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

(11) (21) **PI 0305604-0 A**

(22) Data de Depósito: 02/04/2003
(43) Data de Publicação: **17/05/2005**
(RPI 1793)

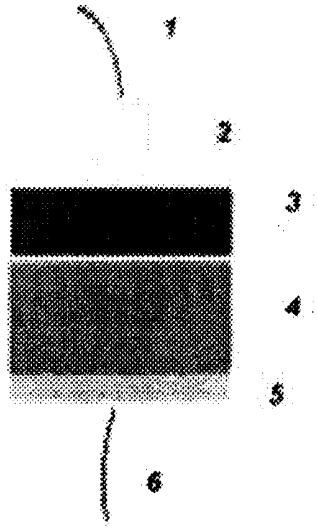
(51) Int. Cl[7].:
B82B 3/00

(54) Título: **NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MÉDIAS ENERGIAS**

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

(72) Inventor(es): Walter Mendes de Azevedo

(57) Resumo: "NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS". Refere-se a presente invenção a um dispositivo para medida de doses de radiação ionizante e gases tóxicos, caracterizado pela portabilidade e baixo custo, podendo ser utilizado para dosimetria pessoal, controle de processos, monitoramento de centrais nucleares ou acidentes nucleares. O dispositivo utiliza nanofilmes de materiais polimérico condutor ou semicondutor (que constitui o nanodispositivo) ou sanduíches desses filmes na forma de estruturas de multicamadas, com a característica de sofrerem alterações químicas e físicas e/ou morfológicas quando expostos à radiação ionizante em particular a radiação gamma, raios X, e partículas beta, ou gases tóxicos tais como acido clorídrico, acido fluorídrico, gás amônia H_2S, THF, Neste dispositivo, monitora-se a resposta elétrica em termos de sua característica corrente versus tensão aplicada (IxV) relativa ou percentual (%) do material, cuja eficiência é inversamente proporcional à dose de radiação ionizante depositada no dispositivo, quantificando desta forma a dose à qual o individuo, corpo ou o material em estudo foi exposto, ou indicando quando atingida uma dosagem predeterminada desta radiação. O monitoramento da dose ou dos gases tóxicos é feito através da corrente inversa ou da corrente direta do dispositivo, que apresenta uma resposta linear na faixa de dose de 500 a 10 KGy. A avaliação da dose a qual o objeto ou pessoa estar sendo irradiada pode ser feito em tempo real e o efeito é acumulativo.



PI0305804

"NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS".

Refere-se a presente invenção a um dispositivo nanométrico constituído de uma heterojunção polímero condutor ou semicondutor e silício, que através do monitoramento das propriedades elétricas do dispositivo é feita à quantificação da presença de gases tóxicos no meio ambiente como também a dosagem de radiações ionizantes na faixa de medias e altas doses. A parte ativa do dispositivo é composta de um filme polimérico depositado ou crescido sobre uma pastilha de silício onde na parte anterior da pastilha é depositado um filme nanométrico metálico de metal de alta pureza (i.e. alumínio, ouro, e outros metais nobres) e na parte posterior da pastilha é depositado um filme de espessura nanométrica (nanofilmes) de um material condutor (i.e. alumínio, ouro, e outros metais nobres) e a estrutura como um todo tem suas propriedades físicas e químicas modificados pela interação com a radiação ionizante ou pela interação com gases (via adsorção) , em cima deste filme nanométrico de polímero condutor ou semicondutor é depositado um filme metálico de espessura nanométrica (até algumas centenas de nanometros) com a função de fazer contato elétrico, para que as medidas elétricas sejam executadas. A presente proposta refere-se a um sistema portátil que pode ser utilizado para medidas de dose de radiação ionizante e exposição a gases tóxicos em tempo real.

