



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

(21) PI0609385-0 A2



* B R P I 0 6 0 9 3 8 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 10/05/2006
(43) Data da Publicação: 18/10/2011
(RPI 2128)

(51) Int.CI.:

G01V 15/00
G01N 21/64
G01N 33/00
G05G 3/00
G06K 7/12

(54) Título: MÉTODOS PARA MARCAR E PARA RASTREAR UM MATERIAL DE PROCESSO INDUSTRIAL, SISTEMA, E, LEITORA DE LUMINESCÊNCIA PORTÁTIL

(30) Prioridade Unionista: 10/05/2005 AU 2005902346

(73) Titular(es): COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION E THE BOEING COMPANY

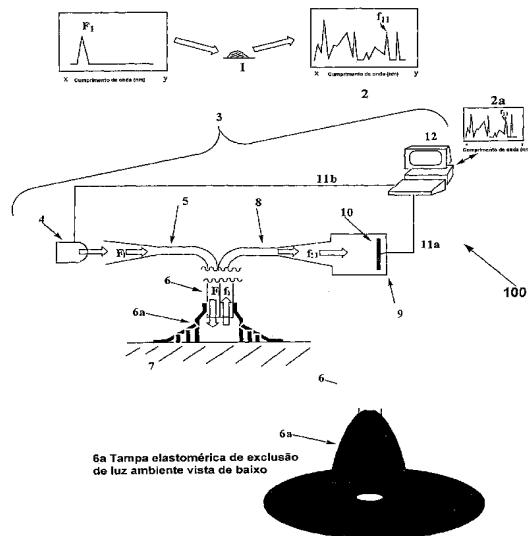
(72) Inventor(es): Anton Launikonis, Gerhard Frederick Swiegers, John Kraft, MARK BOWN, Peter Osvath

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT AU2006000608 de 10/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/119561de 16/11/2006

(57) Resumo: MÉTODOS PARA MARCAR E PARA RASTREAR UM MATERIAL DE PROCESSO INDUSTRIAL, SISTEMA, E, LEITORA DE LUMINESCÊNCIA PORTÁTIL. É descrito um método para marcar um material de processo industrial (7) que inclui incorporar seletivamente um marcador luminescente (1) superficialmente e/ou internamente no material de processo industrial (7) em uma quantidade traços insuficiente para ser opticamente detectável na presença de luz ambiente, mas suficiente para ser opticamente detectável de forma não destrutiva internamente e/ou superficialmente no material de processo industrial (7) in situ no campo ou no local. A quantidade traços do marcador luminescente (1) é usada para rastrear, identificar e autenticar o material de processo industrial (7) pelo menos para um de controle de material, controle de inventário, controle de estoque, controle logístico, controle de qualidade e controle de poluição.



“MÉTODOS PARA MARCAR E PARA RASTREAR UM MATERIAL DE
PROCESSO INDUSTRIAL, SISTEMA, E, LEITORA DE
LUMINESCÊNCIA PORTÁTIL”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção diz respeito ao rastreamento de alta resolução de materiais de processo industrial usando incorporação de traços de marcadores luminescentes e uma leitora portátil para detectá-los.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Rastreamento de alta resolução de materiais usados em processos de produção industrial faz-se necessário para controle de material, controle de inventário (ou controle de estoque), controle de processo, controle logístico, controle de qualidade e controle de poluição completos. Esses controles garantem que materiais usados nos processos de produção industrial estejam disponíveis no local exigido, no momento exigido, nas quantidades exigidas e na qualidade exigida, bem como garantindo que os materiais sejam devidamente computados desde a aquisição e processamento até o uso de descarte.

A demanda do setor público e privado de rastreamento de alta resolução de materiais de processo industrial tem sido salientada pelas preocupações a respeito da má utilização terrorista de explosivos e agroquímicos, qualidade e contaminação de alimentos/remédios/combustível/alimentação, substituição ilícita de materiais inferiores, responsabilidade de produtos defeituosos e estruturas civis, preço e disponibilidade de produtos de consumo, e poluição do ambiente.

O interesse em rastreamento de alta resolução foi também impulsionado pelo pensamento de ciclo de vida a respeito de materiais e produtos. O conceito de ciclo de vida é uma abordagem "do berço até o túmulo" que reconhece que materiais e produtos têm impactos econômicos e ambientais à medida que eles passam pelos estágios do ciclo de vida de

gerenciamento de aquisição de matéria-prima, processamento, fabricação, formulação, transporte, distribuição, uso, reutilização, manutenção, reciclagem, descarte e despejo. É necessário um intenso rastreamento de material para um inventário do ciclo de vida completo, mesmo para um simples produto feito de uma única matéria-prima em uma ou duas etapas de fabricação.

É difícil rastrear materiais de processo industriais que são padronizados, não diferenciados, substituíveis, intercambiáveis, processados em lotes de forma essencialmente idêntica, e disponíveis em massa ou de uma variedade de fontes. Exemplos de tais materiais incluem produtos de consumo primários, tais como produtos agrícolas e minerais, e produtos de consumo processadas, tais como materiais de fabricação, materiais de construção e produtos químicos industriais. Na prática, a fraca identidade visível inerente desses materiais anula o rastreamento de alta resolução.

Marcação luminescente tem sido proposta para identificar ou autenticar artigos ou materiais de alto valor e, em particular, documentos de segurança, tais como passaportes, cédulas, cartões de crédito, cheques, bem como artigos tais como jóias, veículos, produtos eletrônicos, etc. Entretanto, sistemas de marcação luminescentes anteriores existem tanto quantidades relativamente altas de materiais luminescentes para tornar a detecção confiável à luz ambiente como, quando se usam quantidades traços de materiais luminescentes, espectrômetros de laboratório sofisticados e massivos para detectar luminescência. Altas concentrações de materiais luminescentes não são praticáveis ou baratas para rastrear materiais de processo industrial que são geralmente materiais de produto de consumo de baixo valor, tipicamente produzidos em massa e comercializados em grande escala. Além disso, o uso de equipamento de detecção de laboratório geralmente exige preparação de amostra detalhada por um químico analista treinado e não é receptivo para seleção em massa de alta produção de

amostras para aplicações fora do local.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, é provido um método para marcar um material de processo industrial que inclui incorporar seletivamente 5 um marcador luminescente superficialmente e/ou internamente no material de processo industrial em uma quantidade traços insuficiente para ser opticamente detectável na presença de luz ambiente, mas suficiente para ser opticamente detectável de forma não destrutiva superficialmente e/ou internamente no material de processo industrial *in situ* no campo ou no local, 10 em que a quantidade traços do marcador luminescente é usada para rastrear, identificar ou autenticar o material de processo industrial para pelo menos um de controle de material, controle de inventário, controle de estoque, controle de processo, controle logístico, controle de qualidade e controle de poluição.

A presente invenção também fornece um método para rastrear 15 um material de processo industrial através de uma pluralidade de seus estágios do ciclo de vida, o método incluindo as etapas de:

conferir uma resposta luminescente única no material de processo industrial incorporando seletivamente uma quantidade traços de um marcador luminescente internamente e/ou superficialmente nele; e

20 identificar ou autenticar o material de processo industrial durante a pluralidade de seus estágios de ciclo de vida detectando uma resposta luminescente do material de processo industrial *in situ* no campo ou no local que corresponde à resposta luminescente única.

A presente invenção fornece adicionalmente um sistema que 25 inclui:

uma leitora de luminescência portátil configurada para detectar, *in situ*, no campo ou no local, respostas luminescentes únicas conferidas em materiais de processo industrial e/ou produtos, partes ou estruturas formadas a partir deles;

uma base de dados que armazena associativamente informação relacionada aos materiais de processo industrial, produtos, parte e/ou estruturas e suas respostas luminescentes únicas conferidas correspondentes;

- 5 instruções de processador para fazer com que um processador compare respostas luminescentes detectadas pela leitora de luminescência portátil com as respostas luminescentes únicas conferidas armazenadas na base de dados para identificar ou autenticar os materiais, produtos, partes e/ou estruturas de processo industrial.

A presente invenção também fornece uma leitora de luminescência portátil que inclui uma fonte de luz do espectrômetro e um detector do espectrômetro, cujos caminhos óticos são normalmente arranjados dentro de uma proteção opaca com uma abertura definindo uma área de amostra, em que a fonte de luz do espectrômetro e o detector do espectrômetro são substancialmente parfocal na área da amostra, e em que a proteção opaca obstrui substancialmente luz ambiente do detector do espectrômetro quando a abertura está substancialmente obstruída pela amostra.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

A presente invenção será agora descrita apenas a título de exemplos não limitante com referência aos desenhos anexos, em que:

A figura 1 é um diagrama esquemático de uma modalidade de um sistema para rastreamento, identificação ou autenticação no campo ou no local de um material de processo industrial;

25 A figura 2 é uma tabela que representa comprimentos de onda de emissão mutuamente diferentes para 13 materiais luminescentes;

A figura 3 é uma tabela que descreve representações de código binário da presença ou ausência de comprimentos de onda de emissão mutuamente diferentes para 13 materiais luminescentes;

A figura 4 é um diagrama esquemático que descreve o

rastreamento de um produto químico de consumo usando incorporação de traços de marcadores luminescentes; e

A figura 5A é uma vista explodida em perspectiva de uma leitora de luminescência portátil integrada de acordo com uma modalidade da 5 presente invenção, enquanto a figura 5B é uma vista em perspectiva da leitora da figura 5A em uma forma montada.

DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES

Na forma aqui usada, o termo "marcador luminescente" refere-se a um material ou mistura de materiais que apresentam fluorescência ou 10 fosforescência (emissão de luz) em decorrência de uma transferência de energia não térmica anterior. Onde, por exemplo, um material luminescente é incorporado superficialmente e/ou internamente no material de processo industrial de acordo com qualquer um dos métodos da presente invenção, o material de processo industrial é considerado "marcado" pelo material 15 luminescente. Desta maneira, o material luminescente está agindo como um "marcador luminescente" para esse material de processo industrial particular. Este marcador pode ser selecionado de um ou mais materiais luminescentes que fornecem cada qual uma resposta luminescente única quando incorporado internamente e/ou superficialmente no material de processo industrial. Desta 20 maneira, a adição da quantidade traços do marcador luminescente confere uma identidade única a esse material de processo industrial. O um ou mais materiais luminescentes, respectivamente, compreendendo os marcadores luminescentes podem ser escolhidos para fornecer uma identidade única tirando-se vantagem de seus perfis luminescentes únicos, por exemplo, suas 25 freqüências e intensidades de excitação e emissão. Um marcador luminescente pode portanto incluir um ou mais materiais luminescentes que, individualmente ou coletivamente, têm um perfil de emissão e/ou excitação luminescente único.

Exemplos de materiais luminescentes que podem ser usados

individualmente ou em combinação como um marcador luminescente nos métodos da presente invenção incluem:

a) Materiais orgânicos luminescentes incluindo os seguintes:

Monômeros aromáticos e heteroaromáticos, tais como pireno,
 5 antraceno, naftaleno, fluoresceína, cumarina, bifenila, fluoranteno, perileno, fenazina, fenantreno, fenantridina, acridina, quinolina, piridina, primuleno, haleto de propdínio, tetrazol, maleimida, carbazol, rodamina, naftol, benzeno, haleto de etídio, etil viologen, fluorescamina, pentacene, stilbene, *p*-terfenila, porfirinas, trifenileno, umbeliferona e seus derivados, tais como acrilato de 9-
 10 antracenilmetila, 2-naftilacrilato, 9-vinilantraceno, 7-[4-(trifluorometil)cumarina]acrilimida, 2-aminobifenila, 2-aminopiridina, nitrato de bis-N-metilacridínio, diacetilbenzeno, diaminobenzeno, brometo de dimídio, metilpireno, 2-naftol, 3-octadecanoilumbeliferona.

Corantes fluorescentes conhecidos pelos nomes comerciais,
 15 tais como Ácido Amarelo 14, Acridina Laranja, Acridina Amarela G, Auramine 0, Azure A e B, Calceína Azul, Cumarinas 6, -30, -6H, -102, -110, -153, -480d, Eosin Y, Azul de Evans, Hoechst 33258, Azul de Metileno, Mitramicina A, Vermelho Nilo, Oxonol VI, Phloxine B, Rubrene, Rosa de Bengala, Unalizarin, Thioflavin T, Laranja Xilenol e seus derivados, tais
 20 como perclorato de Cresil Violeta, azul de 1,9-dimetileno, brometo de dodecilacridina laranja.

Polímeros, tais como polímeros fluorescentes, como poli(dianidrido-*alt*-3,6-diaminoacridina piromelítico), poli(andrido-*alt*-tionin(4,4'-hexafluoroisopropilidene)diftálico), polímeros conjugados emissores de luz, como polifluorenillas, poliacetilenos, polifenileno etinelenos e polifenileno vinilenos.

