



# CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE FILMES ORGÂNICOS FINOS E LUMINESCENTES PARA USO COMO SENSORES DE RADIAÇÃO AZUL<sup>1</sup>

Mariana de Melo Silva<sup>2</sup>  
Giovana Ribeiro Ferreira<sup>3</sup>  
Thiago Schimitberger<sup>4</sup>  
Rodrigo Fernando Bianchi<sup>5</sup>

## Resumo

A fototerapia com radiação azul (460 nm - 490 nm) é o procedimento mais utilizado para o tratamento da icterícia ou hiperbilirrubinemia neonatal. Contudo, dois fatores alteraram drasticamente a eficiência desse tratamento: o espectro da fonte luminosa e a dose de radiação absorvida pelos neonatos. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de dispositivos orgânicos luminescentes de fácil operação e leitura para monitoramento da radiação incidente em neonatos ictericos sob tratamento fototerápico. O princípio de funcionamento dos dispositivos sob efeito da radiação baseia-se na resposta óptica de filmes finos à base de dois materiais orgânicos luminescentes, o tris (8-hidroxiquinolinato de alumínio) - Alq<sub>3</sub> e o poli[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-*p*-fenileno] - MEH-PPV, dispersos em matriz de poliestireno - PS. Os resultados obtidos mostram que a radiação atua no sentido de alterar a intensidade de máxima emissão de vermelho para verde dos filmes de PS/MEH-PPV/Alq<sub>3</sub>. Esse resultado é atribuído a fotodegradação do MEH-PPV e, conseqüentemente, a mudanças na sobreposição entre os espectros de emissão do Alq<sub>3</sub> e de absorção desse polímero. A alteração da emissão do vermelho ao verde dos filmes foi usada para fabricar um sensor inteligente, inédito e de baixo custo (< R\$ 0,50), para controle das condições de exposição de neonatos ictericos à fototerapia.

**Palavras-chave:** Eletrônica orgânica; Nanotecnologia; Dispositivos; Fototerapia.

## CHARACTERIZATION AND FABRICATION OF LUMINESCENT ORGANIC THIN FILMS FOR BLUE-LIGHT SENSORS

### Abstract

Blue-light Phototherapy (460-490 nm) is the standard of care for treatment of jaundice or neonatal hyperbilirubinemia. However, the efficiency of this treatment is dependent of two factors: the spectrum of light source and the light dose. This work aims to develop and an easy to use and read organic luminescent device for managing the radiation therapy treatments. The operation principles of the device is based on the optical response of poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylene (MEH-PPV), tris (8-hydroxyquinolinato aluminum) (Alq<sub>3</sub>) and polystyrene (PS) thin films under the effects of radiation. It is observed that the photoluminescence of PS/MEH-PPV/Alq<sub>3</sub> films changes from red to green with the radiation exposure time. It is attributed to the photodegradation process of MEH-PPV and also to the overlap between the photoemission spectrum of Alq<sub>3</sub> and the absorption spectrum of this polymer. The optical response of PS/MEH-PPV/Alq<sub>3</sub> films was used to develop a novel and low cost (<US\$ 0.25) "smart sensor" to ensure the effectiveness of phototherapy treatment.

**Key words:** Organic electronics; Nanotechnology; Devices; Phototherapy.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65° Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Licenciada em Química - Universidade de Itaúna

<sup>3</sup> Mestre em Engenharia de Materiais - REDEMAT/Universidade federal de Ouro Preto

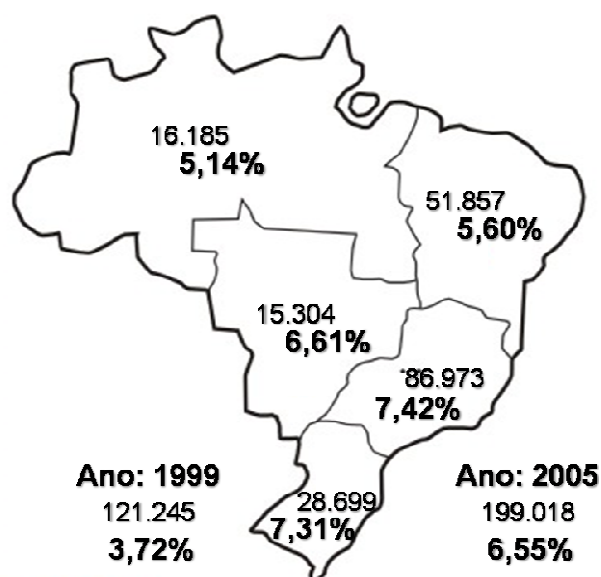
<sup>4</sup> Bacharel em Física - Universidade federal de Ouro Preto