Nos últimos anos, o campo das radiações ionizantes ganhou uma nova dimensão com o entendimento dos mecanismos da

interação da radiação com a matéria, isto proporcionou que uma nova química de materiais pudesse ser desenvolvida. O que antes era apenas o estudo da degradação de materiais ao interagir com a radiação, hoje, entendido certos mecanismos, é possível propor novas rotas de síntese de determinados compostos usando a radiação como catalisador. Embora possa ser contraditória, o uso da radiação ionizante vem ganhando bastantes adeptos em áreas como a de proteção ao meio ambiente, a qual combate ferozmente a poluição do nosso planeta. Para termos uma idéia dos tipos de poluição a qual pode ser combatida hoje com a radiação temos:

No ar, CO_2, CO, No_X, SO_2/SO_3 que resulta da combustão de combustíveis fosseis.

Na água, oluentes como compostos biologicamente resistentes, substancias cloradas, resultantes de plantas farmacêuticas e de industrias.

No solo, com a contaminação pôr vários substancias químicas, originários de plantas químicas , industrias e de aplicação de pesticidas, tanto no campo como em nossas cidades.

Com relação ao desenvolvimento de novas tecnologias limpa baseada na química das radiações temos a polimerização e modificação de plásticos à temperatura ambiente , produção de vários materiais de alta qualidade tais como compósitos de madeira/polímero, isolamento de fios e cabos elétricos, confecção de tubos e filmes que não encolhe com calor, cura de pigmentos contendo pequeníssimas quantidades de solventes. Com isto diminui a quantidade de perda de solvente e consequentemente diminui a poluição. Também usa-se a tecnologia em esterilização de materiais cirúrgicos; farmacêuticos e cosméticos; produção de

implantes artificiais com superfícies biologicamente amiga; outra aplicação com o tratamento de alimentos com radiação promovendo desinfecção e destruição de microorganismo patogênicos; aumento de tempo de estocagem; atraso na maturação; inibição de crescimento e desinfecção de grãos. Por ultimo podemos dizer que um dos métodos mais eficaz de se combater alguns tipos de câncer no inicio de seu desenvolvimento é utilizando a radiação gama.

Com o exposto acima nos deparamos com um problema fundamental que é o do conhecimento detalhado das intensidades das fontes usadas para cada um destes processos, quer seja na utilização em uma industria, quer para o tratamento de água ou principalmente para utilização em pacientes. Isto nos remete a um campo bastante evoluído em nossos dias que é a área de desenvolvimento de detectores e o campo da dosimetria de radiação ionizante. Com relação aos detectores temos que nos últimos anos vem sendo desenvolvido novas técnicas e materiais cada vez mais eficientes para a detecção tanto qualitativa quanto quantitativa. Entre vários exemplos de novos detectores destacamos, os detectores semicondutores, detectores cintiladores detectores fotodiodos, tubo foto multiplicador híbrido. processadores de pulsos, fósforos com memória, câmara de gás contendo micro linhas cintiladores líquidos. Para cada problema especifico temos um dispositivo apropriado acima para o monitoramento da radiação, entretanto podemos ressaltar dentre os detectores mencionados acima, os detectores semicondutores, devido em parte ao seu grande potencial de utilização em espectroscopia de cargas pesadas, de raios gama, e de raios X.

Os polímeros orgânicos condutores ou semicondutores por outro lado são caracterizados pela presença de uma conjugação π estendida, na sua cadeia principal e por propriedades específicas, tais como: baixas energias de transições óticas, baixos potenciais de ionização, altas afinidades eletrônicas. Portanto, eles são mais facilmente oxidados e reduzidos do que os polímeros convencionais.

Estes materiais são sintetizados pela polimerização, via acoplamento oxidativo, de um monômero em solução, contendo, geralmente, anéis aromáticos ou ligações múltiplas carbono-carbono.