Polímeros funcionalizados por dopantes emissores de luz, tais como poli(metacrilato de 9-antracenilmetila), poli[(metilmacrilatos-*co*-(O-acrilato de fluoresceína)], poli[(metilmacrilatos)-*co*-(acrilato de 9-

antracenilmetila)].

b) Complexos metálicos luminescentes incluindo os seguintes:

Emissores de complexo metálico, tais como complexos de zinco, ouro, paládio, ródio, irídio, prata, platina, rutênio, boro, európio, índio, samário e terras raras em geral de uma ampla faixa de ligantes, e seus derivados, tal como triclorotris(piridina)irídio(III). Outros exemplos são providos nas publicações científicas seguintes: "*Metallated molecular materials of fluorene derivatives and their analogues*": Coordination Chemistry Reviews Volume: 249, Issue: 9-10, May, 2005, pp. 971-997; e "Luminescent molecular sensors based on analyte coordination to transition-metal complexes", Coordination Chemistry Reviews Volume: 233-234, November 1, 2002, pp. 341- 350.

c) Fósforo (onde as espécies a seguir denotam tanto sistemas dopados como não dopados; ou seja, por exemplo, CaS:Tb,Cl refere-se a CaS (não dopado), CaS:Tb dopado, e CaS:Cl-dopado) e inclui o seguinte:

Óxidos, tais como CaO:Eu, CaO:Eu,Na, CaO:Sm, CaO:Tb, ThO₂:Eu, ThO₂:Pr, ThO₂:Tb, Y₂O₃:Er, Y₂O₃:Eu, Y₂O₃:Ho, Y₂O₃:Tb, La₂O₃:Eu, CaTiO₃:Eu, CaTiO₃:Pr, SrIn₂O₄:Pr,A1, SrY₂O₄:Eu, SrTiO₃:Pr,A1, SrTiO₃:Pr, Y(P,V)O₄:Eu, Y₂O₃:Eu, Y₂O₃:Tb, Y₂O₃:Ce,Tb, Y₂O₂S:Eu, (Y,Gd)O₃:Eu, YVO₄:Dy.

Silicatos, tais como Ca₅B₂SiO₁₀:Eu, Ba₂SoO₄:Ce,Li,Mn, CaMgSi₂O₆:Eu, CaMgSi₂O₆:Eu/Mn, Ca₂MgSi₂O₇:Eu/Mu, BaSrMgSi₂O₇:Eu, Ba₂Li₂Si₂O₇:Sn, Ba₂Li₂Si₂O₇:Sn,Mn, MgSrBaSi₂O₇:Eu, Sr₃MgSi₂O₈:Eu,Mn, LiCeBa₄Si₄O₁₄:Mn, LiCeSrBa₃Si₄O₁₄:Mn.

Halosilicatos, tais como LaSiO₃Cl:Ce,Tb.

Fosfatos, tais como YPO₄:Ce,Tb, YPO₄:Eu, LaPO₄:Eu, a₃Ce(PO₄)₂:Tb.

Boratos, tais como YBO₃:Eu, LaBO₃:Eu, SrO.3B₂O₃:Sm, MgYBO₄:Eu, CaYBO₄:Eu, CaLaBO₄:Eu, LaALB₂O₆:Eu, YA₁₅B₄O₁₂:Eu,

$\text{YA}_{15}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce,Tb}$, $\text{LaA}_{13}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}$, $\text{SrB}_8\text{O}_{13}:\text{Sm}$, $\text{CaYB}_{0.8}\text{O}_{377}:\text{Eu}$,
 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}$, $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$.

Aluminatos e Galatos, tais como $\text{YA1O}_3:\text{Eu}$, $\text{YA1O}_3:\text{Sm}$,
 $\text{YA1O}_3\text{Tb}$, $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}$, $\text{LaA1O}_3:\text{Sm}$, $\text{Y}_4\text{A1}_2\text{O}_9:\text{Eu}$, $\text{Y}_3\text{A1}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$,
5 $\text{CaA1}_2\text{O}_4:\text{Tb}$, $\text{CaTi}_{0.9}\text{A1}_{0.1}\text{O}_3:\text{Bi}$, $\text{CaYA1O}_4:\text{Eu}$, $\text{MgCeAlO}_{19}:\text{Tb}$,
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$.

Óxidos diversos, tais como $\text{LiInO}_2:\text{Eu}$, $\text{LiInO}_2:\text{Sm}$, $\text{LiLaO}_2:\text{Eu}$,
 $\text{NaYO}_2:\text{Eu}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, $\text{LaVO}_4:\text{Eu}$, $\text{YAsO}_4:\text{Eu}$,
 $\text{LaAsO}_4:\text{Eu}$, $\text{Mg}_8\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{F}_2:\text{Mn}$, $\text{CaY}_2\text{ZrO}_6:\text{Eu}$.

10 Haletos e oxidaletos, tais como $\text{CaF}_2:\text{Ce/Tb}$, $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$,
 $\text{YOBr}:\text{Eu}$, $\text{YOCl}:\text{Eu}$, $\text{YOF}:\text{Eu}$, $\text{YOF}:\text{Eu}$, $\text{LaOF}:\text{Eu}$, $\text{LaOCl}:\text{Eu}$,
 $(\text{ErC1}_3)_{0.25}(\text{BaC1}_2)_{0.35}$, $\text{LaOBr}:\text{Tb}$, $\text{LaOBr}:\text{Tm}$.

Sulfetos tipo CaS , tais como $\text{CaS}:\text{Pr,Pb,Cl}$, $\text{CaS}:\text{Tb}$,
 $\text{CaS}:\text{Tb,Cl}$.

15 Sulfetos e oxissulfetos diversos, tais como $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$,
 $\text{GdO}_2\text{S}:\text{Tb}$, $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_5\text{O}_{13}:\text{xH}_2\text{O}:\text{Eu}$.

Fósforo de lâmpadas e tubos de raios catódicos, incluindo
fósforo dopado com terras raras.

20 "Conversores ascendentes" ou compostos que emitem fótions
com energia maior do que eles absorvem, tais como $\text{NaYF}_4:\text{Er,Yb}$,
 $\text{YF}_3;\text{Er,Yb}$, $\text{YF}_3:\text{Tm,Yb}$.

d) Materiais de pontos quânticos ou nanopartículas cujas propriedades luminescentes dependem de seu tamanho de partículas, tais como ouro e outras nanopartículas de metais

25 Por causa do custo associado com muitos dos materiais luminescentes supradescritos, sua presença natural em materiais de processo industrial é rara, o que os torna candidatos adequados como marcadores.

Além disso, o marcador luminescente é devidamente
selecionado de um ou mais materiais luminescentes que não afetam

adversamente as propriedades físicas ou reagem com o material de processo industrial tanto durante o processo de fabricação como durante armazenamento, transporte ou em uso. Para garantir que o marcador permaneça inerte com relação ao material de processo industrial, os 5 materiais luminescentes que compreendem o marcador podem ser química ou fisicamente modificados. Por exemplo, o marcador luminescente pode ser composto de um ou mais materiais luminescentes que são fisicamente encapsulados em uma blindagem de cobertura. A blindagem pode ser composta de um polímero, tais como metilmetacrilato, polipropileno, 10 polietileno ou poliestireno, ou uma cera, tais como cera de parafina, cera de abelha, cera gel, cera vegetal ou similares. Métodos de encapsular materiais luminescentes com polímeros e ceras são conhecidos na tecnologia.

Para materiais de processo industrial com longos ciclos de vida, o um ou mais materiais luminescentes usados no marcador luminescente devem ser selecionados de forma a ser aqueles que não degradam facilmente com o tempo e que, portanto, podem ser rastreados por longos períodos. Exemplos de materiais luminescentes de maior vida útil potencialmente adequados para uso como um marcador luminescente podem incluir sulfeto de 20 zinco ativado por Ag, fluoreminato de magnésio ativado por Mn (em ambientes superficiais, expostos a luz do sol), pireno e antraceno (com o corpo dos ambientes não expostos à luz do sol). As propriedades de luminescência desses materiais luminescentes degradam lentamente com o tempo a ponto de eles não poderem ser detectados de forma confiável e 25 reproduzível por períodos prolongados de tempo que correspondem substancialmente ou pelo menos parcialmente à duração do ciclo de vida médio do material de processo industrial associado.

Na forma aqui suada, o termo "material de processo industrial" inclui, mas sem limitações, as seguintes classes de materiais:

a) Materiais usados para construção, incluindo:

- Concreto
- Cimento
- Madeira
- 5 Madeira tratada
- Argilas e Produtos de Argila
- Vidro
- Plásticos e polímeros estruturais
- Plásticos e polímeros decorativos
- 10 Plásticos e polímeros de vedação
- Materiais compósitos
- Cerâmica
- Metais e ligas metálicas
- Betume
- 15 Gesso
- Asfalto e concreto asfáltico
- Tinta
- Materiais de proteção contra corrosão, tal como tinta
- Silício
- 20 Têxteis estruturais
- b) Materiais usados para aplicações estruturais e não estruturais em veículos de transporte, incluindo veículos motorizados, motocicletas, barcos, veículos de transporte aéreo e similares, tais materiais incluindo:**
- Borracha, borracha vulcanizada e seus compostos
- 25 Silício
- Plásticos
- Materiais compósitos
- Epóxi
- Materiais cerâmicos e compósitos cerâmicos

- Materiais compostos tais como, mas sem limitações, pastilhas de freio
Adesivo, cola, (veículo) cimento
Metal e ligas metálicas
Vidro
- 5 Policarbonato
Tintas, subcoberturas e iniciadores
Produtos de acabamento, tais como compostos abrasivos, polidores e selantes
Materiais e compostos antifuligem
Materiais e compostos de baixo atrito
- 10 Compostos antiestáticos
Lubrificantes
Materiais e compostos de resfriamento
Fluidos hidráulicos
Aditivos e compostos anticorrosão
- 15 Têxteis
c) Materiais usados para fabricação industrial de mercadorias, componentes, roupas e bens móveis, incluindo:
Plásticos e polímeros e compósitos usados como substratos para mídia removível, tais como, mas sem limitações, placas de memória e chips
- 20 eletrônicos
Plásticos e polímeros e compósitos usados como materiais base para computadores, telefones, baterias, utensílios e componentes de plástico, brinquedos
Vidro
- 25 Materiais compósitos para uso estrutural
Epóxi
Cola
Cerâmica
Semicondutores

Têxteis

d) Materiais usados na fabricação industrial de computadores e itens baseados em tecnologia de informação, incluindo:

Cerâmica

5 Plásticos

Polímeros

Materiais compósitos

Componentes tais como placas de circuito, processadores e chips de memória

e) Materiais usados para embalagem industrial em grande escala de

mercadorias, componentes, e bens móveis, incluindo:

Papel

Papelão

Plásticos Têxteis

f) Materiais usados em indústrias primárias e de energia, incluindo:

15 Materiais massivos usados como produtos químicos de consumo industrial e
Materiais de consumo

Materiais

Propelentes

Materiais energéticos

20 Materiais e produtos químicos politicamente sensíveis

Cianeto

Produtos químicos precursores

Materiais nucleares

Agregados

25 Minérios e minérios processados e semiprocessados

Nitrato de amônio

Outros nitratos

Pesticida, herbicidas e outros materiais potencialmente perigosos

Condicionadores de terreno

Agentes de limpeza

Produtos de consumo mineral e agrícola que são trocados em bolsas de transação de mercadorias

g) Materiais usados em fabricação industrial geral, incluindo:

5 Produtos farmacêuticos e seus precursores

Aditivos alimentícios e produtos

Cosméticos

Álcool

Dessa maneira, pela lista apresentada, pode-se ver que um
10 material de processo industrial pode ser um meio sólido, líquido ou gasoso padronizado e/ou não diferenciado que tem uma fraca identidade visual inerente. O material de processo industrial pode também incluir uma mistura de dois ou mais materiais de processo industrial

Dependendo de quando o marcador luminescente é adicionado
15 durante o processo de fabricação, o marcador luminescente pode ser incorporado internamente no material de processo industrial ,ou incorporado externamente no material de processo industrial. Por exemplo, quando o material de processo industrial é produzido como um sólido, o marcador luminescente pode ser adicionado e misturado com o material de processo
20 industrial depois de sua produção. Desta maneira, o marcador luminescente pode revestir a superfície do material de processo industrial (ou uma parte desta) e, portanto, é incorporado "externamente" no material de processo industrial. Um caso onde o marcador luminescente pode ser considerado
25 incorporado "internamente" em um material de processo industrial é quando o marcador luminescente é adicionado durante uma etapa do processo e fica localizado dentro do material final. Um exemplo adicional é quando o marcador luminescente é adicionado depois da produção de um material de processo industrial de uma maneira em que ele penetra no material de processo industrial.

Dessa maneira, o marcador luminescente pode ser incorporado internamente e/ou externamente nos materiais de processo industrial por incorporação física e/ou incorporação química. Por exemplo, incorporação física pode envolver o aprisionamento físico de moléculas de corante, 5 partículas ou agregados luminescentes, dentro da estrutura ou constituição estrutural de um material massivo. Exemplos específicos de incorporação física incluem: a semeadura de um cimento molhado com micropartículas de fósforo de linha antes de seu vazamento; a colocação de corantes luminescentes moleculares dentro da estrutura de poros de madeira sob pressão elevada; e a suspensão ou dissolução de corantes luminescentes em 10 formas liquefeitas dos produtos químicos e conservantes de consumo

A incorporação química pode envolver a criação de interação atrativa entre moléculas, partículas ou agregados de corantes luminescentes e do próprio material massivo. Exemplos específicos de incorporação química 15 incluem: a ligação adsorptiva de corantes moleculares nos linhas ou fios; o pareamento iônico de corantes luminescentes catiônicos com partículas de sílica carregadas negativamente em cargas de areia usadas em cimento; e a formação de interações $\pi-\pi$ atrativa entre corantes aromáticos e materiais massivos contendo grupos químicos aromáticos.

