ylabel(r'$\frac{w}{R}$', fontsize = 25, rotation=0, labelpad
               = 20)
38 plt.xticks(fontsize=12)
39 plt.yticks(fontsize=12)
40 # Calculo do R^2
41 y_pred1 = fit_function(x,a,b)
42 residuals1 = y_n - y_pred1
43 total_residual1 = np.sum(residuals1**2)
44 y1_mean = np.mean(y_n) # Media dos valores observados
45 SS_tot1 = np.sum((y_n - y1_mean)**2) # Soma total dos quadrados
46 SS_res1 = np.sum(residuals1**2) # Soma dos quadrados dos
               residuos
47 R_squared1 = 1 - (SS_res1 / SS_tot1)
48 print(f"Coeficiente de Determinacao R^2: {R_squared1:.3f}")
49 print(f"Residuo Total: {total_residual1}")
50 plt.axes([0.46, 0.22, 0.25, 0.3]) # (x-position, y-position,
               width, height)
51 plt.plot(x, y_n, 'o', color='black', markersize=10, alpha = 0.7)
52 plt.errorbar(x, y_n, yerr=z_n, fmt='none', ecolor='k', capsize=3,
               capthick=1, elinewidth=1, alpha=0.5)
53 plt.plot(x_values, y_values0, linestyle = 'dotted', label= 'b =
               2.0', color='black', alpha = 0.9)

```

```

54 plt.plot(x_values, y_values1, linestyle = 'dashdot', label= 'b =
    15.0', color='black', alpha = 0.9)
55 plt.plot(x_values, y_values2, linestyle = '-', label= 'b = 40.0',
    color='black', alpha = 0.9)
56 plt.plot(x_values, y_values, linestyle = (5,(10,3)), label= 'b =
    76.76', color='black', alpha = 0.9)
57 plt.plot(x_values, y_values3, linestyle = (0,(3,5,1,5,1,5)),
    label= 'b = 90.0', color='black', alpha = 0.9)
58 plt.plot(x_values, y_values4, linestyle = 'dashed', label= 'b =
    120.0', color='black', alpha = 0.9)
59 plt.xlim(-10,125)
60 plt.tick_params(axis= 'x', labelsiz=10)
61 plt.xlabel('D [kGy]', fontsize = 10)
62 plt.ylabel(r'$\frac{w}{R}$', fontsize = 20, rotation=0, labelpad
    = 20)
63 plt.xticks()
64 plt.legend(loc='center right', fontsize=10, bbox_to_anchor=(1.75,
    0.38))
65 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Artigo_Radiation/elsarticle-ecrc/Imagens/W_R_dose.pdf', format=
    'pdf', bbox_inches='tight')

```

B.3 Distribuição do tamanho das fraturas em função da dose de radiação gama (Figura 26)

```

1 import numpy as np
2 import pandas as pd
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 import scipy.stats
5 from scipy.stats import gengamma
6 from scipy.stats import gamma
7 from scipy import stats
8 import statistics
9 from scipy.stats import kstest

```

```

10 from scipy.stats import ks_2samp
11 from scipy.stats import norm, kstest
12 from scipy.optimize import curve_fit
13 from scipy.stats import weibull_min
14 df = pd.read_excel('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Branches/branch_length_all_imagens_antigas_2.xlsx')
15 bran = df['D0']*1000
16 bran = np.array(bran)
17 length = []
18 for i in range(len(bran)):
19     if bran[i] <= 127.0 :
20         length.append(bran[i])
21     else:
22         continue
23 bran1 = df['D1']*1000
24 bran1 = np.array(bran1)
25 length1 = []
26 for i in range(len(bran1)):
27     if bran1[i] <= 130.0 :
28         length1.append(bran1[i])
29     else:
30         continue
31 bran2 = df['D2']*1000
32 bran2 = np.array(bran2)
33 length2 = []
34 for i in range(len(bran2)):
35     if bran2[i] <= 137.0:
36         length2.append(bran2[i])
37     else:
38         continue
39 bran3 = df['D3']*1000
40 bran3 = np.array(bran3)
41 length3 = []
42 for i in range(len(bran3)):

```

```

43     if bran3[i] <= 151.0:
44         length3.append(bran3[i])
45     else:
46         continue
47 bran4 = df['D4']*1000
48 bran4 = np.array(bran4)
49 length4 = []
50 for i in range(len(bran4)):
51     if bran4[i] <= 151.0 :
52         length4.append(bran4[i])
53     else:
54         continue
55 bran5 = df['D5']*1000
56 bran5 = np.array(bran5)
57 length5 = []
58 for i in range(len(bran5)):
59     if bran5[i] <= 144.0 :
60         length5.append(bran5[i])
61     else:
62         continue
63 bran6 = df['D6']*1000
64 bran6 = np.array(bran6)
65 length6 = []
66 for i in range(len(bran6)):
67     if bran6[i] <= 158.0 :
68         length6.append(bran6[i])
69     else:
70         continue
71 bran7 = df['D7']*1000
72 bran7 = np.array(bran7)
73 length7 = []
74 for i in range(len(bran7)):
75     if bran7[i] <= 161.0 :
76         length7.append(bran7[i])

```

```

77         else:
78             continue
79 bran8 = df['D8']*1000
80 bran8 = np.array(bran8)
81 length8 = []
82 for i in range(len(bran8)):
83     if bran8[i] <= 159.0 :
84         length8.append(bran8[i])
85     else:
86         continue
87 bran9 = df['D9']*1000
88 bran9 = np.array(bran9)
89 length9 = []
90 for i in range(len(bran9)):
91     if bran9[i] <= 163.0 :
92         length9.append(bran9[i])
93     else:
94         continue
95 plt.figure(figsize=(8, 6))
96 plt.hist(bran, ec='k', bins=range(0, 80, 6), alpha=0.7, label='
    Control', density=True, color='grey')
97 shape, loc, scale = weibull_min.fit(bran)
98 print('Shape:', shape)
99 print('Loc:', loc)
100 print('Scale:', scale)
101 x_values = np.linspace(0, 80, 100)
102 y_values = weibull_min.pdf(x_values, shape, loc, scale)
103 plt.plot(x_values, y_values, label="Ajust", linestyle='--', alpha
    =1, color='k')
104 plt.xlabel('Crack length ( $\mu m$ )', fontsize=15)
105 plt.ylabel('Density', fontsize=15)
106 plt.xticks(fontsize=12)
107 plt.yticks(fontsize=12)
108 plt.legend()

```

```

109 plt.show()
110 plt.figure(figsize=(8, 6))
111 plt.hist(bran3, ec='k', bins=range(0, 80, 6), alpha=0.7, label='
    50 kGy', density=True, color='grey')
112 shape3, loc3, scale3 = weibull_min.fit(bran3)
113 print('Shape:', shape3)
114 print('Loc:', loc3)
115 print('Scale:', scale3)
116 x_values3 = np.linspace(0, 80, 100)
117 y_values3 = weibull_min.pdf(x_values3, shape3, loc3, scale3)
118 plt.plot(x_values3, y_values3, label="Ajust", linestyle='--',
    alpha=1, color='k')
119 plt.xlabel('Crack length ( $\mu\text{m}$ )', fontsize=15)
120 plt.ylabel('Density', fontsize=15)
121 plt.xticks(fontsize=12)
122 plt.yticks(fontsize=12)
123 plt.legend()
124 plt.show()
125 plt.figure(figsize=(8, 6))
126 plt.hist(bran4, ec='k', bins=range(0, 80, 6), alpha=0.7, label='
    100 kGy', density=True, color='grey')
127 shape4, loc4, scale4 = weibull_min.fit(bran4)
128 print('Shape:', shape4)
129 print('Loc:', loc4)
130 print('Scale:', scale4)
131 x_values4 = np.linspace(0, 80, 100)
132 y_values4 = weibull_min.pdf(x_values4, shape4, loc4, scale4)
133 plt.plot(x_values4, y_values4, label="Ajust", linestyle='--',
    alpha=1, color='k')
134 plt.xlabel('Crack length ( $\mu\text{m}$ )', fontsize=15)
135 plt.ylabel('Density', fontsize=15)
136 plt.xticks(fontsize=12)
137 plt.yticks(fontsize=12)
138 plt.legend()

```

```

139 plt.show()
140 plt.figure(figsize=(8, 6))
141 plt.hist(bran7, ec='k', bins=range(0, 80, 6), alpha=0.7, label='
    200 kGy', density=True, color='grey')
142 shape7, loc7, scale7 = weibull_min.fit(bran7)
143 print('Shape:', shape7)
144 print('Loc:', loc7)
145 print('Scale:', scale7)
146 x_values7 = np.linspace(0, 80, 100)
147 y_values7 = weibull_min.pdf(x_values7, shape7, loc7, scale7)
148 plt.plot(x_values7, y_values7, label="Ajust", linestyle='--',
    alpha=1, color='k')
149 plt.xlabel('Crack length ( $\mu\text{m}$ )', fontsize=15)
150 plt.ylabel('Density', fontsize=15)
151 plt.xticks(fontsize=12)
152 plt.yticks(fontsize=12)
153 plt.legend()
154 plt.show()
155 plt.figure(figsize=(8, 6))
156 plt.hist(bran9, ec='k', bins=range(0, 80, 6), alpha=0.7, label='
    326 kGy', density=True, color='grey')
157 shape9, loc9, scale9 = weibull_min.fit(bran9)
158 shape9=1.14
159 print('Shape:', shape9)
160 print('Loc:', loc9)
161 print('Scale:', scale9)
162 x_values9 = np.linspace(0, 80, 100)
163 y_values9 = weibull_min.pdf(x_values9, shape9, loc9, scale9)
164 plt.plot(x_values9, y_values9, label="Ajust", linestyle='--',
    alpha=1, color='k')
165 plt.xlabel('Crack length ( $\mu\text{m}$ )', fontsize=15)
166 plt.ylabel('Density', fontsize=15)
167 plt.xticks(fontsize=12)
168 plt.yticks(fontsize=12)

```

```

169 plt.legend()
170 plt.show()
171 from mpl_toolkits.axes_grid1.inset_locator import inset_axes
172 fig, (ax1, ax2, ax3, ax4, ax5) = plt.subplots(1, 5, figsize=(18,
    3))
173 ax1.hist(bran, ec='k',bins=range(0,150,6), alpha=0.7,label = '
    Controle', density = True, color = 'grey')
174 ax2.hist(bran3, ec='k',bins=range(0,150,6), alpha=0.7,label = '50
    kGy', density = True, color = 'grey')
175 ax3.hist(bran4, ec='k',bins=range(0,150,6), alpha=0.7,label = '
    100 kGy', density = True, color = 'grey')
176 ax4.hist(bran7, ec='k',bins=range(0,150,6), alpha=0.7,label = '
    200 kGy', density = True, color = 'grey')
177 ax5.hist(bran9, ec='k',bins=range(0,150,6), alpha=0.7,label = '
    326 kGy', density = True, color = 'grey')
178 ax1.plot(x_values, y_values, linestyle='--', alpha=1, color='k')
179 ax2.plot(x_values3, y_values3, linestyle='--', alpha=1, color='k'
    )
180 ax3.plot(x_values4, y_values4, linestyle='--', alpha=1, color='k'
    )
181 ax4.plot(x_values7, y_values7, linestyle='--', alpha=1, color='k'
    )
182 ax5.plot(x_values9, y_values9, linestyle='--', alpha=1, color='k'
    )
183 x_ticks = [0, 150]
184 x_ticks1 = [50, 150]
185 y_ticks = [0.00, 0.05]
186 def add_inset(ax, data, x_limits, y_limits):
187     axin = inset_axes(ax, width="40%", height="40%",
        bbox_to_anchor=(0.4, 0.3, 1.1, 0.8), bbox_transform=ax.
        transAxes, loc=3)
188     axin.hist(data, ec='k', bins=range(0, 150, 6), alpha=0.7,
        density=True, color='grey')
189     axin.set_xlim(x_limits)

```



```

190     axin.set_ylim(y_limits)
191     axin.tick_params(axis='both', labelsz=12)
192     axin.set_xticks(x_ticks1)
193     axin.ticklabel_format(axis='y', style = 'sci', scilimits =
        (0,0))
194     return axin
195 insets_data = [bran, bran3, bran4, bran7, bran9]
196 insets_x_limits = [(50, 150)] * 10
197 insets_y_limits = [(0, 0.002)] * 10
198 for ax, data, x_limits, y_limits in zip([ax1, ax2, ax3, ax4, ax5
    ],
199
                                                insets_data,
                                                insets_x_limits,
                                                insets_y_limits):
200     add_inset(ax, data, x_limits, y_limits)
201 ax1.set_xlabel('Compr. das fraturas ( $\mu m$ )', fontsize = 15)
202 ax1.set_ylabel('Densidade', fontsize = 15, labelpad = 0.05)
203 ax1.tick_params(axis='x', labelsz=12)
204 ax1.tick_params(axis='y', labelsz=12)
205 # ax1.yaxis.set_label_coords(-0.1, 0.5)
206 ax1.set_xticks(x_ticks)
207 ax1.set_yticks(y_ticks)
208 ax1.ticklabel_format(axis='y', style = 'sci', scilimits = (0,0))
209 ax1.set_ylim(0.00,0.05)
210 ax1.legend(loc='upper right', fontsize = 10, handlelength=0.5)
211 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
212 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
213 ax2.set_xlabel('Compr. das fraturas ( $\mu m$ )', fontsize = 15)
214 ax2.set_ylabel('Densidade', fontsize = 15, labelpad = 0.05)
215 ax2.tick_params(axis='x', labelsz=12)
216 ax2.tick_params(axis='y', labelsz=12)
217 ax2.set_xticks(x_ticks)
218 ax2.set_yticks(y_ticks)
219 ax2.ticklabel_format(axis='y', style = 'sci', scilimits = (0,0))

```

```

220 ax2.set_ylim(0.00,0.05)
221 ax2.legend(loc='upper right', fontsize = 10, handlelength=0.5)
222 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
223 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
224 ax3.set_xlabel('Compr. das fraturas ( $\mu\text{m}$ )', fontsize = 15)
225 ax3.set_ylabel('Densidade', fontsize = 15, labelpad = 0.05)
226 ax3.tick_params(axis='x', labelsize=12)
227 ax3.tick_params(axis='y', labelsize=12)
228 ax3.set_xticks(x_ticks)
229 ax3.set_yticks(y_ticks)
230 ax3.ticklabel_format(axis='y', style = 'sci', scilimits = (0,0))
231 ax3.set_ylim(0.00,0.05)
232 ax3.legend(loc='upper right', fontsize = 10, handlelength=0.5)
233 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
234 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
235 ax4.set_xlabel('Compr. das fraturas ( $\mu\text{m}$ )', fontsize = 15)
236 ax4.set_ylabel('Densidade', fontsize = 15, labelpad = 0.05)
237 ax4.tick_params(axis='x', labelsize=12)
238 ax4.tick_params(axis='y', labelsize=12)
239 ax4.set_xticks(x_ticks)
240 ax4.set_yticks(y_ticks)
241 ax4.ticklabel_format(axis='y', style = 'sci', scilimits = (0,0))
242 ax4.set_ylim(0.00,0.05)
243 ax4.legend(loc='upper right', fontsize = 10, handlelength=0.5)
244 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
245 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
246 ax5.set_xlabel('Compr. das fraturas ( $\mu\text{m}$ )', fontsize = 15)
247 ax5.set_ylabel('Densidade', fontsize = 15, labelpad = 0.05)
248 ax5.tick_params(axis='x', labelsize=12)
249 ax5.tick_params(axis='y', labelsize=12)
250 ax5.set_xticks(x_ticks)
251 ax5.set_yticks(y_ticks)
252 ax5.ticklabel_format(axis='y', style = 'sci', scilimits = (0,0))
253 ax5.set_ylim(0.00,0.05)

```

```

254 ax5.legend(loc='upper right', fontsize = 10, handlelength=0.5)
255 , transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha
    =0.5))
256 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
257 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
258 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
259 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
260 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
261 transform=ax1.transAxes, bbox=dict(facecolor='white', alpha=0.5))
262 x_peak_1 = x_values[np.argmax(y_values)]
263 x_peak_2 = x_values3[np.argmax(y_values3)]
264 x_peak_3 = x_values4[np.argmax(y_values4)]
265 x_peak_4 = x_values7[np.argmax(y_values7)]
266 x_peak_5 = x_values9[np.argmax(y_values9)]
267 print("Valor de x para o pico control plot:", x_peak_1)
268 print("Valor de x para o pico 50 kGy plot:", x_peak_2)
269 print("Valor de x para o pico 100 kGy plot:", x_peak_3)
270 print("Valor de x para o pico 200 kGy plot:", x_peak_4)
271 print("Valor de x para o pico 326 kGy plot:", x_peak_5)
272 plt.subplots_adjust(wspace=0.5)
273 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Dissertacao
    /imagens/crack_length.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
274 plt.show()

```

B.4 Distribuição dos pontos de junções de fraturas (Figura 27)

```

1 import pandas as pd
2 import numpy as np
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 from matplotlib.ticker import FuncFormatter
5 from scipy.stats import norm
6 from scipy.stats import norm, gaussian_kde
7 from scipy.optimize import curve_fit
8 import seaborn as sns

```

```
9 pk = '/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Branches/  
    Juncao_200_image.xlsx'  
10 dk = pd.read_excel(pk)  
11 htg = np.array(dk['D0'])  
12 htg_=[]  
13 for i in range(len(htg)):  
14     if htg[i] >650:  
15         htg_.append(htg[i])  
16 htg1 = np.array(dk['D1'])  
17 htg1_=[]  
18 for i in range(len(htg1)):  
19     if htg1[i] >550:  
20         htg1_.append(htg1[i])  
21 htg2 = np.array(dk['D2'])  
22 htg2_=[]  
23 for i in range(len(htg2)):  
24     if htg2[i] >550:  
25         htg2_.append(htg2[i])  
26 htg3 = np.array(dk['D3'])  
27 htg3_=[]  
28 for i in range(len(htg3)):  
29     if htg3[i] >300:  
30         htg3_.append(htg3[i])  
31 htg4 = np.array(dk['D4'])  
32 htg4_=[]  
33 for i in range(len(htg4)):  
34     if htg4[i] >10:  
35         htg4_.append(htg4[i])  
36 htg5 = np.array(dk['D5'])  
37 htg5_=[]  
38 for i in range(len(htg5)):  
39     if htg5[i] >5:  
40         htg5_.append(htg5[i])  
41 htg6 = np.array(dk['D6'])
```