O processo de polimerização pode ser químico ou eletroquímico, e o nível de condutividade destes materiais, situa-se na faixa de 10^{+2} a 10^{-11} $S.cm^{-1}$, alem disso estes materiais combinam as características dos plásticos com as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos metais ou semicondutores e se apresentam como um material alternativo para substituir os semicondutores inorgânicos na eletrônica devido a sua diversidade e facilidade de síntese, preparação de filmes finos a partir de uma solução do polímero por "spin coating " ou "dip coating", e principalmente devido ao seu baixo custo. As propriedades mecânicas (flexibilidade, resistência e elasticidade) destes materiais permitem a sua utilização na fabricação de novos dispositivos eletrônicos formado completamente de material plástico. Apresentam propriedades eletrocrômicas e suas propriedades luminescentes são comparáveis ou superiores às dos semicondutores inorgânicos, possibilitando assim a sua utilização na fabricação LEDs – diodo emissor de luz, na

fabricação de dispositivos de junção, diodos Schottky e FETs – transmissor de efeito de campo.

Entre os polímeros condutores a polianilina tem se destacado em parte devido as suas propriedades elétricas poderem ser reversivelmente controladas pela mudança do estado de oxidação da cadeia principal ou pela protonação dos átomos de nitrogênio imina da cadeia polimérica. Some-se a estas características, o fato da forma condutora da polianilina apresentar uma excelente estabilidade térmica e ambiental.

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

Na literatura existem poucos trabalhos sobre o efeito da radiação ionizante nas propriedades físicas e químicas da polianilina e sua aplicação em dosimetria. Sobre o efeito da radiação ionizante na condutividade da polianilina, pouco se

discute sobre os mecanismos relacionados com a interação da radiação com a superfície do polímero. Recentemente propomos um mecanismo para explicar estes efeitos (Azevedo, W. M , Lima A P., e de Araújo E. S. Radiation effects on the oxidation states of conducting polymeric films Radiation Protection dosimetry v.84, n.1, p.77-81, 1999), onde sugerimos o uso da polileucoesmeraldina como sendo o estado de oxidação mais apropriado para ser utilizado em dosimetria.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO:

A presente invenção refere-se a um processo original de monitoramento em tempo real de radiação ionizante ou de gases tóxicos, Onde os efeitos da radiação ou dos gases são quantificados através das medidas de corrente direta ou reversa do dispositivo em função da dose ou da concentração dos gases tóxicos. Desde que as correntes diretas e reversas do dispositivo variem de forma direta com a radiação incidente ou com a interação com os gases, é possível apos estabelecida uma curva de calibração determinar a dose de radiação ou a concentração do gás a qual o dispositivo foi exposto .

O dispositivo é constituído de um sanduíche composto de uma pastilha de silício do tipo n, recoberta na parte anterior por um filme nanométrico de polianilina produzido por termoevaporação, spin-coating – recobrimento por rotação, ou outra técnica de produção de nanofilmes e um nanofilme metálico (e.g ouro, ou outros metais nobres) . Na parte posterior é depositado outro filme metálico (e.g. alumínio, ou outro metal de alta pureza) onde são feitos posteriormente os contatos elétricos para as medidas das

propriedades elétricas do dispositivo como mostra as figuras 1 e 2. Figura 3 mostra a resposta característica elétrica do dispositivo para dispositivos fabricados em uma mesma pastilha. O efeito da radiação gama sobre o dispositivo pode ser visto na figura 4 onde observa-se que tanto a resposta direta do dispositivo quanto a resposta inversa da corrente pode ser utilizada como parâmetros dosimetricos na região de dose entre 500 a 10.000 Gy. Da mesma forma pode-se observar na figura 5 a resposta da variação da corrente direta do dispositivo em função dos gases tóxicos, significando que o dispositivos também é capaz de detectar gases tóxicos.

PI0305604

REIVINDICAÇÕES

1- "NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS". Caracterizado por medir quantitativamente a dosagem de radiação ionizante (raios gamma, radiação betas, e raios X) a qual um objeto ou individuo foi exposto, através da monitoração da resposta elétrica proveniente do dispositivo .