<sup>5</sup> Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais (IFSC/USP)



## 1 INTRODUÇÃO

A hiperbilirrubinemia ou icterícia é uma das patologias neonatais que têm recebido grande atenção nos últimos anos.<sup>(1)</sup> Segundo a Sociedade Brasileira de Pediatria,<sup>(2)</sup> apenas no Brasil, por ano, cerca de 1,5 milhões de recém-nascidos apresentam icterícia já nos seus primeiros dias de vida e destes, cerca de 250 mil em estado grave com risco de neurotoxicidade, kernicterus ou óbito.<sup>(3)</sup> A icterícia é caracterizada pela alta concentração de bilirrubina no sangue,<sup>(4)</sup> sendo a fototerapia com luz azul (460 nm - 490 nm) o procedimento mais utilizado para o tratamento dessa patologia, por ser de simples aplicação e por diminuir de forma eficaz os níveis de bilirrubina no sangue do neonato. Entretanto, ainda em relação à fototerapia, vários autores têm alertado sobre o uso de sistemas de iluminação inadequados e sobre o mau posicionamento dos recém-nascidos frente à fonte de luz como fatores de ineficiência da dose de radiação azul absorvida por neonatos, como, por exemplo toalhas e fraldas de tamanho excessivo que comumente são colocadas entre a fonte de radiação e o recém-nascido funcionando, portanto, como elementos de obstrução à passagem da radiação. Não obstante os problemas causados pelo mau uso da fototerapia no tratamento da icterícia, essa doença está diretamente relacionada à má formação hepática dos recém-nascidos. Nesse contexto, tem-se observado na literatura a correlação entre o crescente número de nascimentos de prematuros com o aumento dos casos dessa doença em todo mundo. Como exemplo, no Brasil, o número de prematuros em relação ao número total de nascimentos subiu de 3,72% para 6,55% entre os anos de 1999 e 2005, ou seja, praticamente dobrou em apenas seis anos (Figura 1).



**Figura 1:** Número e porcentagem relativa de recém-nascidos prematuros acometidos pela doença nas cinco regiões geográficas brasileiras nos anos de 1999 e 2005.<sup>(5)</sup>

Dessa forma, uma alternativa viável para aumentar a eficácia da fototerapia, e conseqüentemente eliminar possíveis problemas operacionais desse tratamento, é a utilização de sensores de acúmulo de dose de radiação para o monitoramento da radiação incidente em recém-nascidos icterícios.<sup>(6-12)</sup> O uso desses selos permitiria a avaliação da equivalência das doses administrada e prescrita por pediatras para o controle da doença em cada neonato garantindo, assim, a segurança e a eficiência do tratamento. Este trabalho tem como objetivo a caracterização e a fabricação de