```

42 htg6_=[]
43 for i in range(len(htg6)):
44     if htg6[i] >5:
45         htg6_.append(htg6[i])
46 htg7 = np.array(dk['D7'])
47 htg7_=[]
48 for i in range(len(htg7)):
49     if htg7[i] >2:
50         htg7_.append(htg7[i])
51 htg8 = np.array(dk['D8'])
52 htg8_=[]
53 for i in range(len(htg8)):
54     if htg8[i] >=0:
55         htg8_.append(htg8[i])
56 htg9 = np.array(dk['D9'])
57 htg9_=[]
58 for i in range(len(htg9)):
59     if htg9[i] >=0:
60         htg9_.append(htg9[i])
61 filtros = [htg_, htg1_, htg2_, htg3_, htg4_, htg5_, htg6_, htg7_,
62            htg8_, htg9_]
63 max_len = max(len(filtro) for filtro in filtros)
64 filtros_preenchidos = [filtro + [np.nan] * (max_len - len(filtro))
65                        for filtro in filtros]
66 dados_filtrados = {f'D{i}': filtro for i, filtro in enumerate(
67                        filtros_preenchidos)}
68 df_filtrado = pd.DataFrame(dados_filtrados)
69 fig, axes = plt.subplots(2, 5, figsize=(18, 8)) # 2 linhas, 5
70         colunas
71 axes = axes.flatten()
72 num_bins = 10
73 legend_labels = ['Controle', '10 kGy', '20 kGy', '50 kGy', '100
74                 kGy',

```

```

70         '150 kGy', '175 kGy', '200 kGy', '250 kGy', '326
        kGy']
71 for i, (nome_coluna, dados_coluna) in enumerate(df_filtrado.items
    ()):
72     if i < 5:
73         sns.histplot(data=df_filtrado, x=dados_coluna, bins=
            num_bins, ax=axes[i], stat='density', color='gray')
74         axes[i].set_xlabel('Distribuicoes de juncoes', fontsize
            =15)
75         axes[i].set_ylabel('Densidade', fontsize=15)
76         axes[i].tick_params(axis='both', labelsz=12)
77         axes[i].set_xlim(left=0, right=2000)
78         axes[i].set_ylim(bottom=0)
79         axes[i].ticklabel_format(axis='y', style='sci', scilimits
            =(0, 0))
80         axes[i].legend([legend_labels[i]], fontsize = 12,
            handlelength=1)
81     elif 4 < i < 7 :
82         ax_inset = axes[i].inset_axes([0.3, 0.3, 0.5, 0.5])
83         ax_inset.hist(df_filtrado[nome_coluna], ec='k', bins=
            num_bins, histtype='bar', density=True, color='gray')
84         ax_inset.set_xlim(200, 1000)
85         ax_inset.set_ylim(0, 0.0008)
86         ax_inset.tick_params(axis='x', labelsz=12)
87         ax_inset.tick_params(axis='y', labelsz=12)
88         ax_inset.set_xticks([200,1000])
89         ax_inset.ticklabel_format(axis='y', style='sci',
            scilimits=(0, 0))
90         sns.histplot(data=df_filtrado, x=dados_coluna, bins=
            num_bins, element='bars', ax=axes[i], stat='density', ec
            ='black', color='gray')
91         axes[i].set_xlabel('Distribuicoes de juncoes', fontsize
            =15)
92         axes[i].set_ylabel('Densidade', fontsize=15)

```

```

93     axes[i].tick_params(axis='both', labelsiz=12)
94     axes[i].set_xlim(left=0, right=2000)
95     axes[i].set_ylim(bottom=0)
96     axes[i].ticklabel_format(axis='y', style='sci', scilimits
    =(0, 0))
97     axes[i].legend([legend_labels[i]], fontsize = 12,
    handlelength=1)
98 else:
99     ax_inset = axes[i].inset_axes([0.3, 0.3, 0.5, 0.5])
100     ax_inset.hist(df_filtrado[nome_coluna], bins=num_bins, ec
    ='k', histtype='bar', density=True,color='gray')
101     ax_inset.set_xlim(200, 1000)
102     ax_inset.set_ylim(0, 0.00003)
103     ax_inset.tick_params(axis='x', labelsiz=12)
104     ax_inset.tick_params(axis='y', labelsiz=12)
105     ax_inset.set_xticks([200,1000])
106
107     sns.histplot(data=df_filtrado, x=dados_coluna, bins=
    num_bins, ax=axes[i], stat='density',ec='black', color=
    'gray')
108     axes[i].set_xlabel('Distribuicoes de juncoes', fontsize
    =15)
109     axes[i].set_ylabel('Densidade', fontsize=15)
110     axes[i].tick_params(axis='both', labelsiz=12)
111     axes[i].set_xlim(left=0, right=2000)
112     axes[i].set_ylim(bottom=0)
113     axes[i].ticklabel_format(axis='y', style='sci', scilimits
    =(0, 0))
114     axes[i].legend([legend_labels[i]], fontsize = 12,
    handlelength=1)
115 plt.subplots_adjust(hspace=0.5, wspace=0.5)
116 plt.tight_layout()
117 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Dissertacao
    /imagens/junction.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')

```

```
118 plt.show()
```

B.5 Espectro de infravermelho da gota seca não-irradiada com raios gamma (Figura 28)

```

1 dados = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
  Analises/FTIR/FTIR2023_01/TXT/Control.txt', skiprows=1)
2 c_onda = dados[:, 0]
3 transmitancia = dados[:, 1]
4 transmitancia_corrigida = transmitancia*(1/100) + (1e-6/100)
5 abs_ = -np.log10(transmitancia_corrigida)
6 v_picos = [(1063.5496,np.log10(1.6565)-(0.7e-1)),
7             (1155.1517, 0.32),(1493.5977,0.1),(1725.9779,0.36),
8             (2929.3413,0.11),(697.1408,0.57),
9             (1027.8729,0.13),(1452.1356,0.16),
10            (1601.5918,0.04),(2871.4873,0.06),(3026.7288,0.04),
11            (757.8875,0.21),(1250.6108,0.12)]
12 fig, ax = plt.subplots(figsize=(8,6))
13 c_onda_min = 600
14 c_onda_max = 3500
15 ind = np.where((c_onda >= c_onda_min) & (c_onda <= c_onda_max))
16 c_onda_selecionados = c_onda[ind]
17 abs_selecionada = abs_[ind]
18 plt.plot(c_onda_selecionados , abs_selecionada, linestyle='-',
19          color='black', label='Control', alpha = 0.8)
19 for pico in v_picos:
20     if pico[0] in [1027.8729,1063.5496, 1155.1517,1250.6108,
21                  1725.9779]:
22         plt.scatter(pico[0], pico[1], color='blue', s=100, marker
23                     ='o', alpha = 0.9, facecolor='none', edgecolor='blue')
24     elif pico[0] in [2871.4873, 2929.3413]:
25         plt.scatter(pico[0], pico[1], color='green', s=100,
26                     marker='o', alpha = 0.9, facecolor='none', edgecolor='
27                     green')
28     else:

```



```

25     plt.scatter(pico[0], pico[1], color='red', s=100, marker=
        'o', alpha = 0.9, facecolor='none', edgecolor='red')
26 plt.xlabel('Numero de onda $[cm^{-1}]$', fontsize=15)
27 plt.ylabel('Absorbancia $[a.u.]$', fontsize=15)
28 plt.xlim(600,3200)
29 plt.gca().invert_xaxis()
30 plt.tick_params(axis= 'both', labelsize=12)
31 plt.tick_params(axis='y', left=False, right=False)
32 distancia_texto_normal = 0.01
33 distancia_texto_alto = 0.05
34 d_uni = 10000
35 for pico in v_picos:
36     if pico[0] in []:
37         distancia_texto = (pico[0], pico[1] + d_uni)
38         ha = 'right'
39     elif pico[0] in [1027.8729,2871.4873,513.9365]:
40         distancia_texto = (pico[0], pico[1] +
            distancia_texto_alto)
41         ha = 'left'
42     elif pico[0] == 697.1408:
43         distancia_texto = (pico[0] + 10, pico[1] - 0.09)
44         ha = 'right'
45     else:
46         distancia_texto = (pico[0], pico[1] +
            distancia_texto_normal)
47         ha = 'center'
48     ax.annotate(f'{{int(pico[0])}}', arrowprops=dict(arrowstyle='-'
        , color='black'),
49               xy=pico, xytext=distancia_texto,
50               fontsize=10, ha=ha, va='bottom', rotation=90)
51 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documents/ROMULO/Fabricio/Dissertacao
        /imagens/FTIR_control.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
52 plt.show()

```

B.6 Espectro de infravermelho da gota seca após irradiação da emulsão com radiação gama em doses variadas (Figura 29)

```

1 import numpy as np
2 import pandas as pd
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 import glob
5 import os
6 from tabulate import tabulate
7 from scipy.optimize import curve_fit
8 import pandas as pd
9 dado = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023_01/TXT/Control.txt', skiprows=1)
10 dado1 = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023_01/TXT/50 kGy.txt', skiprows=1)
11 dado2 = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023_01/TXT/75 kGy.txt', skiprows=1)
12 dado3 = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023_01/TXT/100 kGy.txt', skiprows=1)
13 dado4 = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023-03/Todos/125 kGy.txt', skiprows=1)
14 dado5 = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023-03/Todos/150 kGy.txt', skiprows=1)
15 dado6 = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023-03/Todos/175 kGy.txt', skiprows=1)
16 dado7 = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023-03/Todos/200 kGy.txt', skiprows=1)
17 dado8 = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023-06/FTIR2023-06/TXT graficos/326 kGy.txt',
    , skiprows=1)
18 dado9 = np.loadtxt('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Analises/FTIR/FTIR2023-06/FTIR2023-06/TXT graficos/250 kGy.txt',
    , skiprows=1)
19 n_wave_min = 600

```

```

20 n_wave_max = 3500
21 n_o = dado[:, 0]
22 t_ = dado[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
23 absr = -np.log10(t_)
24 inds = np.where((n_o >= n_wave_min) & (n_o <= n_wave_max))
25 n_wave_sel = n_o[inds]
26 absr_sele = absr[inds]
27 n_o1 = dado1[:, 0]
28 t1 = dado1[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
29 absr1 = -np.log10(t1)
30 inds1 = np.where((n_o1 >= n_wave_min) & (n_o1 <= n_wave_max))
31 n_wave_sel1 = n_o1[inds1]
32 absr_sele1 = absr1[inds1]
33 n_o2 = dado2[:, 0]
34 t2 = dado2[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
35 absr2 = -np.log10(t2)
36 inds2 = np.where((n_o2 >= n_wave_min) & (n_o2 <= n_wave_max))
37 n_wave_sel2 = n_o2[inds2]
38 absr_sele2 = absr2[inds2]
39 n_o3 = dado3[:, 0]
40 t3 = dado3[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
41 absr3 = -np.log10(t3)
42 inds3 = np.where((n_o3 >= n_wave_min) & (n_o3 <= n_wave_max))
43 n_wave_sel3 = n_o3[inds3]
44 absr_sele3 = absr3[inds3]
45 n_o4 = dado4[:, 0]
46 t4 = dado4[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
47 absr4 = -np.log10(t4)
48 inds4 = np.where((n_o4 >= n_wave_min) & (n_o4 <= n_wave_max))
49 n_wave_sel4 = n_o4[inds4]
50 absr_sele4 = absr4[inds4]
51 n_o5 = dado5[:, 0]
52 t5 = dado5[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
53 absr5 = -np.log10(t5)

```

```

54 inds5 = np.where((n_o5 >= n_wave_min) & (n_o5 <= n_wave_max))
55 n_wave_sel5 = n_o5[inds5]
56 absr_sele5 = absr5[inds5]
57 n_o6 = dado6[:, 0]
58 t6 = dado6[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
59 absr6 = -np.log10(t6)
60 inds6 = np.where((n_o6 >= n_wave_min) & (n_o6 <= n_wave_max))
61 n_wave_sel6 = n_o6[inds6]
62 absr_sele6 = absr6[inds6]
63 n_o7 = dado7[:, 0]
64 t7 = dado7[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
65 absr7 = -np.log10(t7)
66 inds7 = np.where((n_o7 >= n_wave_min) & (n_o7 <= n_wave_max))
67 n_wave_sel7 = n_o7[inds7]
68 absr_sele7 = absr7[inds7]
69 n_o8 = dado8[:, 0]
70 t8 = dado8[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
71 absr8 = -np.log10(t8)
72 inds8 = np.where((n_o8 >= n_wave_min) & (n_o8 <= n_wave_max))
73 n_wave_sel8 = n_o8[inds8]
74 absr_sele8 = absr8[inds8]
75 n_o9 = dado9[:, 0]
76 t9 = dado9[:, 1]*(1/100) + (1e-6/100)
77 absr9 = -np.log10(t9)
78 inds9 = np.where((n_o9 >= n_wave_min) & (n_o9 <= n_wave_max))
79 n_wave_sel9 = n_o9[inds9]
80 absr_sele9 = absr9[inds9]
81 x=np.array([n_wave_sel[0],n_wave_sel[120], n_wave_sel[280],
              n_wave_sel[850],
82              n_wave_sel[950], n_wave_sel[1400], n_wave_sel[2000],
              n_wave_sel[2500], n_wave_sel[3006]])
83 y=np.array([absr_sele[0],absr_sele[120],absr_sele[280],absr_sele
              [850],

```

```

84     absr_sele[950], absr_sele[1400], absr_sele[2000], absr_sele
      [2500], absr_sele[3006]))
85 x1 = np.array([n_wave_sel1[0], n_wave_sel1[120], n_wave_sel1
      [230], n_wave_sel1[280],
86               n_wave_sel1[850], n_wave_sel1[950], n_wave_sel1
      [1400], n_wave_sel1[2000], n_wave_sel1[3006]])
87 y1 = np.array([absr_sele1[0], absr_sele1[120], absr_sele1[230],
      absr_sele1[280],
88               absr_sele1[850], absr_sele1[950], absr_sele1
      [1400], absr_sele1[2000], absr_sele1[3006]])
89 x2 = np.array([n_wave_sel2[0], n_wave_sel2[120], n_wave_sel2
      [230], n_wave_sel2[280],
90               n_wave_sel2[850], n_wave_sel2[950], n_wave_sel2
      [1400], n_wave_sel2[2000], n_wave_sel2[3006]])
91 y2 = np.array([absr_sele2[0], absr_sele2[120], absr_sele2[230],
      absr_sele2[280],
92               absr_sele2[850], absr_sele2[950], absr_sele2
      [1400], absr_sele2[2000], absr_sele2[3006]])
93 x3 = np.array([n_wave_sel3[0], n_wave_sel3[120], n_wave_sel3
      [230], n_wave_sel3[280],
94               n_wave_sel3[850], n_wave_sel3[950], n_wave_sel3
      [1250], n_wave_sel3[1400], n_wave_sel3[2000],
      n_wave_sel3[3006]])
95 y3 = np.array([absr_sele3[0], absr_sele3[120], absr_sele3[230],
      absr_sele3[280],
96               absr_sele3[850], absr_sele3[950], absr_sele3
      [1250], absr_sele3[1400], absr_sele3[2000],
      absr_sele3[3006]])
97 x4 = np.array([n_wave_sel4[0], n_wave_sel4[120], n_wave_sel4
      [230], n_wave_sel4[280],
98               n_wave_sel4[850], n_wave_sel4[950], n_wave_sel4
      [1400], n_wave_sel4[2000], n_wave_sel4[3006]])
99 y4 = np.array([absr_sele4[0], absr_sele4[120], absr_sele4[230],
      absr_sele4[280],

```

```

100         absr_sele4[850], absr_sele4[950], absr_sele4
101         [1400], absr_sele4[2000], absr_sele4[3006]])
102 x5 = np.array([n_wave_sel5[0], n_wave_sel5[120], n_wave_sel5
103         [230], n_wave_sel5[280],
104         n_wave_sel5[850], n_wave_sel5[950], n_wave_sel5
105         [1400], n_wave_sel5[2000], n_wave_sel5[3006]])
106 y5 = np.array([absr_sele5[0], absr_sele5[120], absr_sele5[230],
107         absr_sele5[280],
108         absr_sele5[850], absr_sele5[950], absr_sele5
109         [1400], absr_sele5[2000], absr_sele5[3006]])
110 x6 = np.array([n_wave_sel6[0], n_wave_sel6[120], n_wave_sel6
111         [230], n_wave_sel6[280],
112         n_wave_sel6[850], n_wave_sel6[950], n_wave_sel6
113         [1400], n_wave_sel6[2000], n_wave_sel6[3006]])
114 y6 = np.array([absr_sele6[0], absr_sele6[120], absr_sele6[230],
115         absr_sele6[280],
116         absr_sele6[850], absr_sele6[950], absr_sele6
117         [1400], absr_sele6[2000], absr_sele6[3006]])
118 x7 = np.array([n_wave_sel7[0], n_wave_sel7[120], n_wave_sel7
119         [230], n_wave_sel7[280],
120         n_wave_sel7[850], n_wave_sel7[950], n_wave_sel7
121         [1400], n_wave_sel7[2000], n_wave_sel7[3006]])
122 y7 = np.array([absr_sele7[0], absr_sele7[120], absr_sele7[230],
123         absr_sele7[280],
124         absr_sele7[850], absr_sele7[950], absr_sele7
125         [1400], absr_sele7[2000], absr_sele7[3006]])
126 x8 = np.array([n_wave_sel8[0], n_wave_sel8[120], n_wave_sel8[230],
127         n_wave_sel8[280], n_wave_sel8[850],
128         n_wave_sel8[950], n_wave_sel8[1400], n_wave_sel8[2000],
129         n_wave_sel8[3006]])
130 y8 = np.array([absr_sele8[0], absr_sele8[120], absr_sele8[230],
131         absr_sele8[280], absr_sele8[850],
132         absr_sele8[950], absr_sele8[1400], absr_sele8[2000], absr_sele8
133         [3006]])

```