20 A fim de que o marcador luminescente aja como um marcador efetivo para os métodos da presente invenção, ele tem que estar presente em quantidades detectáveis. Na forma aqui usada, "quantidade traços" refere-se a uma quantidade de marcador luminescente que está presente ou necessário somente em uma quantidade diminuta de maneira a não ser opticamente 25 detectável na presença de luz ambiente. Preferivelmente, a quantidade fica entre 1 parte por bilhão e menos que 1 % em massa do material de processo industrial. Percebe-se que a quantidade traços do marcador luminescente apresentará fluorescência ou fosforescência, mas não estará presente em quantidades que farão com que o material de processo industrial fluoresça ou

fosforeça visivelmente pela luz ambiente. Dessa maneira, a incorporação do marcador luminescente externamente ou internamente no material de processo industrial de acordo com os métodos da presente invenção não provê o material de processo industrial com nenhuma identidade visual, quando observado a olho nu. Como tal, a presença do marcador luminescente não afeta a aparência física normal do material de processo industrial.

Os métodos da presente invenção incluem a adição de marcadores luminescentes que podem ser compostos de uma pluralidade de materiais luminescentes. Preferivelmente, quando é selecionada uma pluralidade de materiais luminescentes do marcador luminescente, de maneira que esses produzam transições eletrônicas discretas (espectro de emissão) e/ou exibam intensidade variada nessas transições. O uso de tal pluralidade de materiais luminescentes permite o desenvolvimento de um esquema de codificação versátil e denso, por meio do que as emissões características produzidas pela pluralidade de materiais luminescentes incorporada externamente ou internamente no material de processo industrial permite a identificação do material.

Por exemplo, um esquema de codificação envolve a adição ou incorporação no material de processo industrial de um marcador luminescente compreendendo um ou mais materiais luminescentes em uma variedade de quantidades para conferir assim ao material de processo industrial um espectro de luminescência único. Esta impressão digital espectral pode ser excessivamente complexa e detalhada. Como tal, este espectro único pode servir como uma "impressão digital" que identifica o material de processo industrial. Um espectro como esse pode ser armazenado em uma forma digital em uma biblioteca de base de dados de tal espectro e subsequentemente reconhecida entre esta biblioteca por um algoritmo de casamento adequado. Uma vez que os constituintes e quantidades relativas dos materiais luminescentes nos marcadores luminescentes em uma impressão digital

espectral como essa podem variar de uma quantidade praticamente ilimitada de maneiras, depreende-se que uma quantidade extremamente grande de códigos pode ser prevista para marcar materiais de processo industrial usando esta técnica.

5 Um outro esquema de codificação exemplar fornece N materiais luminescentes como um marcador luminescente (cada qual tendo uma transição eletrônica discreta), cada qual tendo M estados distintos, de maneira tal que M^n diferentes estados possam ser definidos unicamente. No caso de $M = 2$, onde os dois estados seriam a presença ou ausência do
10 material luminescente, o esquema de codificação assim seria definido por uma base 2 ou código binário. No caso de $M = 3$, onde os três estados poderiam ser a presença de um material luminescente em duas intensidades distintas ou sua ausência, o esquema de codificação seria definido por um código de base 3 ou código ternário. Dessa maneira, podem ser formados
15 códigos mais altos que têm a vantagem em relação a um código de ordem binária em que menos materiais luminescentes seriam necessários para codificar a mesma quantidade de informação.

Um método exemplar adicional para codificação envolve o uso de marcadores luminescentes que conferem ao material de processo industrial
20 uma ou mais qualidades únicas que são notáveis somente sob condições bastante específicas de medição ou detecção. Por exemplo, podem ser usados marcadores luminescentes que emitem espectro altamente distinto somente sob condições bastante particulares de temperatura, pressão, concentração, solvatação, vapor, magnetização ou condição física externa similar. Sob uma
25 condição de observação como essa, observa-se um espectro distinto, ou são observados espectros combinados, e usados para codificar um material de processo industrial com uma identidade única. Outros exemplos a este respeito incluem, mas sem limitações, o uso de marcadores luminescentes que: (i) emitem luz de polarização particular ou de anisotropia particular

quando irradiados com luz com uma polarização ou anisotropia particular (incluindo luz sem polarização ou anisotropia discernível), e (ii) brilham com um espectro ou perfil de intensidade particular quando irradiado com luz de uma ou mais perfis de freqüência e intensidade particulares que são sujeitos a 5 uma seqüência de pulsação cuidadosamente controlada particular.

Uma ampla faixa de outras técnicas de codificação pode ser usada para conferir aos materiais de processo industrial identidades únicas pela incorporação externamente ou internamente de marcadores luminescentes, cada um dos quais pode compreender seletivamente um ou 10 mais materiais luminescentes.

O uso de tais códigos na metodologia da presente invenção fornece identidade aos materiais de processo industrial que normalmente faltam identidade. Isto permite rastrear o ciclo de vida do material de processo industrial que é especialmente importante no monitoramento da presença 15 desses materiais de processo industrial que são propensos a ser dispostos de forma indevida ou ilegal no final de sua vida útil e que podem causar poluição ambiental. O rastreamento desta maneira também permite que os fabricantes, consumidores e agências de fiscalização monitorem qualquer negócio ilícito em um material de processo industrial ou substituição ilegal por materiais 20 inferiores que possa afetar as garantias dos fabricantes e que podem também fornecer informação útil quando se constrói um caso de infrator processado.

Percebe-se que o método de rastreamento do ciclo de vida envolverá uma etapa de identificar o material de processo industrial durante 25 uma pluralidade de estágios do ciclo de vida, por exemplo, no ponto de fabricação para conferir identidade ao material, e depois da entrega para confirmar que o material não foi substituído no trânsito. Também, o material de processo industrial pode passar por processamento para produzir um produto. O produto pode ser um produto de consumo que, como o material de processo industrial, é padronizado, não diferenciado, substituível,

intercambiável, processado em lotes de forma essencialmente idêntica e disponível em massa, ou o produto pode ser um artigo de alto valor. Dessa maneira, o método de rastreamento de ciclo de vida pode envolver uma etapa de identificação que envolve detectar o marcador luminescente em um produto de consumo ou produto de alto valor. Preferivelmente, o método é usado para rastrear o material de processo industrial ou os produtos do material de processo industrial e de consumo derivados dele. Também, percebe-se que, uma vez que o material de processo industrial esteja transformado em um produto, a detecção do marcador luminescente precisará ser feita nesse produto, se exigido.

Isto é em geral feito retirando amostras do produto para análise em um ambiente de laboratório. A vantagem de usar modalidades do sistema de leitora portátil da presente invenção, entretanto, significa que o marcador luminescente pode ser detectado *in situ* no campo, não invasivamente, ou seja, sem danificar o produto.

Materiais luminescentes foram previamente propostos para uso em teste de materiais biológicos. Os métodos da presente invenção não usam o marcador luminescente para testar biologicamente o material de processo industrial.

Uma vantagem adicional de modalidades dos métodos da presente invenção baseia-se no controle de estoque onde grandes volumes de materiais de processo industrial são produzidos diariamente. Novamente, em virtude de os materiais de processo industrial serem inherentemente difíceis de diferenciar de um lote para o seguinte, é também difícil conduzir levantamento de inventário e assim contar todo o material produzido. Com a adição de códigos luminescente únicos a diferentes lotes de um material de processo industrial, todo o processo de controle de estoque pode ser modulado. Isto seria particularmente importante para a produção de produtos químicos perigosos onde é uma exigência legislativa contar todo o material

produzido e fornecer informação às autoridades relevantes como o local onde se encontra o material a qualquer dado momento.

Uma vantagem relacionada adicional de modalidades da presente invenção baseia-se no controle de processo. Por exemplo, em 5 modulação do processo de controle de estoque, discutido anteriormente, é mais fácil localizar lotes de um material de processo industrial particular que pode estar defeituoso por causa de um erro de processamento. No caso em que os procedimentos para preparar um material de processo industrial particular envolvem múltiplos estágios de processo, o monitoramento do 10 processo em cada estágio pode ser feito adicionando um marcador luminescente distinto durante um estágio do processo particular. Desta maneira, a qualidade do material final pode ser avaliada com base em estágio por estágio, por meio do que a eficiência de cada estágio pode ser monitorada e os parâmetros de processo variados, se exigido.

15 Outras aplicações mais específicas dos métodos da presente invenção são os seguintes:

a) Para concreto

Para auxiliar na associação de lote não ambíguo e produtor em grandes estruturas de concreto contendo múltiplos lotes, possivelmente de 20 diferentes fabricantes, uma pluralidade de diferentes materiais luminescentes em diferentes quantidades para formar o marcador luminescente pode ser empregada para gerar códigos diversos e complexos dos tipos supradescritos a fim de distinguir os diferentes lotes de concreto. Como a resistência do concreto derramado só pode ser determinada depois de um tempo prolongado de secagem 25 (tipicamente 3 meses), lotes de concreto que não atendem à especificação podem ser precisamente, encontrados, delimitados e substituídos, se exigido.

b) Para madeira

Uma peça de madeira pode ser tratada de maneira tal que um marcador luminescente consistindo em um ou mais materiais luminescentes

seja incorporado na madeira durante o tratamento de conservação. Assim, uma peça de madeira presente na estrutura, digamos, de uma casa, pode a qualquer momento ser examinada para avaliar o tipo de tratamento usado, e o sucesso do tratamento tanto externa como internamente. Além disso, o 5 marcador luminescente pode ser usado para fornecer uma indicação da empresa de tratamento ou da plantação da qual a madeira originou, ou de qualquer outra variável desejada.

Informação mais detalhada sobre a madeira, seu tratamento, sua origem e seu manuseio pode ser embutida pelo uso de combinações 10 codificadas de uma pluralidade de diferentes materiais luminescentes. Por exemplo, para auxiliar associação de lote não ambíguo, produtor ou plantação, diversas combinações complexas de diferentes corantes luminescentes, discutidos anteriormente, podem ser adicionadas nos conservantes e na madeira tratada.

15 **c) Para processamento de mineral**

Um minério recém-extraído, por exemplo, minério de ferro, pode ser marcado pelo jateamento com uma solução adequada de um marcador luminescente. Quantidades traços do marcador luminescente podem 20 permear e/ou grudar no minério, marcando-o de forma não ambígua. O minério pode subseqüentemente ser carregado, pouco a pouco, em vagões ferroviários para transporte para um centro de processamento de minério. O centro de processamento pode ser usado por outras minas. Depois da jornada na estrada de ferro, o minério pode ser depositado em um campo de minério contendo minérios de todas as outras minas. Como pode ser que minérios de 25 minas separadas tenham que ser processados sob condições ligeiramente diferentes, pode ser importante manter o rastreamento da origem de cada lote de minério. Imediatamente antes do processamento, o minério pode ser portanto testado para confirmar a presença do marcador luminescente, identificando assim sua origem e suas condições de processamento ideais. A

técnica de processamento é subsequentemente otimizada para eficiência durante o tratamento do minério marcado.

Este processo pode ser adaptado para fornecer informação mais detalhada relativa ao lote particular de minério, tais como data, hora e o local preciso (corpo do minério) dentro da mina da qual o minério foi obtido. Isto pode ser obtido pelo jateamento do minério com uma solução de um marcador luminescente incorporando várias combinações codificadas de uma pluralidade de materiais luminescentes descritos anteriormente, e atribuindo a cada lote um endereço de identificação único.

10 d) Para fibras

Um marcador luminescente consistindo em um ou mais materiais luminescentes pode ser selecionado, o qual se liga fortemente a fibras, linhas, fios e similares, naturais e sintéticos. Em uma usina de tingimento particular, o marcador luminescente pode ser incorporado a baixos 15 níveis nos corantes usados para colorir fios, linhas e similares. É preferível que, quando tratados com esses corantes, os fios e linhas se liguem fortemente ao marcador luminescente. Com o uso de leitora portátil da presente invenção, a presença do marcador luminescente sobre as fibras, fios e linhas pode ser determinada de forma inequivocada e não ambígua.

20 Alternativamente, fibras sintéticas podem ser produzidas sob condições em que um código ou códigos luminescentes particulares são incorporados como uma parte integral na fibra. Por exemplo, fibras sintéticas podem ser extrusadas ou estiradas de maneira tal que elas contenham dentro delas uma mistura de um ou mais materiais luminescentes que fornecem um 25 código ou códigos luminescentes para identificá-los. Tais fibras podem subsequentemente ser fiadas em fios ou linhas e similares. Tais fios ou linhas podem ser incorporados em vários níveis e de várias maneiras em tecidos ou materiais, onde eles podem agir como "fibras marcadoras", ou seja, onde elas agem para fornecer ao pano ou roupa em geral uma identidade, um número do

lote ou propriedade similar.