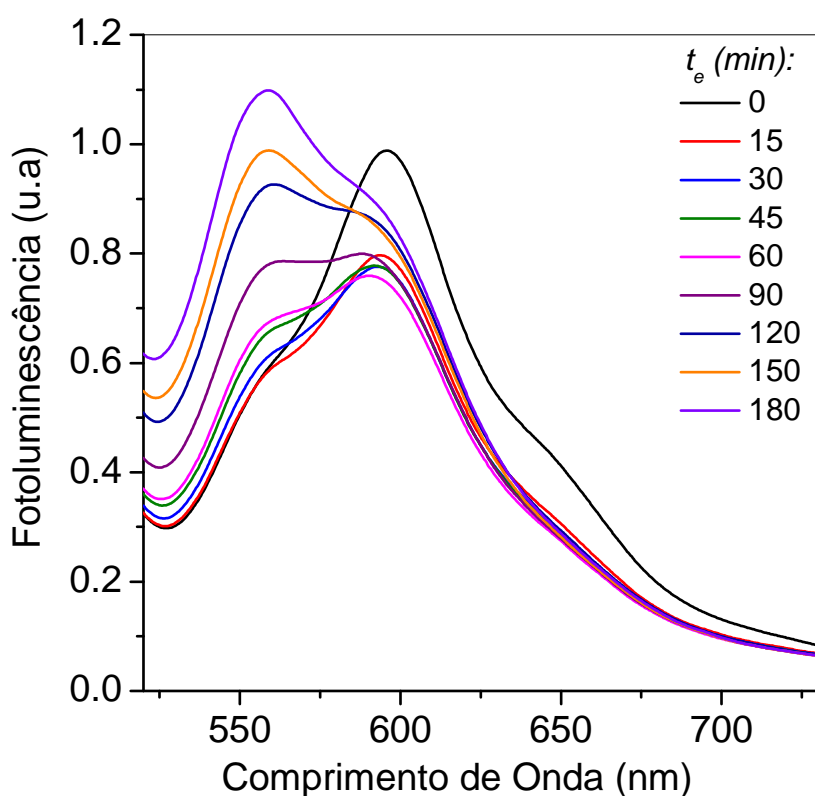
filmes finos baseados em materiais orgânicos luminescentes usualmente empregados em dispositivos emissores de luz nanoestruturados, o tris (8-hydroxyquinolinato de alumínio) - Alq<sub>3</sub> e o poli[2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-*p*-fenilenovinileno] - MEH-PPV, para uso como elemento ativo de sensores de acúmulo de dose de radiação azul.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram preparadas filmes de poli(2-metóxi,5-etil(2-hexiloxi)parafenilenovinileno) - MEH-PPV e Tris-(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III) - Alq<sub>3</sub> em matriz de poliestireno, todos obtidos da empresa Sigma Aldrich. O MEH-PPV foi escolhido por apresentar variação de suas propriedades ópticas quando exposto a radiação. Já o Alq<sub>3</sub> por apresentar sobreposição do seu espectro de emissão com o espectro de absorção do MEH-PPV, enquanto o PS pela sua transparência e baixo custo. Para fabricação os filmes foram preparadas soluções de MEH-PPV (50 µg/ml), Alq<sub>3</sub> (100 µg/ml) e PS (100 mg/ml) em clorofórmio, as quais foram depositadas em etiquetas de papel auto-adesivas via técnica *casting*. Uma vez preparados, os filmes foram expostos a diferentes tempos de doses de radiação azul proveniente um conjunto de LEDs azuis comumente utilizados no tratamento de icterícia em hospitais A irradiação dos filmes foi realizada a temperatura ambiente e a 30 cm da fonte de luz para manter as mesmas condições do tratamento de icterícia (40 µW/cm<sup>2</sup>.nm). Durante a irradiação, os filmes foram caracterizados por meio de medidas de fotoluminescência e de diagramas de cromaticidade com o espectrofotômetro USB2000 da marca Ocean Optics, uma vez que são excitados pela fonte de luz azul proveniente do equipamento fototerapêutico. É importante destacar que neste trabalho foi usado tempo em vez de dose de radiação, uma vez que esse é o parâmetro usualmente utilizado nos tratamentos fototerápicos.

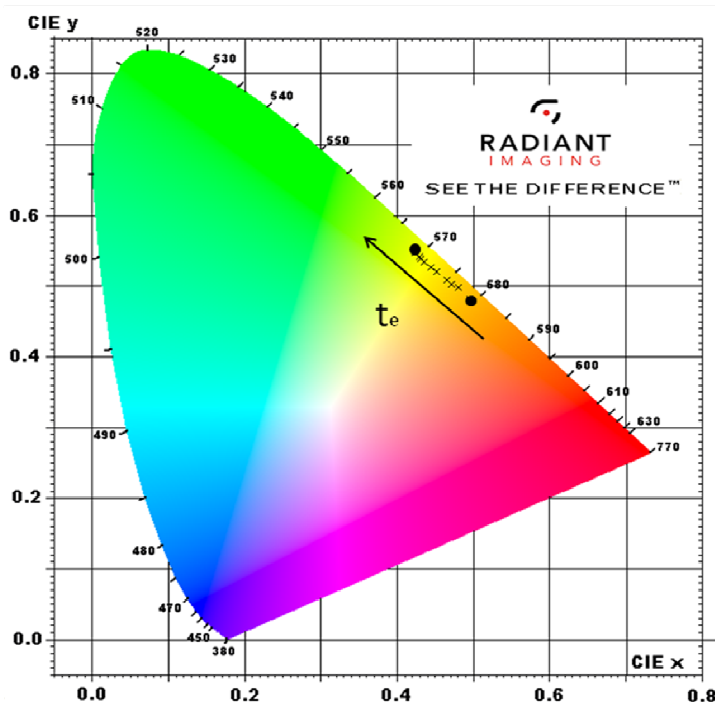
## 3 RESULTADOS

A Figura 2 mostra o espectro de fotoluminescência de um filme de PS/MEH-PPV/Alq<sub>3</sub> exposto durante 3 horas à radiação. Observa-se nessa figura que o espectro de emissão do sistema se desloca para menores comprimentos de onda com o tempo de exposição ( $t_e$ ) à radiação, de acordo com a literatura [6-12], a quebra da ligação vinílica (C=C) e incorporação de carbonílas (C=O) na cadeia principal do MEH-PPV.