```

117 x9 = np.array([n_wave_sel9[0], n_wave_sel9[120], n_wave_sel9
    [230], n_wave_sel9[280],
118                 n_wave_sel9[850], n_wave_sel9[950], n_wave_sel9
    [1400], n_wave_sel9[2500], n_wave_sel9[2000],
    n_wave_sel9[3006]])
119 y9 = np.array([absr_sele9[0], absr_sele9[120], absr_sele9[230],
    absr_sele9[280],
120                 absr_sele9[850], absr_sele9[950], absr_sele9
    [1400], absr_sele9[2500], absr_sele9[2000],
    absr_sele9[3006]])
121 def poli(x,a,b,c,d):
122     return a*x**3 + b*x**2 + c*x + d
123 params, covariance = curve_fit(poli, x, y)
124 a,b,c,d = params
125 params1, covariance1 = curve_fit(poli, x1, y1)
126 e,f,g,h = params1
127 params2, covariance2 = curve_fit(poli, x2, y2)
128 i,j,k,l = params2
129 params3, covariance3 = curve_fit(poli, x3, y3)
130 m,n,o,p = params3
131 params4, covariance4 = curve_fit(poli, x4, y4)
132 q,r,s,t = params4
133 params5, covariance5 = curve_fit(poli, x5, y5)
134 u,v,w,z = params5
135 params6, covariance6 = curve_fit(poli, x6, y6)
136 aa,ab,ac,ad = params6
137 params7, covariance7 = curve_fit(poli, x7, y7)
138 ae,af,ag,ah = params7
139 params8, covariance8 = curve_fit(poli, x8, y8)
140 ai,aj,ak,al = params8
141 params9, covariance9 = curve_fit(poli, x9, y9)
142 am,an,ao,ap = params9
143 x_values = np.linspace(n_wave_sel[0], n_wave_sel[3006], 3007)
144 y_values = poli(x_values,a,b,c,d)

```

```

145 x_values1 = np.linspace(n_wave_sel1[0], n_wave_sel1[3006], 3007)
146 y_values1 = poli(x_values1, e,f,g,h)
147 x_values2 = np.linspace(n_wave_sel2[0], n_wave_sel2[3006], 3007)
148 y_values2 = poli(x_values2, i,j,k,l )
149 x_values3 = np.linspace(n_wave_sel3[0], n_wave_sel3[3006], 3007)
150 y_values3 = poli(x_values3, m,n,o,p)
151 x_values4 = np.linspace(n_wave_sel4[0], n_wave_sel4[3006], 3007)
152 y_values4 = poli(x_values4,q,r,s,t)
153 x_values5 = np.linspace(n_wave_sel5[0], n_wave_sel5[3006], 3007)
154 y_values5 = poli(x_values5, u,v,w,z )
155 x_values6 = np.linspace(n_wave_sel6[0], n_wave_sel6[3006], 3007)
156 y_values6 = poli(x_values6, aa,ab,ac,ad)
157 x_values7 = np.linspace(n_wave_sel7[0], n_wave_sel7[3006], 3007)
158 y_values7 = poli(x_values7, ae,af,ag,ah)
159 x_values8 = np.linspace(n_wave_sel8[0], n_wave_sel8[3006], 3007)
160 y_values8 = poli(x_values8,ai,aj,ak,al)
161 x_values9 = np.linspace(n_wave_sel9[0], n_wave_sel9[3006], 3007)
162 y_values9 = poli(x_values9, am,an,ao,ap)
163 valores_p = [(1155.1517,0.30),(1725.9779,0.34),
164              (2929.3413,0.11),(697.1408,0.52),
165              (2871.4873,0.05),(1250.6108,0.11),(3026.7288,0.04),
166              (1063.5496,0.12),(1027.8729,-1.8635875265639712)]
167 valores_p1 = [(2929.3413,0.105),(2871.4873,0.06),(3026.7288,0.04)
168               ]
169 valores_p2 = [(1725.9779,0.34)]
170 valores_p3 = [(1250.6108,0.11),(1155.1517,0.29),(1063.5496,0.12)]
171 plt.figure(figsize=(8, 6))
172 plt.plot(n_wave_sel , absr_sele- y_values, linestyle='--', color='
    purple', label='Control', alpha = 0.8)
173 plt.plot(n_wave_sel1 , absr_sele1- y_values1, linestyle='--',
    color='red', label='50 kGy', alpha = 0.8)
174 plt.plot(n_wave_sel2 , absr_sele2- y_values2, linestyle='--',
    color='green', label='75 kGy', alpha = 0.8)

```



```

174 plt.plot(n_wave_sel3 , absr_sele3- y_values3, linestyle='--',
        color='blue', label='100 kGy', alpha = 0.8)
175 plt.plot(n_wave_sel4 , absr_sele4- y_values4, linestyle='--',
        color='magenta', label='125 kGy', alpha = 0.8)
176 plt.plot(n_wave_sel5 , absr_sele5- y_values5, linestyle='--',
        color='olive', label='150 kGy', alpha = 0.8)
177 plt.plot(n_wave_sel6 , absr_sele6- y_values6, linestyle='--',
        color='khaki', label='175 kGy', alpha = 0.8)
178 plt.plot(n_wave_sel7 , absr_sele7- y_values7, linestyle='--',
        color='black', label='200 kGy', alpha = 0.8)
179 plt.plot(n_wave_sel8 , absr_sele8- y_values8, linestyle='--',
        color='coral', label='326 kGy', alpha = 0.8)
180 for pico in valores_p:
181     if pico[0] in [2871.4873, 1725.9779]:
182         d1_texto = (pico[0], pico[1])
183         ha = 'left'
184     elif pico[0] in [697.1408]:
185         d1_texto = (pico[0]+10, pico[1])
186         ha = 'left'
187     elif pico[0] in [3026.7288,1250.6108]:
188         d1_texto = (pico[0]-50, pico[1])
189         ha = 'right'
190     else:
191         d1_texto = (pico[0], pico[1])
192         ha = 'center'
193     plt.annotate(f'{int(pico[0])}', xy=pico, xytext=(d1_texto)
194                , fontsize=10, ha=ha, va='bottom',rotation=0)
195 plt.xlabel('Numero de onda $[cm^{-1}]$', fontsize=15)
196 plt.ylabel('Absorbancia $[a.u.]$', fontsize=15)
197 plt.tick_params(axis= 'both', labelsize=12)
198 plt.xlim(600,3200)
199 plt.legend(loc='best', handlelength = 1)
200 plt.gca().invert_xaxis()
201 # Inset 1

```

```

202 plt.axes([0.23, 0.32, 0.14, 0.22])
203 plt.plot(n_wave_sel , absr_sele- y_values, linestyle='--', color='
    purple', label='Control', alpha = 0.8)
204 plt.plot(n_wave_sel1 , absr_sele1- y_values1, linestyle='--',
    color='red', label='50 kGy', alpha = 0.8)
205 plt.plot(n_wave_sel2 , absr_sele2- y_values2, linestyle='--',
    color='green', label='75 kGy', alpha = 0.8)
206 plt.plot(n_wave_sel3 , absr_sele3- y_values3, linestyle='--',
    color='blue', label='100 kGy', alpha = 0.8)
207 plt.plot(n_wave_sel4 , absr_sele4- y_values4, linestyle='--',
    color='magenta', label='125 kGy', alpha = 0.8)
208 plt.plot(n_wave_sel5 , absr_sele5- y_values5, linestyle='--',
    color='olive', label='150 kGy', alpha = 0.8)
209 plt.plot(n_wave_sel6 , absr_sele6- y_values6, linestyle='--',
    color='khaki', label='175 kGy', alpha = 0.8)
210 plt.plot(n_wave_sel7 , absr_sele7- y_values7, linestyle='--',
    color='black', label='200 kGy', alpha = 0.8)
211 plt.plot(n_wave_sel8 , absr_sele8- y_values8, linestyle='--',
    color='coral', label='326 kGy', alpha = 0.8)
212 plt.xlim(2830, 3050)
213 plt.ylim(0.0, 0.12)
214 plt.gca().invert_xaxis()
215 plt.tick_params(axis= 'x', labelsiz=10)
216 plt.xticks([])
217 plt.yticks([])
218 for pico in valores_p1:
219     if pico[0] in [2929.3413]:
220         distancia_texto = (pico[0], pico[1])
221         ha = 'left'
222     else:
223         distancia_texto = (pico[0]-10, pico[1])
224         ha = 'center'
225     plt.annotate(f'{int(pico[0])}', xy=pico, xytext=(
        distancia_texto)

```

```

226         , fontsize=9, ha=ha, va='bottom',rotation=0)
227 # Inset 2
228 plt.axes([0.40, 0.32, 0.14, 0.22])
229 plt.plot(n_wave_sel , absr_sele- y_values, linestyle='--', color='
    purple', label='Control', alpha = 0.8)
230 plt.plot(n_wave_sel1 , absr_sele1- y_values1, linestyle='--',
    color='red', label='50 kGy', alpha = 0.8)
231 plt.plot(n_wave_sel2 , absr_sele2- y_values2, linestyle='--',
    color='green', label='75 kGy', alpha = 0.8)
232 plt.plot(n_wave_sel3 , absr_sele3- y_values3, linestyle='--',
    color='blue', label='100 kGy', alpha = 0.8)
233 plt.plot(n_wave_sel4 , absr_sele4- y_values4, linestyle='--',
    color='magenta', label='125 kGy', alpha = 0.8)
234 plt.plot(n_wave_sel5 , absr_sele5- y_values5, linestyle='--',
    color='olive', label='150 kGy', alpha = 0.8)
235 plt.plot(n_wave_sel6 , absr_sele6- y_values6, linestyle='--',
    color='khaki', label='175 kGy', alpha = 0.8)
236 plt.plot(n_wave_sel7 , absr_sele7- y_values7, linestyle='--',
    color='black', label='200 kGy', alpha = 0.8)
237 plt.plot(n_wave_sel8 , absr_sele8- y_values8, linestyle='--',
    color='coral', label='326 kGy', alpha = 0.8)
238 plt.xlim(1680, 1780)
239 plt.ylim(0.0, 0.37)
240 plt.gca().invert_xaxis()
241 plt.tick_params(axis= 'x', labelsiz=10)
242 plt.xticks([])
243 plt.yticks([])
244 for pico in valores_p2:
245     if pico[0] in [1725.9779]:
246         d_texto = (pico[0]-5, pico[1]-0.01)
247         ha = 'left'
248     else:
249         d_texto = (pico[0], pico[1])
250         ha = 'center'

```

```

251     plt.annotate(f'{int(pico[0])}', xy=pico, xytext=(d_texto)
252                 , fontsize=9, ha=ha, va='bottom', rotation=0)
253 # Inset 3
254 plt.axes([0.5, 0.65, 0.14, 0.22])
255 plt.plot(n_wave_sel , absr_sele- y_values, linestyle='--', color='
    purple', label='Controle', alpha = 0.8)
256 plt.plot(n_wave_sel1 , absr_sele1- y_values1, linestyle='--',
    color='red', label='50 kGy', alpha = 0.8)
257 plt.plot(n_wave_sel2 , absr_sele2- y_values2, linestyle='--',
    color='green', label='75 kGy', alpha = 0.8)
258 plt.plot(n_wave_sel3 , absr_sele3- y_values3, linestyle='--',
    color='blue', label='100 kGy', alpha = 0.8)
259 plt.plot(n_wave_sel4 , absr_sele4- y_values4, linestyle='--',
    color='magenta', label='125 kGy', alpha = 0.8)
260 plt.plot(n_wave_sel5 , absr_sele5- y_values5, linestyle='--',
    color='olive', label='150 kGy', alpha = 0.8)
261 plt.plot(n_wave_sel6 , absr_sele6- y_values6, linestyle='--',
    color='khaki', label='175 kGy', alpha = 0.8)
262 plt.plot(n_wave_sel7 , absr_sele7- y_values7, linestyle='--',
    color='black', label='200 kGy', alpha = 0.8)
263 plt.plot(n_wave_sel8 , absr_sele8- y_values8, linestyle='--',
    color='coral', label='326 kGy', alpha = 0.8)
264 plt.xlim(1000, 1300)
265 plt.ylim(0.0, 0.33)
266 plt.gca().invert_xaxis()
267 plt.tick_params(axis= 'x', labelsiz=10)
268 plt.xticks([])
269 plt.yticks([])
270 for pico in valores_p3:
271     if pico[0] in [1155.1517]:
272         distancia_texto = (pico[0], pico[1])
273         ha = 'left'
274     else:
275         distancia_texto = (pico[0], pico[1])

```

```

276         ha = 'center'
277         plt.annotate(f'{int(pico[0])}', xy=pico, xytext=(pico[0],
278             pico[1])
279             , fontsize=9, ha=ha, va='bottom',rotation=0)
280 # Inset 4
281 plt.axes([0.72, 0.65, 0.14, 0.22])
282 plt.plot(n_wave_sel , absr_sele- y_values, linestyle='--', color='
purple', label='Controle', alpha = 0.8)
283 plt.plot(n_wave_sel1 , absr_sele1- y_values1, linestyle='--',
color='red', label='50 kGy', alpha = 0.8)
284 plt.plot(n_wave_sel2 , absr_sele2- y_values2, linestyle='--',
color='green', label='75 kGy', alpha = 0.8)
285 plt.plot(n_wave_sel3 , absr_sele3- y_values3, linestyle='--',
color='blue', label='100 kGy', alpha = 0.8)
286 plt.plot(n_wave_sel4 , absr_sele4- y_values4, linestyle='--',
color='magenta', label='125 kGy', alpha = 0.8)
287 plt.plot(n_wave_sel5 , absr_sele5- y_values5, linestyle='--',
color='olive', label='150 kGy', alpha = 0.8)
288 plt.plot(n_wave_sel6 , absr_sele6- y_values6, linestyle='--',
color='khaki', label='175 kGy', alpha = 0.8)
289 plt.plot(n_wave_sel7 , absr_sele7- y_values7, linestyle='--',
color='black', label='200 kGy', alpha = 0.8)
290 plt.plot(n_wave_sel8 , absr_sele8- y_values8, linestyle='--',
color='coral', label='326 kGy', alpha = 0.8)
291 plt.xlim(730, 660)
292 plt.tick_params(axis= 'x', labelsz=10)
293 plt.xticks([])
294 plt.yticks([])
295 for pico in valores_p:
296     plt.annotate(f'{int(pico[0])}', xy=pico, xytext=(pico[0]-5,
297         pico[1]-0.05)
298         , fontsize=9, ha='left', va='bottom',rotation=0)
299 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Dissertacao
/imagens/FTIR_all.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')

```

```
298 plt.show()
```

B.7 Distribuição dos diâmetros hidrodinêmicos das partículas das emulsões (Figura 30a)

```
1 import pandas as pd
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from matplotlib.ticker import FuncFormatter
4 planilha = '/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Analises/
5           Potencial Zeta_DLS/Distribuicao_TP.xlsx'
6 df = pd.read_excel(planilha)
7 x = 'TP'
8 y = '% STD'
9 z = '% 50'
10 h = '% 100'
11 p = '% 250'
12 w = '% 326'
13 dx = df[x].to_numpy()
14 dy = df[y].to_numpy()
15 dz = df[z].to_numpy()
16 dh = df[h].to_numpy()
17 dp = df[p].to_numpy()
18 dw = df[w].to_numpy()
19 plt.figure(figsize=(8, 6))
20 plt.plot(dx, dy, label = '0 kGy', color='k', marker='o',
21         markersize=12, alpha=0.5,linewidth=2)
22 plt.plot(dx, dz, label = '50 kGy', color='k', marker='^',
23         markersize=10, alpha=0.5,linewidth=2, fillstyle='bottom')
24 plt.plot(dx, dh, label = '100 kGy', color='k', marker='d',
25         markersize=12, alpha=0.8,linewidth=2, markerfacecolor='none')
26 plt.plot(dx, dp, label = '250 kGy', color='k', marker='v',
27         markersize=10, alpha=0.5,linewidth=2)
28 plt.plot(dx, dw, label = '326 kGy', color='k', marker='s',
29         markersize=10, alpha=0.5,linewidth=2, markerfacecolor='none')
30 plt.xlabel('Distribuicao do tam. de particulas [ m ]', size = 20)
```

```

25 plt.ylabel('Frequencia (%)', size = 20)
26 plt.legend()
27 plt.xscale('log')
28 plt.xticks(fontsize=15)
29 plt.yticks(fontsize=15)
30 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Dissertacao
    /imagens/psd.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
31 plt.show()

```

B.8 Média do tamanho de partículas em função da dose de radiação gama (Figura 30b)

```

1 #Media do Tamanho de particulas
2 import pandas as pd
3 import numpy as np
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 from scipy.optimize import curve_fit
6 plan = '/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Analises/
    Potencial Zeta_DLS/TP_DIS.xlsx'
7 dn = pd.read_excel(plan)
8 x1 = 'Doses'
9 y1 = 'TP'
10 dsv = 'DVS_TP'
11 dx1 = dn[x1].to_numpy()
12 dy1 = dn[y1].to_numpy() * 1000
13 ds1 = dn[dsv].to_numpy() * 1000
14 plt.figure(figsize=(8, 6))
15 plt.plot(dx1, dy1, color='k', marker='o', markersize=15, alpha
    =0.7, linewidth=0)
16 plt.errorbar(dx1, dy1, yerr=ds1, fmt='none', ecolor='k', capsize
    =3, capthick=1, elinewidth=1, alpha=0.5)
17 plt.xlabel('Dose [kGy]', size = 20)
18 plt.ylabel('Media do tam. de particulas [nm]', size = 20)
19 plt.xticks(fontsize=15)
20 plt.yticks(fontsize=15)

```

```

21 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Dissertacao
    /imagens/mean_ps.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
22 plt.show()

```

B.9 Média do potencial zeta em função da dose de radiação gamma (Figura 31)