Os processos apresentados podem ser adaptados para fornecer informação rudimentar ou detalhada exigida, incluindo informação relativa à origem e manuseio do lote particular de fibras, fios, linhas, ou informação relativa ao corante usado, tal como data e hora da coloração, o fabricante do corante e o número do lote do corante. Isto pode ser obtido incorporando um marcador luminescente consistindo em uma pluralidade de materiais luminescentes, descritos anteriormente, nos corantes ou nas fibras empregadas e atribuindo cada combinação de materiais luminescentes com um endereço de identificação único. Desta maneira, informação detalhada relativa, por exemplo, a condições de processamento, os corantes usados, a usina de coloração empregada, a técnica de fabricação de fibra, o fabricante de fibra, o procedimento de tratamento de fibra, e o proprietário, fabricante ou detentor da marca das fibras, fios ou linhas, podem ser codificados nos materiais.

15 **e) Para alimentos**

Marcadores luminescentes consistindo respectivamente em um ou mais materiais luminescentes aprovados para uso como aditivos de alimentos podem ser incorporados internamente ou externamente no alimentos ou produtos alimentícios, ou internamente ou externamente aos remédios e produtos farmacêuticos produzidos em grande escala. A incorporação de traços do marcador luminescente pode ser usada para fornecer informação rudimentar ou detalhada, da maneira exigida, relativa a esses materiais de processo industrial, incluindo informação a respeito do material, por exemplo, a data e hora de fabricação, o número do lote, o método de fabricação, o método de embalagem, e a identidade do fabricante. Isto pode ser obtido atribuindo cada combinação dos materiais luminescentes compreendendo o marcador luminescente com um endereço de identificação único. Este endereço pode ser conectado nos detalhes referidos em uma base de dados. Questões de saúde e segurança subsequentes relativas a um

alimento, remédio ou produto farmacêutico particular contendo os materiais luminescentes podem ser investigadas usando informação embutida de forma não ambígua no material.

f) Para explosivos e seus precursores

Por causa do risco de diversão com finalidade maldosa, materiais que podem ser usados na fabricação de bombas têm que ser rigorosamente monitorados em todos estágios de sua produção, distribuição, armazenamento e até, e inclusive, o ponto de seu uso físico e conversão em uma forma adequada para fabricação de bomba. Tais suprimentos incluem uma ampla diversidade de materiais potencialmente explosivos, variando de explosivos militares, tais como explosivos plásticos, até fertilizantes, tal como nitrato de amônio. Um problema chave a este respeito é diferenciar uma amostra de um explosivo ou material potencialmente explosivo de uma outra amostra idêntica. Assim, a produção física de um material explosivo (ou potencialmente explosivo) implica em produzir múltiplas amostras idênticas, que são coletivamente armazenadas, contatadas e distribuídas. Em virtude de cada amostra ser idêntica à seguinte, existe uma grande possibilidade de que ela seja contada em dobro durante a contagem de estoque, ou que ela não seja absolutamente contada, permitindo prontamente assim que desvio não autorizado não seja detectado. Alternativamente, ela poderia ser desviada para finalidades maliciosas imediatamente depois da fabricação e antes da primeira contagem de estoque, fazendo assim com que sua presença ou ausência não seja reconhecida. Em tais casos, a amostra desviada do material explosivo pode ser considerada ou tratada como se ela nunca tivesse sido produzida.

Uma outra possibilidade é que uma amostra de material explosivo que tenha sido desviada com propósitos maliciosos possa ser trocada por um material simulado idêntico, cujas propriedades não explosivas não são detectadas até que muito tarde, tempo este em que fica impossível determinar onde na cadeia de fabricação e distribuição ela foi desviada. Todas essas possibilidades

surgem em virtude de qualquer amostra de material explosivo ser indistinta da seguinte.

Uma solução para esta dificuldade é prover cada amostra do material explosivo ou pré-explosivo com uma identidade única, 5 incontrovertidamente embutida em todas as porções da amostras no ponto de fabricação. Isto pode ser obtido incorporando no material explosivo um marcador luminescente que consiste em uma pluralidade de materiais luminescentes, descritos anteriormente, e atribuindo a cada combinação de materiais luminescentes um endereço de identificação único. Desta maneira, 10 cada amostra individual é infusa, de uma maneira irreversível, com um endereço que distingue-a da seguinte. Durante a produção do material explosivo ou potencialmente explosivo, cada amostra subsequente pode ser provida com um novo endereço de acordo com uma seqüência pré-determinada de endereços. Quando aplicável, os endereços podem ser gerados 15 dentro da amostra usando um processo automatizado no qual quantidades traços de marcadores luminescentes, cada qual compreendendo um ou mais materiais luminescentes pré-selecionados, são automaticamente adicionados de acordo com uma seqüência predeterminada, nas amostras durante a fabricação. Desta maneira, a seqüência de endereços é portanto imune a 20 adulteração humana.

A contagem de estoque pode ser feita em qualquer estágio na fabricação, armazenamento, distribuição ou procedimento logístico subsequente, até o ponto de uso ou de conversão a uma forma que não seja adequada para fabricar bombas. A contagem de estoque pode ser modulada 25 em que ela envolve verificar se todos os endereços esperados estão presentes. A ausência de qualquer um endereço de forma imediata e não ambígua indica um erro cuja origem pode ser direta e inequivocadamente localizada e investigada. Assim, contagem dupla ou subcontagem durante a contagem de estoque pode ser evitada ou minimizada. Além disso, desvio imediatamente

- depois da fabricação e antes da primeira contagem de estoque é também impedida, como é a substituição por um material simulado. Pelo armazenamento e monitoramento do movimento de cada endereço, é possível monitorar a cadeia de distribuição de cada amostra e determinar se ela nunca 5 foi desviada e, se foi, para onde ela foi desviada. Desta maneira, ligações fracas na cadeia de distribuição podem ser facilmente identificadas e eliminadas, garantindo assim a integridade na cadeia de distribuição.

A aplicação do processo apresentado seria idealmente conseguida usando um marcador luminescente incluindo um ou mais 10 materiais luminescentes que são altamente compatíveis com materiais explosivos em que eles não mudam as propriedades físicas chaves dos materiais explosivos ou reagem com esses materiais. Testes de estabilidade a vácuo ou de sensitividade ao atrito podem ser empregados para avaliar a adequabilidade de marcadores luminescentes compreendendo 15 respectivamente um ou mais materiais luminescentes para rastrear materiais explosivos.

g) Para pintura por aspersão

Tintas de aspersão tipo aerossol são amplamente usadas na criação ilegal de grafite, uma forma de vandalismo em que tinta é aplicada a 20 um objeto que pertence a uma outra pessoa. A fim de impedir pichação e identificar os preparadores de tal vandalismo, latas individuais de tintas de aspersão podem ser feitas de forma a incorporar um marcador luminescente consistindo em um ou mais diferentes materiais luminescentes em 25 quantidades forenses, de maneira a prover cada lata individual com um endereço de identificação único do tipo supradescrito. Mantendo-se um registro dos compradores de latas de tinta de aspersão aerossol individuais, e determinando o endereço da tinta empregada na criação de grafite (usando a leitora supradescrita), torna-se possível identificar a lata individual de tinta de aspersão usada e também o indivíduo que comprou-a. Desta maneira, torna-se

possível monitorar a cadeia de distribuição de cada lata individual de tinta de aspersão para monitorar, detectar e impedir seu uso ilegal.

Além disso, tintas e lacas de aspersão tipo aerossol podem ser usadas como um meio de identificar o proprietário de bens fixos, tais como 5 andaimes, mesas e cadeiras, computadores e móveis de escritórios em geral. Em qualquer estágio no futuro, a origem e o proprietário do bem podem ser determinados simplesmente detectando a presença do marcador luminescente.

h) Para partes metálicas

Metais industriais apresentam problemas especiais quando ele 10 chega ao mercado pelo fato de que suas propriedades geralmente dependem da presença de quantidades excessivamente pequenas de materiais em traços presentes na matriz da liga. A incorporação de quantidades ainda forense ou traços de marcadores luminescentes, cada qual incluindo um ou mais materiais luminescentes, em uma liga metálica pode interferir nas 15 propriedades desejadas do metal. Além disso, as propriedades massivas dos metais são também bastante influenciadas pela sua estrutura cristalina e orientações cristalinas. Novamente, a incorporação de quantidades mesmo forense ou traços de um marcador luminescente compreendendo um ou mais materiais luminescentes ou outras partículas na matriz da liga pode interferir 20 na estrutura cristalina desejada do metal e influenciar nas propriedades do metal massivo de uma maneira indesejada.

Por esses e outros motivos, até agora de uma maneira geral não foi possível ou econômico incorporar rapidamente materiais luminescentes internamente ou externamente aos metais em virtude da 25 incorporação de tais materiais em toda a matriz de metal ter efeitos deletérios e imprevisíveis na matriz da liga ou nas propriedades cristalinas do metal ou da liga metálica. Adicionalmente, as propriedades luminescentes da maioria dos materiais luminescentes são por si tipicamente degradadas quando eles são fisicamente incorporados nos metais fundidos durante seu processo de

formação.

Entretanto, técnicas estão hoje em dia comercialmente disponíveis pelas quais partículas podem ser colocadas internamente ou externamente na superfície de metais, conferindo a elas e ao seu meio carreador faixas específicas e combinações de energias cinética e térmica. Tais faixas de combinações de energias cinéticas e térmicas são tipicamente, mas não necessariamente únicas, criadas em processo do tipo aspersão térmica e frio industriais. Nessas técnicas, partículas são, efetivamente, aceleradas a uma alta velocidade e são em seguida forçadas a colidir com a superfície do metal ou liga metálica. O processo da colisão embute, causa impregnação, solda ou de outra forma afixa ou anexa as partículas internamente ou externamente na superfície, ou próximas à superfície, do metal ou liga metálica. Tais processos de aspersão existem atualmente no ambiente comercial onde elas são tipicamente usadas para aspergir materiais em metais com propósitos de revestimento, para substituir eletrólise ou para criar outros revestimentos que protegem da oxidação, corrosão e desgaste. Por exemplo, tecnologia de aspersão a frio (ou gás dinâmico a frio) comercialmente disponível pode produzir revestimentos com uma temperatura do jato de gás que é menor que nos processos de aspersão a quente, tal como chama de pó, arco de arame e aspersão de combustível oxigênio de alta velocidade.

Tal tecnologia de revestimento metálico pode ser usada para embutir marcadores luminescentes, cada qual consistindo em um ou mais materiais luminescentes internamente nos metais e externamente nas suas superfícies, conferindo a eles e seus meios carreadores energias cinética e térmica específicas. Embora muitos materiais luminescentes sejam frágeis, significando que suas propriedades são tipicamente degradadas pelas tensões, tais como tensões de cisalhamento que são criadas em colisões, observou-se que muitos materiais luminescentes podem ser impactados ou revestidos em

um metal usando tecnologia de aspersão a frio de uma maneira tal que eles retenham suas propriedades de luminescência sem degradação significativa.

Tecnologia de aspersão a frio é portanto um exemplo de uma técnica de revestimento de metal convencional adequada que pode ser usada para incorporar, integrar, impregnar, soldar ou de outra forma afixar ou anexar marcadores luminescentes, cada qual compreendendo um ou mais materiais luminescentes, em metais, de uma maneira que não tem efeitos deletérios significativos na estrutura cristalina do metal ou liga metálica, ou no histórico térmico do metal ou liga metálica. As propriedades mecânicas exigidas chaves do metal portanto não são afetadas pelo processo de marcação.

Além disso, tais métodos de anexação cinético e térmico podem, adicionalmente, ser aplicados depois que o metal tiver sido fabricado em um processo industrial particular. Por exemplo, marcação deste tipo pode ser aplicada a partes metálicas de aeronaves depois de sua fabricação. Isto permite que partes sejam marcadas individualmente, em lotes, ou de qualquer outro formato que se possa desejar.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DOS DESENHOS

A figura 1 ilustra um sistema 100 para rastreamento no campo ou no local de um marcador luminescente 1 incorporado internamente e/ou externamente em um material de processo industrial 7. Quando o marcador luminescente 1 é irradiado com luz de comprimento de onda F1, ele brilha com o espectro 2, contendo o comprimento de onda único f11. A fim de detectar a presença do marcador luminescente 1 incorporado internamente ou externamente a um material de processo industrial 7, o material 7 é irradiado com F1 e qualquer luz emitida pelo material 7 é coletada e examinada para ver se ela contém luz de comprimento de onda f11. Para realizar uma operação como essa, uma leitora de luminescência portátil 3 pode ser usada. Na leitora 3, uma fonte de luz 4 gera luz de comprimento de onda F1 quando

iniciada pelo computador anexo 12. O computador 12 inclui pelo menos um processador (não mostrado) e instruções do processador executáveis por pelo menos um processador. Opcionalmente, a fonte de luz 4 pode também gerar luz de outros comprimentos de onda F₂, F₃, F₄ ... F_m, mediante comando pelo computador 12. A luz gerada pela fonte de luz 4 é, opcionalmente, coletada e transportada por uma fibra ótica ou um feixe de elementos de fibra ótica 5. Alternativamente, a leitora 3 pode ser construída de forma tal que o coletor de fibra ótica 5 seja substituído por um arranjo de linha de visão no qual luz é distribuída diretamente ao material 7 pela fonte de luz 4.