2- "NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS". Segundo reivindicação 1, caracterizado por utilizar polímero condutor ou semicondutor, ou filmes desses compostos para inspeção de dosimetria em tempo real.

3- "NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS".

Segundo reivindicação 1,caracterizado por utilizar polímeros orgânicos condutores ou semicondutores, ou filmes de compostos, que sofrem alterações quando submetidos à radiação Ionizante , e em particular raios gamma, feixes de elétrons e raios X, resultando na alteração da condutividade e conseqüentemente o numero de portadores da heterojuncaoa, para dosimetria de radiação.

4- "NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES

IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS". Segundo reivindicação 1, caracterizado por associar a variação da condutividade com a dose de radiação à qual o dispositivo foi exposto.

5- "NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS". Segundo reivindicação 1, caracterizado por permitir o uso de filmes com condições previamente definidas de forma que as variações de condutividade possam ser previamente preestabelecidos após determinada dose de radiação, não sendo necessário uma medida comparativa.

6- "NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS". Segundo reivindicação 1, caracterizado por acumular doses de forma ininterrupta, sem uso de eletricidade ou qualquer fonte de energia

7- "NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS". Caracterizado por permitir medidas dosimétricas em diferentes escalas de sensibilidade reguladas pelas características do filme que pode ser regulada através da concentração iônica, espessura, pH, ou estado de oxidação do polímero.

8- "NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS".

Caracterizado por permitir medidas dosimétricas em diferentes escalas de sensibilidade reguladas por meio de atenuadores acoplados sobre ao filme condutor.

9- PROCEDIMENTO DE FABRICAÇÃO, segundo a reivindicação 1,

caracterizado por utilizar filmes poliméricos que sofrem alterações de propriedades químicas e físicas através da interação com a radiação, produzidos por termoevaporação, permitindo alta homogeneidade do material no substrato.

10- PROCEDIMENTO DE FABRICAÇÃO, segundo a reivindicação 1,

caracterizado por utilizar filmes poliméricos de polímero condutor que tenha a sua condutividade modificada por radiação ionizante preparados por deep-coating, evaporação, decantação, spin-on, sol-gel, Langmuir- Blodgett ou técnicas equivalentes, para a parte ativa do dosímetro.