```

1 #Potencial Zeta
2 plan1 = '/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Analises/
    Potencial Zeta_DLS/PZ_all.xlsx'
3 dn1 = pd.read_excel(plan1)
4 x2 = dn1['DOSES'].to_numpy()
5 y2 = (dn1['MEDIA ZETA'] * 1000).to_numpy()
6 dvs = (dn1['DSV STD ZETA'] * 1000).to_numpy()
7 plt.figure(figsize=(8, 6))
8 plt.plot(x2, y2, color='k', marker='D', markersize=15, alpha=0.7,
    linewidth=0)
9 plt.errorbar(x2, y2, yerr=dvs, fmt='none', ecolor='k', capsize=3,
    capthick=1, elinewidth=1, alpha=0.5)
10 plt.xlabel('Dose [kGy]', size = 20)
11 plt.ylabel(r'$\zeta$ [mV]', size = 20)
12 plt.xticks(fontsize=15)
13 plt.yticks(fontsize=15)
14 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/Dissertacao
    /imagens/pz.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
15 plt.show()

```

B.10 Razão entre a espessura da borda do depósito em relação ao raio da gota seca para diferentes frações de volume (Figura 33)

```

1 planilha = '/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Imagens_gotas/Imagens Microscopio/Avaliacao MIX/
    Medias_W_D_32_55.xlsx'
2 df = pd.read_excel(planilha)
3 x = 'fracao'

```



```

4 y = 'Media_32 W/R'
5 z = 'Desv_32 W/R'
6 y1 = 'Media_55 N W/R'
7 z1 = 'Desv_55 N W/R'
8 dx = df[x].to_numpy()
9 dx=np.array(dx)
10 dy = df[y].to_numpy()
11 dz = df[z].to_numpy()
12 dy1 = df[y1].to_numpy()
13 dy1=np.array(dy1)
14 dz1 = df[z1].to_numpy()
15 dz1=np.array(dz1)
16 print(type(dx))
17 def fit_function(x, a, b):
18     return a*x+b
19 params, covariance = curve_fit(fit_function, dx, dy1)
20 a, b = params
21 x_values = np.linspace(0.0,1.0, 50)
22 y_values = fit_function(x_values, a, b)
23 plt.figure(figsize=(8, 6))
24 plt.plot(dx, dy1, color='black', marker='o', markersize=15, alpha
    =0.7,linewidth=0)
25 plt.errorbar(dx, dy1, yerr=dz1, fmt='none', ecolor='k', capsize
    =3, capthick=1, elinewidth=1, alpha=0.5)
26 plt.plot(x_values, y_values, '--', label= r'$f(\phi) = a\phi+b$',
    color='black')
27 plt.xlabel(r'$\phi_{D_{326}}$', size = 25)
28 plt.ylabel(r'$\frac{w}{R}$', fontsize=30, rotation=0, labelpad =
    20)
29 plt.legend(loc='best', fontsize=12)
30 plt.ylim(0.65, 1.1)
31 plt.xticks(fontsize=15)
32 plt.yticks(fontsize=15)
33 # Calculo do R^2

```