Na cabeça da fibra ótica ou do feixe de fibra ótica 6 (ou na abertura de leitura, no caso em que um arranjo de linha de visão é usado), a luz de comprimento de onda F₁ sai e cai sobre o material 7 que contém quantidades traços do material luminescente 1. Em virtude de somente quantidades traços (ou forenses) do material luminescente 1 poder estar presente no material 7, ele pode brilhar somente de maneira excessivamente fraca – bem mais fraca do que até mesmo uma pequena fração de luz ambiente. Em virtude de luz ambiente poder interferir no processo de detecção, ela é excluída em cada ocasião que a leitora 3 é usada. Isto é obtido equipando a cabeça 6 (ou abertura de leitura) da leitora 3 com a tampa elastomérica 6a (ou proteção), que é construída de forma tal que, quando a cabeça da leitora for pressionada para cima contra qualquer superfície sólida ou particulada do material 7, ela se molde na forma da superfície e impeça substancialmente que toda luz ambiente entre na área imediatamente entre a cabeça da leitora 6 e o material 7. Qualquer brilho resultante emitido pelo material 7 é coletado por uma segunda fibra ótica ou feixe de elementos de fibra ótica 8 presentes na cabeça 6. Esses transportam a luz coletada para um espetrômetro 9, contendo um elemento sensível a luz adequado 10 que é capaz de detectar a presença do comprimento de onda f11.

O espetrômetro 9 pode ser qualquer instrumento

convencional capaz de detectar uma freqüência particular de luz emitida pelo material 7. Um instrumento como esse pode incluir, por exemplo, pelo menos os seguintes elementos: (9a) um elemento sensível a luz 10 capaz de registrar eletricamente a presença de luz incidente; e (b) um elemento de controle de freqüência capaz de limitar, especificar ou controlar a freqüência da luz incidente. Exemplos do elemento sensível a luz 10 incluem, por exemplo: (a) um espectrômetro de fluorescência ou dispositivo similar; (b) um chip CCD adequado ou dispositivo similar; (c) um fotodiodo ou dispositivo similar; (d) um tubo fotomultiplicador ou dispositivo similar, (e) um semicondutor ou material similar capaz de gerar uma resposta elétrica quando irradiado com luz de freqüência selecionada; e (f) um produto químico fotoativo capaz de sinalizar a presença de luz de uma freqüência selecionada de qualquer maneira. Exemplos do elemento de controle de freqüência incluem, por exemplo: (a) prismas e fendas que dispersam e separam a luz incidente nas suas freqüências constituintes que podem então ser cada qual medidas separadamente; e (b) filtros passa-banda, de corte ou outros filtros que permitem seletivamente a passagem apenas de certas freqüência de luz, permitindo assim exame seletivo apenas dessas freqüências.

O elemento sensível a luz 10 transmite dados medidos pelo cabo 11a a um computador interfaceado 12 que computa o espectro ou a freqüência detectada e determina se o marcador luminescente 1 está presente, com base na presença ou ausência de luz com comprimento de onda f11. O computador 12 pode ligar e desligar repetidamente a fonte de luz 4 (usando o cabo 11b), cada vez verificando a presença ou ausência de um sinal no elemento sensível a luz 10 por causa do comprimento de onda da emissão f11.

O computador 12 pode portanto verificar matematicamente a observação medida repetindo-a ou integrando os dados. O computador 12 pode também ligar e desligar a fonte de luz 4 em diferentes momentos que ele coleta dados do elemento sensível a luz 10, eliminando assim dados espúrios ou de fundo,

ou gerando resposta ou padrão de resposta distinta que é única do marcador luminescente usado.

Conforme ilustrado na figura 1, a leitora 3 pode ser implementada usando, por exemplo: (i) um computador portátil ou um assistente digital pessoal (PDA) 12 e conexões por fio e sem fio apropriadas 11; (ii) um espectrofômetro miniatura USB2000 9 suprido pela Ocean Optics (Dunedin, Flórida, USA), e (iii) um laser ultravioleta miniatura VSL-337 4 suprido pela Laser Science Inc. e equipado com conector de fibra ótica 5.

Fontes de luz alternativas 4 podem incluir, por exemplo, um ou mais dos seguintes: (i) diodos emissores de luz (LEDs) que operam a 250-365 nm, este sendo suprido pela Nochia Corp., Japão, (ii) uma fonte de luz Seno pulsada PX2 suprida pela Ocean Optics; e (iii) LEDs comercialmente disponíveis capazes de gerar uma variedade de irradiações visíveis e infravermelha na faixa de 365-1.100 nm. Uma variedade de outras fontes de luz de estado sólido ou incandescente 4 pode ser empregada. A fonte de luz pode opcionalmente ser incorporada na tampa elastomérica de exclusão de luz. Um gerador de pulsos, tal como um Datapulse 100A, suprido pela Systron-Doner Corp., e um LED ou outro circuito de ativação, podem opcionalmente ser colocados entre o computador portátil 12 e a fonte de luz 4 a fim de gerar pulsos de luz bem controlados.

O cabo de fibra ótica 6 pode ser implementado, por exemplo, como um cabo de fibra ótica bifurcado de 400 microns de espessura QBIF400-UV-VIS, suprido pela Ocean Optics para levar luz excitante e emitida. O cabo de fibra ótica contém duas camadas de fibras óticas; um feixe interno 5 em torno do qual fica arranjado um feixe externo 8. A terminação do feixe externo é ligada na conexão de fibra ótica no laser. A terminação do feixe interno 5 é ligada na conexão de fibra ótica no espectrômetro 9. Na cabeça do cabo de fibra ótica 6, os dois feixes de fibras óticas são combinados em uma

assim chamada "sonda de reflexão". Uma sonda de reflexão tipicamente consiste em um conjunto de metal que envelopa os dois feixes de fibra ótica e fornece uma pequena virola além da extremidade da fibra ótica. Esta virola pode ser angulada (por exemplo, 30 graus) quando se deseja fazer medições 5 nesses ângulos. Em operação, sondas de reflexão são mantidas firmes contra a amostra a ser analisada; o propósito da virola é eliminar ao máximo possível a luz ambiente externa no espaço entre a cabeça da fibra ótica 6 e as amostras 7. Em virtude de as virolas nas sondas de reflexão serem de metal, elas podem no geral não fornecer um encaixe perfeitamente complementar com uma 10 superfície da amostra. Como tal, elas não podem bloquear toda a luz ambiente presente no espaço entre a cabeça da leitora 6 e a amostra 7. Para combater esta dificuldade, fabricantes de tais sondas também suprem grandes blocos de alumínio anodizado contendo furos de recebimento adequados nos quais as sondas de reflexão podem deslizar confortavelmente; esses blocos de 15 alumínio são denominados "suportes da sonda de reflexão". Em virtude de seu tamanho (tipicamente uma pegada de 7 cm x 4 cm), esses suportes bloqueiam ainda mais a luz ambiente, mas novamente nem toda ela.

Para eliminar substancialmente a presença de luz ambiente e possibilitar o uso de quantidades traços (ou forenses) de marcadores 20 luminescentes consistindo em um ou mais materiais luminescentes, uma tampa de exclusão de luz 6a feita de borracha pesada, é anexada na cabeça da leitora 6 (ou na abertura da leitora, no caso de não ser usado conector de fibra ótica). A tampa 6a consiste em uma camisa de borracha de forma cônica preta na qual a sonda de reflexão 6 (ou a abertura da leitora) é empurrada. A camisa 25 da tampa 6a encaixa firmemente na sonda de reflexão 6. Perto da base da camisa de borracha tipo cone 6a, é anexado um segundo cone de borracha mais largo. Este cone contém uma série de virolas de borracha circulares concêntricas, cada uma das quais pode bloquear a luz ambiente quando a cabeça da leitora é pressionada contra uma superfície da amostra. A tampa de

borracha 6a elimina luz ambiente durante o processo de medição.

A operação da leitora 3 pode ser controlada usando suporte lógico operacional do Espectrômetro OOIBase32 (marca registrada) ou OOIChem supridos pela Ocean Optics. Alternativamente, pode-se utilizar 5 suporte lógico personalizado para controlar a operação da leitora 3. O suporte lógico liga e desliga o laser 4 e coleta e processa os dados recebidos do espectrômetro 9. Toda a leitora 3, incluindo um computador PDA de controle e sua bateria, se encaixa em um volume do tamanho de uma caixa de sapatos, tornando a leitora 3 completamente portátil. A tampa de borracha 6a na 10 cabeça da leitora 6 permite que a leitora seja usada rotineiramente em operação de campo, permitindo determinação confiável e fácil *in situ* de quantidades forenses de materiais luminescentes presentes em materiais de processo industrial. A tampa de borracha 6a facilita tal rastreabilidade. Por exemplo, o laser VSL 4 supradescrito produz luz de potência 15 aproximadamente 10 microjoules por pulso. Usando esta fonte de luz 4 e a leitora 3 e a tampa de borracha 6a, é possível detectar, em medições de campo de rotina, certos marcadores luminescentes presentes em concentrações de 1- 10 partes por milhão em concreto comercialmente disponível. Isto não poderia ser obtido sem exclusão substancialmente total de toda luz ambiente.

20 A leitora 3 pode empregar um algoritmo (ou protocolo) de detecção para detectar a presença do marcador luminescente no material 7. Inúmeros possíveis algoritmos de detecção podem ser formulados. Em um algoritmo de detecção exemplar, os espectros de emissão característicos de 25 uma pluralidade de marcadores luminescentes 1 empregado no sistema 100 são armazenados em uma base de dados armazenada no computador 12. Pela referência à base de dados, é possível identificar o marcador luminescente particular 1 presente em um material de processo industrial 7. Assim, por exemplo, quando irradiado com luz de freqüência F1, o marcador luminescente 1 emite luz com um espetro mostrado em 2. Este espetro pode

ser armazenado em uma forma digital na base de dados do computador 12 como o espectro 2a. Esta base de dados também contém os espectros de emissão de vários outros materiais luminescentes que compreendem marcadores luminescentes predeterminados 7. Quando o material de processo 5 industrial 7 é irradiado com luz de freqüência F1, ele produz um espectro. Este espectro é comparado pelo algoritmo com cada um dos espectros da base de dados. Se o espectro observado bater com 2a (dentro de uma faixa de variabilidade esperada), o material de processo industrial 7 tem que conter claramente marcador luminescente 1. Por meio disto, torna-se possível 10 detectar a presença de uma quantidade traços de um marcador luminescente predeterminado particular 1 dentro de um material de processo industrial 7. Este processo pode ser repetido para várias outras combinações de marcadores luminescentes 1 em materiais de processo industrial 7.

Alternativamente, o espectro de emissão 2 pode conter um 15 pico distinto e único na freqüência f11 que não é emitido por nenhum dos outros marcadores luminescentes 1 no sistema 100 mediante iluminação com luz de freqüência F1. O algoritmo de detecção pode operar associando o marcador luminescente 1 com a presença deste pico no espectro de emissão, resultante da irradiação de luz de freqüência F1. Assim, o algoritmo de 20 detecção pode examinar, usando técnicas de casamento espectral convencional, se é observado um pico de intensidade particular na freqüência f11 quando o material de processo industrial 7 é iluminado com luz de freqüência F1. A presença de um pico como esse valida a presença do marcador luminescente 1. O processo pode ser repetido para outros 25 marcadores luminescentes 1 compreendendo um ou mais materiais luminescentes com picos de emissão únicos.

A presença simultânea de um marcador luminescente 1 de uma pluralidade de materiais luminescentes constituintes 1, 2, 3, 4, ...n, cada um dos quais brilha com um comprimento de onda de emissão distintamente ou

mutuamente diferentes $f_{11}, f_{12}, f_{13}, f_{14}, \dots f_{1n}$, quando iluminado com luz de comprimento de onda F_1 , pode ser similarmente determinada. A leitora 3 pode ser configurada para realizar uma rotina na qual o comprimento de onda de iluminação mudou seqüencialmente para outros comprimentos de onda F_2 ,

5 $F_3, F_4 \dots F_m$, cada uma das quais faz com que um ou mais de uma pluralidade de materiais luminescentes 1-n brilhe com distintos comprimentos de onda, $f_{m1}, f_{m2}, f_{m3}, f_{m4} \dots f_{mn}$. Cada material luminescente 1-n incorporado no marcador luminescente 1 do material de processo industrial 7 em um caso desses pode brilhar com pelo menos um comprimento de onda proeminente e único f_{mn} quando iluminado com luz de um único comprimento de onda F_m , mas não brilhará quando irradiado com luz de outros comprimentos de onda F_m . Marcadores luminescentes 1 compreendendo materiais luminescentes que brilham com múltiplos comprimentos de onda sob múltiplos comprimentos de onda de irradiação

10 podem ser usados, desde que suas emissões sejam mutuamente não interferentes.

15

A figura 2 representa as propriedades de emissão de um conjunto exemplar de materiais luminescentes 1-13 que podem ser seletivamente usados individualmente ou em diferentes combinações como

20 um marcador luminescente 1. Materiais luminescentes 1-4 brilham fortemente com comprimentos de onda distintamente diferentes quando irradiados com F_1 , mas não brilham perceptivelmente quando irradiados com F_2-F_5 . Similarmente, materiais luminescentes 6-7 brilham distintamente quando iluminados por F_2 , mas não sob nenhum dos outros comprimentos de onda de irradiação. Materiais luminescentes 8-9 brilham efetivamente somente quando irradiados com F_3 , e seus distintos comprimentos de onda de emissão são significativamente diferentes. Materiais 11-12 emitem, distintamente, somente quando irradiados com F_4 , enquanto o material 13 brilha fortemente apenas quando irradiado com F_5 . Materiais luminescentes 5 e 10 brilham

25

fortemente quando irradiados com dois diferentes comprimentos de onda Fm. Entretanto, seus comprimentos de onda de emissão são distintos em relação aos de outros materiais luminescentes que brilham quando irradiados com esses comprimentos de onda. Sua presença, portanto, não introduz 5 ambigüidade durante a detecção de diferentes misturas de materiais 1-13.