PI0306404

Figura 1

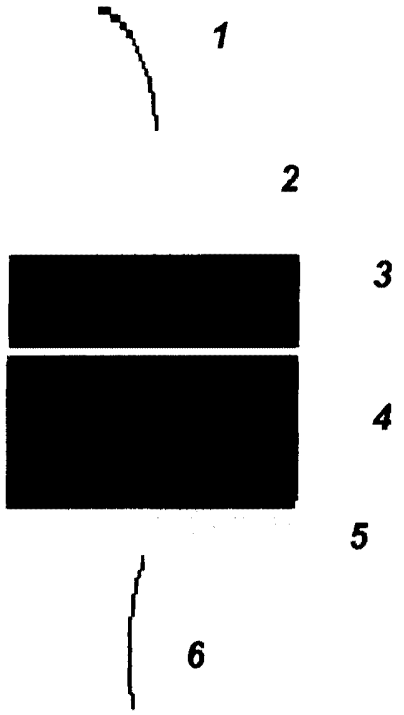


Figura 2

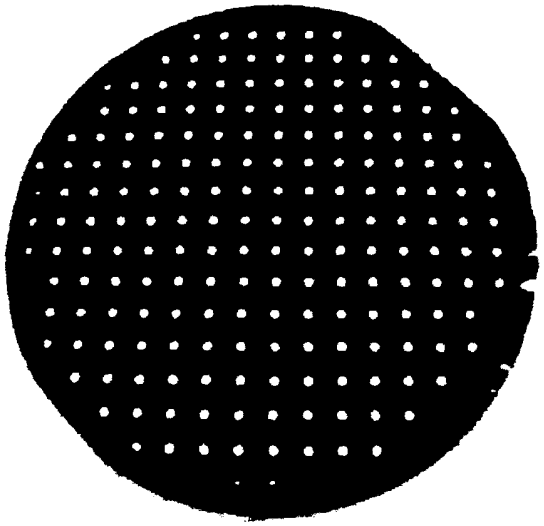


Figura 3

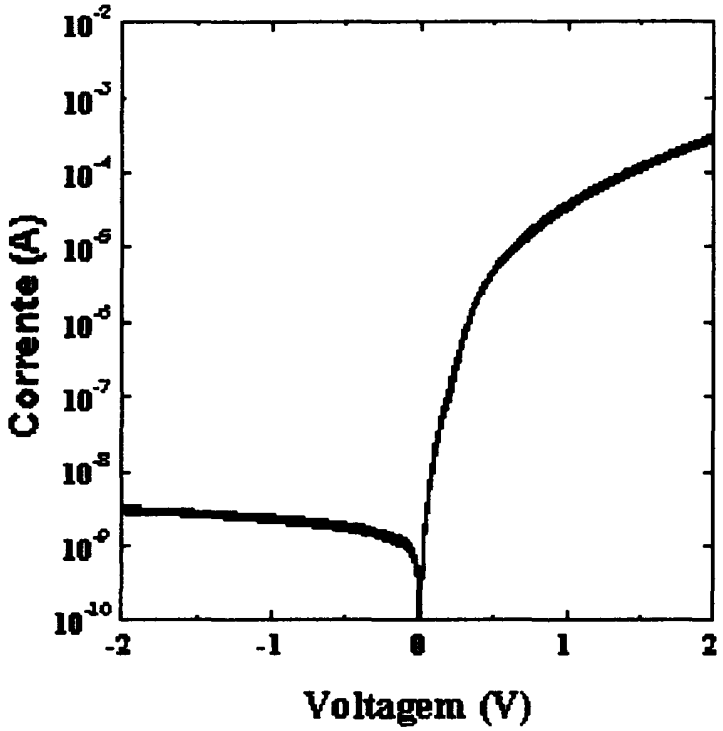
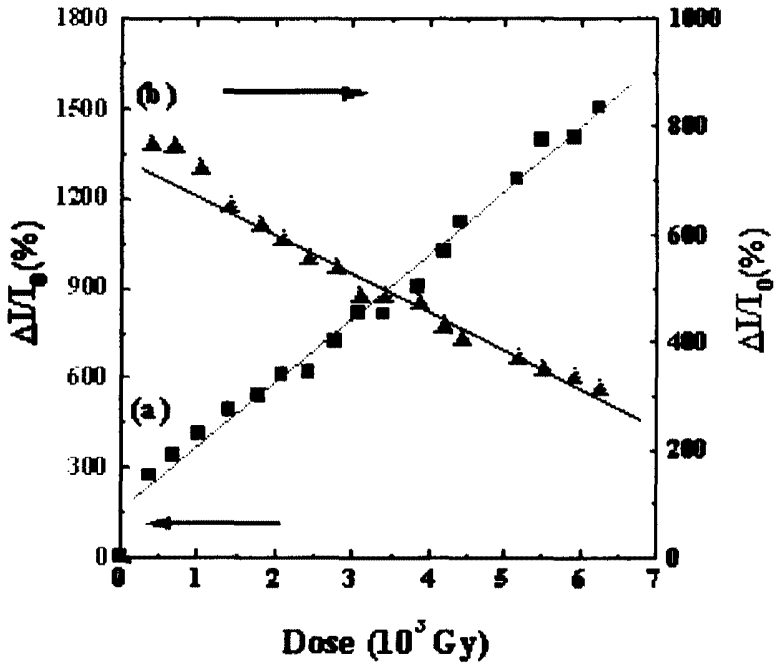
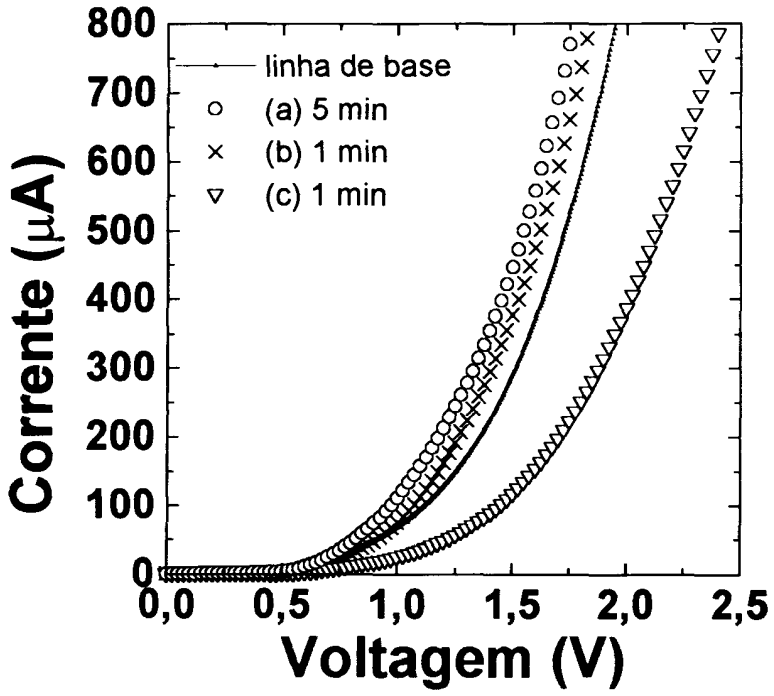