**Figura 2:** Espectro de fotoluminescência de filmes de PS/MEH-PPV/Alq<sub>3</sub> expostos a radiação durante três horas.

Dos resultados apresentados na Figura 2 observa-se inicialmente que o filme apresenta emissão máxima na região do vermelho-laranja (~ 600 nm) que se desloca para o verde (~ 555 nm) com o tempo de exposição à radiação. Esse resultado vai de encontro a outros encontrados na literatura<sup>(10-12)</sup> que discutem sobre os efeitos da radiação nos processos de degradação de soluções de MEH-PPV/Alq<sub>3</sub> em clorofórmio. Esses mesmos resultados são apresentados na Figura 3 em gráficos do tipo diagrama de cromaticidade, que representam a percepção visual que um profissional da saúde teria ao analisar as alterações na fotoemissão dos filmes de MEH-PPV/Alq<sub>3</sub>/PS sob exposição a fontes de luz azul. No gráfico apresentado na Figura 3 observa-se claramente a mudança de cor do sistema de vermelho-laranja ao verde com o tempo de exposição à radiação. Essa alteração de cor foi usado para fabricação de selos autocolantes cujo princípio de operação é descrito nesse trabalho como a de um “semáforo inteligente”, cuja mudança de cor do vermelho ao verde está diretamente relacionada à dose de radiação azul absorvida pelo material. Quando a mudança de cor for ajustada a dose de radiação prescrita para tratamento da doença, a cor verde indicará que o procedimento fototerápico foi realizado com sucesso.

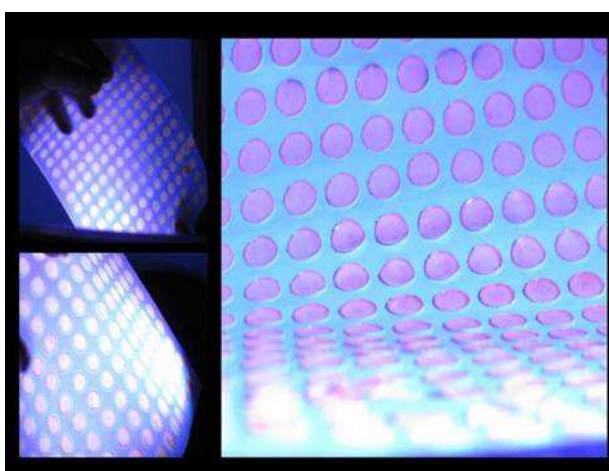


**Figura 3:** Diagrama de cromaticidade dos filmes de MEH-PPV/Alq<sub>3</sub>/PS expostos durante 180 min à radiação de luz azul.

A Figura 4 mostra uma seqüência de filmes de MEH-PPV/Alq<sub>3</sub>/PS, cuja concentração de MEH-PPV usada para confecção desses sistemas foi modificada para 200 µg/ml, expostos a 0, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 7 h, 8 h e 9 h a radiação azul. A figura também mostra um boneco representando um neonato sob tratamento fototerápico cuja fralda apresenta ainda três selos de MEH-PPV/Alq<sub>3</sub>/PS expostos a 0 h (vermelho), 4 h (laranja) e 9 h (verde) a radiação. Os resultados apresentados nessa figura demonstram não somente que a alteração na composição química das soluções usadas na fabricação dos selos pode alterar o tempo de alteração de cor dos sensores mas, sobretudo, que é possível confeccionar selos de forma amigável para uso em unidades de tratamento intensivo neonatal, e que, é possível ajustar e calibrar facilmente as curvas de resposta cor-dose dos sensores para a dose de radiação prescrita para o tratamento da doença. Finalmente, a Figura 5 mostra fotos com cerca de 150 selos de MEH-PPV/Alq<sub>3</sub>/PS produzidos em escala piloto via método casting. A foto foi obtida durante a exposição inicial dos selos a luz azul. A foto mostra algo em torno de 150 selos que possuem como principais vantagens a facilidade de preparação e o baixo custo (≈ R\$ 0,50).



**Figura 4:** Filmes auto-colantes de PS/MEH-PPV/Alq<sub>3</sub> submetidos a diferentes tempos de exposição a radiação (de 0 a 9 horas).



**Figura 5:** Sensores de radiação azul baseados em MEH-PPV/Alq<sub>3</sub>/PS fabricados em escala piloto. A figura mostra a foto de cerca de 150 selos recém-fabricados excitados opticamente com luz azul.