Irradiando seqüencialmente uma amostra de um material de processo industrial 7, que pode conter um marcador luminescente 1 consistindo em uma mistura de materiais luminescentes 1-13, com os comprimentos de onda F1-F5 e determinando a presença ou ausência de cada 10 um dos comprimentos de onda esperados fmn, é possível determinar quais dos materiais luminescentes 1-13 estão presentes. Uma vez que a presença ou ausência de cada material luminescente fornece um código binário (0 = ausente, 1 = presente), muitas combinações desses materiais luminescentes 15 são possíveis. Desta maneira, materiais de processo industrial podem ser alocados com um "endereço" (ou código) único que distingue-os de todos os outros endereços possíveis, permitindo assim diferenciação de inúmeros itens marcados, de outra forma idênticos, com marcadores luminescentes 1 compreendendo os materiais luminescentes 1-13.

A figura 3 representa uma matriz exemplar de códigos binários 20 (ou "endereços") que derivam da presença ou ausência dos 13 diferentes materiais luminescentes citados que constituem o marcador luminescente 1. Dado que a ausência de todos os materiais luminescentes não fornece uma 25 informação não ambígua, um dos materiais luminescentes tem sempre que estar presente; este material idealmente será um material raro, não disponível livremente, e cujas propriedades não são imitadas por nenhum outro material luminescente. No exemplo representado na figura 3, o material luminescente constituinte 1 é escolhido para estar sempre presente. Como este material não é amplamente e no geral disponível, ele serve como um marcador de referência do uso da técnica. No caso de um material de processo industrial

contendo quantidades traços de todos os 13 materiais luminescentes, o código binário 111111111111 é gerado, e isto torna-se um endereço único para esse material de processo industrial. Se tudo menos material luminescente 2 estiver presente em um outro material de processo industrial adicional, seu endereço 5 é 101111111111. Se tudo menos o material luminescente 3 estiver presente em um material de processo industrial adicional, isto provê-o com o endereço de código binário 110111111111. Esta abordagem fornece muitos possíveis diferentes códigos binários, permitindo assim diferenciação de uma grande quantidade de diferentes materiais de processo industrial, cada qual marcado 10 com um marcador luminescente 1 consistindo em uma combinação diferente dos materiais luminescentes 1-13 e cada qual tendo seu próprio endereço.

A leitora 3 representada na figura 1 pode também ser programada para detectar e comparar a intensidade do brilho emitido de um ou mais materiais luminescentes compreendidos seletivamente no marcador 15 luminescente 1 de acordo com um algoritmo adequado para realizar uma tarefa ou tarefas de controle processo, qualidade ou logística particular. Um algoritmo como esse pode envolver medir a amplitude digital do sinal recebido em uma série de comprimentos de onda "esperados" nas regiões ultravioleta, visível e infravermelha quando a fonte de luz é ativada (ou 20 imediatamente depois, se ela for pulsada). Os comprimentos de onda "esperados" são aqueles comprimentos de onda nos quais qualquer material luminescente deliberadamente incorporado brilha fortemente. Por exemplo, no caso da figura 2, os comprimentos de onda esperados são: f11, f12, f13 e f14, quando iluminados com F1, F25, f26, e f27, quando iluminados com F2, 25 f38, f39 e f310, quando iluminados com F3, f45, f411, e f412, quando iluminados com F4, e f510 e f513 quando iluminado com F5. Para cada iluminação da amostra com luz de comprimento de onda Fm, os comprimentos de onda esperados são armazenado seqüencialmente em um chip de memória na leitora 3 juntamente com seus respectivos dados de

amplitude medidos. Se a amplitude recebida para um comprimento de onda esperado cruzar um nível limite determinado empiricamente, um "1" é registrado no bin da memória para esse comprimento de onda. Se não, um "0" é registrado. A seqüência resultante de ""'s e "0"s é então compilada em um código binário do tipo ilustrado na figura 3. Este processo de compilação tem que levar em conta materiais luminescentes que brilham em dois ou mais comprimentos de onda diferentes f_{mn} quando iluminados em dois ou mais comprimentos de onda diferentes F_m . Por exemplo, na figura 2, o material luminescente 5 brilha no comprimento de onda f_{25} quando iluminado com comprimento de onda F_2 , e também brilha no comprimento de onda f_{45} quando iluminado com um comprimento de onda F_4 . A fim de que um "1" seja registrado no geral para material luminescente 5, um "1" tem que ser registrado para cada um de: f_{25} , quando iluminado com F_2 , e f_{45} , quando iluminado com F_4 . Desta maneira, um código binário único do tipo representado na figura 3 é obtido.

Se, em vez de comparar a simples presença ou ausência de materiais luminescentes ("0"s e "1"s), as intensidades relativas de seus distintos picos de emissão forem comparadas, então é possível codificação de ordem superior. Por exemplo, se a ausência de um marcador luminescente 1 for indicada por 0, a completa presença (ou máxima intensidade) do marcador por 2, e a presença de meia intensidade por 1, então é possível compor códigos contendo 0's, 1's e 2's (ou seja, um código ternário). Tais códigos contêm mais permutações e combinações do que um código binário e são portanto correspondentemente mais complexos.

Em geral, se, em um sistema contendo q marcadores luminescentes não interferentes, o número máximo de níveis de intensidade em cada um dos distintos picos de emissão que podem ser resolvidos é p, então um código de nível $(p+1)$ pode ser gerado. Um código como esse terá $(p+1)^q$ possíveis permutações e combinações.

Os algoritmos de detecção e técnicas de codificação luminescente supradescritas representam meramente um método de criar códigos luminescentes com os quais a se identificam de forma não ambígua materiais de processo industrial; 7 contendo marcadores luminescentes 1.

Referindo-se à figura 4, um material de processo industrial 28 que inclui, por exemplo, um produto químico de especialidade ou produto de consumo usado em uma indústria tal como a de processamento de couro ou de mineração, vem na forma de líquido a base de água. Um marcador luminescente 20 compreendendo material luminescente solúvel em água é dissolvido no produto químico 28 em uma quantidade traços. A solução resultante 29 é então usada nos processos industriais (por exemplo, para tratar e curtir couro, ou para extrair um mineral de uma massa de minério), após o que ele é lavado em um reservatório de detritos 29 para tratamento e destruição. O produto do processo industrial (por exemplo, couro ou mineral parcialmente processado) então contém traços ou pequenas quantidades de marcador luminescente 20 e, consequentemente, brilha com comprimento de onda distinto f12, quando irradiado com luz de comprimento de onda F1. A intensidade deste brilho pode fornecer informação relativa à dosagem do produto químico 28 usado e à uniformidade de seu uso. Além disso, o deslocamento e destino final do produto químico 28 pode ser monitorado seguindo a distribuição do marcador luminescente 20 para o reservatório de resíduos 29 e em torno dele. Se o produto químico 28 escapar do reservatório de detritos 29, seu vazamento 30 no meio ambiente pode ser rastreado e delimitado, pesquisando o marcador luminescente 20 usando a leitora 3, sintonizada para ser sensível a emissões de traços distintos de comprimento de onda f12 sob irradiação de comprimento de onda F1.

Por exemplo, se o produto químico 28 entrar no lençol de água subterrâneo, sua movimentação subterrânea pode ser determinada procurando sinais do marcador luminescente 20 em uma piscina superficial 31 a

concentrações baixas de até 1 parte por milhão. A origem e a causa de um vazamento como esse pode assim ser facilmente detectado e tomadas as medidas legais e de conformidade ambiental. Se o marcador luminescente 20 estiver disponível somente no curtume ou mina em questão, a origem do 5 couro ou mineral parcialmente processado é, além disso, irrecuperavelmente marcado no produto. Informação mais detalhada pode ser embutida no produto químico de consumo ou especialidade 28 pelo uso de marcadores luminescentes 20 consistindo respectivamente de combinações codificadas de uma pluralidade de diferentes materiais luminescentes supradescritos.

As figuras 5A e 5B ilustram uma leitora luminescente portátil integrada 200 especialmente configurada para detectar opticamente de forma não distributiva quantidades traços de marcadores luminescentes em materiais de processo industrial *in situ* no campo ou no local. A leitora 200 inclui um espectrômetro portátil 210, por exemplo, um espectrômetro portátil Ocean 10 Optics S1. O espectrômetro 210 tem uma parte rebaixada dianteira 220 na qual uma porta ótica de entrada 230 fica arranjada. Dois diodos emissores de luz (LEDs) 240 são também arranjados na parte rebaixada 220 em lados opostos da porta ótica de entrada 230 do espectrômetro 210. Um ou ambos os 15 LEDs 240 podem emitir radiação ótica com uma faixa de comprimento de onda de cerca de 250 nm a 365 nm. Entretanto, dependendo de uma aplicação particular, ambos os LEDs 240 podem emitir radiação ótica fora desta faixa de comprimento de onda. Dependendo do tamanho e potência dos LEDs e das 20 aplicações envolvidas, a leitora 200 pode incluir mais de dois LEDs 240.

O uso de LEDs 240 sintonizados para emitir radiação ótica com uma faixa de comprimento de onda de cerca de 250 nm a 365 nm é vantajosa em virtude de uma proporção substancial de marcadores luminescentes adequados absorver fortemente nesta faixa de freqüência da faixa de comprimento de onda e, consequentemente, também emitir tão intensamente, ou quase tão intensamente, quanto eles são capazes nessas 25

condições. Assim, LEDs 240 operando na faixa de comprimento de onda de cerca de 250 nm a 365 nm podem ser usados para excitar uma ampla diversidade de marcadores luminescentes. Além disso, o uso de tais LEDs 240 possibilita, em geral, o uso de menores quantidades de marcadores 5 luminescentes do que seria o caso se fossem usados LEDs 240 de outras freqüências.

Conforme ilustrado na figura 5A, os LEDs 240 são arranjados na parte rebaixada 220 em qualquer lado da porta ótica de entrada 230 do espetrômetro 210 de maneira a iluminar uma área diretamente adjacente e 10 além da porta ótica de entrada 230. Quando esta área é iluminada, radiação ótica emitida por qualquer marcador luminescente nesta área é parcialmente direcionada e capturada pela porta ótica de entrada 230 do espetrômetro 210. Quando necessário, um "toco" de fibra ótica ou uma pequena lente (não mostrada) pode ser encaixada na porta ótica de entrada 230 para facilitar ou 15 melhorar esta captura de luz. A parte rebaixada do alojamento 220 é envolta por uma proteção opaca flexível 250, por exemplo, uma proteção de borracha, que exclui luz ambiente da porta ótica de entrada 230 do espetrômetro 210 quando a leitora 200 fica posicionada no material de processo industrial de interesse, ou adjacente a ele. Entretanto, em aplicações específicas, outros 20 tipos de encaixes que efetivamente excluem luz ambiente podem ser usados. Por exemplo, uma fenda, equipada com uma tampa carregada por mola, que é construída sob medida para encaixar um material de interesse pode ser usada.

O espetrômetro 210 e os LEDs 240 são operativamente conectados e controlados por uma placa de circuito construída sob medida 25 260 montada em uma superfície do espetrômetro 210, juntamente com uma pequena bateria adequada 270 que supre energia aos componentes da leitora 200. A placa de circuito 260 inclui um circuito acionador do LED, que permite que os LEDs 240 sejam ligados e desligados por um microprocessador 280 incluído na placa de circuito 260. A placa de circuito

260 também contém um monitor 290 e chaves 300 para iniciar/parar a leitora 200 e realizar outras funções. O microprocessador 280 pode ser programado com dados, por exemplo, algoritmos de detecção, por meio de uma porta de dados anexa. O algoritmo de detecção empregado pela leitora 200 é transferido para o microprocessador 280 e então controla as ações da leitora 200 quando ativado. A leitora 200 é encerrada em um alojamento construído sob medida 310 que compreende o corpo visível mais externo da leitora 200. Este alojamento 310 envolve o monitor 290, a proteção de exclusão de luz de borracha 250 e as chaves 300 em uma embalagem esteticamente aceitável. A 10 leitora 200, assim construída, é pequena e completamente portátil, tendo o tamanho aproximado de uma calculadora de bolso grande. Ela é altamente versátil, sendo capaz de aplicar uma variedade de ações operacionais e algoritmos de detecção para detectar uma grande diversidade de marcadores luminescentes. A leitora 200 pode ser conectada operativamente a uma rede 15 sem fio e/ou com fios para comunicação de dados sem fio e/ou com fio com computadores remotos, por exemplo, um servidor central.

A invenção será agora descrita nos exemplos seguintes. Os exemplos não devem ser interpretados como limitação da invenção de nenhuma forma.