Figura 4


1800
1500
1200
900
600
300
0
1000
800
600
400
200
0
(b)
(a)
0
1
2
3
4
5
6
7
ΔI/I0(%)
ΔI/I0(%)
Dose (10^3 Gy)

PI0306604

Figura 5



PI0305804

RESUMO

"NANO HETEROJUNÇÃO POLIANILINA/SILÍCIO PARA MEDIDA E MONITORAMENTO DE GASES E RADIAÇÕES IONIZANTES DE ALTA E MEDIAS ENERGIAS".

Refere-se a presente invenção a um dispositivo para medida de doses de radiação ionizante e gases tóxicos, caracterizado pela portabilidade e baixo custo, podendo ser utilizado para dosimetria pessoal, controle de processos, monitoramento de centrais nucleares ou acidentes nucleares. O dispositivo utiliza nanofilmes de materiais polimérico condutor ou semicondutor (que constitui o nanodispositivo) ou sanduíches desses filmes na forma de estruturas de multicamadas, com a característica de sofrerem alterações químicas e físicas e/ou morfológicas quando expostos à radiação ionizante em particular a radiação gamma, raios X, e partículas beta, ou gases tóxicos tais como acido clorídrico, acido fluorídrico, gás amônia H_2S, THF,. Neste dispositivo, monitora-se a resposta elétrica em termos de sua característica corrente versus tensão aplicada (IxV) relativa ou percentual (%) do material, cuja eficiência é inversamente proporcional à dose de radiação ionizante depositada no dispositivo, quantificando desta forma a dose à qual o individuo, corpo ou o material em estudo foi exposto, ou indicando quando atingida uma dosagem predeterminada desta radiação. O monitoramento da dose ou dos gases tóxicos é feito através da corrente inversa ou da corrente direta do dispositivo, que apresenta uma resposta linear na faixa de dose de 500 a 10 KGy. A avaliação da dose a qual o objeto

PI0306604

ou pessoa estar sendo irradiada pode ser feito em tempo real e o efeito é acumulativo.