```
34 y_pred1 = fit_function(dx,a,b)
35 residuals1 = dy1 - y_pred1
36 total_residual1 = np.sum(residuals1**2)
37 y1_mean = np.mean(dy1)
38 SS_tot1 = np.sum((dy1 - y1_mean)**2)
39 SS_res1 = np.sum(residuals1**2)
40 R_squared1 = 1 - (SS_res1 / SS_tot1)
41 print(f"Coeficiente de Determinacao R^2: {R_squared1:.3f}")
42 print(f"Residuo Total: {total_residual1}")
43 plt.savefig('/home/crcn-ne/Documentos/ROMULO/Fabricio/
    Artigo_Radiation/elsarticle-ecrc/Imagens/W_R_mix.pdf', format='
    pdf', bbox_inches='tight')
44 plt.show()
```

C TRABALHOS EM CONGRESSOS E ARTIGOS SUBMETIDOS

C.1 Artigo submetido

”Effect of gamma radiation on the crack pattern of a styrene-acrylic emulsion dry droplet”

Revista:

Radiation Physics and Chemistry

Fator de impacto: 2.8

CiteScore: 5.6

Autores:

Fabício R. da Silva

Clayton A. Benevides

Elvis J. de França

Rômulo P. Tenório

Qualis CAPES:

A1 (Engenharias II)

Status:

Publicado (24 de julho de 2024)

C.2 Trabalho em congresso

”Accessing high doses of gamma radiation through fracture patterns in dry drops of acrylic-styrene emulsions and machine learning techniques”

Congresso:

International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2024

De 6 a 10 de maio de 2024

Escola de Guerra Naval (EGN) — Rio de Janeiro - RJ

Apresentação de trabalho e poster

Autores:

Fabício R. da Silva

Clayton A. Benevides

Rômulo P. Tenório



Effect of gamma radiation on the crack pattern of a styrene-acrylic emulsion dry droplet

Fabrício R. da Silva, Clayton A. Benevides, Elvis J. de França, Rômulo P. Tenório *

Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), National Commission of Nuclear Energy (CNEN), Cidade Universitária, Recife, 50740-545, Pernambuco, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Crack patterns
Gamma radiation
Water phase emulsion
Styrene-acrylic emulsion
Coffee ring
Dry droplets

ABSTRACT

We present findings on the influence of gamma radiation on the crack pattern of dried drops of an aqueous styrene-acrylic emulsion. An increase in the dose of gamma radiation reduces the number of cracks and expands the edge of the dried droplet. Furthermore, gamma radiation induces a reduction in the branching of the crack pattern and an increase in the frequency of cracks, with a magnitude comparable to the width of the edge of the dried droplet. The results of the infrared analysis indicated that the micelles surrounding the styrene-acrylic copolymer in the emulsion exerted a protective effect, preventing indirect damage caused by radicals formed due to water radiolysis. The results of the zeta potential and particle size measurements demonstrated that gamma radiation caused an increase in the average size of the micelles, a widening of the size distribution, and a redistribution of surface charges. Doses above 100 kGy induce a loss of emulsion stability. The effects of gamma radiation on the crack patterns were interpreted by considering the dynamics of micelle deposition at the edge of the drop during drying and the appearance of mechanical instabilities in the deposit that lead to cracks. The larger micelles produced due to gamma radiation on the emulsion modify the microstructure formation at the edge of the dried drop, thereby alleviating the formation of mechanical stresses that result in the appearance of cracks.

1. Introduction

In materials science, the study of the physicochemical properties of colloidal suspensions occupy a prominent position, given the complexity of the phenomena they present and their applications in various areas of science, such as biomedicine, the food industry or even inkjet printing technologies (Hertaeg et al., 2021; Gao et al., 2024; Kim et al., 2006). A commonality among these systems is that upon deposition of a drop of a colloidal suspension on a surface, a heterogeneous deposit is formed following drying. This process is characterized by the accumulation of particles at the outer edge of the droplet, resulting from the interplay between the pinning contact line and the flows generated by evaporation. This phenomenon is known as the coffee ring effect (Thampi and Basavaraj, 2023; Giorgiutti-Dauphiné and Pauchard, 2018).

The coffee ring effect is associated with the formation of cracks at the edge of dry droplets of colloidal suspensions. This phenomenon occurs due to the accumulation of mechanical stresses during the evaporation process. These stresses result from the competition between the

dynamics of particles located closer to the liquid-air interface, which are influenced by capillary pressure, and the dynamics of particles located close to the surface of the substrate. These stresses accumulate in the particle deposit and are released through the formation of cracks (Lama and Mondal, 2020; Li et al., 2016). Studying the dynamics of crack pattern formation is of fundamental importance to gain a deeper understanding of this behavior and facilitate its application in different areas. For example, Bourrienne et al. (2021) demonstrated the development and propagation of distinct crack morphologies in dry droplets of colloidal suspensions. Additionally, the study demonstrated that the initial volume fraction of the particles influences the shape of the deposit and the number of cracks. Moreover, a study conducted by Bou Zeid et al. (2013) demonstrated that the rate of evaporation plays a significant role in the formation of cracks in dried drops of blood.

The formation of crack patterns in dry droplets of colloidal suspensions is influenced by a complex set of factors and parameters, which interact in various ways. These include some physicochemical

* Corresponding author.

E-mail addresses: fabricao.amos@ufpe.br (F.R. da Silva), clayton.benevides@cnen.gov.br (C.A. Benevides), elvis.franca@cnen.gov.br (E.J. de França), romulo.tenorio@cnen.gov.br (R.P. Tenório).

<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112083>

Received 11 June 2024; Received in revised form 15 July 2024; Accepted 22 July 2024

Available online 24 July 2024

0969-806X/© 2024 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

factors that affect the evaporation rate of the solvent, such as substrate temperature and relative humidity (Li et al., 2016; Zurbriggen et al., 2022). The characteristics of colloidal particles, including their size, shape, and surface charge, can also be highlighted, as these factors can affect how they organize themselves during evaporation. To illustrate this point, one may consider the study conducted by Dugyala et al. (2016), which demonstrated that the morphology of cracks in colloidal films depends on the shape of the particles, the microstructure formed, and the organization of the particles at the edge. Furthermore, a recent study by Kumar et al. (2023) examined the influence of particle surface charge on crack pattern formation. The authors of this study concluded that surface charge plays a significant role in the morphology of observed crack patterns, as there appears to be a correlation between charge and morphological characteristics, such as the number and width of cracks and the spacing between them.

These studies highlight how the process of forming crack patterns in colloidal suspensions depend on multiple physicochemical factors, where the interference of physical processes or interactions can cause direct responses in forming these patterns. In particular, this response has been employed in biomedical research to identify new diagnostic strategies for the detection and association with different pathological conditions. One example is the work carried out by Hamadeh et al. (2020). In this study, the authors observed crack patterns in dried drops of blood from volunteers before and after exhaustive exercise. The alterations in the patterns were analyzed using machine learning techniques, which enabled the differentiation between different physiological conditions. Furthermore, Bahmani et al. (2017) demonstrated that crack patterns and the extent of cracks in dried blood drops from patients with thalassemia and neonatal jaundice could be utilized as indicators of the presence of these diseases. Furthermore, Brutin et al. (2011) demonstrated in their experiments that individuals with anemia and hyperlipidemia exhibited a distinct crack pattern in dried blood samples compared to healthy individuals. Other applications propose the utilization of the crack formation process in the nano/microfabrication of materials for technological applications, such as the integration of microfluidic and nanofluidic devices (Huh et al., 2007), in the manufacture of nanowires for integrated gas detection devices (Jebri et al., 2008) and in the field of mechanical sensor manufacturing (Kang et al., 2014).

The examples of applications presented above indicate that crack patterns can be considered in the development of novel approaches to associating and measuring physical or chemical processes. One potential avenue for the application of crack pattern analysis is in the field of radiological protection, specifically in the field of dosimetry. Previous studies have demonstrated that gamma radiation can alter the physicochemical properties of colloidal particles (El-Bagory, 2007; de Oliveira et al., 2019; Naghavi et al., 2010). Given that the process of crack formation depends on the characteristics of the colloidal particles in the suspension, it can be expected that these changes induced by gamma radiation can be correlated with the parameters of the irradiated dose. In light of these considerations, it becomes necessary to inquire how gamma radiation can affect the crack pattern, how these changes can be quantified and correlated with the applied radiation dose, and how these changes can be understood concerning the structural characteristics of the colloids. Understanding these alterations can provide valuable insights into the behavior of dry droplets under radiation, which can be crucial for developing effective dosimetry strategies based on crack recognition patterns.

In this context, the objective of this study is to investigate the effects of gamma radiation on the crack pattern in a dry drop of a styrene-acrylic emulsion, with doses ranging from 10 to 326 kGy. The selected dose range was determined to observe changes in the material, given that gamma irradiation of polymeric compounds often necessitates the use of high doses in order to induce changes in their structure (Naikwadi et al., 2022). Furthermore, the advent of new parti-

cle accelerators for producing fourth and fifth-generation synchrotron light has led to the development of new materials and strategies for measuring high doses of radiation (Quero et al., 2018). The effects of radiation on the crack pattern at the edge of the dried drop were evaluated, with particular attention paid to the number of cracks, the length of the cracks, the junction points between the cracks, and the relationship between the length of the edge and the radius of the dried drop. Furthermore, characterization was conducted using infrared spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS) analysis, and zeta potential (potential- ζ) in order to elucidate the chemical nature of the potential alterations induced by the radiation. The results demonstrated that increasing doses of gamma radiation altered the observed crack pattern. The results indicated a reduction in the number of cracks, an increase in the edge-to-radius ratio, an expansion in the size of the cracks, and a reduction in the number of junctions in the pattern. Furthermore, the micelles demonstrated a protective effect against radicals formed by the radiolysis of water. Moreover, the application of ionizing radiation increased the dispersion of particle size and a variation in the magnitude of the charges on the surface of the micelles, which collectively indicate the occurrence of coalescence in the emulsion.

2. Materials and methods

The experimental data can be accessed at Ramos da Silva et al. (2024).

2.1. Materials

The sample utilized consisted of a styrene-acrylic copolymer, which was polymerized in an aqueous phase emulsion (Resiq, Brazil, used as received). The chemical composition of the emulsion formed is as follows: 46.4% deionized water, 24.2% styrene monomer, 21.3% butyl acrylate, 1.0% acrylic acid, 0.7% acrylamide, 2.4% non-ionic surfactant nonylphenol-(25)-ethoxylate, 1.3% 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate, and 1.8% other additives (ammonia solution, mineral oil-based defoamer, and vinyltrimethoxysilane). The emulsion is a white liquid with a viscosity of between 5000 and 7000 cP and a pH of between 8.0 and 10.0.

2.2. γ -irradiation and sample preparation

For gamma irradiation, the sample was homogenized and distributed into transparent closed glass vials, each with a fixed volume of 5.0 mL, with two vials allocated to each dose. Subsequently, each sample was subjected to gamma radiation using cobalt-60 in the GammaCell 220 Excel irradiator (GammaLab - UFPE), with a dose rate of 1.012 kGy/h (4% uncertainty in dose rate). The doses ranged from 10 to 326 kGy. Following irradiation, the samples were diluted with ultrapure water (Option-Q 15 BP, Elga PureLab) to a final concentration of 2.0%.

2.3. Surface cleaning and drop deposition

The glass slides were immersed in a solution of 25% (v/v) hydrochloric acid and 20% (v/v) nitric acid (1:1 ratio) for 24 h. Subsequently, the slides were washed with distilled water and dried with a microfibre cloth. A volume of 0.2 μ L was carefully deposited onto the glass slides using a micropipette. Approximately 200 drops were deposited on each slide and allowed to evaporate in an environment with a temperature of 24 ± 2 °C and a relative humidity of (55% $\pm$ 3%) for two hours, after which the images were taken.

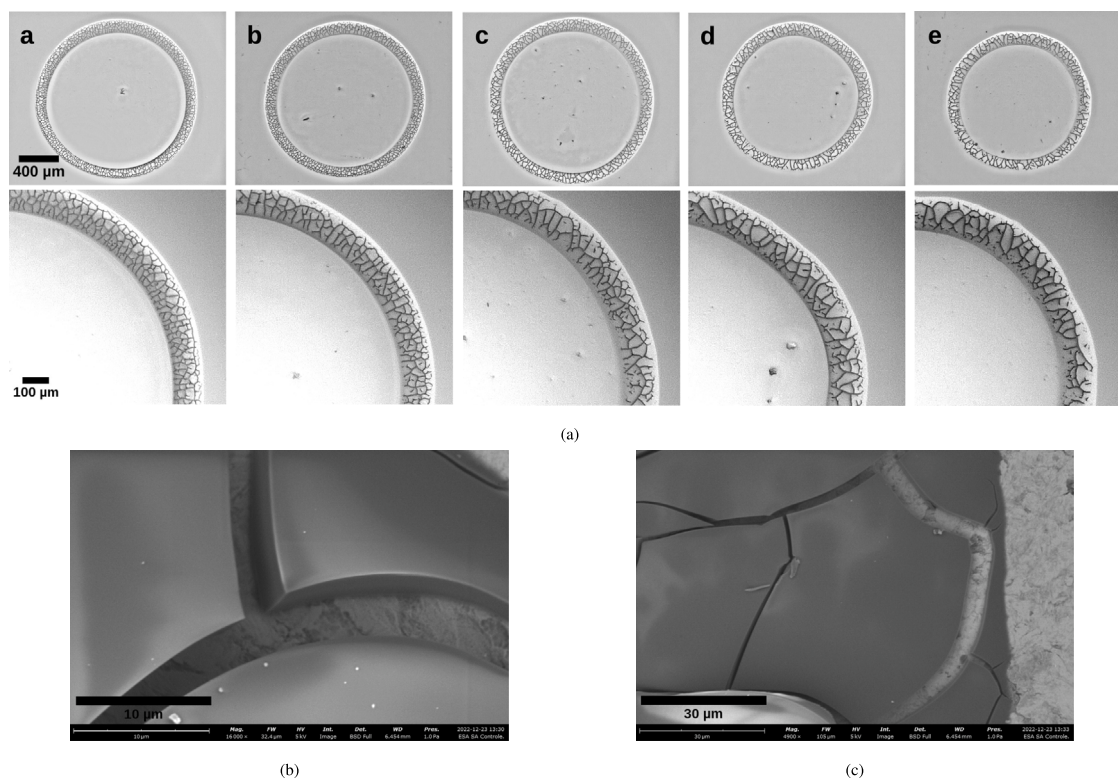


Fig. 1. (a) Images of the aqueous styrene-acrylic emulsion, diluted to 2% in ultrapure water, obtained after gamma irradiation at different doses. The doses are (b) 50, (c) 100, (d) 250, and (e) 326 kGy. Figure shows the complete images of the dried drops and their respective magnifications. The standard sample (shown in the letter a) is presented for comparison purposes. The scale bar equals 400 μm in the full images and 100 μm in the magnifications. (b) A Scanning Electron Microscopy (SEM) image of a control sample exhibiting a crack. The scale bar is equal to 10 μm. (c) An SEM image of a control sample exhibiting a crack. The scale bar is equal to 30 μm.

2.4. Image acquisition and analysis

Images of the dried droplets were captured using a trinocular microscope (DI-136T, Digilab) equipped with a Thorlabs CMOS camera connected via USB (UI-3240CP-C-HQ-TL). The images, with a resolution of 1280×1024 pixels were acquired utilizing the uEye Demo application, with the microscope objective set at 4x magnification. In order to facilitate the subsequent processing of the images, a macro was developed for incorporation into the FIJI/ImageJ software (Schindelin et al., 2012). The pre-processing of the images entailed the following steps: (1) conversion to greyscale (8-bit); (2) application of a filter to enhance contrast and detail; (3) application of a filter for local contrast normalization; (4) binarisation of the image, and (5) skeletonization of the image. In order to extract the desired information, the Analyze Skeleton ImageJ plugin was employed (Arganda-Carreras et al., 2010). Following execution, the program generated tables containing data such as the cracks's number and length (in micrometers) and the junction points for each image. The edge's area and the dry drop's radius were quantified using the measurement tools available on FIJI/ImageJ. The Scanning Electron Microscopy (SEM) images were obtained using the Thermo Scientific PhenomPure benchtop equipment.

2.5. FTIR spectral measurements

In order to perform the infrared analysis, approximately 2.0 g of each undiluted sample was deposited on a silicone support surface and left in an environment with a temperature of $27^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ and relative humidity (RH) of $57\% \pm 5\%$ for the water to evaporate for five days. After of the designated period, the samples exhibited a spherical cap morphology with a minimum average thickness of 1.6 mm. The infrared spectra were acquired by Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis using the attenuated total reflectance technique (ATR ProOne accessory, with ZnSe crystal and angle of incidence of 45° ; circular

contact area of 4.9 mm^2) on a Jasco FTIR-4600 spectrometer. The measurements were conducted on a silicon surface within the spectral range of $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, with a scanning speed of 2 mm/s and a resolution of 4 cm^{-1} . The number of scans was fixed at 40 for each infrared spectrum.

2.6. Dynamic light scattering and zeta potential

Aliquots were taken from the dispersions with a 2.0% (w/v) concentration and diluted with ultrapure water to concentrations of 0.002% (w/v). 0.5 mL of the samples were analyzed in the Litesizer DLS 500 instrument, operated at a constant temperature of 25°C . The equipment was equipped with a 40 mW semiconductor diode laser with a wavelength of 658 nm, and the Smoluchowski approximation was employed to calculate the electrophoretic mobility to determine the potential- ζ . Each sample was subjected to three consecutive measurements. The maximum number of runs was set at 60 to determine the hydrodynamic radius and 1000 for the potential- ζ .

3. Results

In order to address the queries raised in the proposal for this work, an aqueous emulsion of styrene-acrylic, diluted to 2% in ultrapure water, was employed as a colloidal suspension model. This emulsion type is employed in various technological applications and is straightforward to handle. The emulsion is formed by copolymerizing styrene, butyl acrylate, acrylamide, and acrylic acid molecules (see proportions in Section 2.1). As an aqueous phase emulsion, the styrene-acrylic copolymer is polymerized within micelles, which are formed by the self-organization of the non-ionic surfactant nonyl-phenol-(25)-ethoxylate, utilized in the emulsion formulation.

The following subsections present the results in the following order: (1) The impact of gamma radiation on the crack pattern at the edge of

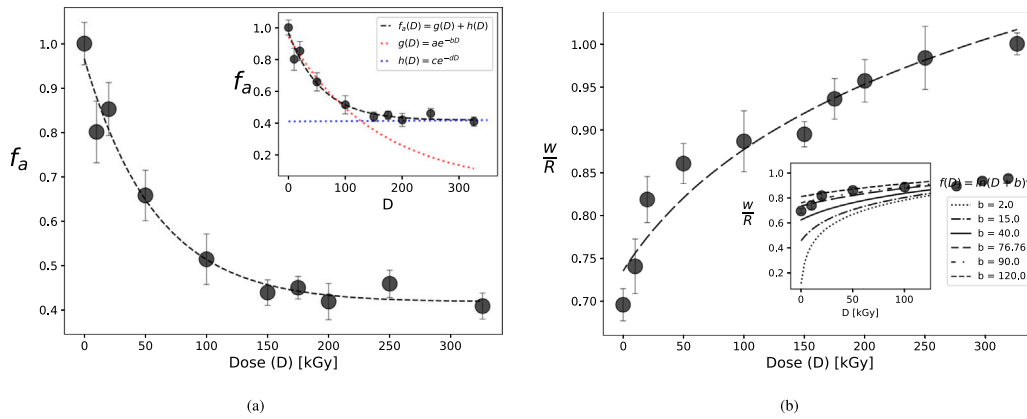


Fig. 2. (a) Normalized graph of the number of cracks at the edge of the dry droplet as a function of the gamma radiation dose. The number of cracks was calculated based on the area of the edge of the droplet. Each point represents the average of five measurements taken on different drops. The inset shows the decomposition of the bi-exponential fit to the data. The exponential decay coefficient for the red dotted line equals 6×10^{-2} , while for the blue dotted line, it equals 6×10^{-5} . The error bar represents the standard deviation of the mean. (b) Normalized graph of the ratio between the width of the deposit's edge and the dry droplet's radius for different doses of gamma radiation. Each data point represents the mean of five measurements taken on different drops. The error bar represents the standard deviation of the mean. The inset shows the simulation of the function $f(D) = \ln(D + b)^a$ for different values of b , which are indicated in the legend for each specific curve.

the dried droplet; (2) The characterization by infrared spectroscopy of the samples irradiated at different doses to identify possible changes after exposure to gamma radiation; (3) The effect of gamma radiation on the micelles' size and the emulsion's chemical stability.

3.1. Crack pattern and gamma irradiation