20 EXEMPLOS

Nos exemplos 1-3 a seguir, o marcador luminescente 1 é pireno, que absorve luz de comprimento de onda 337 nm (F1, com os propósitos desses exemplos), e brilha com comprimento de onda distinto 367 nm (f11, com os propósitos desses exemplos). O marcador luminescente 2 é sulfeto de zinco ativado por Ag, que absorve luz de comprimento de onda 337 nm (F1), e emite distintamente luz a 451 nm (f12, com os propósitos desses exemplos). O marcador luminescente 3 é fluorgeminato de magnésio ativado por Mn, que emite distintamente luz a comprimento de onda 658 nm (f13, com os propósitos desses exemplos) quando irradiado a 337 nm (F1, com os

propósitos desses exemplos). O marcador luminescente 4 é antraceno, que absorve luz a 337 nm e emite distintamente a 425 nm (f14, com os propósitos desses exemplos).

5 **Exemplo 1: Controle de qualidade e logística de concreto e produtos de cimento**

O marcador luminescente 1 (15 gramas) é dissolvido em uma solução de diclorometano contendo 1.500 gramas do polímero, polimetilmetacrilato (PMMA). Esta solução é seca por aspersão usando um secador de aspersão comercial, dando o marcador luminescente 1 encapsulado 10 com finas contas de polímero contendo uma razão de 1 % em peso. Uma quantidade traços do marcador luminescente 1 (1,5 grama em 150 gramas de polímero PMMA) é suspensa em 2 litros de água e adicionado um único lote de concreto (7 metros cúbicos) dentro de um caminhão misturador 13. O misturador trabalha então com revoluções máximas por 4 minutos, como é 15 padrão na indústria de concreto misturado pronto. O misturador é então ajustado para baixa rotação e o caminhão continua para o canteiro de derramamento, onde o lote de concreto é novamente misturado a revoluções máximas por 2 minutos. Após o vazamento e endurecimento, a precisa 20 localização do lote de concreto e seus limites em outros lotes vazados de concreto podem ser determinados examinando a superfície da estrutura de concreto com uma leitora. A leitora é da maneira descrita na figura 1 e é sintonizada para produzir F1 e detectar f11. A leitora consiste em um computador portátil, um espectrofotômetro miniatura USB 2000 suprido pela Ocean Optics e um laser UV miniatura VSL-377 suprido pela Laser Science 25 Inc., equipado com um conector de fibra ótica, um gerador de pulso Datapulse 100A suprido pela Systron-Donner Corp, cabo de fibra ótica implementado com um cabo de fibra ótica bifurcado de 400 nm microns de espessura QBIF400-UV-V15 suprido pela Ocean Optics para levar luz de excitação e emissão. O cabo de fibra ótica contém duas camadas de fibras óticas, um

feixe interno em torno do qual fica arranjado um feixe externo. A terminação do feixe externo é ligada no encaixe de fibra ótica no laser. A terminação do feixe externo é ligada no encaixe de fibra ótica no espectrofotômetro. A cabeça da sonda é equipada com uma tampa que consiste em uma camisa de borrada tipo cone. Perto da base da camisa de borracha tipo cone da tampa um segundo cone de borracha mais largo é anexado. Este cone contém uma série de virolas de borracha circulares concêntricas, cada uma das quais pode bloquear luz ambiente quando a cabeça da leitora é pressionada contra uma superfície de amostra. A operação da leitora é controlada usando suporte lógico operacional OOIBase 377 (marca registrada) suprido pela Ocean Optics. A detecção é feita deslizando a cabeça da leitora sobre a superfície do concreto. A presença de f11 no espectro de emissão do concreto mediante irradiação com F1 indica a localização física do lote. Outros lotes que não contém o material luminescente 1 não produzem sinal claro f11 quando irradiados com F1.

Materiais luminescentes não encapsulados 2 e 3 podem ser usados para marcar similarmente concreto, com a detecção de f12 e f13, respectivamente, mediante irradiação com F1.

Exemplo 2: Controle de processo, qualidade e logística de madeira e produtos de madeira

O produto madeira deve ser marcado com o marcador luminescente 4. O marcador luminescente 4 é dissolvido em uma razão de 0,003 % em peso/peso em uma solução conservante de madeira comercial consistindo em bebidas destiladas brancas e um poderoso pesticida solúvel. A mistura resultante contém o conservante e quantidades traços do marcador luminescente 4.

Um cilindro de alta pressão para tratar madeira com conservante é carregado com uma peça de madeira (1 m x 7 cm x 7 cm). O cilindro é uma usina piloto não comercial usada somente com propósitos de

teste. O cilindro é selado e colocado em um vácuo parcial (85 KPa) por 15 minutos. O cilindro é então cheio por trás com a solução conservante de madeira contendo o marcador luminescente por meio de uma válvula de entrada. O conservante penetra na madeira levando o marcador luminescente com ele. Uma pressão positiva (700 KPa) é subsequentemente aplicada no cilindro por 5 minutos para aplicar o máximo possível da solução conservante na madeira. Após a liberação desta pressão, o cilindro é des-selado e a madeira é removida.

A inspeção da superfície da madeira usando a leitora, descrita no exemplo 1, indica que ela brilha uniformemente com o comprimento de onda f14, quando iluminada com luz de comprimento de onda F1. Assim, as partes externas da madeira são uniformemente tratadas com a solução conservante. Quando a peça de madeira é serrada em duas peças, a inspeção de uma face recém-cortada com a leitora revela que as superfícies internas também brilham com comprimento de onda f14 quando iluminada com luz de comprimento de onda F1. Assim, esta análise revela que tanto a parte externa como a interna da madeira foram uniformemente marcadas com o marcador luminescente 4.

Exemplo 3: Tintas de aspersão para gerenciamento de bens móveis

Um aerossol é carregado com um propelente, uma laca ou esmalte de secagem ao ar claro e marcadores luminescentes 1 ou 14, em 0,5 % em peso (ou seja, 0,5 g por 100 gramas de conteúdo). A máquina usada para embalar o aerossol é o sistema de enchimento de tinta aerossol patenteado ColorPak 300, que consiste em uma máquina de enchimento de aerossol operada pneumáticamente, juntamente com a mistura pré-embalada patenteada de solventes e propelentes. Os bens móveis são jateados com o aerossol e a laca/tinta seca naturalmente. A identificação dos comprimentos de onda f11 e f14 é detectada passando a leitora (que emite comprimento de onda F1, descrito no exemplo 1) sobre a superfície dos bens móveis.

Nesta especificação e reivindicações seguintes, a menos que o contexto exija de outra forma, a palavra "compreender" e variações tais como "compreende" e "compreendendo" devem ser entendidas de forma a implicar a inclusão de um estado inteiro ou etapa ou grupo de inteiros, mas não a exclusão de nenhum outro inteiro ou etapa ou grupo de inteiros.

A referência nesta especificação a qualquer publicação anterior (ou informação derivada dela), ou a qualquer matéria conhecida, não é, e não deve ser, considerada um reconhecimento ou admissão ou qualquer forma de sugestão de que a publicação anterior (ou informação derivada dela) ou matéria conhecida forma parte do conhecimento geral comum no campo de empenho ao qual esta especificação diz respeito.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para marcar um material de processo industrial, caracterizado pelo fato de que inclui incorporar seletivamente um marcador luminescente externamente e/ou internamente no material de processo industrial em uma quantidade traços insuficiente para ser opticamente detectável na presença de luz ambiente, mas suficiente para ser opticamente detectável de forma não destrutiva internamente e/ou externamente no material de processo industrial *in situ* no campo ou no local, em que a quantidade traços do marcador luminescente é usada para rastrear, identificar ou autenticar o material de processo industrial para pelo menos um de controle de material, controle de inventário, controle de estoque, controle de processo, controle logístico, controle de qualidade e controle de poluição.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material de processo industrial é um meio sólido, líquido ou gasoso padronizado e/ou não diferenciado com baixa identidade inerente.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o material de processo industrial é pelo menos um de cimento, concreto, madeira, minério, plástico, fibra, alimento, tinta, metal, material precursor de explosivo e material explosivo.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o marcador luminescente inclui um ou mais materiais luminescentes que individualmente ou coletivamente têm um perfil de emissão e/ou excitação luminescente único.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a quantidade traços do marcador luminescente fica entre cerca de 1 parte por bilhão e menos de cerca de 1% em massa do material de processo industrial.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a quantidade traços do marcador

luminescente não é usada para teste biológico do material de processo industrial.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o marcador luminescente é opticamente detectável usando radiação ótica com uma faixa de comprimento de onda de cerca de 250 nm a 365 mn.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o marcador luminescente é opticamente detectado *in situ* no campo ou no local com a leitora de luminescência portátil.

10 9. Método para rastrear um material de processo industrial através de uma pluralidade de seus estágios do ciclo de vida, caracterizado pelo fato de que o método inclui as etapas de:

15 conferir uma resposta luminescente única no material de processo industrial incorporando seletivamente uma quantidade traços de um marcador luminescente internamente e/ou externamente nele; e

identificar ou autenticar o material de processo industrial durante a pluralidade de seus estágios de ciclo de vida detectando uma resposta luminescente do material de processo industrial *in situ* no campo ou no local que corresponde à resposta luminescente única.

20 10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o material de processo industrial é um meio sólido, líquido ou gasoso padronizado e/ou não diferenciado com uma baixa identidade visual inerente.

25 11. Método de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o material de processo industrial é pelo menos um de cimento, concreto, madeira, minério, plástico, fibra, alimento, tinta, metal, material precursor de explosivo e material explosivo.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo fato de que o marcador luminescente inclui um ou

mais materiais luminescentes que individualmente ou coletivamente têm um perfil de emissão e/ou excitação luminescente único.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12, caracterizado pelo fato de que a quantidade traços do marcador luminescente fica entre cerca de 1 parte por bilhão e menos de cerca de 1% em massa do material de processo industrial.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 13, caracterizado pelo fato de que a quantidade traços do marcador luminescente não é usada para teste biológico do material de processo industrial.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 14, caracterizado pelo fato de que o marcador luminescente é opticamente detectável usando radiação ótica com uma faixa de comprimento de onda de cerca de 250 nm a 365 nm.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 15, caracterizado pelo fato de que o marcador luminescente é opticamente detectado *in situ* no campo ou no local com uma leitora de luminescência portátil.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 16, caracterizado pelo fato de que a resposta luminescente única representa um código único correspondente ao material de processo industrial.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o código único é adicionalmente representado por um ou mais de parâmetros de detecção de luminescência e/ou algoritmo de detecção de luminescência predeterminados.

19. Método, de acordo a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que o código único é adicionalmente representado pela presença e/ou ausência relativa de uma pluralidade de perfis de emissão e/ou excitação luminescentes respectivamente associados com uma pluralidade

correspondente de materiais luminescentes que compreendem o marcador luminescente.

20. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 19, caracterizado pelo fato de que informação relativa ao material de processo industrial e sua resposta luminescente única conferida são armazenada associativamente em uma base de dados.

21. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 20, caracterizado pelo fato de que a pluralidade de estágios de ciclo de vida do material de processo industrial inclui pelo menos dois de gerenciamento de aquisição de matéria-prima, processamento, fabricação, formulação, transporte, distribuição, uso, reutilização, manutenção, reciclagem, descarte e despejo.

22. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 21, caracterizado pelo fato de que inclui adicionalmente rastrear um produto, parte ou estrutura formada a partir do material de processo industrial sem danificar o produto, parte ou estrutura.

23. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 22, caracterizado pelo fato de que o material de processo industrial é adquirido ou processado em uma pluralidade de lotes e uma resposta luminescente única é conferida em lotes individuais do material de processo industrial para permitir controle de inventário ou controle de estoque deste.

24. Sistema, caracterizado pelo fato de que inclui:
uma leitora de luminescência portátil configurada para detectar, *in situ* no campo ou no local, respostas luminescentes únicas conferidas em materiais de processo industrial e/ou produtos, partes ou estruturas formados deste;

uma base de dados que armazena associativamente informação relativa aos materiais, produtos, partes e/ou estruturas de processo industrial e suas respostas luminescentes únicas conferidas correspondentes;

instruções de processador para fazer com que um processador compare respostas luminescentes detectadas pela leitora de luminescência portátil com as respostas luminescentes únicas conferidas armazenadas na base de dados para identificar ou autenticar os materiais, produtos, partes e/ou estruturas de processo industrial.

25. Leitora de luminescência portátil incluindo uma fonte de luz de espectrômetro e um detector de espectrômetro dos caminhos óticos dos quais são normalmente arranjados dentro de uma proteção opaca com uma abertura que define uma área de amostra, caracterizada pelo fato de que a 10 fonte de luz do espectrômetro e o detector do espectrômetro são substancialmente parfocal na área da amostra, e em que a proteção opaca obstrui substancialmente a luz ambiente do detector do espectrômetro quando a abertura é substancialmente obstruída por uma amostra.

15. 26. Leitora de luminescência portátil de acordo com a reivindicação 25, caracterizada pelo fato de que a fonte de luz do espectrômetro inclui pelo menos um diodo emissor de luz (LED) com uma faixa de comprimento de onda de cerca de 250 nm a 365 nm.

20. 27. Leitora de luminescência portátil de acordo com a reivindicação 25 ou 26, caracterizada pelo fato de que a abertura da proteção opaca é conformável para encapsular substancialmente uma amostra de um material de processo industrial ou um produto, parte e/ou estrutura formada a partir dele.

25. 28. Método, caracterizado pelo fato de que é substancialmente da maneira supradescrita com referência aos desenhos e/ou exemplos anexos.
29. Sistema, caracterizado pelo fato de que é substancialmente da maneira supradescrita com referência aos desenhos anexos.