## 4 DISCUSSÃO

O uso de sistemas orgânicos luminescentes para uso como sensores de radiação azul já foi reportado na literatura<sup>(6-12)</sup> pelos autores desse trabalho em artigos que tinham como objetivo principal a investigação do papel da radiação nas propriedades ópticas e estruturais do MEH-PPV e do Alq<sub>3</sub>. Contudo, como a ênfase maior desses trabalhos foi a investigação fotofísica de soluções de MEH-PPV e de MEH-PPV/Alq<sub>3</sub> em clorofórmio, pouco se contribui para a fabricação e otimização de sensores orgânicos eficientes para uso no controle das condições de iluminação de neonatos ictericos sob tratamento fototerápico. Ademais, soluções em clorofórmio para uso em neonatologia são, sem dúvida, um problema de toxicidade para a área médica e, portanto, um entrave médico-hospitalar para o uso desses sistemas. Nesse contexto, a fabricação de sensores de radiação na forma de selos autocolantes, os quais podem ser aderidos sob a fralda do recém-nascido evitando-se inclusive o contato direto com a sua pele, é a principal contribuição desse trabalho.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho mostram o potencial que filmes finos orgânicos luminescentes à base de MEH-PPV e Alq<sub>3</sub>, usualmente utilizados em



dispositivos eletroluminescentes nanoestruturados, apresentam para uso como elemento ativo de sensores de radiação inteligentes para uso no monitoramento das condições de iluminação de recém-nascidos sob fototerapia neonatal. Outras vantagens desse dispositivo são: baixo custo, facilidade de fabricação e facilidade de leitura de dose, além da indicação direta da dose prescrita por pediatras para o tratamento da doença por meio da simples comparação de cor garantindo, assim, a segurança e a eficiência do tratamento.

## Agradecimentos

Apoio da Capes, CNPq, INEO/CNPq e Fapemig.

## REFERÊNCIAS

- 1 K. L. Tan, "Phototherapy for neonatal jaundice," *Acta Paediatrica* **85**, 277-279 (1996).
- 2 A. K. Rai, S. B. Rai, D. K. Rai, V. B. Singh, "Spectroscopic studies and normal coordinate analysis of Bilirubin," *Spectrochimica Acta Part A* **58**, 2145-2152 (2002).
- 3 K. L. Tan, "The Pattern of Bilirubin Response to Phototherapy for Neonatal Hyperbilirubinaemia," *Pediatr Res* **16**, 670-674 (1982).
- 4 S. Ip, J. Lau, M. Chung, J. Kulig, R. Sege, S. Glicken, R. O'Brien, "Hyperbilirubinemia and kernicterus: 50 years later," *Pediatrics* **114**, 263-264 (2004).
- 5 Revista Época. Bebês Prematuros. 21 de julho de 2008
- 6 Vasconcelos CKB, Bianchi RF. Dosímetro De Radiação Não Ionizante Construído Com Polímeros Conjugados. PI 0700497-4 Brasil (2007).
- 7 Vasconcelos CKB, Bianchi RF. Polímeros luminescentes como sensores de radiação não ionizante: aplicação em fototerapia neonatal. *Pol: Ciência e Tecnologia*. 17, 4, 325 (2007).
- 8 Vasconcelos CKB, Bianchi RF, Duarte AS, Ferreira GR, Gomes D. i) Prêmio de Incentivo à Ciência e Tecnologia para o SUS (2008); ii) de Vasconcelos CKB, Bianchi RF. i) Prêmio de Incentivo à Ciência e Tecnologia para o SUS (2008); III Prêmio Werner Von Siemens de Inovação Tecnológica (2008).
- 9 Ferreira GR. Preparação, caracterização e fabricação de sensores de acúmulo de dose de radiação azul baseado em sistemas orgânicos luminescentes. [Dissertação de Mestrado]. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2008.
- 10 Ferreira GR, de Vasconcelos CKB, Bianchi RF. Design and characterization of a novel indicator dosimeter for blue-light radiation. *Medical Physics*, v. 36, p. 642 (2009).
- 11 VASCONCELOS, C. K. B. ; Bianchi, R.F. . A blue-light dosimeter which indicates the dose accumulation by a multicoloured change of photodegraded polymer. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 143, p. 30-34, 2009.
- 12 Ferreira GR, de Vasconcelos CKB, Bianchi RF. Dosímetro pessoal de radiação azul baseado em sistemas orgânicos luminescentes. XIV Congresso Brasileiro de Física Médica. São Paulo, 2009.