A volume of 0.2 μL was dispensed onto a glass slide, and then dried. The sample was observed and photographed using optical microscopy. Fig. 1(a) illustrates some representative images at doses of 50, 100, 250, 326 kGy, and an image of a control sample for comparison purposes. The upper part of the figure presents the complete images of the droplets. Subsequently, the region of interest is magnified, thereby highlighting the formation of the cracks. The images demonstrate that all samples exhibit a pattern of cracks on the edge, which varies according to the dose of gamma radiation absorbed by the emulsion. The cracks exhibit an intricate pattern and extend along the entire edge. It can be observed that the image of the control sample exhibits the most significant number of cracks. As the gamma radiation dose increases, the number of cracks in the images decreases, reaching a minimum at a dose of 326 kGy. The crack pattern observed is reproducible and dependent on the environmental conditions of relative humidity and evaporation temperature, in agreement with other previously published works (Giorgiutti-Dauphiné and Pauchard, 2014; Lama et al., 2017; Lama and Mondal, 2020). The images demonstrate that cracks form and propagate from branching at the junction points that connect the cracks, thereby creating an interconnected pattern. Figs. 1(b) and 1(c) illustrate scanning electron microscopy (SEM) images, focusing on the cracks in a control sample. It can be observed that the cracks exhibit a spacing of approximately 5.0 μm , with well-defined contours.

Fig. 2(a) presents a normalized crack number (f_a) at the edge of the dried drop as a function of the gamma radiation dose. In order to minimize the impact of fluctuations in droplet size during the deposition process on the value of f_a , the number of cracks was calculated concerning the area of the edge of the droplet after complete drying. Furthermore, the graph was normalized to emphasize the variation in the number of cracks as the dose increased. As can be observed, the graph demonstrates a reduction in the number of cracks as a function of the increase in gamma radiation dose. Nevertheless, the number of cracks did not decay in a mono-exponential manner, as was demonstrated when an attempt was made to fit the data with an exponential decay function. In the absence of a quantitative physical model relating cracks and dose, the data was then fitted with a bi-exponential non-linear function (see inset in Fig. 2(a)). The fit yielded

satisfactory values for the adjusted R^2 parameters, which were 0.972, and a residual of 0.01141. Therefore, it can be assumed that the data fits the function $f_a(D) = g(D) + h(D)$, where D represents the gamma radiation dose and where $g(D)$ and $h(D)$ are two independent exponential functions of the type ae^{-bD} . This result implies that the behavior of crack reduction with dose is not mono-exponential and that there is a significant change in the dynamics of crack reduction from approximately 100 to 150 kGy. In other words, with regard to the number of cracks, the formation of patterns differs for doses before and after 100 to 150 kGy. In the range between zero and 100 kGy, the dynamics of crack formation are more sensitive to variations in gamma radiation doses. The exponential decay coefficient in this region is approximately equal to $b = 10^{-2}$, while from 150 to 326 kGy, this coefficient is approximately equal to $b = 10^{-5}$, a difference by a factor of 10^3 . This finding notably explains the more significant variation in the number of cracks observed in the dose range below 100 kGy.

Fig. 1(a) shows an increase in the width of the edge of the dry drop as the gamma radiation dose increases. In order to quantify this increase, the ratio between the width of the edge of the dry drop and the radius of the drop was calculated ($\frac{W}{R}$, where W is the width of the deposit formed and R is the radius of the drop) as a function of the gamma radiation dose. This analysis aims to ascertain any changes in the relationship above, which may indicate alterations in the dynamics of micelle deposition at the edge of the dry droplet and the gelation process due to gamma radiation. During the drying process, several physicochemical processes occur in combination, including the coffee ring effect, Marangoni flows, particle-particle interaction, and sol-gel transition, collectively forming a poroelastic solid at the end of the drying process (Sobac and Brutin, 2011; Nakajima et al., 1981; Sögaard et al., 2023; Hamza et al., 2022). Consequently, the relationship $\frac{W}{R}$ depends on this complex dynamic that governs the suspended material's deposition at the droplet's edge during drying.

Fig. 2(b) shows the evolution of the $\frac{W}{R}$ ratio as a function of the gamma radiation dose. As can be seen in the graph, there is a more pronounced increase in the ratio for doses below 150 kGy. For higher dose values, the variation in the ratio of width to radius tends to plateau, suggesting the existence of a critical dose (D_c) at which higher values do not result in significant changes in the deposition dynamics. This change in the behavior of the evolution of $\frac{W}{R}$ coincides with the dose region in which the change in the dynamics of crack reduction at the edge of the dry droplet as a function of gamma radiation was previously observed, as shown in Fig. 2(a). In this graph, the experimental data was fitted with a function of type $f(D) = \ln(D + b)^a$. In this function, the constant a is a scale parameter, while the parameter b is related

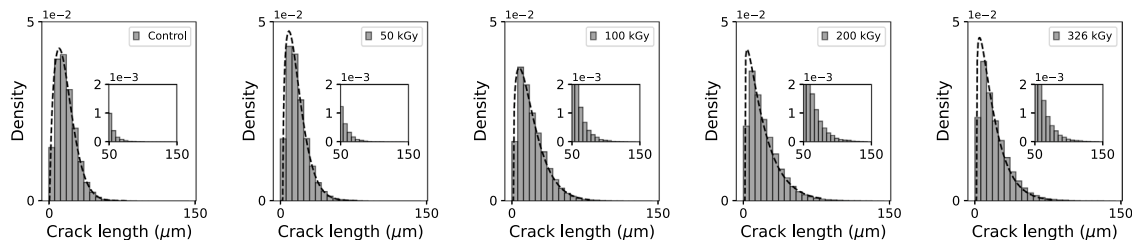


Fig. 3. The graphs demonstrate a relationship between crack size, L_c , and gamma radiation dose. The graphs presented here depict the crack size distribution, L_c , as a function of gamma radiation dose (control sample, 50, 100, 200, and 326 kGy). Each graph was constructed using data from 200 distinct images. The crack lengths are expressed in micrometers. The inset depicts the magnification for the $50 < L_c < 150 \mu\text{m}$ region.

to the curvature of the function's graph. It should be noted that this function grows asymptotically, i.e., from a particular value of D , the rate of change of $f(D)$ is minimal.

The inset depicted in Fig. 2(b) illustrates the evolution of this function for six distinct values of b . The graphs demonstrate that the variation in the value of b is most significant in the context of the function's behavior in the dose region below 150 kGy. For higher doses, the graphs demonstrate a convergence, regardless of the value of b . Therefore, the value of b is related to the rate of change of $\frac{W}{R}$ in relation to the dose of gamma radiation absorbed by the material. In more specific terms, this can be interpreted as the sensitivity of the change in micelle deposition dynamics at the edge of the droplet during drying to gamma irradiation before the critical dose. A value of b approaching zero would indicate that particle deposition dynamics at the droplet's edge during drying are susceptible to minor fluctuations in the gamma radiation dose before reaching the critical dose. The experimental data yielded a value of $b = 76.76$, which produced the curve that best fitted the data, with an R^2 value of 0.931 and a residual value of 0.0063. The curves for b values below 76.76 demonstrate a marked variation in the dose range below 150 kGy. The observed result indicates a change in the dynamics of micelle deposition at the edge of the drop, with the effect being more significant for samples irradiated with doses between 0 and 150 kGy.

Fig. 3 shows the distribution of crack length (L_c , in μm) at the edge of the dry drop as a function of gamma irradiation dose. The data from 200 images was used to generate each distribution graph, with the gamma radiation dose varying between images. The distributions are presented in density mode, whereby the sum of all the distribution components is equal to 1 in all cases. The figure illustrates the distribution of L_c for the unirradiated sample at doses of 50, 100, 200, and 326 kGy. The length is defined as the size of the crack between the junction points. The distributions were subsequently fitted with a Weibull-type probability density function. The distribution exhibits a higher density peak for cracks smaller than $\approx 12 \mu\text{m}$ for all doses tested. In the non-irradiated sample, the highest density of L_c is concentrated at $\approx 10 \mu\text{m}$. As the gamma radiation dose increased, the peak shifted to lower values of L_c , reaching $\approx 4.8 \mu\text{m}$ in the sample irradiated with 326 kGy. Furthermore, as the dose increased, the decay of the distribution function was smoothing to the right of the peak, indicating an increase in the occurrence of larger cracks at the edge of the dry drop compared to the non-irradiated sample. The insets in Fig. 3 illustrate the distribution of L_c within the 50–150 μm range, demonstrating an increase in density within this crack size region with increasing dose.

Fig. 4 shows the distribution of the number of junctions (J_p) in crack patterns as a function of the gamma radiation dose absorbed by the material. Junctions were defined as the points of connection between two or more cracks. The distributions were generated using 200 images for each gamma irradiation dose condition. As in Fig. 3, the distributions are presented in density mode. The distribution of the control sample can be described as a normal probability density function, with a range between ≈ 800 and 2000 joints and a maximum peak at approximately 1300 joints. A comparable pattern is evident

in the distributions of the samples subjected to doses of 10, 20, and 50 kGy. From 100 kGy onwards, a significant change in the shape of the distribution was observed, with a notable shift in the range of the number of joints in these samples to the region between 0 and ≈ 900 . In samples exhibiting this condition, the fraction of isolated cracks, devoid of connection to other cracks, increases. Consequently, the distribution of joints exhibits a maximum peak within the interval between 0 and 85, accompanied by a second region of maximum between 500 and 670. From 150 kGy onwards, the shape of the distribution undergoes a further change, indicating the emergence of numerous isolated cracks. The results demonstrate that there is a reduction in the number of cracks in the irradiated samples and a change in the connectivity between the cracks. This finding indicates a reduction in crack branching during the formation process.

3.2. Fourier transform infrared analysis (FT-IR)

In order to ascertain whether there were any changes in the chemical composition of the emulsion as a result of gamma radiation, infrared analysis was conducted on the control samples after they had been dried. Since infrared analysis reveals the presence of functional groups, this technique was employed qualitatively by comparing it with the infrared spectrum of an unirradiated sample. It should also be noted that the spectrum represents the absorption of all the molecules present in the emulsion after drying, weighted by the fraction of each constituent. In a solid made up of a mixture of compounds, the absorbance at a given wavenumber ($\bar{\nu}$) of the molecular functional groups is given by the following equation: $A_{\bar{\nu}} = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\bar{\nu}_i} C_i l$, where $\epsilon_{\bar{\nu}_i}$ and C_i represent the molar absorption coefficient and the concentration of the i -th absorbent, respectively, and l is the optical path length through the medium (Bosch-Reig et al., 2017; Kyriacou and Chatterjee, 2022). The molar absorption coefficient provides the experimental link to the vibrational state transition dipole, whose strength is responsible for the absorption intensity in the infrared spectra (Dunkelberger et al., 2015). Nevertheless, given the low detection limit of infrared spectroscopy, which is typically in the range of 1% to 6% depending on the type of equipment, the technique employed, and the substances under analysis, the observation of absorption bands of the functional groups of compounds at concentrations below this threshold, in a mixture, is significantly hindered (Lim and Lewis, 2013; Settle, 1997; McCrae et al., 2020; Sessa et al., 2013). This problem is further exacerbated when the absorption bands overlap directly (Doménech-Carbó et al., 2020; Chrisikou et al., 2020; Thomas et al., 2015). In this way, it is expected that the spectrum will be dominated by the absorption contribution of the functional groups of the styrene-acrylic copolymer since it represents approximately 88% of the chemical composition after the drop has dried. Other molecules of interest include nonylphenol-25-ethoxylate (EO-25) ($\approx 4\%$) and 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (TMPD-MIB) ($\approx 2\%$). However, these compounds' most significant infrared absorption bands appear in the same region of the copolymer, resulting in overlap.

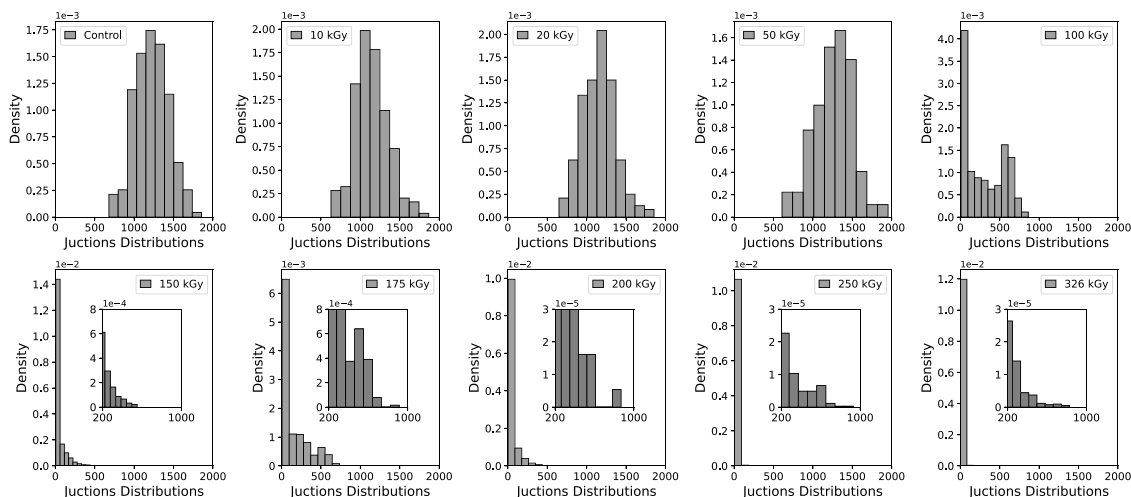


Fig. 4. The graphs show the distribution of crack junction points, J_p , that occur between three or more cracks as a function of gamma radiation dose. The graphs presented here depict the distribution of crack junction points, J_p , in an unirradiated sample and at doses of 10, 20, 50, 100, 150, 175, 200, 250, and 326 kGy. The inset illustrates the broadening of the distributions for J_p densities below 8×10^{-4} .

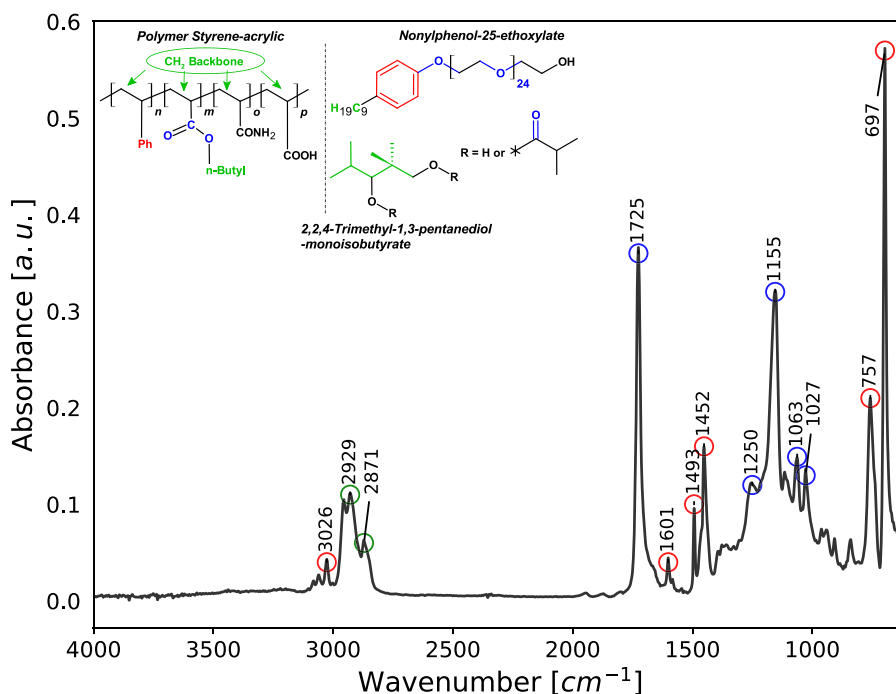


Fig. 5. Infrared spectrum of a dry drop. The inset shows the molecules that contribute most to the infrared spectrum: styrene-acrylic copolymer ($\approx 88\%$), nonylphenol-25-ethoxylate ($\approx 4\%$), and 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate ($\approx 2\%$). The functional groups were marked in blue, red, and green to help identify them with the absorption regions. The acronyms Ph and n-Butyl stand for phenyl group and n-butyl group. The indices n , m , o , and p represent the proportion of each monomer in the copolymer.

Fig. 5 shows the infrared spectrum of the control sample in the wavenumber range, which contains the absorptions of the most significant functional groups. The graph is plotted as absorbance as a function of wavenumber, so the absorption peaks in the spectrum represent the maximum absorptions associated with the characteristic groups. As illustrated in Fig. 5, the characteristic bands of aromatic rings are observed in the low wavenumber region, which can be attributed to the C-H bonds. These bands are at 697, 757, and 839 cm^{-1} (Silverstein et al., 2005). In addition to the abovementioned peaks, further peaks can be observed at 1452, 1493, 1601, and 3026 cm^{-1} . These bands can be attributed to the C=C and C-H functions of the aromatic ring (Silverstein et al., 2005).

In the spectral region between 1000 and 1300 cm^{-1} , the peaks can be attributed to two distinct sources: the C-O deformations of the

esters present in the copolymer and in the TMPD-MIB, generated by coupled asymmetric vibrations of the O-C-C and C-C(=O)-O type; as well as to the axial asymmetric C-O-C deformation of aliphatic ether groups, which can be observed in the chemical structure of the EO-25 surfactant (Pavia et al., 2015). The intense peak at 1725 cm^{-1} can be attributed to the C=O functional group, which is present in the chemical structure of the molecules (Pavia et al., 2015). There are also two peaks at 2871 and 2929 cm^{-1} , which can be attributed to the methylene ($-\text{CH}_2-$) and methyl ($-\text{CH}_3$) groups, respectively (Silverstein et al., 2005). The absorption peaks highlighted in the spectrum may indicate the presence of polystyrene and polybutyl acrylate segments in the compound's structure when compared to the chemical assignment in spectra from other works (Naser et al., 2018; Hu et al., 2015; Francisco-Vieira et al., 2019). Conversely, no peaks were identified in

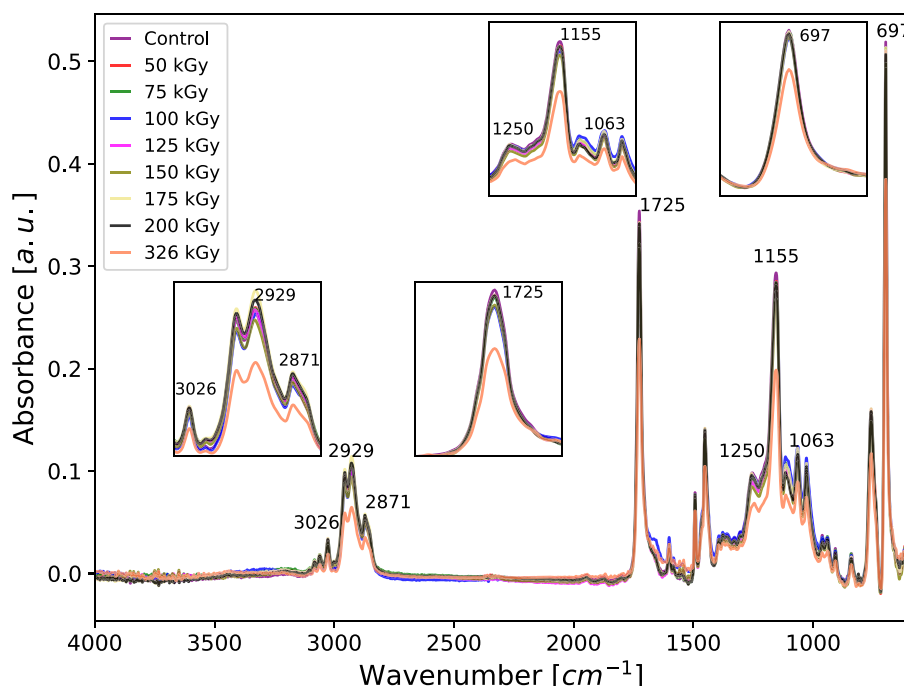


Fig. 6. The infrared spectrum of the dried droplet following irradiation of the emulsion with gamma radiation at doses of 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, and 326 kGy is presented. The inset depicts the magnifications of the regions of interest in the infrared spectrum.

the spectra associated with the specific groups of acrylamide ($-\text{CONH}_2$) and acrylic acid ($-\text{COOH}$) monomers. This observation can be attributed to the relatively low proportion of these monomers in the copolymer's chemical composition, which is 1.45% for acrylamide and 2.24% for acrylic acid.

Upon comparison of the spectrum of the non-irradiated sample with the spectra obtained from the samples irradiated at different doses, no discernible changes were observed in any spectrum region. Fig. 6 shows previously irradiated samples' infrared spectra at 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, and 326 kGy doses. Only at the dose of 326 kGy was a reduction in the absorption of some peaks characteristic of the methyl, methylene, and carbonyl groups of esters and the phenyl group observed.

The observed reduction in the absorption of these peaks may indicate a potential disruption to the chemical bonds associated with these groups within the polymer chain due to irradiation. This means that only after 326 kGy does the fraction of copolymer molecules altered by gamma radiation become significant in quantity, allowing for observing changes in the infrared spectrum. Below this value, no discernible changes could be observed since the spectrum is dominated by the contribution of the fraction not altered by gamma irradiation.

In order to interpret the result observed in the infrared spectrum, it is necessary to consider the mass distribution of the main components of the emulsion during gamma irradiation. In this case, the water molecules ($\approx 46\%$, w/w), the monomers that make up the polymer ($\approx 47\%$, w/w), and the surfactants ($\approx 2\%$, w/w) must be taken into account. Furthermore, the susceptibility of the emulsion to the direct and indirect effects of gamma radiation must be considered. The styrene-acrylic copolymer is located within the micelles, which are stabilized by the surfactant EO-25 on the micellar surface. The polar group of the surfactant is in contact with the aqueous phase of the emulsion, while the apolar part is directed into the micelle, in contact with the copolymer. In the case of dilute emulsions ($[\text{polymer}]/[\text{water}] \ll 1$), gamma photons are more likely to interact with the aqueous phase of the emulsion due to the more significant amount of water present in the formulation. In this instance, the products generated by the radiolysis of water are of significant importance in determining the final effect of gamma radiation exposure compared to the direct effects of irradiation

on the sample (Ashfaq et al., 2020; Sun and Chmielewski, 2017). However, in the emulsion formulation employed in this study, the total fraction of monomers utilized in the polymerization of the copolymer is $\approx 47\%$ of the total mass of the emulsion. In this case, the amount of polymer becomes a significant factor, and the approximation of the effects of gamma radiation in diluted media is no longer applicable. As stated by Ashfaq et al. (2020), the quantity of gamma radiation energy absorbed by the polymer becomes significant when the ratio of polymer to water mass is sufficiently elevated.