30. Leitora de luminescência portátil, caracterizada pelo fato de que é substancialmente da maneira supradescrita com referência aos desenhos anexos.

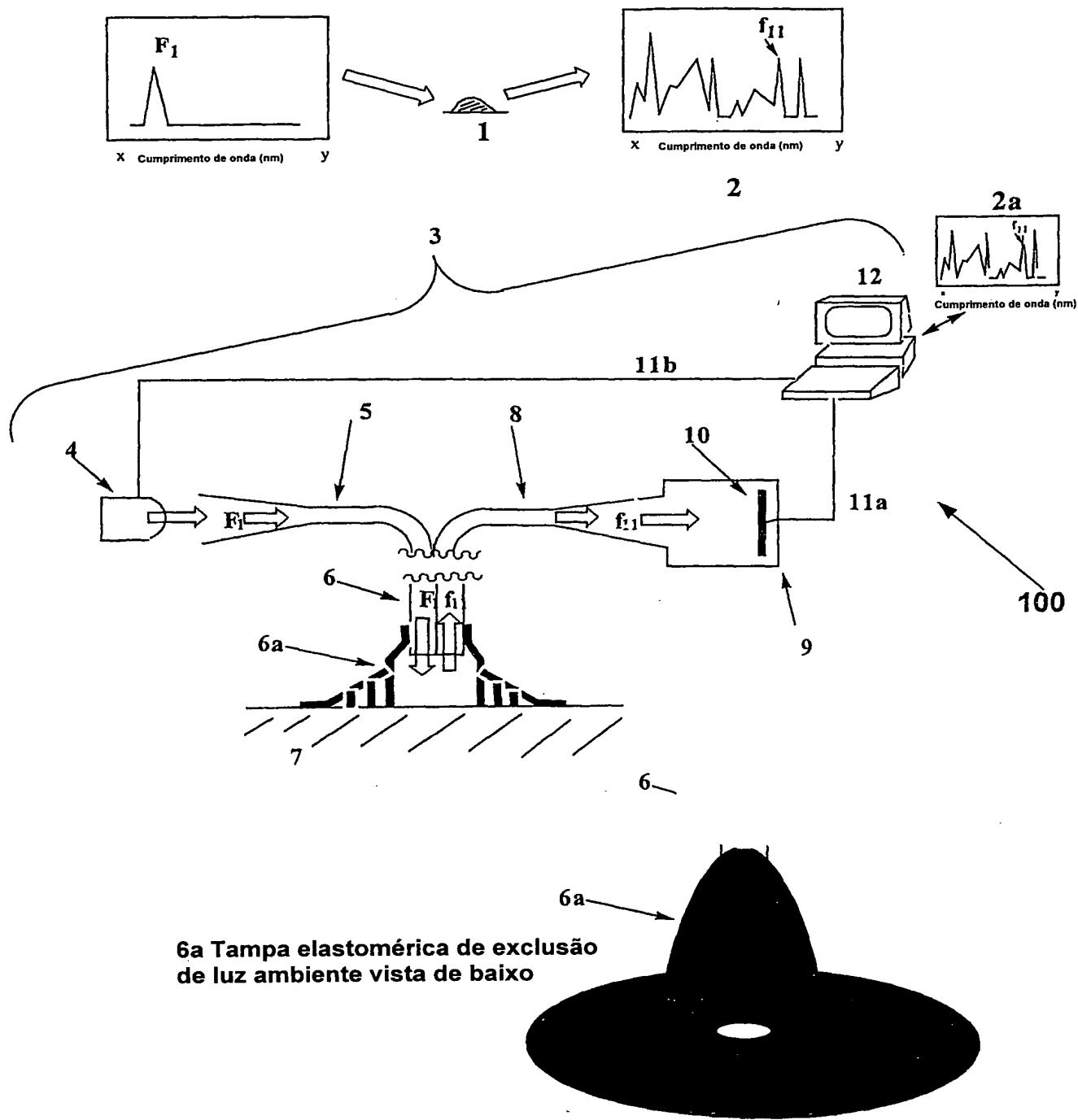


FIGURA 1

Comprimentos de onda de emissão proeminente e distinta (em nanometros) dos materiais luminescentes 1-13 quando irradiados com luz de comprimento de onda F1-F5:

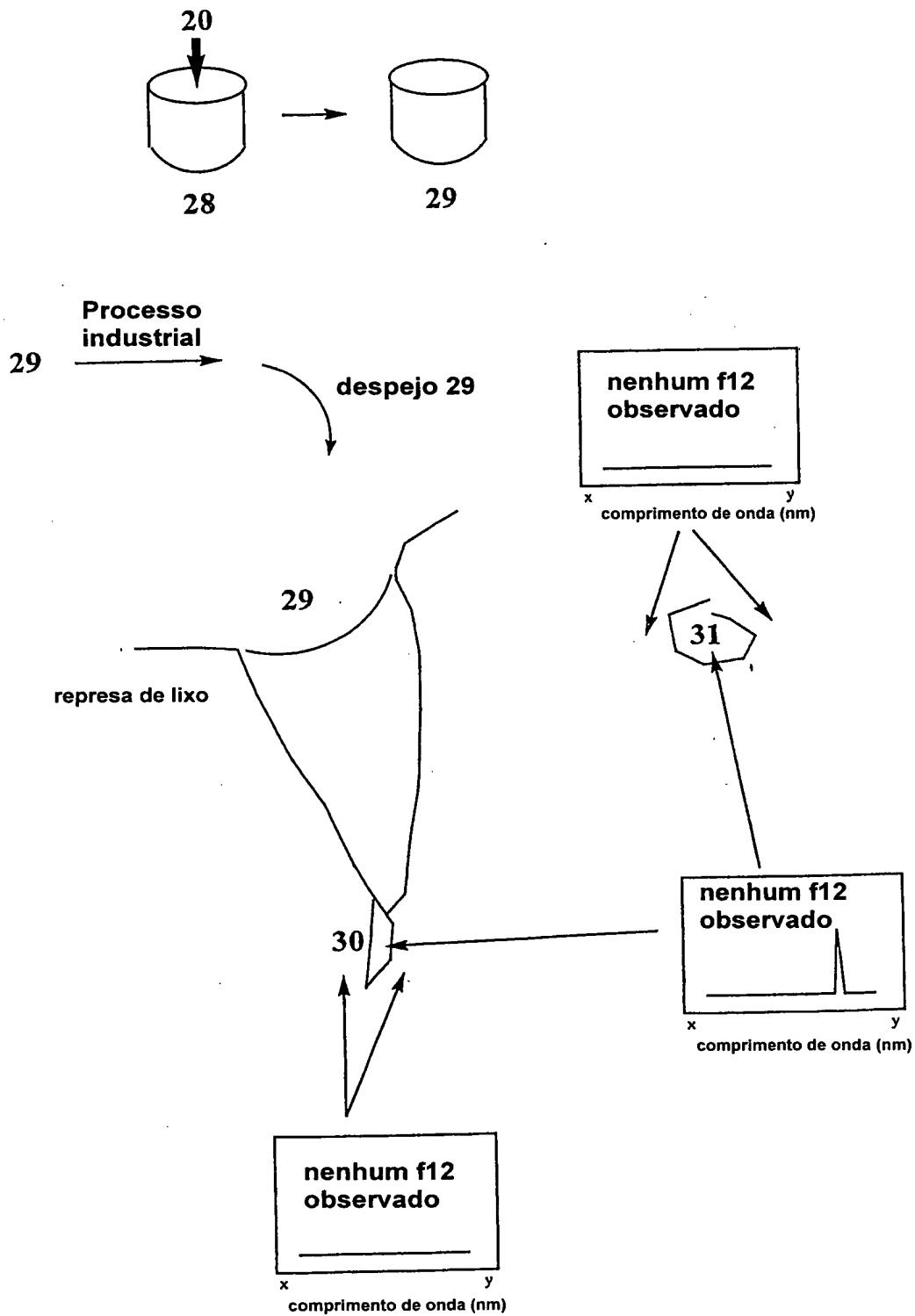
Materiais Luminescentes	F1	F2	F3	F4	F5
1	370 (f11)	-	-	-	-
2	420 (f12)	-	-	-	-
3	490 (f13)	-	-	-	-
4	550 (f14)	-	-	-	-
5	-	400 (f25)	-	470 (f45)	-
6	-	530 (f26)	-	-	-
7	-	672 (f27)	-	-	-
8	-	-	590 (f38)	-	-
9	-	-	635 (f39)	-	-
10	-	-	650 (f310)	-	790 (f510)
11	-	-	-	690 (f411)	-
12	-	-	-	720 (f412)	-
13	-	-	-	-	650 (f513)

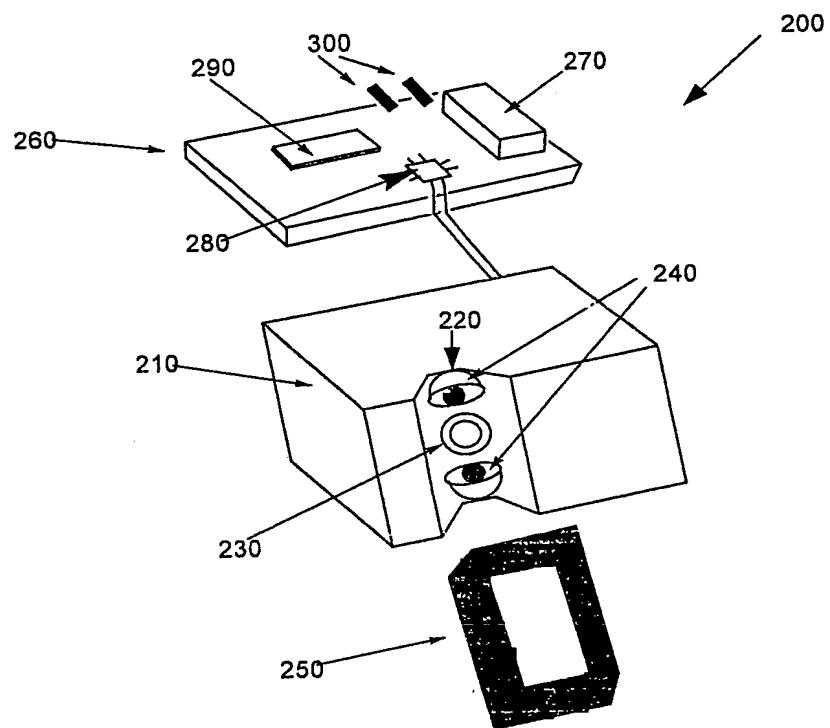
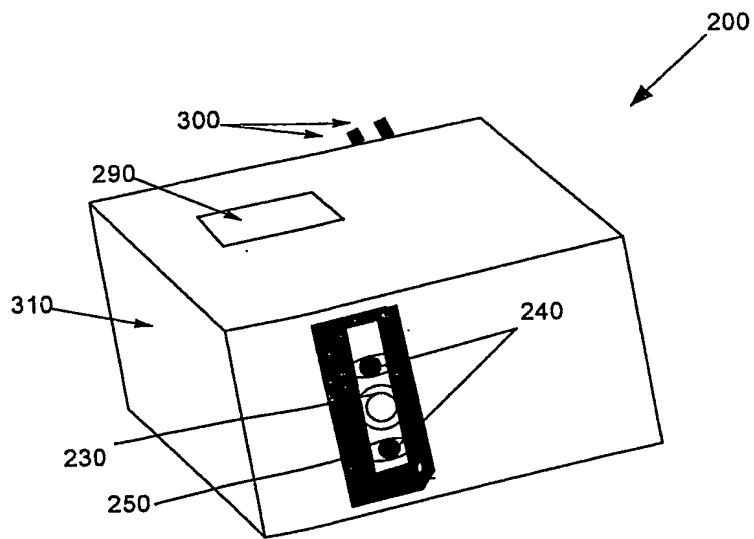
FIGURA 2

Códigos binários que descrevem permutações de 13 diferentes materiais luminescentes

Materiais luminescentes presentes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
todos os 1-13 presentes	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
apenas o número 2 ausente	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
apenas o número 3 ausente	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
apenas o número 4 ausente	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
.
todos ausentes, exceto 1 e 12	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
todos ausentes, exceto 1 e 13	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
todos ausentes, exceto 1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

FIGURA 3

**FIGURA 4**

**FIGURA 5A****FIGURA 5B**

RESUMO

“MÉTODOS PARA MARCAR E PARA RASTREAR UM MATERIAL DE PROCESSO INDUSTRIAL, SISTEMA, E, LEITORA DE LUMINESCÊNCIA PORTÁTIL”

5 É descrito um método para marcar um material de processo industrial (7) que inclui incorporar seletivamente um marcador luminescente (1) superficialmente e/ou internamente no material de processo industrial (7) em uma quantidade traços insuficiente para ser opticamente detectável na presença de luz ambiente, mas suficiente para ser opticamente detectável de
10 forma não destrutiva internamente e/ou superficialmente no material de processo industrial (7) *in situ* no campo ou no local. A quantidade traços do marcador luminescente (1) é usada para rastrear, identificar e autenticar o material de processo industrial (7) pelo menos para um de controle de material, controle de inventário, controle de estoque, controle logístico, 15 controle de qualidade e controle de poluição.