Consequently, both the direct and indirect effects of gamma radiation on the material must be considered when interpreting the results of infrared spectrometry. The direct effects of gamma radiation can result in the breaking bonds and forming cross-links within the polymeric network (Porubská, 2016). Concerning indirect effects, it can be observed that the $\text{H}^\cdot$ and $\text{HO}^\cdot$ radicals are the most significant in their potential to induce structural alterations among the species generated by water radiolysis (Von Sonntag et al., 1981; El-Bagory, 2007). The radicals mentioned above have a time of life in the order of nanoseconds, as evidenced by other studies (Hrycay and Bandiera, 2015; SIES, 1993; Hutchinson, 1957). Assuming that the radicals are distributed in the medium by a random walk process, their average displacement after formation in the medium, considering the lifetime, can be estimated by applying the expression $\langle l \rangle = \sqrt{6D_c\tau}$ (Berg, 1993), where $\langle l \rangle$ is the average displacement (nm), D_c is the diffusion coefficient (cm^2/s) and τ (ns) is the lifetime of the radicals formed. Assuming that the diffusion coefficient, D_c , is of the order of $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Hutchinson, 1957) and $\tau \approx 10^{-9} \text{ s}$ (SIES, 1993; Hutchinson, 1957), a value of $\approx 3.4 \text{ nm}$ is obtained for the average displacement of the radicals formed. The linear length of each EO-25 surfactant molecule surrounding the micelles was estimated to be in the order of approximately 10 nm, based on tabulated data on the lengths and angles of the C-C, C-H, C=C, and C-O chemical bonds (Orpen et al., 1994). This distance is considerably greater than the average displacement estimated for the radicals formed by the indirect effect of gamma radiation. Consequently, it is unlikely that the radicals will be able to reach the interior of the micelles to react with the copolymer. Most of the radicals formed by the radiolysis of water react specifically with each other at the site of formation or with the outermost portion of the surfactants, which can alter the stability

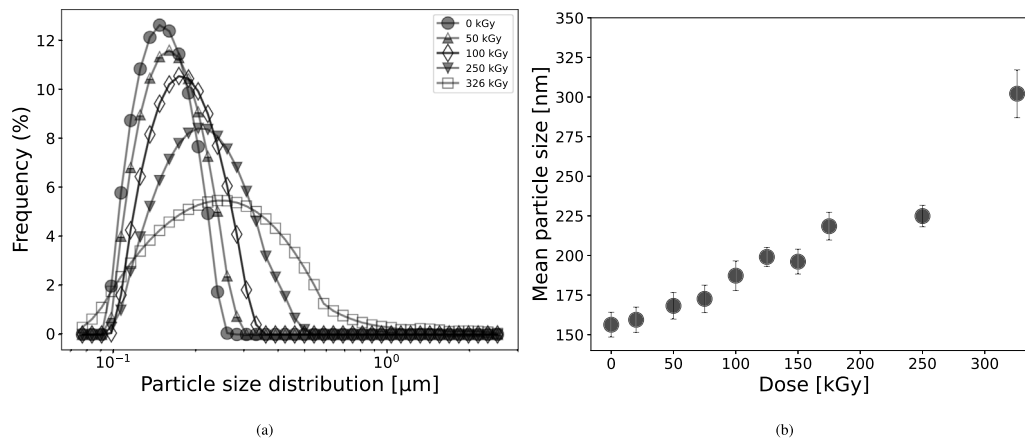


Fig. 7. (a) Graph demonstrating the distribution of the hydrodynamic diameters of the emulsion particles (in μm) as a function of the frequency of occurrence (in %). The distributions represent the control, 50, 100, 250, and 326 kGy samples. The x-axis is presented on the logarithmic scale. (b) Graph demonstrating the average particle size as a function of gamma radiation dose. The graphs presented herein depict the results obtained for the control sample and the doses of 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250, and 326 kGy. The averages were calculated as the mean of three measurements for each sample.

of the emulsion. A similar conclusion was reached by Valdés-Díaz et al. (2007) in their investigation into the effects of gamma radiation on the surfactant nonylphenol-9.5-ethoxylate (EO-9.5). The authors propose that the polar part of the surfactant restricts the access of the radicals formed to the interior of the micelle. It should be noted that the surfactant utilized here is approximately 2.5 times greater in size than that employed in the aforementioned work by Valdés-Díaz et al. (2007). The reason is that the value of n in the n -ethoxylate portion is equal to 25 in the present study. In the present case, the protective effect would be considerably more pronounced, given the greater distance between the polar portion interacting with water molecules and the apolar portion, where the copolymer is located. In another study, El-Bagory (2007) reported the protective effect of cationic, anionic, and non-ionic surfactants against gamma radiation in micelles containing cortisone. Given that surfactant contributions to the infrared spectrum are minimal due to the overlapping of the bands referring to the functional groups and their concentration in the emulsion, the vibrations of the styrene-acrylic copolymer largely determine the result of the infrared spectrum. The absence of changes in the infrared spectrum up to 326 kGy provides evidence that the micelles exert a protective effect on the copolymer.

3.3. Particle size and potential- ζ

In order to investigate potential alterations in micelle size and the impact of radiation on their charge distribution, dynamic light scattering (DLS), and potential- ζ analyses were conducted on samples diluted to 0.002% (w/v). Fig. 7(a) depicts the distribution of hydrodynamic diameters for the control sample and those irradiated with 50, 100, 250, and 326 kGy. It can be observed that the particle size distribution in the non-irradiated sample exhibits a narrow dispersion of sizes when compared to the others. However, as the radiation dose increases, the variance of the distribution increases, making it wider. In other words, as the radiation dose increases, the hydrodynamic diameter distribution of the micelles in the emulsions becomes more dispersed, encompassing smaller and larger size values.

Additionally, Fig. 7(a) illustrates an increase in the mean particle size value as the radiation dose increases, with the distribution peak moving to the right in the distribution. This phenomenon is most clearly illustrated in Fig. 7(b), which depicts the graph of the mean particle size for the control sample and the 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250, and 326 kGy samples. The graph demonstrates that the mean particle size increases with increasing dose, with the control sample exhibiting an approximate size of 160 nm and the 326 kGy sample exhibiting an approximate size of 300 nm.

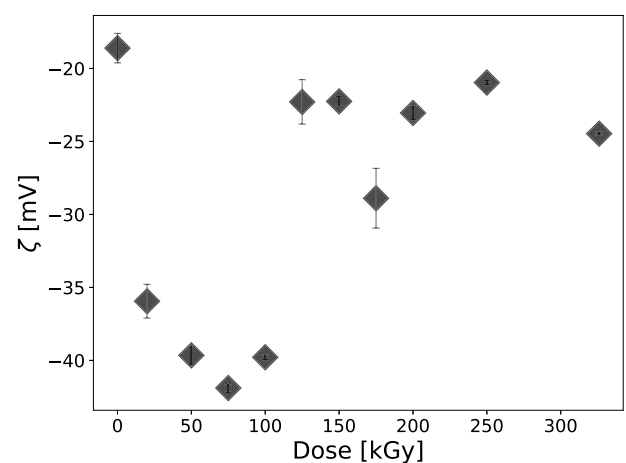


Fig. 8. The graph illustrates the average potential- ζ as a function of the gamma radiation dose. The graphs presented here depict the potential- ζ values for the unirradiated sample and those of the samples subjected to doses of 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250, and 326 kGy. The averages were calculated as the mean of three measurements for each sample.

To gain a more comprehensive understanding of the observed behavior in Figs. 7(a) and 7(b), it is essential to analyze the results presented in Fig. 8. This figure depicts the average of the potential- ζ measurements for the non-irradiated sample and for the samples irradiated with doses of 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250 and 326 kGy. The potential- ζ values presented in this graph are expressed in mV. The greater the distance from zero mV, the more stable the suspension. The graph illustrates that the absolute value of the potential- ζ increases by approximately 23.0 mV from the control sample to the 75 kGy dose ($|\zeta_{75\text{kGy}} - \zeta_{\text{control}}| = 23.0\text{ mV}$). Between 100 and 150 kGy doses, the potential- ζ undergoes a further decrease, reaching a value of -23.0 mV. This value remains approximately unchanged until the dose of 326 kGy.

The results observed in Fig. 8 in conjunction with those in Figs. 7(a) and 7(b) suggest a possible coalescence between the micelles in the emulsions between 100 and 150 kGy. This phenomenon may be attributed to changes in the molecules of the surfactant used, which leads to a reduction in the stability of the emulsion. The change in potential- ζ , as indicated in Fig. 8, suggests that the magnitude of the charges around the micelles varies with the dose of gamma radiation applied. This may have an impact on the stabilization of the emulsion. Previous studies have already demonstrated the impact of gamma

radiation on surfactants, indicating a reduction in the capacity to stabilize micelles (Rácz et al., 2017; Valdés-Díaz et al., 2007). Ultimately, the reduction in stability results in coalescence and, consequently, an increase in micelle size (Jin et al., 2021).

Furthermore, the greater dispersion observed in the particle size distributions (Fig. 7(a)) can be attributed to the variability in the micelles' response to the radiation field. Given the probabilistic nature of the interaction of gamma photons with the emulsion constituents, the micelles' changes are also expected to be variable. As the radiation dose increases, there is a greater probability that some micelles will undergo alteration to form smaller micelles while others will aggregate due to coalescence. This process occurs simultaneously. Consequently, the particle size distribution becomes more extensive and heterogeneous, reflecting the mixture of smaller and larger micelles.

4. Discussion

The results presented here contribute to understanding the observations made in the experiments regarding the effect of gamma radiation on the formation of crack patterns at the edge of the dried droplets analyzed in this work. The greater dispersion in the micelle size distribution directly influences the drying dynamics and particle aggregation during the evaporation process. According to Wong et al. (2011), particles of varying sizes can separate and self-organize at the edge of the deposit based on their respective sizes. In this self-assembly process occurring at the deposit's edge, the micelles' packing to form a dense structure depends on the size distribution of the micelles present. Consequently, depending on the dynamics of this packing, the deposit will consist of a network of micelles that are more densely grouped, with a smaller fraction of the volume of space not occupied by the micelles, in comparison to a less dense deposit formed by larger micelles, with more space between them.

The formation of this microstructure generates microchannels that connect the micelle network formed at the edge of the dry drop, influencing the permeability (κ) of the deposit to water evaporation (Hennessy et al., 2022). These microchannels play a critical role in the generation of cracks, as their size is directly related to the capillary pressure (P_c) through the following relationship: $P_c = \frac{2\gamma}{r_c}$, where γ is the interfacial tension between the micelles and the water, and r_c is the pore radius (Kumar et al., 2023). As evaporation progresses and the volume fraction of the particles (Φ) increases, the emulsion droplet undergoes a sol-gel transition, forming a poroelastic material (Sobac and Brutin, 2011; Nakajima et al., 1981).

At this stage, capillary pressure plays a pivotal role, inducing a contraction in the micelle network formed in the deposit to maintain the evaporation process and minimize the system's energy. This contraction pulls the residual water inside the deposit towards the area where the material interfaces with the air. As the material continues to dry, the contribution of the innermost layers of the deposit, which do not contract due to their interaction with the glass substrate and the fixing line located at the triple point of the air-water-substrate interface, becomes increasingly significant for the balance of forces governing the dynamics of micelle deposition at the edge. Competition begins between the part of the micelle network that contracts, creating compressive stress, and the part that is fixed to the substrate, which generates tensile stress. This competition creates tensions arising from this mechanical instability (Lama and Mondal, 2020; Hennessy et al., 2022). When these stresses reach a critical level, the system cannot withstand the energy associated with these stresses and, therefore, begins to crack, releasing the accumulated energy.

It should be noted that the cracks formed favor the evaporation of residual water, as the space generated by the cracks has a width of approximately 5.0 μm (see Fig. 1(b)). This is much larger than the diameter expected for microcapillaries. Consequently, the crack pattern for emulsions with a larger particle size distribution tends to exhibit a reduced number of cracks at the edge of the dry droplet in comparison

to those with a smaller size distribution. The scheme in Fig. 9 illustrates the physicochemical processes described above.

The size distribution also affects the $\frac{W}{R}$ ratio. Dry emulsion droplets containing micelles with a wide range of sizes result in wider edges due to self-assembly, which helps explain the increase in the value of the $\frac{W}{R}$ ratio, as reported in Section 3.1. The graph in Fig. 10 illustrates the variation in the $\frac{W}{R}$ ratio as a function of the composition of an emulsion prepared by mixing a control sample (ϕ_{D_0}) with a sample irradiated with 326 kGy ($\phi_{D_{326}}$). In other words, with $\phi_f = \phi_{D_0} + \phi_{D_{326}}$, where ϕ_f is the final volume after mixing and adding the restriction of $\phi_f = 1.0$ in all the prepared samples, the figure shows how the ratio $\frac{W}{R}$ varies with the increase in the proportion of the volume fraction of the sample irradiated with 326 kGy. The two samples were selected for analysis because they exhibited the most significant disparity in size dispersion. The graph illustrates a linear relationship between the $\frac{W}{R}$ ratio and the volume fraction of the sample irradiated at 326 kGy. Notably, this linear relationship differs from that observed in Fig. 2(b). This observation can be explained by noting that, in this case, the samples were prepared through a linear dilution process. In this process, the volume fraction of the two samples, ϕ_{D_0} and $\phi_{D_{326}}$, with their respective size distributions already defined, were varied in a controlled manner in order to prepare the final volume composition. In contrast, due to its probabilistic interaction nature, gamma radiation produces a non-linear effect. This result corroborates the hypothesis that the micelle self-organization process during drying depends on the micelle size distribution, influencing the formation of cracks and the thickness of the drop edge after drying.

5. Conclusion

This study examined the effects of gamma radiation on an aqueous styrene-acrylic emulsion, observing changes in the crack pattern of the dried drop. The analysis demonstrated that an increase in the dose of gamma radiation resulted in a reduction in the number of cracks at the edge of the drop and an expansion of the edge width after drying. The reduction in cracks as a function of gamma radiation dose was fitted with a biexponential function, which revealed a change in the dynamics of crack reduction from 100 to 150 kGy. This dose range was also relevant when analyzing the increase in edge width, as there was a significant reduction in the rate of change of the $\frac{W}{R}$ ratio in this region.

The results demonstrated that increasing doses of gamma radiation were associated with an increase in the occurrence of larger cracks, with a length of the order of the width of the edge. Furthermore, there was a notable reduction in the number of junctions between the cracks, particularly at doses above 150 kGy, indicating a reduction in the branching of the crack pattern.

The results of the infrared spectrometry analysis revealed significant changes only from 326 kGy onwards. This was evidenced by a reduction in the absorption of the peaks associated with the functional groups of the methyl, methylene, and carbonyl esters groups and the phenyl group. This result demonstrates the protective effect of the micelles, whereby the radicals formed by the radiolysis of water, due to the indirect effect of gamma radiation, are unable to reach the interior of the micelles to interact with the styrene-acrylic copolymer, being captured by the polar part of the surfactants. It can, therefore, be concluded that the direct effects are primarily responsible for the observed changes.

The results of the measurements conducted to infer the potential- ζ and the size of the micelles demonstrated intriguing behavior as the gamma radiation dose increased. The mean value and the size distributions increased with increasing doses. The potential- ζ results indicated that the emulsion becomes unstable following a dose of 100 kGy, which may result in coalescence between the micelles. The observed changes in crack patterns were interpreted in the context of the potential- ζ results and micelle size. The relationship between micelle size and microstructure formation at the edge of a dry drop

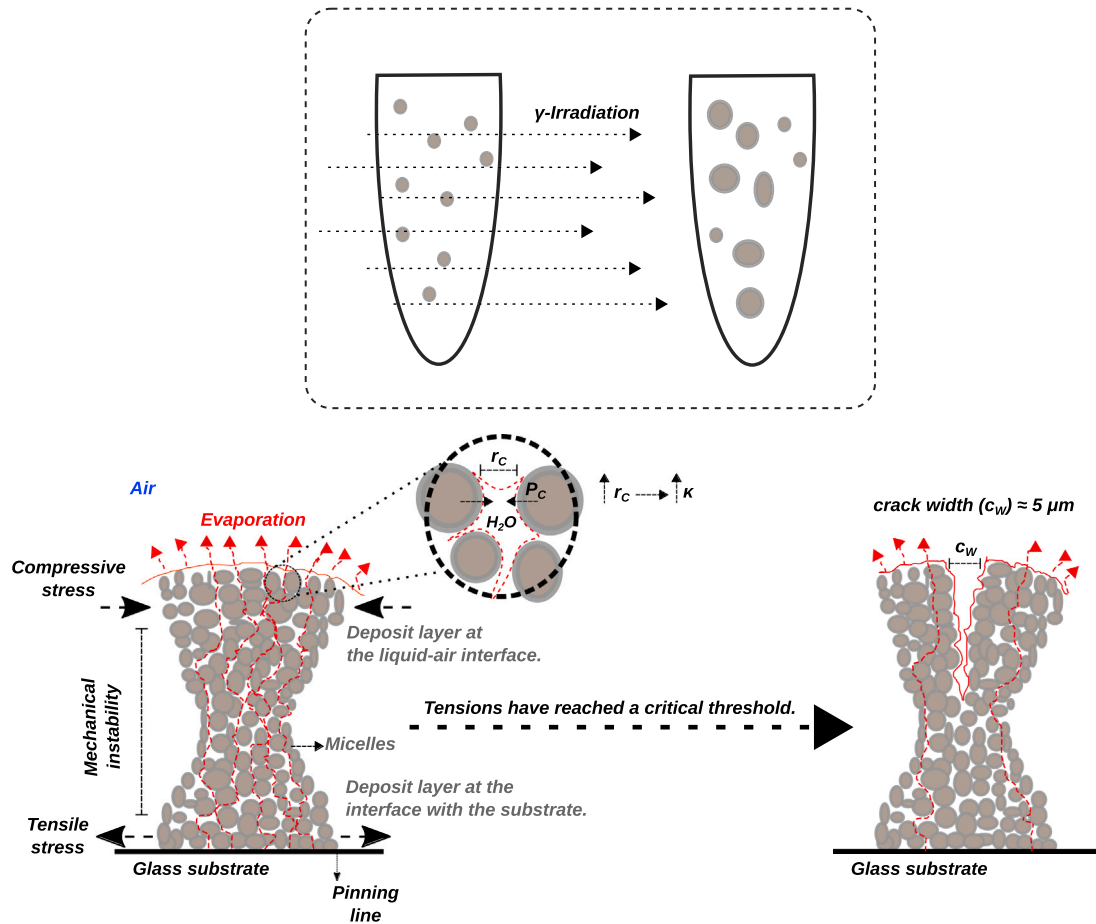


Fig. 9. The figure presents a schematic illustration of gamma radiation's impact on the micelles' dimensions within the styrene-acrylic emulsion, as well as the formation of cracks due to mechanical instabilities. (a) P_c = capillary pressure, (b) r_c = radius of the microcapillaries, and (c) κ = permeability of the microchannel network.

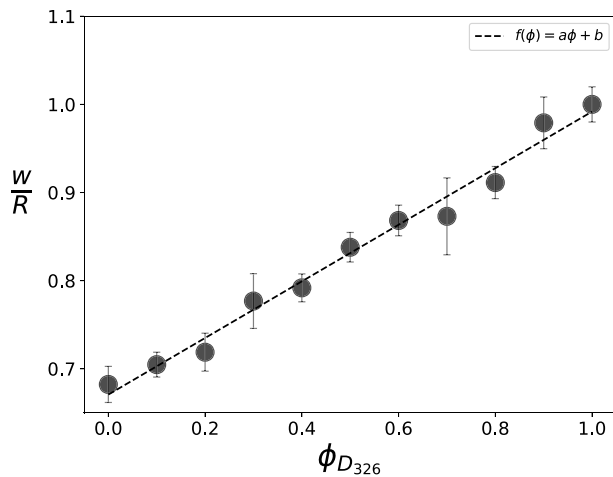


Fig. 10. Graph of the ratio between the deposit edge's width and the dry droplet's radius for different volume fractions of an irradiated sample with 326 kGy. Each point represents the average of five measurements. The error bar represents the standard deviation. The legend shows the linear function $f(\phi) = a\phi + b$, where ϕ is the volume fraction of the 326 kGy sample.

during water evaporation was examined, and the influence of this microstructure on the processes that lead to the mechanical instability of the deposit was also considered.

This study contributes to understanding the effects of gamma radiation on aqueous phase emulsions of polymers. Its results provide

new experimental evidence on the deposition dynamics of micelles in dry droplets and address the issue of the stability of aqueous phase emulsions in the face of gamma radiation. The results demonstrate a correlation between the crack pattern and the absorbed dose, which can be utilized in future studies employing machine learning techniques for pattern recognition to develop innovative approaches to the dosimetry of high doses of gamma radiation.

CRediT authorship contribution statement

Fabício R. da Silva: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis. **Clayton A. Benevides:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Conceptualization. **Elvis J. de França:** Resources. **Rômulo P. Tenório:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Dataset is in Ramos et al. (2024), “Experimental data on the effect of gamma radiation on the crack pattern of a dry styrene-acrylic emulsion drop”, Mendeley Data, V1, doi: 10.17632/pwj8zz9zpk.1.

Acknowledgments

Author Fabrício R. da Silva would like to thank the CNPq/CNEN for the student grant (SEI No 01351.000147/2022-04). We also want to acknowledge the GammaLab laboratory at the Departamento de Energia Nuclear (DEN), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Brazil. Furthermore, we acknowledge Multi-Users Lab CRCN-NE/FINEP, and CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste), Brazil, for providing the DLS and potential- ζ analyses.

Funding

This work was supported by the CNPq/CNEN [student grant numbers SEI No 01351.000147/2022-04].

References

- Arganda-Carreras, I., Fernández-González, R., Muñoz-Barrutia, A., Ortiz-De-Solorzano, C., 2010. 3D reconstruction of histological sections: Application to mammary gland tissue. *Microsc. Res. Techn.* 73 (11), 1019–1029. <http://dx.doi.org/10.1002/jemt.20829>.
- Ashfaq, A., Clochard, M.-C., Coqueret, X., Dispenza, C., Driscoll, M.S., Ulański, P., Al-Sheikhly, M., 2020. Polymerization reactions and modifications of polymers by ionizing radiation. *Polymers* 12 (12), <http://dx.doi.org/10.3390/polym12122877>.
- Bahmani, L., Neysari, M., Maleki, M., 2017. The study of drying and pattern formation of whole human blood drops and the effect of thalassaemia and neonatal jaundice on the patterns. *Colloids Surf. A* 513, 66–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.065>.
- Berg, H., 1993. Random walks in biology. In: Princeton paperbacks, Princeton University Press, URL <https://books.google.com.br/books?id=DjdgXGLoJY8C>.
- Bosch-Reig, F., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Mossi, F., Doménech-Carbó, A., 2017. Quantification of minerals from ATR-FTIR spectra with spectral interferences using the MRC method. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular Biomol. Spectrosc.* 181, 7–12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.02.012>.
- Bou Zeid, W., Vicente, J., Brutin, D., 2013. Influence of evaporation rate on cracks' formation of a drying drop of whole blood. *Colloids Surf. A* 432, 139–146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.044>.
- Bourrianne, P., Lilin, P., Sintès, G., Nî rca, T., McKinley, G.H., Bischofberger, I., 2021. Crack morphologies in drying suspension drops. *Soft Matter* 17, 8832–8837. <http://dx.doi.org/10.1039/D1SM00832C>.
- Brutin, D., Sobac, B., Loquet, B., Sampol, J., 2011. Pattern formation in drying drops of blood. *J. Fluid Mech.* 667, 85–95. <http://dx.doi.org/10.1017/S00222112010005070>.
- Chrisikou, I., Orkoula, M., Kontoyannis, C., 2020. FT-IR/ATR solid film formation: Qualitative and quantitative analysis of a piperacillin-tazobactam formulation. *Molecules* 25 (24), <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25246051>.
- de Oliveira, R.C., Benevides, C.A., Rodrigues, G.C., Tenório, R.P., 2019. Thermal denaturation and γ -irradiation effects on the crack patterns of bovine serum albumin (BSA) dry droplets. *Colloid Interface Sci. Commun.* 28, 15–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colcom.2018.11.003>.
- Doménech-Carbó, A., Bosch-Reig, F., Montoya, N., 2020. ATR-FTIR and XRD quantification of solid mixtures using the asymptotic constant ratio (ACR) methods. Application to geological samples of sodium and potassium feldspars. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular Biomol. Spectrosc.* 236, 118328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2020.118328>.
- Dugyala, V.R., Lama, H., Satapathy, D.K., 2016. Role of particle shape anisotropy on crack formation in drying of colloidal suspension. *Sci. Rep.* 6, <http://dx.doi.org/10.1038/srep30708>.
- Dunkelberger, E.B., Grechko, M., Zanni, M.T., 2015. Transition dipoles from 1D and 2D infrared spectroscopy help reveal the secondary structures of proteins: Application to amyloids. *J. Phys. Chem. B* 119 (44), 14065–14075. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07706>.
- El-Bagory, I., 2007. Protective effect of scavengers and surfactants on gamma irradiated cortisone acetate aqueous solutions. *J. Drug Delivery Sci. Technol.* 17 (6), 437–442. [http://dx.doi.org/10.1016/S1773-2247\(07\)50085-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1773-2247(07)50085-7).
- Francisco-Vieira, L., Benavides, R., Cuara-Díaz, E., Morales-Acosta, D., 2019. Styrene-co-butyl acrylate copolymers with potential application as membranes in PEM fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (24), 12492–12499. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.181>.
- Gao, Y., Liu, R., Liang, H., 2024. Food hydrocolloids: Structure, properties, and applications. *Foods* 13 (7), 1077. <http://dx.doi.org/10.3390/foods13071077>.
- Giorgiutti-Dauphiné, F., Pauchard, L., 2014. Elapsed time for crack formation during drying. *Eur. Phys. J. E* 37 (39), <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2014-14039-8>.
- Giorgiutti-Dauphiné, F., Pauchard, L., 2018. Drying drops: Drying drops containing solutes: From hydrodynamical to mechanical instabilities. *Eur. Phys. J. E* 41, 1–15. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2018-11639-2>.
- Hamadeh, L., Imran, S., Bencsik, M., Sharpe, G., Johnson, M., Fairhurst, D., 2020. Machine learning analysis for quantitative discrimination of dried blood droplets. *Sci. Rep.* 10, <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-59847-x>.
- Hamza, A., Shamlooh, M., Hussein, I.A., Nasser, M.S., Onawole, A.T., Magzoub, M., Salehi, S., 2022. Impact of aluminium acetate particles size on the gelation kinetics of polyacrylamide-based gels: Rheological and molecular simulation study. *Can. J. Chem. Eng.* 100 (6), 1169–1177. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.24152>.
- Hennessy, M.G., Craster, R.V., Matar, O.K., 2022. Drying-induced stresses in poroelastic drops on rigid substrates. *Phys. Rev. E* 105, 054602. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.105.054602>, URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.105.054602>.
- Hertaeg, M.J., Tabor, R.F., Routh, A.F., Garnier, G., 2021. Pattern formation in drying blood drops. *Phil. Trans. R. Soc. A* 379 (2203), 20200391. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2020.0391>.
- Hrycay, E.G., Bandiera, S.M., 2015. Chapter two - involvement of cytochrome P450 in reactive oxygen species formation and cancer. In: Hardwick, J.P. (Ed.), *Cytochrome P450 Function and Pharmacological Roles in Inflammation and Cancer*. In: *Advances in Pharmacology*, vol. 74, Academic Press, pp. 35–84. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.apha.2015.03.003>.
- Hu, X., Tang, Y., Yang, Z., Pei, Q., Hu, Z., Zhang, J., Guo, D., Zhang, N., 2015. In Situ synthesis of styrene-acrylic emulsion in the presence of CaCO₃ nanoparticles. *Digest J. Nanomater. Biostruct.* 10 (3), 1033–1042.
- Huh, D., Mills, K.L., Zhu, X., Burns, M.A., Thouless, M.D., Takayama, S., 2007. Tuneable elastomeric nanochannels for nanofluidic manipulation. *Nature Mater.* 6, 424–428. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1907>.
- Hutchinson, F., 1957. The distance that a radical formed by ionizing radiation can diffuse in a yeast cell. *Radiat. Res.* 7, 473–483. <http://dx.doi.org/10.2307/3570395>.
- Jebri, S., Elbahri, M., Titazu, G., Subannajui, K., Essa, S., Niebelschütz, F., Röhlh, C.-C., Cimalla, V., Ambacher, O., Schmidt, B., Kabiraj, D., Avasti, D., Adelung, R., 2008. Integration of thin-film-fracture-based nanowires into microchip fabrication. *Small* 4 (12), 2214–2221. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200800228>.
- Jin, Y., Liu, D., Hu, J., 2021. Effect of surfactant molecular structure on emulsion stability investigated by interfacial dilatational rheology. *Polymers* 13 (7), <http://dx.doi.org/10.3390/polym13071127>.
- Kang, D., Pikhitsa, P.V., Choi, Y.W., Lee, C., Shin, S.S., Piao, L., Park, B., Suh, K.-Y., Kim, T.-i., Choi, M., 2014. Ultrasensitive mechanical crack-based sensor inspired by the spider sensory system. *Nature* 516, 222–226. <http://dx.doi.org/10.1038/nature14002>.
- Kim, D., Jeong, S., Park, B., Moon, J., 2006. Direct writing of silver conductive patterns: Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions. *Appl. Phys. Lett.* 89, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2424671>.
- Kumar, S., Basavaraj, M.G., Satapathy, D.K., 2023. Effect of colloidal surface charge on desiccation cracks. *Langmuir* 39 (29), 10249–10258. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01326>.
- Kyriacou, P.A., Chatterjee, S., 2022. 2 - the origin of photoplethysmography. In: Allen, J., Kyriacou, P. (Eds.), *Photoplethysmography*. Academic Press, pp. 17–43. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-823374-0.00004-9>.
- Lama, H., Basavaraj, M.G., Satapathy, D.K., 2017. Tailoring crack morphology in coffee-ring deposits via substrate heating. *Soft Matter* 13, 5445–5452. <http://dx.doi.org/10.1039/C7SM00567A>.
- Lama, H., Mondal, R., 2020. The physics of drying of colloidal dispersion: Pattern formation and desiccation cracks. <http://dx.doi.org/10.48550/arXiv.2011.14029>, arXiv: Soft Condensed Matter.
- Li, Y., Yang, Q., Li, M., Song, Y., 2016. Rate-dependent interface capture beyond the coffee-ring effect. *Sci. Rep.* 6, 27963. <http://dx.doi.org/10.1038/srep27963>.
- Lim, K., Lewis, S., 2013. Spectroscopic techniques. In: Siegel, J.A., Saukko, P.J., Houck, M.M. (Eds.), *Encyclopedia of Forensic Sciences (Second Edition)*, second ed. Academic Press, Waltham, pp. 627–634. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00255-5>.
- McCrae, K., Tobias, S., Grant, C., Lysyshyn, M., Laing, R., Wood, E., Ti, L., 2020. Assessing the limit of detection of Fourier-transform infrared spectroscopy and immunoassay strips for fentanyl in a real-world setting. *Drug Alcohol Rev.* 39 (1), 98–102. <http://dx.doi.org/10.1111/dar.13004>.
- Naghavi, K., Saion, E., Rezaee, K., Yunus, W.M.M., 2010. Influence of dose on particle size of colloidal silver nanoparticles synthesized by gamma radiation. *Radiat. Phys. Chem.* 79 (12), 1203–1208. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.07.009>.
- Naikwadi, A., Sharma, B., Bhatt, D.K., Mahanwar, P., 2022. Gamma radiation processed polymeric materials for high performance applications: A review. *Front. Chem.* 10, <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2022.837111>.
- Nakajima, N., Isner, J.D., Harrell, E.R., Daniels, C.A., 1981. Dependence of gelation and fusion behavior of poly(vinyl chloride) plastisols upon particle size and size distribution. *Polym. J.* 13, 955–965. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.13.955>.
- Naser, A., Abd El-Wahab, H., Abd El-Fattah, M., Mostafa, A., Sakr, A., 2018. Preparation and characterization of modified reclaimed asphalt by using styrene – butyl acrylate nanoemulsion copolymer. *Egyptian J. Chem.* 61 (2), 269–280. <http://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2018.2956.1245>.
- Orpen, A.G., Brammer, L., Allen, F.H., Kennard, O., Watson, D.G., Taylor, R., 1994. Appendix A: Typical interatomic distances in organic compounds and organometallic compounds and coordination complexes of the d- and f-block metals. In: *Structure Correlation*. John Wiley & Sons, pp. 752–858. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527616091.app1>.

- Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., Vyvyan, J., 2015. *Introduction to spectroscopy/* Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James R. Vyvyan. ISBN: 978-1-285-46012-3, SERBIULA (sistema Librum 2.0).
- Porubská, M., 2016. Radiation effects in polyamides. *Radiat. Effects Mater.* 11 (3–4), 2340–2360. <http://dx.doi.org/10.5772/62464>.
- Quero, G., Vaiano, P., Fienga, F., Giaquinto, M., Di Meo, V., Gorine, G., Casolaro, P., Campajola, L., Breglio, G., Crescitelli, A., Esposito, E., Ricciardi, A., Cutolo, A., Ravotti, F., Buontempo, S., Consales, M., Cusano, A., 2018. A novel lab-on-fiber radiation dosimeter for ultra-high dose monitoring. *Sci. Rep.* 17841. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-35581-3>.
- Rácz, G., Csay, T., Takács, E., Wojnarovits, L., 2017. Degradation of triton X-100 surfactant/lipid regulator systems by ionizing radiation in water. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314, <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-017-5490-9>.
- Ramos da Silva, F., Benevides, C.A., de França, E.J., Tenório, R.P., 2024. Experimental data on the effect of gamma radiation on the crack pattern of a dry styrene-acrylic emulsion drop. *Mendeley Data*, V1. <http://dx.doi.org/10.17632/pwj8zz9zpk.1>.
- Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J.-Y., White, D.J., Hartenstein, V., Eliceiri, K.W., Tomančák, P., Cardona, A., 2012. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nat. Methods* 9 (7), 676–682. <http://dx.doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- Sessa, C., Bagán, H., García, J.F., 2013. Evaluation of midir fibre optic reflectance: Detection limit, reproducibility and binary mixture discrimination. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular Biomol. Spectrosc.* 115, 617–628. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.06.088>.
- Settle, F., 1997. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice Hall PTR.
- SIES, H., 1993. Strategies of antioxidant defense. *Eur. J. Biochem.* 215 (2), 213–219. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1432-1033.1993.tb18025.x>.
- Silverstein, R., Webster, F., Kiemle, D., 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, seventh Edition Wiley.
- Sobac, B., Brutin, D., 2011. Structural and evaporative evolutions in desiccating sessile drops of blood. *Phys. Rev. E* 84, 011603. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.84.011603>.
- Søgaard, C., Hagström, M., Abbas, Z., 2023. Temperature and particle-size effects on the formation of silica gels from silica sols. *Silicon* 15, 3441–3451. <http://dx.doi.org/10.1007/s12633-022-02270-w>.
- Sun, Y., Chmielewski, A., 2017. *Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing*. Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
- Thampi, S.P., Basavaraj, M.G., 2023. Drying drops of colloidal dispersions. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 14 (1), 53–83. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-101121-085056>, PMID: 36917813.
- Thomas, S., Grohens, Y., Jyotishkumar, P., 2015. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. Wiley, URL <https://books.google.com.br/books?id=zrPJyAEACAAJ>.
- Valdés-Díaz, G., Rodríguez-Calvo, S., Pérez-Gramatges, A., Rapado-Paneque, M., Fernandez-Lima, F., Ponciano, C., da Silveira, E., 2007. Effects of gamma radiation on phase behaviour and critical micelle concentration of triton X-100 aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 311 (1), 253–261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.081>.
- Von Sonntag, C., Hagen, U., Schön-Bopp, A., Schulte-Frohlinde, D., 1981. Radiation-induced strand breaks in DNA: Chemical and enzymatic analysis of end groups and mechanistic aspects. In: Lett, J.T., Adler, H. (Eds.), *Advances in Radiation Biology*. In: *Advances in Radiation Biology*, vol. 9, Elsevier, pp. 109–142. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-035409-2.50009-6>.
- Wong, T.-S., Chen, T.-H., Shen, X., Ho, C.-M., 2011. Nanochromatography driven by the coffee ring effect. *Anal. Chem.* 83 (6), 1871–1873. <http://dx.doi.org/10.1021/ac102963x>.
- Zurbriggen, L., Baumgartner, S., Schaub, N., Kokornaczyk, M.O., 2022. Influence of temperature and relative humidity on patterns formed in dried plasma and serum droplets. *Colloid Interface Sci. Commun.* 49, 100645. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100645>.



Accessing high doses of gamma radiation through fracture patterns in dry drops of acrylic-styrene emulsions and machine learning techniques

Fabrício R. da Silva, Clayton A. Benevides and Rômulo P. Tenório*

Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), Comissão Nacional de Energia Nuclear

*romulo.tenorio@cnen.gov.br, Correspondence Address

1. Introduction

Colloidal suspensions, such as acrylic-styrene emulsions, are complex physicochemical systems that occur widely in nature and are of great technological and scientific importance. A common feature is that when a drop is allowed to evaporate on a solid surface, an annular structure is formed due to the accumulation of the colloidal particles present in the suspension [1]. In some cases, this phenomenon is accompanied by the formation of cracks, producing a typical pattern [2]. In this summary, we show that these crack patterns can be tuned by the exposure to gamma radiation and can be used to access the exposed dose by means of machine learning techniques.

2. Methodology

2.1. Image acquisition

Samples of acrylic-styrene copolymer polymerized by aqueous phase emulsion (RESIQ, Brazil) were purchased and subjected to gamma radiation in the GammaCell 220 apparatus (GammaLab - UFPE, 1.012 kGy/h, 09/2023), at doses of 50, 100, 250 and 326 kGy. Subsequently, the samples were diluted in ultrapure water to a final concentration of 2% (w/v). Drops were obtained using a micropipette with a volume of 2 μ l and deposited on glass slides previously washed with Extran® (Merck Millipore). The drops were dried temperature of 24°C $\pm$ 1°C and relative humidity of 55% $\pm$ 2%. Images of the dried droplets were acquired using a trinocular microscope (Digilab, DI-136T) coupled to a Thorlabs CMOS camera with USB connection (UI-3240CP-C-HQ-TL). The images (1280x1024 px) were photographed using the uEye Demo© application, with the microscope's objective set at 4x magnification.

2.2. Image classification

The images were resized to a size of 80x80 pixels and converted to grayscale using the ImageJ-Fiji program [3]. The scikit-learn library [4], written in Python, was used to perform machine learning. From the set of images obtained, 80% were used to train the classifier, while the remaining 20% were used to test the model. The database contains 435 images. To reduce the dimensionality of the data, the Histogram by Oriented Gradients (HOG) method was used. The Stochastic Gradient Descent (SGD) and C-Support Vector Classification (SVC) classifiers were used to build the classification model.

3. Results and Discussion

Figure 1 illustrates the edge formed by the deposits of the particles present in the suspension after the droplets have dried, as a function of the gamma radiation dose. As can be seen in the images, in addition to the formation of the edge due to the Coffee Ring effect, there is the appearance of fractures whose spacing varies with the dose of gamma radiation. As the dose increases, the spacing between the fractures increases. There is also an increase in the width of the edge of the dry droplet. The formation of the fractures results from the relief of tensions caused in the structure, which is formed during the packing of the particles, due to the increase in the pressure gradient in the capillaries when the water evaporates [5].

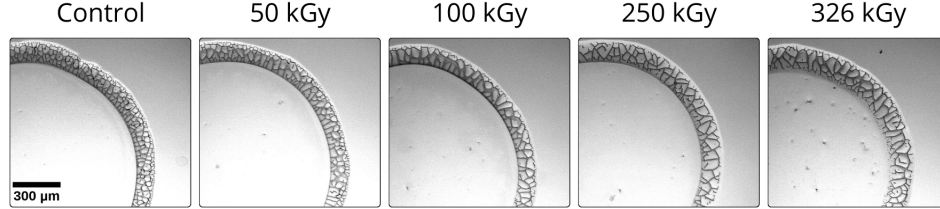


Figure 1: Image of droplet fractures at different doses of gamma radiation. The sequence of images shows the change in the fracture pattern for each dose of radiation.

Given the correlation between the pattern of fractures in the dried droplet and the dose of gamma radiation absorbed by the material, one wonders whether it would be possible to access the dose from the morphology of the images themselves using pattern recognition tools. To test this hypothesis, a classic machine learning method was applied, which consists of training an image classification model in relation to specific classes [6]. Using Python's scikit-learn library and the SGD and SVC classification methods, it was possible to show that doses can be estimated from images of dry droplets, with a recovery rate of over 95%. Table I shows the recovery rates for each of the classifiers used and figure 2 shows the confusion matrix of the classification result for each classifier tested.

Table I: Recovery rate of tested classifiers.

Classifier	Percentage correct
SGD classifier	87.3563%
SVC classifier	98.8505%

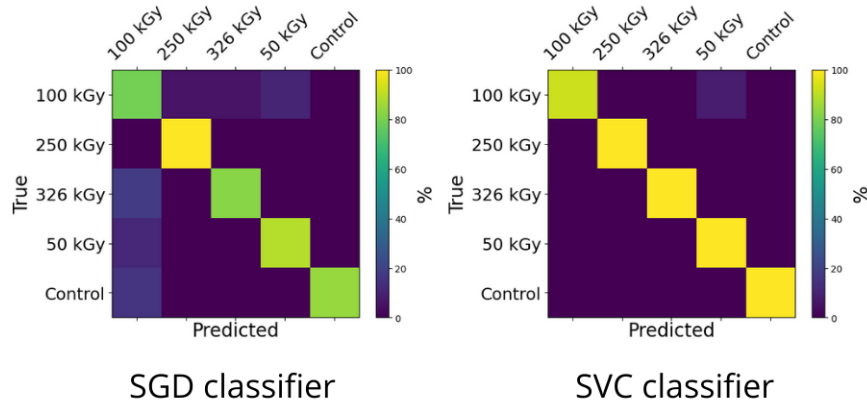


Figure 2: Confusion matrix of the SGD classifier and SVC classifier methods, respectively. The color bar increases with the percentage of matches.

4. Conclusions

In this work it was shown that the pattern of fractures present at the edge of dry drops of acrylic-styrene suspensions in aqueous phase emulsion can be modified by exposure to gamma radiation. By adjusting the dose, an increase or decrease in the number of fractures at the edge of the dry droplet can be observed, as well as a variation in the width of the edge. By applying pattern recognition methods, the gamma radiation doses used could be accessed from the images. The method used for the test set showed a good result, since the recovery rates were close or above to 90%. It is worth noting that the classification technique has potential for optimization, making it possible to improve the results observed. This study shows promise for the area of high-dose dosimetry, paving the way for future research and more specific applications.

Acknowledgments

Author Fabrício R. da Silva thanks to the CNPq/CNEN for the master student grant (SEI N^o 01351.000147/2022-04). Acknowledgments to the GammaLab laboratory at the Departamento de Energia Nuclear (DEN), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Brazil.

References

- [1] H. Yildirim Erbil, “Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 1, pp. 67-86 (2012).
- [2] Das, S and Dey, A and Reddy, G and Sarma, DD, “Suppression of the Coffee-Ring Effect and Evaporation-Driven Disorder to Order Transition in Colloidal Droplets”, *J Phys Chem Lett.*, 2017 Oct 5;8(19):4704-4709.
- [3] Schneider, Caroline A and Rasband, Wayne S and Eliceiri, Kevin W, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”, *Nature methods*, vol. 9, pp. 671-675 (2012).
- [4] “Tutorial: image classification with scikit-learn”,
[https://kapernikov.com/tutorial-image-classification-with-scikit-learn\(2018\).](https://kapernikov.com/tutorial-image-classification-with-scikit-learn(2018).)
- [5] Hisay Lama and Ranajit Mondal, “The Physics of Drying of Colloidal Dispersion: Pattern Formation and Desiccation Cracks”, *arXiv: Soft Condensed Matter*, (2020).
- [6] Faouzi, J and Colliot, O, *Classic Machine Learning Methods. In: Colliot, O. (eds) Machine Learning for Brain Disorders*, Humana, New York, NY & USA (2023).